



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de matériaux composites à base de sulfate de calcium destinés à la protection incendie

Céline Martias

► **To cite this version:**

Céline Martias. Synthèse et caractérisation de matériaux composites à base de sulfate de calcium destinés à la protection incendie. Autre. Université de Toulon, 2011. Français. NNT : 2011TOUL0008 . tel-00769952

HAL Id: tel-00769952

<https://theses.hal.science/tel-00769952>

Submitted on 4 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Extha - Université du Sud Toulon Var



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de docteur de l'Université du Sud Toulon Var

Synthèse et caractérisation de matériaux composites à base de sulfate de calcium destinés à la protection incendie

Présentée par

Céline MARTIAS

Le 14 octobre 2011, devant le jury composé de :

Mr M. LOMELLO	Maître de conférences HDR - Université de Savoie	Rapporteur
Mr D.S. SMITH	Professeur - GEMH-ENSCI Limoges	Rapporteur
Mr Y. JOLIFF	Maître de conférences - Université du Sud Toulon Var	Examineur
Mr D. LEONARD	Professeur – Université Claude Bernard Lyon I	Examineur
Mr J. ROGEZ	Directeur de recherche CNRS - Aix Marseille III	Examineur
Mr C. FAVOTTO	Maître de conférences - Université du Sud Toulon Var	Directeur de thèse
Mr X. CAILLEAUX	Docteur R&D – Société EXTHA	Invité
Mr P. SATRE	Professeur - Université du Sud Toulon Var	Invité

A ma famille,

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université du Sud Toulon Var au sein du laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin sous la direction de Monsieur FAVOTTO, Maître de conférences HDR à l'Université du Sud Toulon Var, et sous la co-direction de Monsieur SATRE, Professeur à l'Université du Sud Toulon Var. Je remercie vivement Monsieur FAVOTTO pour la rigueur scientifique qu'il m'a apportée, pour sa disponibilité, pour sa compréhension dans les moments difficiles et pour m'avoir permis de mener à terme ce travail dans les meilleures conditions. Merci à Monsieur SATRE pour ses conseils et sa disponibilité.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur ROGEZ, Professeur à l'Université d'Aix Marseille, qui m'a accordé sa confiance pour la manipulation des calorimètres. Je tiens également à le remercier pour sa grande disponibilité et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Merci aussi à toute son équipe qui m'a toujours accueillie chaleureusement lors de mes nombreux déplacements.

Je remercie également Monsieur SMITH, Directeur du laboratoire GEMH de Limoges, pour m'avoir permis de réaliser une partie de mes mesures au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de juger ce travail. Merci à Monsieur NAIT ALI, Maître de conférences à l'École des Céramiques de Limoges, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour son aide précieuse dans les mesures de conductivité.

Merci également à Monsieur LOMELLO, Maître de conférences HDR à l'Université de Savoie, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et pour ses remarques constructives qui vont permettre d'enrichir cette étude en offrant de nouvelles perspectives.

Je tiens aussi à remercier Monsieur JOLIFF, Maître de conférences à l'Université du Sud Toulon Var, qui a joué un rôle essentiel dans la modélisation et qui a toujours répondu à mes nombreuses questions. Merci d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci à Monsieur LEONARD, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, pour ses conseils lors de ses passages à Toulon et sa participation au jury de thèse.

Je remercie la société EXTHA qui a financé ce travail durant trois années. Mes remerciements s'adressent particulièrement à Ludovic LEBOURGEOIS et à Xavier CAILLEAUX, Ingénieurs R&D de la société EXTHA, pour l'intérêt scientifique et technique qu'ils ont accordé à cette étude, pour m'avoir permis de découvrir le milieu industriel et pour leur bonne humeur.

Un grand merci à Sonia, pour son soutien, son aide et surtout sa bonne humeur sans laquelle l'ambiance au laboratoire ne serait pas la même. Et merci à Fabien qui a du nous supporter toutes les deux et qui a toujours veillé au ravitaillement des goûters.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	- 5 -
TABLE DES MATIÈRES.....	- 7 -
Résumé	- 11 -
Abstract	- 13 -
Introduction	- 15 -
CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE - MATÉRIAUX ÉTUDIÉS.....	- 19 -
I.1. Contexte de l'étude : la protection incendie	- 20 -
I.1.1. Définition de l'incendie	- 20 -
I.1.2. Déroulement d'un incendie dans un espace clos	- 20 -
I.1.3. Influence de la charge incendie et de la ventilation	- 22 -
I.1.4. Modélisation d'un incendie	- 24 -
I.1.5. Les différents types de protection incendie.	- 25 -
I.2. Évaluation de la résistance au feu des matériaux	- 26 -
I.2.1. Méthodologie d'essais	- 26 -
I.2.2. Classement du matériau selon son comportement au feu.....	- 27 -
I.3. Caractéristiques du matériau à mettre au point	- 28 -
I.3.1. Caractéristiques thermiques.....	- 29 -
I.3.2. Caractéristiques mécaniques	- 29 -
I.4. Les matériaux utilisés pour la protection incendie.....	- 30 -
I.4.1. Définition d'un composite	- 30 -
I.4.2. Les matrices	- 31 -
I.4.3. Les charges.....	- 42 -
I.5. Origine des propriétés mécaniques de la matrice gypse	- 52 -
I.5.1. Formation de l'édifice cristallin.....	- 52 -
I.5.2. Cohésion de l'édifice cristallin	- 53 -
I.5.3. Comportement mécanique de la matrice gypse.....	- 55 -
I.6. Les différentes techniques d'analyse granulométrique	- 57 -

I.6.1.	Le tamisage	- 57 -
I.6.2.	La microscopie optique.....	- 59 -
I.6.3.	La granulométrie LASER en voie sèche	- 60 -
I.6.4.	Comparaison des différentes méthodes d'analyse granulométrique.....	- 67 -

**CHAPITRE II. INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DU PLÂTRE ET DES
CONDITIONS D'HYDRATATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE LA
MATRICE - 71 -**

II.1.	Broyage du plâtre	- 73 -
II.2.	Mesures des granulométries de plâtre par granulométrie laser en voie sèche	- 74 -
II.2.1.	Optimisation des paramètres de mesures.....	- 74 -
II.2.2.	Préparation des échantillons	- 78 -
II.3.	Influence de la granulométrie du plâtre sur les propriétés mécaniques de la matrice	- 80 -
II.3.1.	Mesure du module d'Young E.....	- 80 -
II.3.2.	Résultats obtenus pour les différents plâtres étudiés	- 83 -
II.3.3.	Effet de la granulométrie sur le taux de porosité de la matrice	- 87 -
II.3.4.	Effet de la granulométrie sur l'empilement granulaire	- 88 -
II.4.	Influence du rapport e/p sur les propriétés de la matrice.....	- 90 -
II.4.1.	Influence du rapport e/p sur la porosité de la matrice.....	- 90 -
II.4.2.	Influence du rapport e/p sur la dureté de la matrice	- 92 -

CHAPITRE III. CALORIMÉTRIE ISOTHERME - 97 -

III.1.	Caractérisation chimique du plâtre étudié.....	- 99 -
III.1.1.	Analyses par ATD-ATG du plâtre industriel.	- 99 -
III.1.2.	Diffraction des rayons X	- 102 -
III.1.3.	Identification des impuretés – Analyse chimique par MEB	- 103 -
III.1.4.	Analyses par ATD-ATG de la matrice.....	- 104 -
III.2.	Mise en place du dispositif de mesure par calorimétrie isotherme.....	- 107 -
III.2.1.	Appareillage	- 107 -
III.2.2.	Étalonnage du calorimètre.....	- 108 -
III.2.3.	Définitions des paramètres étudiés	- 112 -
III.2.4.	Correction sur la masse de plâtre analysée	- 115 -
III.2.5.	Détermination des incertitudes de mesure et de reproductibilité	- 116 -

III.3.	Influence de l'ajout de dihydrate pur sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre industriel.....	- 117 -
III.4.	Influence de l'ajout de dihydrate pur sur la cinétique de la réaction d'hydratation d'un semihydrate pur.	- 123 -
III.5.	Influence de la granulométrie du plâtre sur la cinétique de la réaction d'hydratation.....	- 125 -
III.6.	Influence des conditions de mise en œuvre sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre.....	- 129 -
III.6.1.	Effet de rapport massique eau/plâtre (e/p).....	- 129 -
III.6.2.	Effet de l'agitation.....	- 132 -
III.7.	Influence des additifs sur la cinétique de la réaction d'hydratation.....	- 133 -
III.7.1.	Effet du retardant.....	- 134 -
III.7.2.	Effet du fluidifiant	- 137 -
CHAPITRE IV. PROPRIÉTÉS THERMO-MÉCANIQUES DU COMPOSITE -		
MODÉLISATION		- 145 -
IV.1.	Procédé de sélection des renforts.....	- 147 -
IV.1.1.	Choix des renforts thermiques.....	- 148 -
IV.1.2.	Choix des renforts mécaniques.....	- 150 -
IV.2.	Propriétés thermiques du composite.....	- 151 -
IV.2.1.	Préparation des échantillons.....	- 152 -
IV.2.2.	Dispositif de mesure de la chaleur spécifique par calorimétrie différentielle	- 153 -
IV.2.3.	Dispositifs de mesure de la conductivité et de la diffusivité thermiques du composite.	- 159 -
IV.2.4.	Résultats des mesures de conductivité et diffusivité thermiques	- 163 -
IV.3.	Propriétés mécaniques du composite.....	- 167 -
IV.3.1.	Préparation des échantillons.....	- 167 -
IV.3.2.	Influence des fibres de verre sur le module d'Young du composite.....	- 168 -
IV.3.3.	Influence de la vermiculite sur le module d'Young du composite.	- 175 -
IV.3.4.	Influence du mica sur le module d'Young du composite	- 177 -
IV.3.5.	Influence de la combinaison mica et vermiculite sur le module d'Young du composite.....	- 180 -
IV.4.	Test thermique du composite mis au point selon la courbe ISO 834.....	- 183 -
IV.4.1.	Dispositif de mesure du gradient thermique au sein du composite	- 183 -
IV.5.	Modélisation par éléments finis des assemblages biphasés	- 188 -
IV.5.1.	Propriétés thermiques : conductivité thermique apparente (λ apparente)	- 188 -

IV.5.2.	Propriétés mécaniques : module d'élasticité apparent (E apparent)	196 -
IV.5.3.	Bilan et perspectives	207 -

CHAPITRE V. LE COMPOSITE À ÉCHELLE INDUSTRIELLE - 213 -

V.1.	Description des tests normés.....	- 215 -
V.1.1.	Exemple d'un montage horizontal de conduit d'extraction de fumées	216 -
V.2.	Déroulement d'un test normé.....	- 218 -
V.2.1.	Mise en place de l'essai	218 -
V.2.2.	Propriétés requises pour un conduit de désenfumage.....	219 -
V.3.	Résultats de l'essai réalisé sur le conduit B horizontal.....	- 220 -
Conclusion.....		- 225 -
Références		- 231 -
Annexe 1 : Sommaire des techniques expérimentales.		- 241 -
Annexe 2 : Schéma de montage du conduit B.....		- 243 -
Annexe 3 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés sur la paroi autour du conduit, à 25 mm du calfeutrement.....		- 245 -
Annexe 4 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés sur le calfeutrement, autour du conduit.		- 247 -
Annexe 5 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés sur le conduit, à 25 mm du calfeutrement.....		249
Annexe 6 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés dans le four et courbe ISO 834.....		251
Annexe 7 : Brevet n° BIP207506FR00 déposé par le cabinet Novagraaf le 02.12.2011.....		253

Résumé

La mise en place de nouvelles normes, de plus en plus contraignantes, est un défi pour l'élaboration de nouveaux matériaux résistants à haute température. Le premier objectif de l'étude est de mettre au point un panneau – coupe-feu 2h à base de plâtre. Il devra présenter à la fois de bonnes qualités d'isolant thermique et des propriétés mécaniques suffisantes pour maintenir l'intégrité d'un ouvrage d'art. Le second objectif est de comprendre, d'une part, l'influence de divers paramètres sur le phénomène de prise du plâtre et d'autre part, de déterminer les propriétés thermomécaniques du composite.

Ce type de matériau est obtenu par l'association d'eau, d'une matrice céramique composée essentiellement de sulfate de calcium dihydraté et de charges utilisées en tant que renforts thermiques et/ou mécaniques.

Dans une première partie, l'étude porte essentiellement sur la matrice pour laquelle une granulométrie permettant d'optimiser les propriétés mécaniques est déterminée. La matrice est ensuite caractérisée chimiquement. Une étude par calorimétrie isotherme de la réaction d'hydratation du sulfate de calcium semihydraté (plâtre) est réalisée afin de comprendre le mécanisme de prise du plâtre et de maîtriser les temps de prise. Pour cela, on étudie l'influence de la taille des grains, de la quantité d'eau, de la composition chimique du plâtre et de la présence ou non d'adjuvants sur la cinétique d'hydratation du plâtre.

Dans une seconde partie, les renforts nécessaires à l'élaboration du composite sont sélectionnés. Les relations entre les quantités de charges et les propriétés thermomécaniques (conductivité thermique, module d'Young, dureté) du système sont étudiées. Ainsi, une modélisation du comportement du composite sous sollicitations thermique et mécanique est proposée.

Cette étude a permis de définir une formulation de panneau présentant de très bonnes propriétés thermiques et des propriétés mécaniques suffisantes pour assurer l'intégrité d'un ouvrage d'art en cas d'incendie. La formulation mise au point a fait l'objet d'un dépôt de brevet (n° BIP207506FR00 en décembre 2010). Cette

formulation est actuellement commercialisée par la société EXTHA sous forme de plaques.

Mots clés : protection incendie, composite, sulfate de calcium, granulométrie, conductivité thermique, calorimétrie, module d'Young.

Abstract

The increase of prevention and the introduction of more and more restrictive standards are challenges for the development of new materials resistant to high temperatures. The aim of the study is to develop a fire panel with both good properties of thermal insulator (low thermal conductivity, fumes tightness) and mechanical properties sufficient to maintain a structure integrity in case of fire.

That kind of material is composed of an inorganic matrix mainly composed of calcium sulfate dihydrate and of additives used as thermal and mechanical reinforcements.

The first part of the study is focused on the matrix, especially on the determination of a particle size distribution for which the mechanical properties are optimized. Then, the matrix is chemically characterized. A study by isothermal calorimetry of the hydration reaction of the calcium sulfate hemihydrate (plaster) is conducted to understand the mechanism of hydration and to control setting times. For this, the influence of the grain size, of the quantity of water, of the chemical composition of plaster, of additives on the kinetics of hydration of the plaster is studied.

The second part of this work resumes the different steps of the selection of additives. After that, the relation between the microstructure and thermo - mechanicals properties (thermal conductivity, Young modulus, hardness) of the system is studied.

This study has permitted to establish a panel formulation having very good thermal and mechanical properties to ensure building integrity in case of fire. The formulation has been patented in December 2010 (N° BIP207506FR00) and it is currently marketed as panels by Extha.

Keywords: fire protection, composite, calcium sulfate, particle size, thermal conductivity calorimetry, Young's modulus.

Introduction

Le plâtre, sulfate de calcium hydraté, est l'un des plus anciens matériaux de construction. On peut alors s'étonner de réaliser encore des recherches sur ce matériau connu de l'homme depuis la préhistoire. En réalité, le plâtre, souvent mis de côté en raison de ses faibles propriétés mécaniques au profit d'études sur le ciment ou le béton, a fait l'objet de quelques travaux de recherche concernant essentiellement son mécanisme d'hydratation mais ses propriétés en tant que matériau ignifuge n'ont été que peu étudiées.

Le plâtre est cependant un matériau très intéressant sur le plan scientifique : c'est un liant hydraulique dont le mécanisme de prise avec l'eau est encore très controversé et qui présente de nombreux avantages par rapport aux autres matériaux de construction (béton, mortier, ciment). Les points forts du plâtre sont essentiellement sa faible densité apparente, ses bonnes propriétés d'isolant thermique en raison de sa teneur élevée en eau et de son importante porosité. Il présente aussi l'avantage d'avoir un coût de production peu élevé.

De plus, dans le cadre de la protection incendie, la récente mise en place d'un classement européen, les Euroclasses, venant remplacer la classification de la réaction au feu des matériaux français et la publication de nouvelles normes européennes pour les matériaux coupe-feu ont suscité un réel besoin de renouvellement des produits à base de plâtre proposés par les entreprises spécialisées dans la protection incendie. C'est pour répondre à ce besoin qu'une thèse sur la synthèse et caractérisation d'un panneau composite coupe – feu 2h à base de sulfate de calcium a été réalisée dans la cadre d'une convention CIFRE entre la société EXTHA et les laboratoires MAPIEM et IM2NP de l'Université du Sud Toulon - Var. Cette démarche entraine tout naturellement dans la logique des travaux antérieurs réalisés dans le domaine des liants minéraux. Par ailleurs, ce travail fait suite à une thèse réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire MAPIEM et une autre société spécialiste de l'isolation thermique. Cette thèse était consacrée à la réalisation de produits à partir de ciment pour la protection incendie des tunnels. Dans notre cas, le panneau, à base de plâtre, est destiné à une

utilisation en tant que conduit de désenfumage et de ventilation dans le bâtiment. La mise au point de ce matériau permettra notamment à l'entreprise EXTHA d'être plus compétitive, de diversifier la gamme de produits actuellement proposée et de pouvoir s'étendre au marché européen.

Dans un premier chapitre, il est nécessaire de faire le point sur les connaissances actuelles concernant les matériaux couramment utilisés pour la protection incendie et sur les propriétés thermiques et mécaniques du plâtre.

Les travaux présentés dans le second chapitre portent essentiellement sur l'étude du constituant principal du composite à élaborer : la matrice plâtre. Il faut tout d'abord faire attention au sens donné au mot « plâtre ». En effet, le mot plâtre est couramment utilisé pour désigner deux produits différents : **la poudre de plâtre** ou semihydrate, résultant de la cuisson industrielle du gypse extrait en carrière et **le plâtre pris** ou dihydrate, obtenu après hydratation du semihydrate avec de l'eau. Dans ce mémoire, le mot plâtre se rapporte exclusivement à la poudre de plâtre essentiellement constituée de semihydrate ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) tandis que le plâtre pris ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) sera désigné par le mot matrice. L'objectif du second chapitre est de relier les variations des propriétés mécaniques de la matrice à sa microstructure et à la granulométrie du plâtre utilisé. Le panneau proposé doit présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas céder sous son propre poids et pour ne pas fissurer en cas d'incendie. L'arrangement des cristaux est un paramètre pouvant être responsable de ces variations au même titre que l'eau qui, utilisée en excès, donne lieu à la formation de nombreux pores. Nous traitons l'influence de ces paramètres sur les propriétés mécaniques pour déterminer une tranche granulométrique de plâtre optimisant ces propriétés.

Dans un souci de maîtrise des temps de prise du plâtre et pour une bonne adaptation du produit à la chaîne de production, le troisième chapitre est consacré à l'étude de la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre. L'influence de la composition chimique du plâtre, des conditions de mise en œuvre et de l'ajout d'adjuvants couramment utilisés dans l'industrie plâtrière sur la cinétique d'hydratation du plâtre sont notamment traitées.

A haute température, le plâtre a tendance à fissurer ce qui empêche son utilisation en tant que structure porteuse. Il apparaît alors essentiel de sélectionner des

charges qui seront utilisées en tant que renforts thermiques et/ou mécaniques de la matrice plâtre. Le choix des charges est présenté dans le chapitre IV et l'influence de celles-ci sur les propriétés thermiques et mécaniques du composite y est abordée. Par propriétés thermiques, on entend le suivi de la chaleur spécifique, de la conductivité et de la diffusivité thermiques du composite en fonction du type et de la quantité de charges. Les propriétés mécaniques, quant à elles, sont mesurées par flexion trois points ou par une méthode ultrasonore. A l'issue de cette étude, une formulation de panneau est fixée et un modèle numérique (développé sous le logiciel ABAQUS, permettant de modéliser, notamment, le module d'Young et la conductivité thermique pour matériau biphasé) est proposé.

La formulation de panneau retenue a fait l'objet d'une série de tests dans un laboratoire agréé, habilité à délivrer les certificats nécessaires à la commercialisation du produit. Ces tests sont présentés dans un cinquième chapitre.

CHAPITRE I. Étude bibliographique - Matériaux étudiés

Introduction

Le feu est responsable chaque année en France de près de 800 décès dont les 2/3 des victimes sont tuées par les fumées. Pour prévenir le risque d'incendie et en limiter les effets, un certain nombre d'exigences normatives est fixé. La première et la deuxième partie de l'étude bibliographique présentent le phénomène de l'incendie, les principes de prévention et de protection ainsi que la législation en vigueur pour la classification des matériaux destinés à la protection incendie.

Les caractéristiques thermiques et mécaniques du produit à mettre au point, requises par l'entreprise dans le cahier des charges, sont présentées dans la troisième partie. Cette partie est suivie d'une étude consacrée à la matrice gypse du composite et aux renforts thermiques et/ou mécaniques afin de s'informer sur le type de produits actuellement utilisés en termes de protection incendie.

Pour finir, nous nous consacrerons aux interactions intercrystallines à l'origine de la cohésion du gypse et de ses propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques du gypse pouvant être influencées par la granulométrie du semihydrate, nous répertorions les différentes méthodes d'évaluation de la taille des grains d'une poudre.

I.1. Contexte de l'étude : la protection incendie

I.1.1. Définition de l'incendie

L'incendie, plus communément appelé feu, est une réaction de combustion non maîtrisée dans le temps et l'espace. La combustion est une réaction chimique d'oxydation d'un combustible (solide, liquide ou gazeux) par un comburant (l'oxygène). Cette réaction nécessite une source d'activation (une flamme par exemple) : c'est ce qu'on appelle le triangle du feu (Figure I-1).

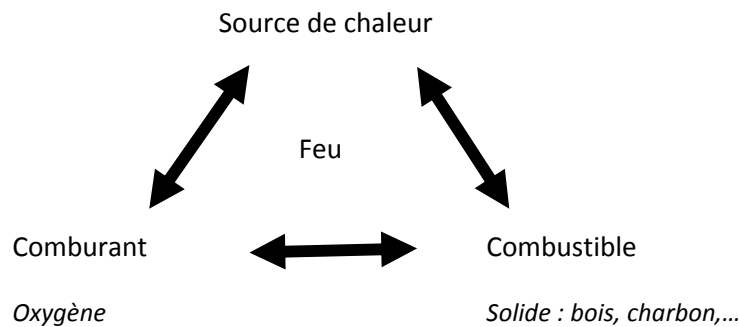


Figure I-1 : Le triangle du feu.

Lorsque ces trois éléments sont réunis il se dégage une grande quantité de chaleur, de fumées et des gaz polluants (voire toxiques). L'incendie se développe.

I.1.2. Déroulement d'un incendie dans un espace clos

« Un incendie passe par une phase de développement, puis de régression, entraînant une élévation, suivie d'une baisse de température. Selon le mode d'inflammation et la nature du combustible, le développement sera plus ou moins rapide. La sévérité du feu et la durée de ces phases dépendent de plusieurs paramètres :

- la quantité et la répartition des matériaux combustibles (charge incendie),
- la vitesse de combustion de ces matériaux,
- les conditions de ventilation,
- la géométrie du compartiment,
- les propriétés thermiques des parois du compartiment.

La progression d'un incendie se décompose en quatre phases schématisées sur la Figure I-2 :

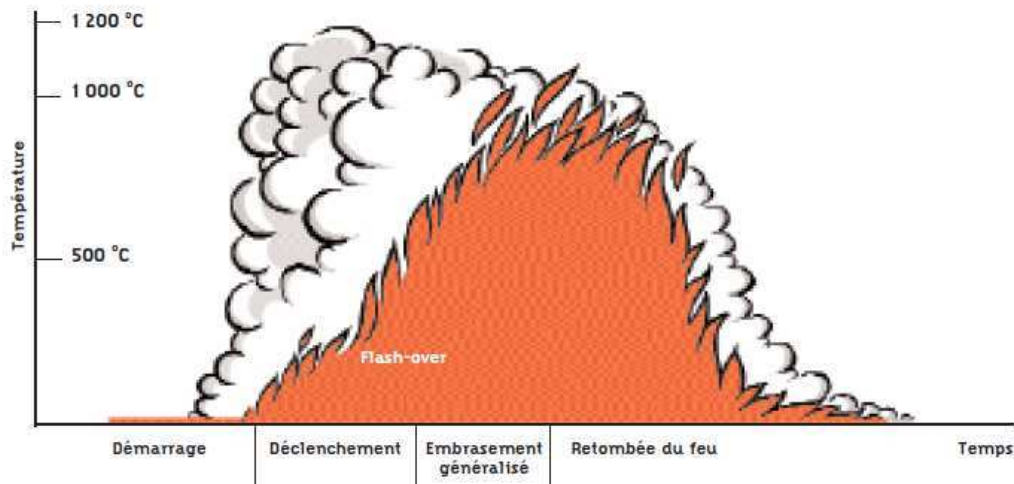


Figure I-2 : Schématisation des différentes phases d'un incendie [1].

Première phase : Démarrage du feu

Durant cette première phase, dite « éclosion de l'incendie », la température est localisée au niveau du foyer. Les matières combustibles à proximité commencent à brûler ce qui provoque les premières émanations de gaz et de fumées. Ce phénomène entraîne de forts gradients thermiques à l'intérieur du compartiment. La température varie d'un endroit à l'autre au sein du compartiment.

Deuxième phase : Déclenchement de l'incendie

Au cours de la deuxième phase, où le foyer est vif mais encore localisé, les flammes atteignent les matières proches, les gaz chauds se dégagent et remplissent le volume, annonçant la troisième phase.

Troisième phase : Embrassement généralisé

L'accumulation des gaz chauds entraîne une élévation de la température, les couches supérieures de gaz s'enflamment. Aux alentours de 500 °C, on assiste à un embrassement spontané appelé « embrassement généralisé » ou « flash-over ». Suite à cet embrassement, la température croît rapidement jusqu'à un pic pouvant dépasser

1000 °C. La température est uniforme dans tout le volume. Les structures porteuses ont tendance à se déformer.

Quatrième phase : Retombée du feu

La violence du feu décroît avec l'épuisement de la quantité de combustible ou d'oxygène ce qui provoque l'apparition d'une quatrième phase, la phase d'extinction caractérisée par une baisse de la température [1]. »

I.1.3. Influence de la charge incendie et de la ventilation

« Le développement d'un incendie est lié à deux paramètres principaux : l'importance de la charge combustible contenue dans le local en feu et la quantité d'oxygène présente, on parle d'apport en calories et d'apport en oxygène.

Lorsque l'alimentation en air est suffisante, le feu est contrôlé par les combustibles appelés « la charge incendie ». Dans ce cas, ce sont la quantité et la répartition des combustibles dans le local qui ont une influence décisive sur la sévérité du feu. La charge incendie est définie comme la somme de tous les éléments combustibles présents dans le local, elle est exprimée en Méga Joule (MJ) ou en kilogramme de bois équivalent (1 kg de bois = 17,3 MJ). La densité de charge incendie (q_f) correspond au rapport entre la charge incendie et la surface au sol. Le Tableau I-1 présente quelques exemples de charge incendie suivant le type de bâtiment.

Type de compartiment	Densité de charge incendie (q_f)	
	MJ/m ²	kg de bois/m ²
Habitation	780	45
Chambre d'hôpital	230	13
Chambre d'hôtel	310	18
Bibliothèque	1500	86
Bureaux	420	24
Ecole (classe)	285	16
Centre commercial	600	34
Transports (espace public)	100	6

Tableau I-1 : Densité de charge incendie de bâtiments types [1].

Le développement de l'incendie et l'élévation de la température sont liés à la charge combustible dans les locaux concernés. Le graphique Figure I-3 permet de mesurer la différence entre un feu réel et la courbe normalisée ISO (voir I.1.4), sous un même facteur de ventilation $F_v = 0,091 \text{ m}^{1/2}$ [1]. »

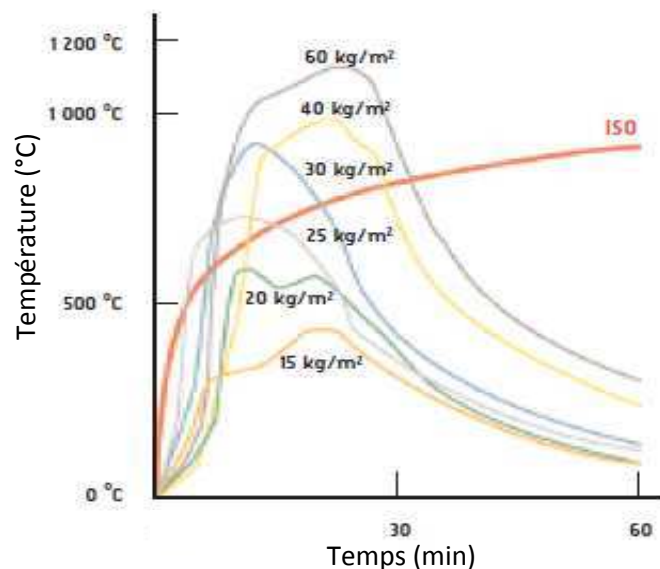


Figure I-3 : Influence de la charge incendie sur le développement d'un incendie [1].

I.1.4. Modélisation d'un incendie

La variation de température avec le temps lors d'un incendie est modélisée dans les exigences réglementaires actuelles par la courbe ISO 834 (reconnue internationalement), dite d'incendie conventionnel. Cette courbe est utilisée pour les essais en laboratoire. La courbe ISO 834 matérialise le rapport temps/température selon la courbe Figure I-4 :

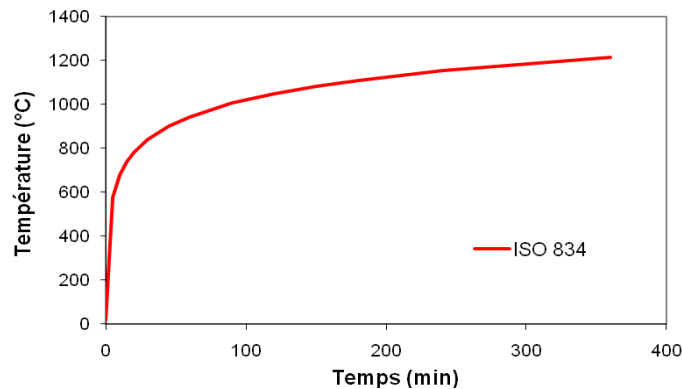


Figure I-4 : Simulation d'un incendie suivant la courbe ISO 834.

Toutefois, le développement d'un feu réel comme présenté sur la Figure I-5 n'est jamais identique à celui de l'incendie conventionnel défini par la courbe ISO 834, où la température augmente indéfiniment dans le temps.

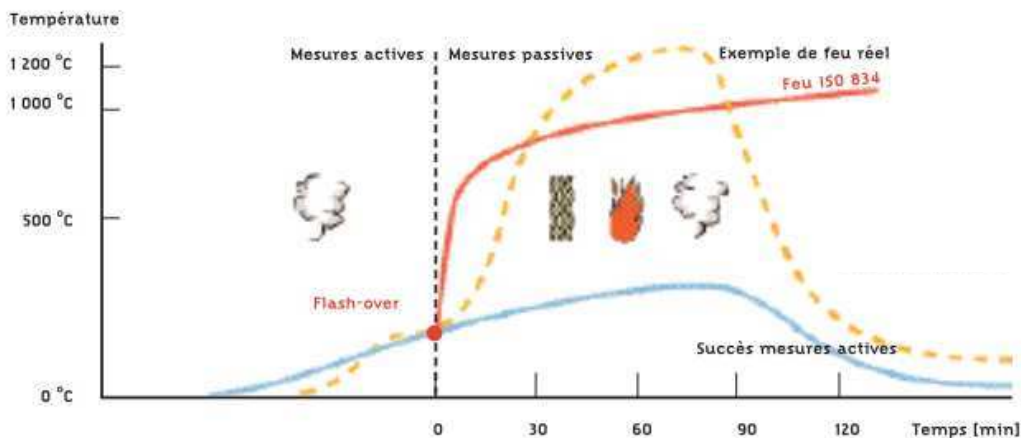


Figure I-5 : Développement d'un feu réel par rapport à la courbe ISO 834 et influence des mesures de protection actives et passives [1].

En effet, lors d'un incendie réel, la température finit par décroître lorsque le combustible est consommé à environ 70 %. En outre, les mesures actives et

l'intervention des services de secours réduiront les violences du feu tandis que les mesures passives en limiteront la propagation. Les mesures actives doivent permettre aux occupants d'évacuer le local en feu bien avant l'embrassement généralisé (flash-over). Certaines d'entre elles comme les sprinkleurs (détecteurs thermiques à température fixe : une ampoule de liquide thermoexpansible contenant une bulle d'air éclate lorsque la température devient trop importante et déclenche l'alarme) (voir Photo I-1) peuvent maîtriser ou éteindre un début d'incendie. Les effets des mesures passives seront utiles à partir du flashover.



Photo I-1 : Modèle de sprinkleur [2].

I.1.5. Les différents types de protection incendie.

La prévention incendie vise, par un ensemble de mesures actives et passives, à :

- assurer la sécurité des personnes directement menacées par les effets d'un sinistre,
- permettre aux secours d'intervenir,
- limiter les risques d'extension du feu.

La stabilité de l'édifice, la nature des matériaux employés, le nombre et la répartition des issues, doivent permettre une évacuation aisée. La prévention incendie vise également, par les moyens de détection et d'extinction appropriés, à détecter et à combattre au plus tôt le sinistre, limitant la perte des biens. Ainsi, la protection incendie est un vaste domaine qui donne lieu à un éventail de mesures préventives, que l'on peut classer en deux catégories :

- 1) La protection incendie active, comprenant :
 - Des systèmes de détection et d'alarme.
 - Des moyens d'extinction automatique.
 - Des moyens d'évacuation des fumées et de la chaleur.
 - La formation du personnel de secours (pompiers).

2) La protection incendie passive, comprenant :

- Le compartimentage par des éléments de construction coupe-feu.
- Des matériaux ayant une excellente résistance au feu.
- Une protection matérielle des chemins d'évacuation et des chemins d'attaque des services incendie.

Ces deux catégories de protection incendie donnent actuellement lieu à de nombreuses recherches. En effet, les normes relatives à la protection incendie sont devenues plus sévères et ont obligé les entreprises à développer de nouveaux systèmes de protection incendie « active » et « passive ».

Dans la suite de cette étude, nous étudions plus précisément la mise au point de nouveaux matériaux utilisés comme barrière thermique pour la protection incendie passive.

I.2. Évaluation de la résistance au feu des matériaux

La « résistance » au feu est définie comme l'aptitude ou non du matériau à créer une barrière au feu, qui dépend essentiellement de la stabilité dimensionnelle du matériau, de sa tenue mécanique à température élevée et de son caractère d'isolation thermique. Pour être résistant au feu, un matériau doit présenter ces trois propriétés, sinon la propagation rapide de l'incendie ne peut être évitée.

Dans le domaine de la protection incendie, on peut aussi parler de réaction au feu. La réaction au feu caractérise l'aptitude du matériau à propager ou non l'incendie qui dépend de sa capacité à s'enflammer et à brûler. Le démarrage d'un feu sera d'autant plus difficile que le matériau sera moins combustible et inflammable.

I.2.1. Méthodologie d'essais

Pour vérifier la stabilité au feu d'une structure, on peut procéder à un essai normalisé. On vérifie le temps de résistance d'un élément vis-à-vis d'un feu conventionnel (ISO 834) et ce, jusqu'à la déformation excessive ou la ruine de l'élément (conduit d'extraction des fumées). Ces essais sont conduits dans des laboratoires agréés. L'arrêté du 22 mars 2004 a pour objet de fixer les méthodes et conditions d'évaluation des performances de résistance au feu des produits. Les

essais de résistance au feu permettent d'estimer la stabilité au feu, le degré pare-flammes ou coupe-feu d'un produit ou d'un élément de construction.

A titre d'exemple, la norme NF EN 1366-8 [3] décrit les conditions d'exposition à un feu pleinement développé. Elle a été élaborée en vue d'établir la méthode d'essai nécessaire pour déterminer la résistance au feu des conduits d'extraction de fumée. Il s'agit de vérifier que des conduits résistants au feu, essayés au préalable suivant la norme EN 1366-1 [4], peuvent être utilisés comme conduits d'extraction de fumées.

I.2.2. Classement du matériau selon son comportement au feu

Nous pouvons déterminer trois types de comportement du matériau lors d'un incendie Figure I-6 :

- Le matériau stable au feu (SF) : celui-ci n'est pas déformé par le feu.
- Le matériau pare-flamme (PF) : le matériau est stable au feu, étanche aux flammes et aux gaz inflammables.
- Le matériau coupe-feu (CF) : le matériau est pare-flamme et isolant thermique.

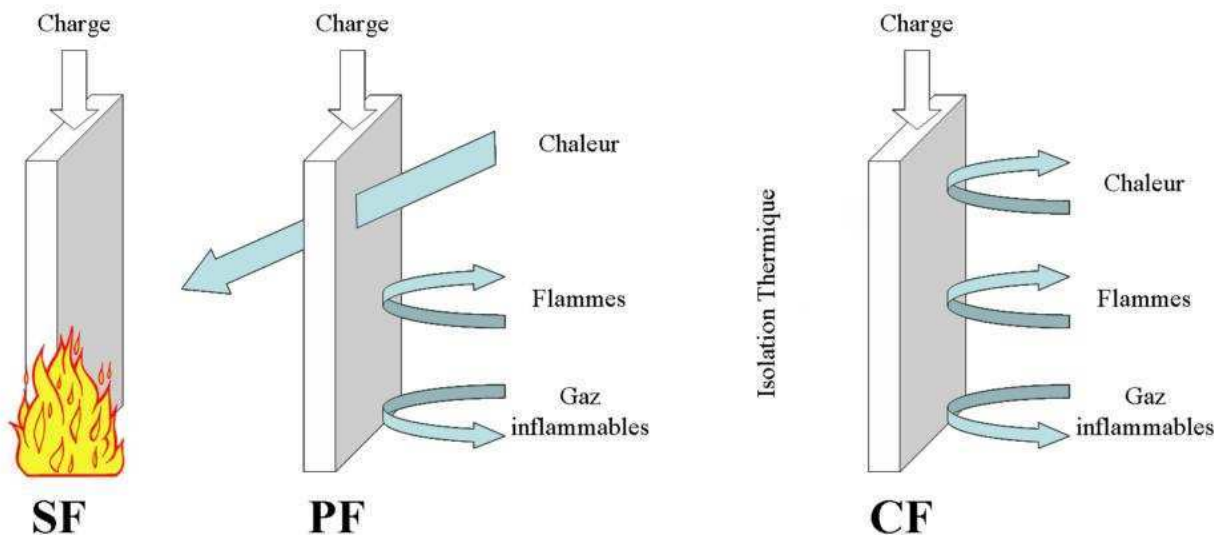


Figure I-6 : Schématisation des critères de classement de résistance au feu des matériaux [5].

La résistance au feu du matériau est déterminée en fonction du temps durant lequel le matériau joue bien le rôle qui lui est dévolu malgré l'action de l'incendie. Ainsi,

nous pourrions classer un matériau CF 2h par exemple, si celui-ci joue son rôle de coupe-feu pendant une durée minimale de 2 heures.

Depuis novembre 2002, le système de classification de la réaction au feu des matériaux français a été remplacé par le classement européen des Euroclasses [6]. Le système des Euroclasses partage les matériaux de construction en deux familles : les sols et les autres produits. Ce système est construit autour de trois niveaux de sollicitation thermique représentatifs de diverses phases de développement du feu :

- attaque ponctuelle par une petite flamme (pour les deux familles de produits)
- feu pleinement développé dans une pièce voisine (pour les revêtements de sol) ou sollicitation thermique par un objet en feu (pour les autres produits)
- feu pleinement développé dans la pièce (pour les deux familles).

Suite à ces essais les produits sont rangés dans sept Euroclasses (A1, A2, B, C, D, E et F) :

- classes A1 et A2 pour les produits peu ou pas combustibles,
- classe B pour les produits combustibles dont la contribution au "flash over" est très limitée,
- classe C pour les produits dont la contribution au flash over est limitée,
- classe D pour ceux dont la contribution au flash over est significative,
- les classes E et F sont réservées aux produits combustibles dont la contribution à l'embrasement généralisé est très importante.

Le traitement anti feu ou l'ignifugation des matériaux va permettre d'obtenir des matériaux conformes à la législation sur la sécurité incendie : classement M4 au sol, classement M2 en vertical, classement M1 au plafond.

I.3. Caractéristiques du matériau à mettre au point

Le matériau à développer est destiné à une utilisation sous forme de panneaux préfabriqués prêts à être posés. Ces panneaux seront utilisés pour la construction de conduits de désenfumage et pour la protection de gaines électriques dans le bâtiment (immeuble, parking sous terrain, centre commercial ...).

La formulation proposée doit tenir compte de différents impératifs comme la toxicité, les propriétés thermiques et mécaniques, la densité et le coût.

Le principal constituant du matériau devra être le plâtre comme précisé dans le cahier des charges de l'industriel (voir paragraphes I.3.1 et I.3.2).

I.3.1. Caractéristiques thermiques

Les panneaux pour la protection incendie, ainsi que les matériaux rentrant dans leur composition, doivent présenter des propriétés thermiques spécifiques. En effet, étant données les températures auxquelles sont exposés les matériaux et l'aspect barrière thermique que les plaques doivent posséder, il est nécessaire que le matériau formulé ait les propriétés suivantes :

- Être coupe-feu 2h.
- Pour une épaisseur de plaque de 45 mm, la température de la face non exposée au feu (ISO 834) ne doit pas dépasser 180 °C au bout de 2h [7].
- Lorsque les panneaux sont utilisés en tant que conduit de désenfumage, le conduit doit être étanche aux gaz lorsqu'il est soumis à une simulation d'incendie selon la courbe ISO 834 [3].
- Une faible conductivité thermique : dans le bâtiment, les matériaux de construction sont considérés comme isolants si leur conductivité thermique est inférieure à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [8].

Les produits de base entrant dans la composition des plaques seront choisis de préférence avec les propriétés suivantes :

- Une conductivité thermique inférieure à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Un coefficient de dilatation thermique le plus faible possible.

I.3.2. Caractéristiques mécaniques

Les panneaux de protection incendie doivent posséder les propriétés suivantes :

- Une masse volumique faible permettant d'obtenir des panneaux de protection incendie d'une densité maximale de 1000 kg.m^{-3} afin d'être manipulables par les ouvriers.
- Une épaisseur maximale de 45 mm.
- Une bonne résistance mécanique évaluée par flexion 3 points [9].

- Une dureté permettant le découpage et le perçage des matériaux avec des outils standards.
- Une bonne résistance au fluage sous son propre poids lors d'un test au feu selon la courbe ISO 834.

À la vue des contraintes s'exerçant sur les matériaux de protection incendie et des contraintes économiques relatives à la production de matériaux pour le bâtiment, il est difficile de trouver un seul matériau répondant à la fois aux critères thermiques et mécaniques.

Aussi, afin de satisfaire au mieux le cahier des charges, nous nous sommes orientés vers la formulation de matériaux composites et plus particulièrement de composites réfractaires à matrice céramique.

I.4. Les matériaux utilisés pour la protection incendie

I.4.1. Définition d'un composite

Historiquement, parmi les premiers composites utilisés par l'homme, on trouve les arcs Mongols (2000 ans avant J.C., leur âme en bois était contrecollée de tendon au dos et de corne sur sa face interne), le bois (premier matériau composite naturel utilisé) et le torchis (matériau composite fabriqué par l'homme à partir d'argile et de paille).

Par définition, un matériau composite est constitué d'au moins deux matériaux différents non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés différentes des constituants de base. Les matériaux composites sont constitués d'une ossature appelée renfort, qui assure la tenue mécanique, et d'une protection appelée matrice, qui assure la cohésion de la structure et répartit les contraintes appliquées au matériau. Un schéma simplifié représentant la structure d'un matériau composite est présenté Figure I-7.

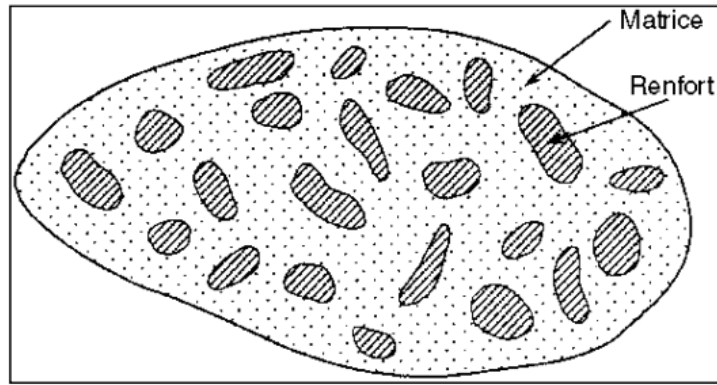


Figure I-7 : Schéma d'un matériau composite [10].

A l'échelle microscopique, les composites sont des solides hétérogènes, en revanche, à l'échelle macroscopique, ils peuvent être considérés comme homogènes.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le concept de composite pour développer un matériau alliant à la fois d'excellentes performances thermiques et de très bonnes propriétés mécaniques. Ainsi nous avons étudié les différents matériaux utilisables dans le cadre de la protection incendie. Ceci nous a conduit à une formulation d'une composition pour plaque, constituée d'une matrice et de charges fonctionnalisées (renfort thermique et renfort mécanique).

I.4.2. Les matrices

On distingue deux grandes familles de matrice, présentées sur la Figure I-8, pouvant entrer dans la formulation de matériau composite : les matrices organiques et les matrices minérales. Considérant la haute tenue en température désirée, notre choix s'est orienté vers les matrices minérales de type céramique.

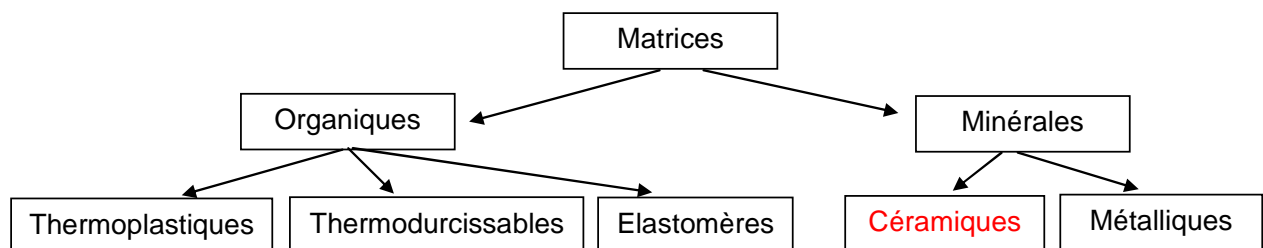


Figure I-8 : Différentes familles de matrice.

Dans le cadre de la protection incendie les matrices céramiques de type ciment, notamment les ciments « portland », sont très largement utilisés dans le bâtiment. Ces ciments peuvent être utilisés jusqu'à 1800°C pour les plus riches en alumine [11].

Dans notre cas, compte tenu du cahier des charges, nous avons naturellement orienté l'étude vers les matrices plâtre souvent utilisées dans l'élaboration de produit coupe-feu en raison de leur caractère isolant.

1.4.2.1. Le plâtre

a) Présentation générale

Le plâtre est un matériau qui fait prise avec l'eau. Il est issu du gypse qui est un sulfate de calcium dihydraté de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et que l'on trouve à l'état naturel sous forme d'albâtre ou de cristaux de sélénite. Le minerai gypse est généralement extrait de mines ou de carrières souterraines puis partiellement déshydraté par cuisson aux alentours de 110 °C-150 °C. Il est ensuite broyé pour donner la poudre blanche du plâtre : on obtient alors le semihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Selon les pressions de vapeur d'eau du milieu de cuisson du gypse, on peut obtenir deux variétés de semihydrate : le semihydrate α et le semihydrate β dont les différences sont présentées dans le paragraphe c) [12].

Un chauffage à plus haute température du gypse, 290 °C, donne de l'anhydrite CaSO_4 III, II ou I, sulfate complètement déshydraté, appelé "surcuit" [13]. Les différentes phases obtenues lors de la déshydratation du dihydrate et leurs caractéristiques sont présentées Figure I-9 et Tableau I-2.

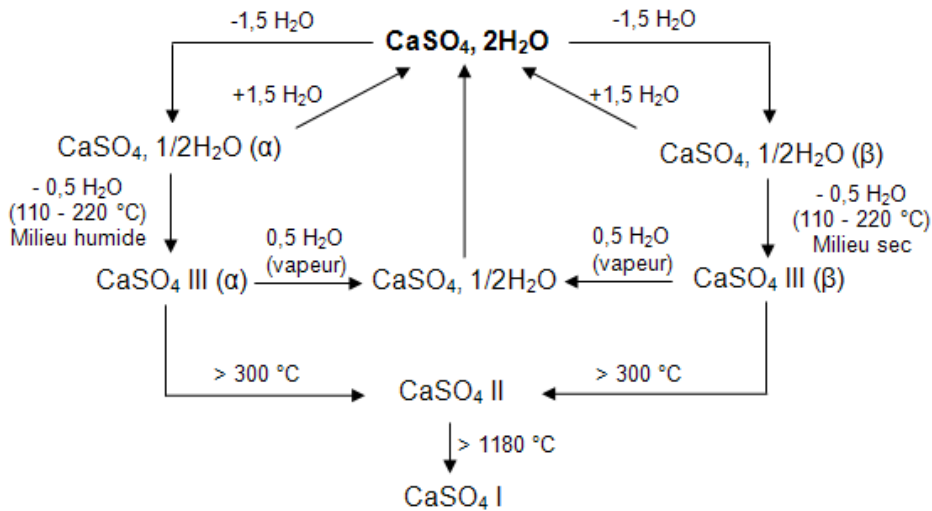


Figure I-9 : Modifications de structure au cours de la déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,0-2,0$) [12].

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$		CaSO_4		
		Forme α	Forme β	Forme III	Forme II	Forme I
Appellation	Gypse	semi-hydrate α	semi-hydrate β	Anhydrite III	Anhydrite II	Anhydrite I
Système cristallin	Monoclinique	Rhomboédrique		Hexagonal	Orthorombique	Cubique faces centrées
Teneur en eau (% massique)	20,92	6,20	6,20	0	0	0
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,31	2,76	2,63	2,58	2,93 à 2,97	2,93 à 3
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	172,17	145,15	145,15	136,14	136,14	136,10
Volume molaire ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	74,50	52,40	55,20	52,80	45,8 à 46,4	

Tableau I-2 : Caractéristiques des phases de déshydratation du gypse.

b) Le gypse

Le gypse naturel :

Le gypse appartient à la famille des évaporites qui sont les roches sédimentaires les plus solubles dans l'eau. On considère généralement que le gypse résulte de

l'évaporation de l'eau des lagunes marines sursaturées. Les gisements les plus importants datent de l'ère secondaire ou tertiaire. Le gypse est présent en quantités relativement importantes dans la nature. Il existe de nombreux gisements dans le monde : en France, au Mexique, en Espagne, etc...

Le gypse cristallise dans le système monoclinique. À l'échelle moléculaire, il présente une structure feuilletée dans laquelle alternent une couche d'eau et deux couches de sulfate de calcium. Les principales variétés que l'on rencontre dans la nature sont :

- sous forme macrocristallisée : le gypse lamellaire, le fer de lance, le gypse lenticulaire, la rose des sables (Photo I-2).
- sous forme microcristallisée : l'albâtre, le gypse fibreux, le gypse saccharoïde (Photo I-2), le gypse éolien.



Rose des sables



Gypse saccharoïde

— 1 cm

Photo I-2 : Différents systèmes de cristallisation du gypse.

Le gypse exploité dans l'industrie plâtrière est une roche microcristallisée à grains généralement fins (gypse saccharoïde). Il est rarement pur et se trouve mélangé à des impuretés en nombre et proportion variables d'une carrière à l'autre : argile, calcaire, silice, dolomie, anhydrite, etc.

Le gypse de synthèse :

Le gypse de synthèse est le produit d'une réaction chimique industrielle. Les principales sources de gypse chimique sont :

- la fabrication de l'acide phosphorique (phosphogypse) par attaque sulfurique du phosphate naturel.

- la fabrication d'autres acides minéraux (acide borique : borogypse, acide fluorhydrique : fluorogypse) ou organiques : organo-gypses (acide citrique, tartrique, etc...). La fabrication de l'oxyde de titane (TiO_2) conduit également à une production de gypse appelé titanogypse.
- la désulfuration des gaz et fumées : l'oxydation de l'anhydride sulfureux SO_2 (énanhydride sulfurique) puis sa réaction avec de la chaux, produit un gypse appelé désulfogypse.

Pour des raisons techniques et économiques, la production de gypse de synthèse est limitée. En effet, l'élimination des impuretés produites au cours de ce type de réaction nécessite des traitements chimiques coûteux.

Concernant le plâtre utilisé dans cette étude, il est issu de la cuisson de gypse naturel provenant d'Espagne.

c) Les phases semihydratées α et β

Le semihydrate α est obtenu par cuisson du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en autoclave sous une pression de 1 bar et une température comprise entre 105 et 110 °C. On parle de préparation par voie humide. Le semihydrate α se présente sous forme de cristaux bien formés. Si le chauffage a lieu à l'air sec sans eau, on parle dans ce cas de préparation par voie sèche, on obtient la forme β du semihydrate. Le départ d'eau du gypse est violent et le semihydrate β cristallise mal. La Photo I-3 permet de comparer les deux formes de semihydrate ainsi obtenues.

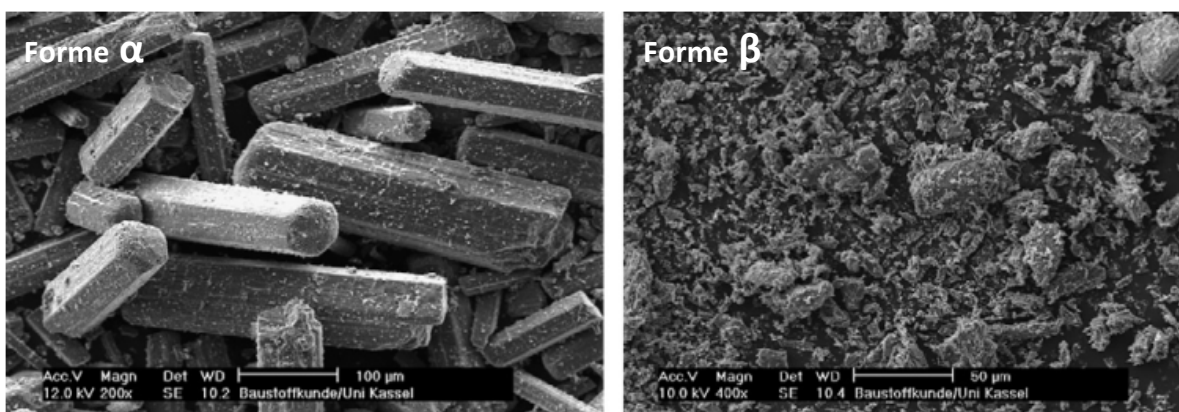


Photo I-3 : Photos prises au MEB des deux formes de semihydrate [12].

Le semihydrate β se présente sous forme de particules floconneuses d'où un taux de porosité assez élevé, des propriétés mécaniques plus faibles et une plus grande surface spécifique que la forme α ce qui entraîne une vitesse d'hydratation plus rapide pour le semihydrate β . Une étude menée par Lewry et Williamson [14] pour un rapport eau/plâtre de 0,6 montre effectivement que la forme α présente une vitesse d'hydratation plus faible et un temps d'induction plus court que la forme β [12]. C'est pour cette dernière raison que la forme β du plâtre est souvent préférée dans le milieu industriel.

D'un point de vue structural, les études par diffraction de rayons X ou par spectrométrie infrarouge n'ont révélé aucune différence entre ces deux structures [15]. Les principales différences entre les formes α et β du semihydrate sont récapitulées dans le Tableau I-3.

Paramètres	α - semihydrate	β - semihydrate
Dimensions des cristaux	10 - 20 μm	1 - 5 μm
Porosité de la matrice	non poreuse	poreuse
Cinétique de prise	faible	haute
Résistance finale	haute	basse

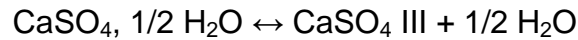
Tableau I-3 : Différences entre les sulfates de calcium semihydratés α et β .

d) Les anhydrites

L'anhydrite naturelle de formule chimique CaSO_4 se rencontre dans les formations gypseuses et salifères, ou dans certains gîtes métallifères. On considère qu'elle s'est formée, comme le gypse, par évaporation de l'eau de mer, mais elle peut également résulter d'une déshydratation lente du gypse sous l'effet d'une pression importante lors de plissements géologiques [13].

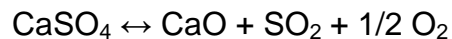
L'anhydrite est aussi obtenue à des températures élevées lors de la cuisson du gypse. Selon la température de cuisson du gypse, on peut obtenir les anhydrites I, II ou III qui présentent des structures cristallographiques différentes.

L'anhydrite III est la première forme allotropique obtenue à 200 °C. Elle est soluble dans l'eau et se réhydrate très rapidement en semihydrate au contact de l'eau en phase vapeur, au cours d'une réaction appelée réversion :



L'anhydrite III de structure hexagonale se transforme en anhydrite II de structure orthorhombique vers 220 °C pour le semihydrate α et vers 350 °C pour le semihydrate β . L'anhydrite II est une espèce stable thermodynamiquement qui se réhydrate lentement au contact de l'eau liquide.

A 1230 °C, l'anhydrite II se transforme en anhydrite I de structure cubique qui ne se réhydrate que très difficilement. L'anhydrite I est instable à température ambiante et se décompose à 1250 °C, selon la réaction :



e) La réaction d'hydratation du plâtre autrement dit la « prise » du plâtre

La première étude de la prise du plâtre est due à Lavoisier en 1768. Dès cette époque, Lavoisier parle d'un processus de cristallisation. Il dit : « Si, après avoir enlevé au gypse son eau par le feu, on la lui rend, il la reprend avec avidité, il se fait une cristallisation subite et irrégulière, et les petits cristaux qui se forment se confondant les uns avec les autres, il en résulte une masse très dure. » [16].

Le Châtelier propose ensuite un mécanisme en 1887, fondé sur un phénomène de dissolution - précipitation. Le principe de Le Châtelier repose essentiellement sur la différence de solubilité entre le semihydrate et le dihydrate (gypse). Les courbes de solubilité dans l'eau du gypse et des semihydrates α et β sont données Figure I-10.

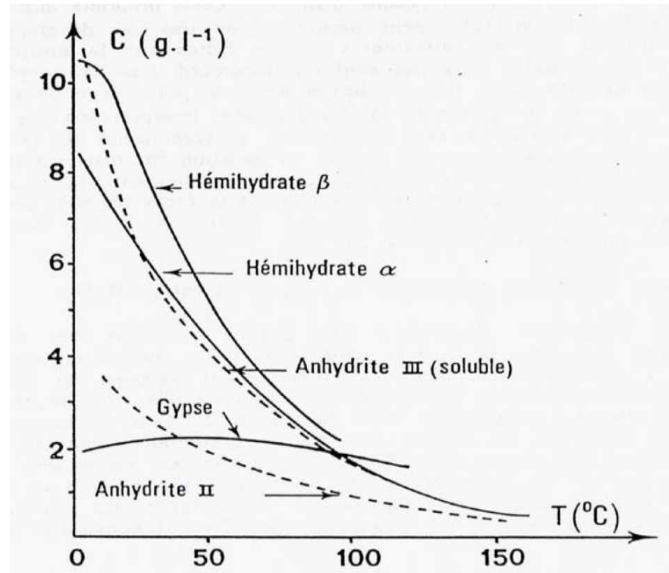


Figure I-10 : Solubilité des différentes phases du sulfate de calcium en fonction de la température [17].

Du fait de la plus grande solubilité des semihydrates ($9,00 \text{ g.L}^{-1}$) à température ambiante, la solution en équilibre avec le plâtre est en sursaturation par rapport au gypse. Les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} provenant du semihydrate se déposent sur les germes de gypse et les cristaux croissent. Pour Le Châtelier, les deux phénomènes (dissolution et précipitation) sont simultanés.

Cependant, des techniques contemporaines (calorimétrie, conductimétrie,...) ont montré l'existence d'une phase de latence juste après la dissolution de semihydrate, ce qui a conduit de nombreux auteurs à développer des modèles plus élaborés.

Les différences avec la théorie de Le Châtelier sont subtiles, mais permettent de rendre compte de la période de latence ; on considère ici que c'est un équilibre de solubilité qui fixe la teneur en semihydrate de la solution, et non un équilibre dynamique résultant de la compétition entre la dissolution et la précipitation. Le système se stabilise alors, et cette compétition n'intervient que plus tard, après la germination du gypse.

Une autre théorie, dite "colloïdale" et due à Michaelis [18], propose un mécanisme selon lequel la période de latence correspondrait à la formation d'un hydrate supérieur, précurseur du dihydrate, autour des particules de semihydrate en cours de dissolution. Cette couche d'eau adsorbée est à rapprocher d'une structure gel qui est ensuite le siège de la germination du gypse.

La prise du plâtre est une réaction du type dissolution - germination - croissance, elle est donc très sensible au milieu dans lequel elle se produit. La présence de défauts, tels que la présence d'impuretés dans le récipient de gâchage ou d'impuretés extérieures, est à l'origine des germes de dihydrate. Aussi, l'utilisation d'un malaxeur à grande vitesse peut broyer des cristaux de gypse fraîchement formés et favoriser la formation de nouveaux germes. La seconde notion à prendre en compte, afin de comprendre ce phénomène de germination-croissance, est celle de « diamètre critique » [12].

Le « diamètre critique » est le diamètre qui permet au germe de gypse de ne pas disparaître lors de perturbations locales de saturation (gradient de concentration en Ca^{2+} et SO_4^{2-} par exemple). Ces perturbations peuvent intervenir au cours de l'ajout d'accélérateur ou de retardateur. En effet, lorsqu'une baisse de saturation en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} aura lieu, le germe tendra à passer en solution pour re-saturer la solution autour de lui. S'il est trop petit il disparaîtra, s'il a un diamètre suffisant, il diminuera et se remettra à croître lorsque la saturation aura repris.

Les faciès des cristaux, leur enchevêtrement, la nature et la quantité de contacts intercrystallins et donc les propriétés mécaniques du matériau final sont largement influencés par les conditions de température et de pH, la présence d'adjuvants, etc.

f) Les modificateurs de prise : accélérateurs et retardateurs de prise

L'hydratation du plâtre passe par la mise en solution de semihydrate suivie d'une cristallisation du dihydrate en solution sursaturée. La cinétique de ce processus peut être modifiée, par l'addition dans l'eau de gâchage ou dans le plâtre, de composés minéraux ou organiques qui agissent sur la solubilité des phases anhydres ou sur leur vitesse de dissolution.

Industriellement, les retardateurs et accélérateurs sont utilisés pour contrôler les temps de prise. Les retardateurs peuvent former un complexe avec le semihydrate, ralentissant ainsi sa dissolution, et se déposent sur les sites de croissance des cristaux. La forme finale des cristaux de gypse peut varier énormément d'une aiguille élancée à des cristaux tubulaires ou cubiques. La Figure I-11 présente différents faciès de cristaux de gypse obtenus en présence de retardateurs.

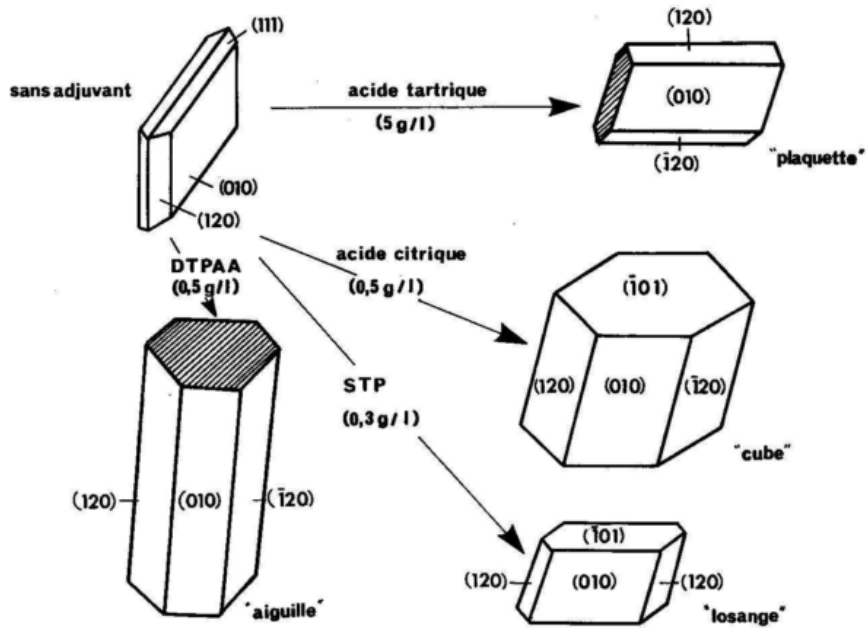


Figure I-11 : Faciès cristallographiques du gypse en présence d'adjuvants [19].

Les retardateurs de prise les plus utilisés dans l'industrie plâtrière sont les acides carboxyliques type acide citrique ou acide malique [12] [20]. L'acide citrique est connu pour son pouvoir retardateur, que l'on attribue à deux phénomènes : le dépôt de citrate de calcium à la surface des grains de semihydrate, gênant la germination hétérogène, et l'adsorption sélective d'un complexe sur les cristaux de gypse en train de croître.

Aussi, d'autres paramètres tels que le taux de gâchage ou la granulométrie influent sur la durée d'hydratation [21].

La matrice à base de plâtre hydraté (gypse) du composite à mettre au point doit principalement jouer un rôle de barrière thermique à chaud. Intéressons-nous au comportement au feu d'une matrice gypse.

g) Comportement au feu d'une matrice gypse

L'une des propriétés les plus caractéristiques du gypse est son comportement remarquable au feu, qui a été reconnu et éprouvé de tout temps. Cette protection a pu autrefois être obtenue grâce à de larges garnissages de plâtre remplissant complètement les intervalles séparant les éléments de construction. L'excellent comportement du plâtre au feu résulte de plusieurs propriétés :

- Le gypse est incombustible. Il est classé A1 sans essai, par décision de la commission européenne du 4 octobre 1996 établissant la liste des produits appartenant aux classes à « aucune contribution à l'incendie » lorsqu'il ne contient pas plus de 1 % en masse ou en volume de matière organique répartie de manière homogène.
- Il est mauvais conducteur de la chaleur. Il a une conductivité thermique relativement faible ($\lambda = 0,2$ à $0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour un matériau de construction [13].
- Il oppose une action antagoniste au développement du feu. En effet, sous l'action de la chaleur, le gypse subit une transformation chimique (déshydratation) résultant d'une réaction endothermique. Cette réaction, en même temps qu'elle absorbe de la chaleur et en neutralise les effets destructeurs, libère de l'eau.

A l'état sec, le gypse dont le principal constituant est le dihydrate de formule $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, contient environ 20 % en masse d'eau chimiquement liée. Pour libérer cette eau, ce qui se produit en cas d'incendie, il faut rompre la liaison moléculaire et, pour cela, fournir sous forme de chaleur une énergie importante, environ 711 kJ par kilogramme de plâtre. Il faut ensuite vaporiser cette eau, et pour cela, dépenser encore une énergie d'environ 544 kJ pour 200 g d'eau contenus dans 1 kg de plâtre initial, soit en tout quelques 1 255 kJ par kilogramme de plâtre. Tant que toute l'eau n'est pas libérée et vaporisée, la température du plâtre reste inférieure à 140 °C, température caractéristique du critère d'isolation défini par la réglementation.

Enfin, sous l'action du feu, le gypse ne donne naissance à aucun gaz ou vapeur de caractère toxique, corrosif ou asphyxiant, aucune fumée, ni aucun produit de décomposition combustible ou susceptible d'activer la combustion jusqu'à une température voisine de 1400 °C, température à laquelle la décomposition du sulfate a lieu.

Malgré ces nombreux avantages les matériaux uniquement à base de gypse ne permettent pas de garantir l'intégrité des ouvrages d'art. En effet, sous l'action de la chaleur, le départ de 20 % d'eau du matériau entraîne inévitablement de nombreuses fissures qui provoquent l'effondrement de la structure. La matrice gypse présente donc de nombreuses qualités mais elle doit être renforcée par des charges

thermiques et mécaniques afin d'élaborer un composite conservant son intégrité à haute température.

I.4.3. Les charges

Il existe un grand nombre de renforts de type organique ou inorganique (Figure I-12) susceptibles d'être ajoutés à la matrice du composite afin d'améliorer les propriétés thermique et mécanique du matériau.

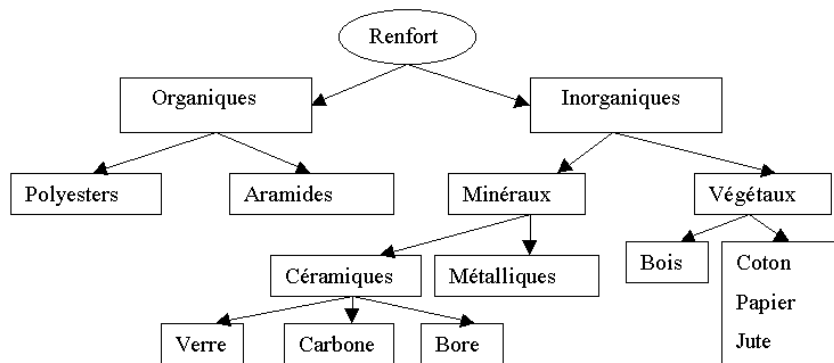


Figure I-12 : Les différents types de renforts.

Étant données les températures auxquelles les matériaux sont exposés, nous avons orienté nos choix vers des constituants d'origine minérale, ceux-ci présentant les plus grandes résistances aux agressions thermiques tout en conservant un caractère isolant.

I.4.3.1. Les renforts thermiques

En raison de sa faible conductivité thermique, le plâtre permet de réaliser des systèmes d'isolation efficaces lorsqu'il est associé à des matériaux isolants, minéraux ou de synthèse, ayant des conductivités thermiques très faibles (0,01 à 0,04 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). L'amélioration de l'isolation thermique peut aussi être obtenue en créant de la porosité au sein d'une matrice plâtre. Compte tenu de la faible conductivité thermique de l'air ($\lambda_{\text{air}} = 0,0251 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) lorsque la porosité augmente, la conductivité thermique des matériaux diminue.

L'ajout de renforts thermiques à une matrice plâtre a pour principal objectif de conférer au composite de bonnes qualités d'isolant thermique mais aussi d'éviter le

phénomène de fissuration et de diminuer la densité du produit final. Actuellement, plusieurs produits sont couramment utilisés en tant que renfort thermique dans le cadre de la protection incendie.

a) La perlite

La perlite résulte de l'expansion à 900 °C d'une roche volcanique siliceuse. Cette expansion est due à la présence d'eau dans la roche (environ 6 % de son poids) sous forme d'eau de constitution. L'expansion de cette roche peut atteindre de 4 à 20 fois son volume initial. La perlite ainsi obtenue, (structure amorphe principalement constituée de : 75 % de SiO₂, 15 % de Al₂O₃, 5 % de Na₂O et des traces de CaO et Fe₂O₃) présente une masse volumique apparente allant de 0,05 g.cm⁻³ à 0,40 g.cm⁻³ (porosité entre 85 % et 97 %).

Du fait de son importante porosité, visible sur la Photo I-4, la perlite renferme une grande quantité d'air qui lui apporte ses qualités d'isolant thermique. La conductivité thermique de la perlite en fonction de la température et de sa densité est présentée Figure I-13. Par ailleurs, la température de fusion de la perlite (1100 °C) permet son utilisation à haute température, ce qui est important pour une utilisation en protection incendie.

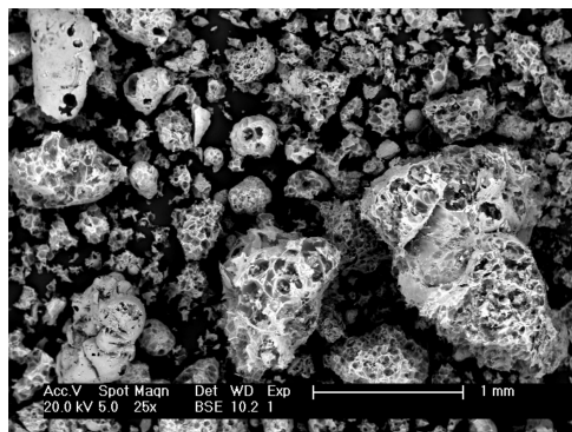


Photo I-4 : Photo MEB de la perlite expansée [5].

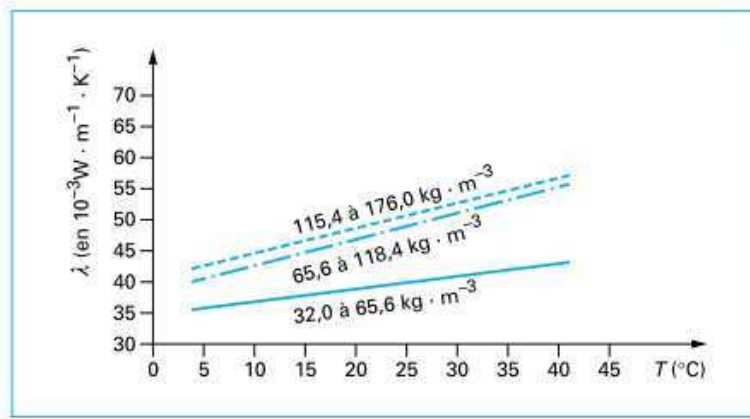


Figure I-13 : Conductivité thermique de la perlite [8].

b) La vermiculite

La vermiculite de formule $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ résulte de l'exfoliation de roche volcanique de la famille des phyllosilicates (silicates d'aluminium de fer et de magnésium hydratés). L'expansion de cette roche par exfoliation peut atteindre de 10 à 30 fois son volume initial. Lors de cette exfoliation, la masse volumique apparente de la roche passe de $0,825 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $0,097 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (valeurs moyennes). Elle se présente sous la forme de paillettes brunes argentées, cristallisant dans un système monoclinique.

La structure lamellaire de la vermiculite (Photo I-5) renferme une grande quantité d'air (porosité de 90 % environ) et lui apporte d'excellentes propriétés d'isolation thermique (Figure I-14) ainsi qu'au plâtre l'intégrant.

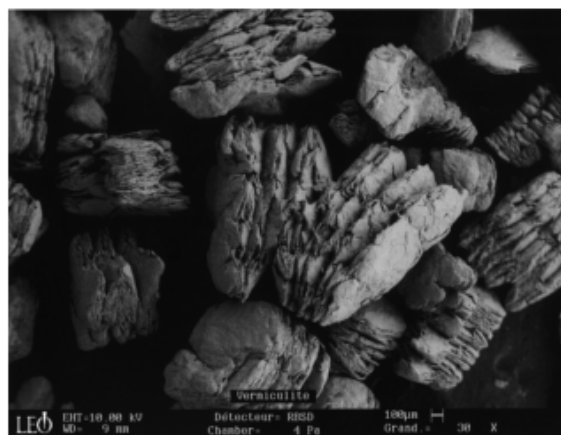


Photo I-5 : Photo MEB de la vermiculite expansée [8].

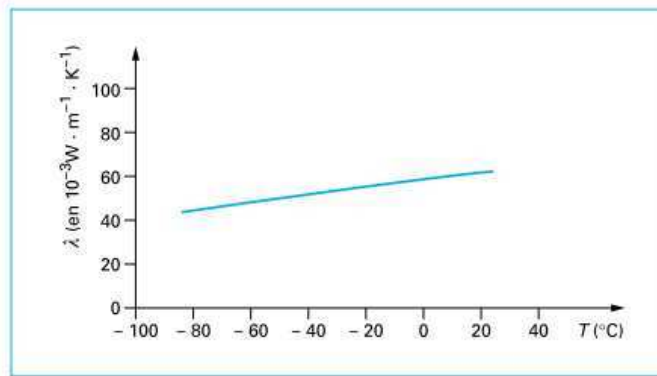


Figure I-14 : Conductivité thermique de la vermiculite [8].

La vermiculite est donc largement utilisée dans le secteur du bâtiment pour réaliser des panneaux d'isolation phonique et thermique, mais également comme coupe-feu. Son principal inconvénient est sa faible résistance mécanique. En compression, les feuillets se compriment facilement et particulièrement lorsque les contraintes exercées sont perpendiculaires aux feuillets ; en traction, le phénomène de délaminage des feuillets est prépondérant conduisant le matériau à la rupture.

c) Le mica

Le mica est un minéral formé principalement de phyllosilicates d'aluminium et de potassium [22]. Il est caractérisé par sa structure feuilletée, son éclat métallique et sa grande résistance à la chaleur. On distingue plusieurs variétés de micas :

- les micas muscovite aussi appelés micas blancs sont des silicates riches en aluminium et en potassium souvent utilisés dans le milieu industriel. Le mica muscovite a pour formule $KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$ [22] [23]. Il cristallise dans le système monoclinique à bases centrées, présenté sur la Figure I-15.

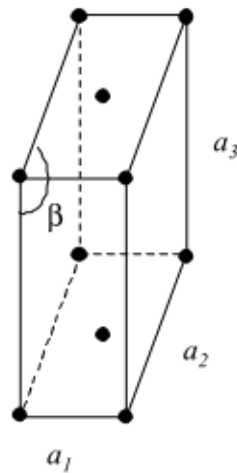


Figure I-15 : Structure cristalline du mica muscovite [24].

Les paramètres du réseau, déterminés par diffraction de rayon X sont [25] : $a_1 = 5,189 \pm 0,010 \text{ \AA}$; $a_2 = 8,995 \pm 0,020 \text{ \AA}$; $a_3 = 20,097 \pm 0,005 \text{ \AA}$ et $\beta = 95^\circ$. Le mica muscovite est composé de feuillets de silicates d'une épaisseur de 10 \AA environ, reliés par une couche de potassium et qui s'empilent selon l'axe 3, comme décrit sur la Figure I-16.

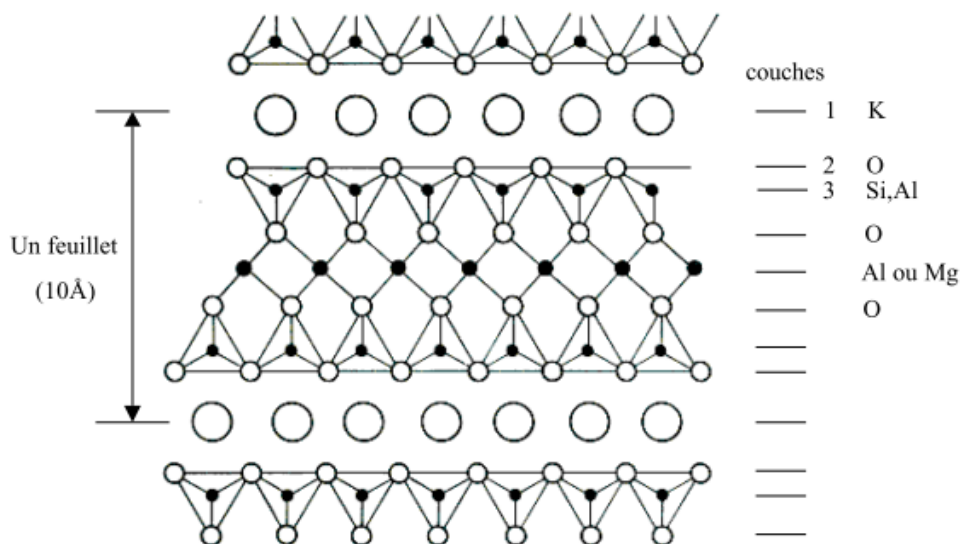


Figure I-16 : Structure en feuillets du mica muscovite [24].

- Les micas magnésiens sont des silicates contenant surtout du magnésium avec du potassium et du fer. On distingue la phlogopite (mica ambré) de formule $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, avec une teneur élevée en magnésium, et la

biotite (mica noir) de formule $\text{KMg}_2\text{AlFe}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, qui contient plus de fer que de magnésium d'où sa couleur caractéristique brun-noir.

Le mica présente une excellente stabilité à la chaleur. Il est insensible à des températures supérieures à 1000 °C, ininflammable et présente une faible conductivité thermique ($0,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [23].

La densité du mica est 2,5 fois plus élevée que celle de la vermiculite exfoliée (environ $0,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Il ne permettra donc pas de diminuer autant la densité du composite que le ferait l'ajout de vermiculite. Cependant, d'un point de vue mécanique, le mica possède de meilleures propriétés mécaniques que la vermiculite et notamment une résistance à la traction élevée.

d) Les microsphères céramiques creuses

Les microsphères céramiques creuses sont à la base de nombreuses recherches tant leurs domaines d'application sont grands : supports catalytiques, absorbeurs d'ions, système pour délivrer des substances actives, biomatériaux, électronique, électromagnétisme, matériaux optiques, isolation thermique, mécanique [26]. Les méthodes de préparation sont diverses et dépendent principalement du matériau dans lequel les microsphères doivent être insérées et des propriétés physicochimiques finales souhaitées. Parmi ces différentes méthodes, nous pouvons mentionner les méthodes utilisant les plasmas [27], les méthodes utilisant la voie aqueuse [28], dont la méthode sol gel. Enfin, dans le cadre de la valorisation des déchets industriels, il est possible de récupérer des microsphères céramiques creuses issues des cendres du fuel pulvérisé dans les fours à charbon.

L'intérêt de l'incorporation de microsphères céramiques creuses dans des matériaux pour la protection incendie est triple. En effet, les microsphères vont simultanément alléger le matériau par leur faible masse volumique ($\rho < 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), diminuer la conductivité thermique du matériau par la présence d'air dans les microsphères ($\lambda = 0,1-0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et enfin, contribuer à une augmentation de la résistance mécanique en compression grâce à leur géométrie sphérique (Photo I-6) [29]. Les études de l'influence des microsphères sur les propriétés mécaniques et thermiques de matériaux à base de ciment, aboutissent généralement aux mêmes conclusions : comparativement aux autres types de renforts thermiques couramment utilisés dans

les formulations de mortiers ou bétons (perlite, vermiculite, argile expansée...), les microsphères améliorent les performances mécaniques des matériaux tout en conservant des propriétés d'isolation thermique remarquables. Le principal inconvénient des microsphères est leur prix par rapport à la perlite et à la vermiculite (trois fois plus cher).

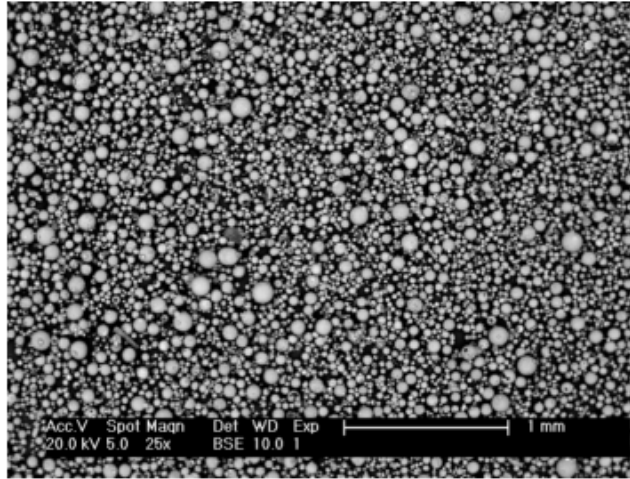


Photo I-6 : Photo MEB de microsphères céramiques [5].

En plus des bonnes qualités d'isolant thermique à chaud, le matériau à mettre au point devra assurer la cohésion de la structure à froid. A cet effet, des renforts mécaniques seront ajoutés à la matrice plâtre.

I.4.3.2. Les renforts mécaniques

L'introduction de porosité dans la matrice engendrée par l'ajout de charges thermiques induit un effet négatif sur les propriétés mécaniques du matériau. Il est donc impératif de renforcer la matrice pour pallier à cette diminution des propriétés mécaniques. Le renfort de la matrice peut être envisagé à deux échelles. A l'échelle microscopique, ce renfort peut être effectué en diminuant le taux de porosité intermatricielle en optimisant les conditions de prise du plâtre (rapport e/p, granulométrie). A l'échelle macroscopique, l'ajout de fibres en tant que renforts mécaniques est déjà couramment utilisé, que ce soit dans des matrices organiques ou inorganiques [10], [30], [31]. Il existe une grande variété de fibres que l'on peut regrouper suivant deux grandes familles :

- les fibres organiques qui regroupent les produits d'origine naturelle (végétales ou animales par exemple) et les produits contenant des polymères organiques,
- les fibres inorganiques qui se subdivisent en produits métalliques et produits minéraux.

Dans le Tableau I-4, des exemples de fibres sont donnés pour chacune de ces familles.

FIBRES ORGANIQUES			FIBRES INORGANIQUES	
Naturelles	Classiques	Techniques	Minérales	Métalliques
Laine Coton Soie Chitosane Cellulose	Polyamides Polyolefines (PE et PP) Aramides PTFE PET	PEEK PPS Polyimides Polyamides- imides PBI	Verre Carbone Carbure de silicium Bore Quartz Alumine Wollastonite	Acier inoxydable Cuivre Superalliages

Tableau I-4 : Les grandes familles de fibres.

Étant donnée l'utilisation à haute température du composite, notre choix s'est orienté vers des fibres inorganiques minérales. De plus, les fibres minérales présentent des caractéristiques mécaniques et thermiques largement supérieures aux fibres métalliques [32].

a) Les fibres de verre

Les fibres de verre sont majoritairement utilisées dans des matrices polymères et donnent lieu à une multitude de composites ayant des propriétés particulières. Pourtant, leur utilisation dans des matrices plâtrières ou cimentaires remontent aux années 1970 et ont donné lieu à de nombreuses recherches dans ce domaine [33] [34].

L'incorporation de fibres de verre brutes dans des matrices de types liants hydrauliques, pose des problèmes de résistances aux agressions alcalines notamment dans le cas des ciments. En effet, les ciments sont des milieux fortement alcalins ($\text{pH} > 12$) et lors de l'hydrolyse, la silice des fibres de verre est attaquée par les hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH généralement) pour former des hydroxydes de silicium et corroder les fibres de verres. Celles-ci perdent alors leur capacité de renfort mécanique et ne sont plus d'aucune utilité. En effet, la perte d'adhésion entre les fibres et la matrice ne permet plus le transfert des contraintes de la matrice vers les fibres. Cependant, l'ensimage des fibres de verres permet d'améliorer la protection des fibres et la qualité des interphases fibres/matrice, qu'il s'agisse de matrices organiques ou inorganiques [35]. L'oxyde de zirconium est fréquemment utilisé pour ensimer les fibres [36]. Mais, de plus en plus de fibres sont ensimées avec des polymères [37] car ceux-ci présentent l'avantage de faciliter leur mise en forme.

Les fibres de verre, essentiellement constituées de silice amorphe, présentent des performances de renfort mécanique jusqu'à leur température de transition vitreuse, de l'ordre de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

b) Les fibres de quartz

Les fibres de quartz, contrairement aux fibres de verres, sont des fibres cristallisées. Elles présentent un point de fusion plus élevé, de l'ordre de $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, et une température d'utilisation plus élevée également, de l'ordre de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, puisque le quartz ne présente pas de phénomène de transition vitreuse.

La fabrication des fibres de quartz est environ quatre fois plus onéreuse que celle des fibres de verre. D'autres types de fibres présentent des performances équivalentes aux fibres de quartz en termes de tenue thermomécanique, tout en étant moins chères et disponibles sur le marché. Il s'agit des fibres de basalte et des fibres de wollastonite.

c) Les fibres de basalte

Le basalte est une roche volcanique dure, dense, foncée, composée principalement de plagioclase, de pyroxène, et d'olivine. Les fibres extrudées à partir de basalte naturel fondu présentent un point de fusion de 1450 °C. Le prix de revient des fibres de basalte est identique au prix de revient des fibres de verre, ce qui en fait d'excellentes concurrentes, étant donnée leur tenue thermomécanique. La Photo I-7 est une photo de fibres de basalte prise au MEB.

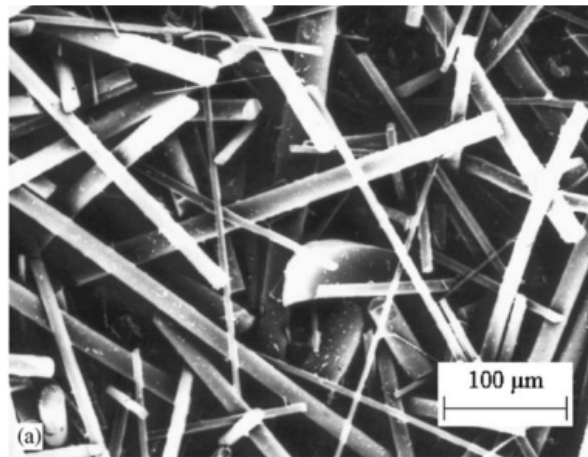


Photo I-7 : Photo MEB des fibres de basalte [38].

d) Les fibres de wollastonite

La wollastonite, de formule CaSiO_3 , est un silicate de calcium se présentant sous la forme de cristaux aciculaires, comme l'illustre la micrographie MEB de la Photo I-8.

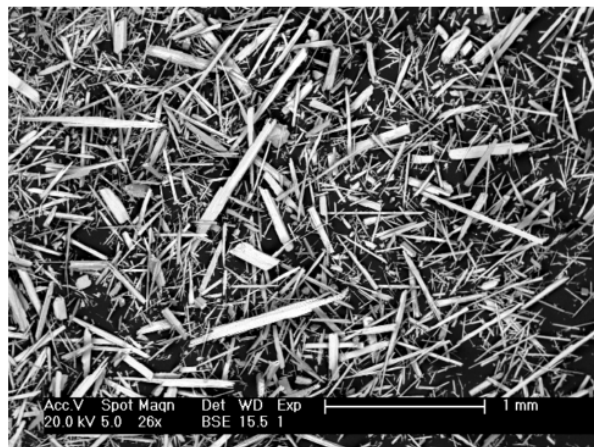


Photo I-8 : Photo MEB de la wollastonite [5].

La wollastonite est un matériau cristallisé selon une maille triclinique (Figure I-17) dont le point de fusion atteint 1540 °C.

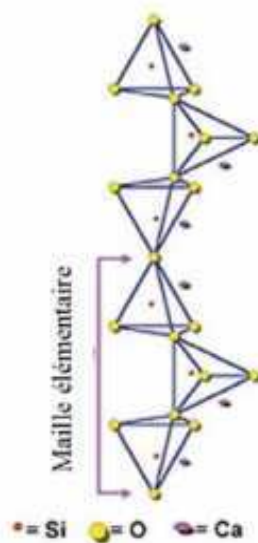


Figure I-17 : Structure cristalline de la wollastonite [5].

L'incorporation des fibres de wollastonite se fait dans divers types de matrices, principalement des matrices céramiques et polymères [39]. La formulation de composites céramique-céramique à base de wollastonite peut être envisagée soit pour stabiliser le comportement thermique de la matrice [40] soit le plus souvent, pour améliorer ses caractéristiques mécaniques [41].

L'ajout de renforts mécaniques permet d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice qui présente déjà une cohésion grâce à l'édifice cristallin formé au cours de la cristallisation du plâtre en gypse.

I.5. Origine des propriétés mécaniques de la matrice gypse

I.5.1. Formation de l'édifice cristallin

Lors de l'hydratation du plâtre, les premières aiguilles de gypse apparaissent et croissent dans la solution de façon à former un édifice cristallin résistant. La formation de ce réseau est à l'origine des propriétés mécaniques de la matrice. Les variations volumiques associées à la prise du plâtre apportent des renseignements sur la naissance du réseau solide (Figure I-18).

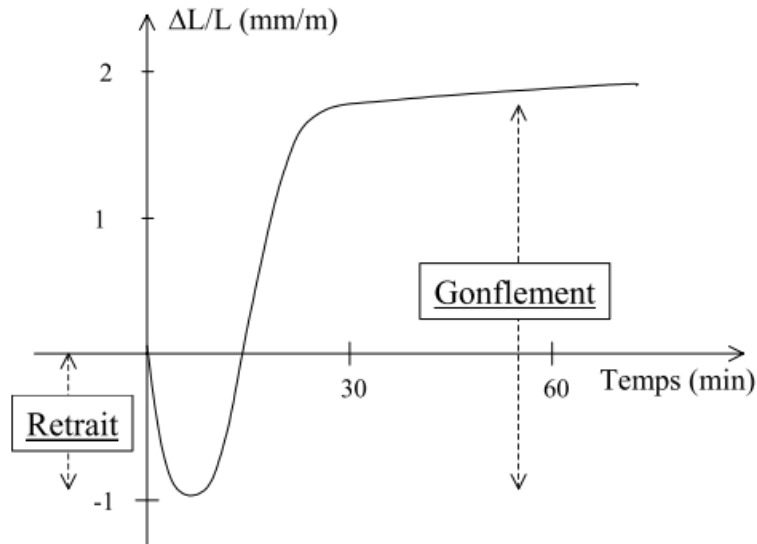


Figure I-18 : Variations volumiques du plâtre au cours de la prise [42].

La première phase de retrait correspond à la transformation du semihydrate en gypse, le volume de gypse étant inférieur à la somme des volumes de semihydrate et d'eau nécessaires à sa formation. Cette diminution volumique est appelée retrait d'hydratation (ou retrait Le Chatelier). Elle est estimée à $\sim 10\%$ du volume initial de la pâte (mélange eau + plâtre). Les cristaux de gypse sont en contact par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes échangées avec l'eau.

La seconde phase de gonflement traduit la répulsion entre les cristaux de gypse qui croissent. Cela entraîne une expansion qui, souvent, compense et dépasse le retrait d'hydratation. Des contraintes internes et des points d'ancrages mécaniques se créent entre les cristaux. Un léger retrait est enregistré après l'hydratation complète lors de l'évaporation de l'eau résiduelle dans les pores intercrystallins.

I.5.2. Cohésion de l'édifice cristallin

Le plâtre pris est principalement constitué de cristaux de gypse enchevêtrés. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la microstructure de plâtre pris, réalisées par Jaffel [42] et Meille [19], font clairement apparaître la structure d'aiguilles de gypse enchevêtrées. D'après les photos MEB Photo I-9 Photo I-10, l'enchevêtrement des cristaux est organisé sous forme de macles, de liaisons de type « tenon-mortaise » et de faisceaux (créés par l'accolement latéral de cristaux).

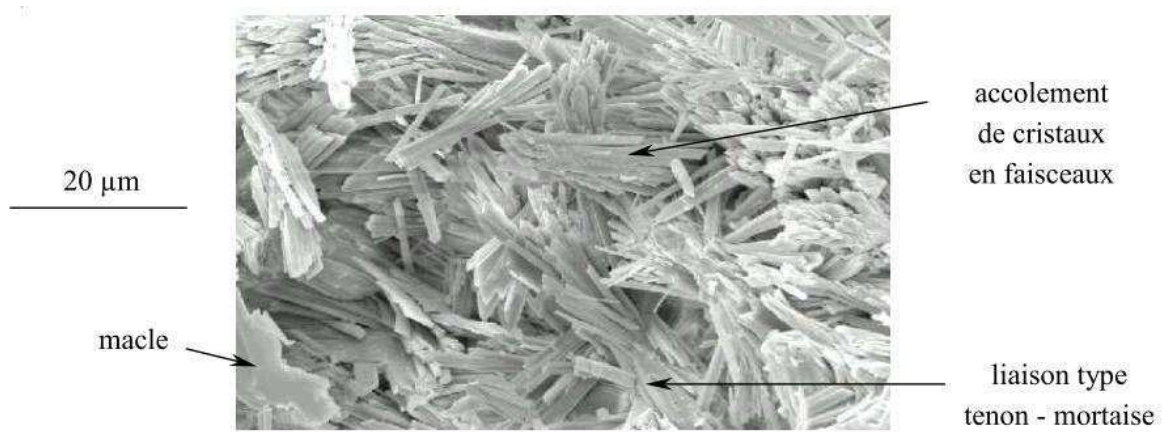


Photo I-9 : Photo MEB d'une fracture de plâtre pris ($e/p=0,8$) montrant des points d'ancrages mécaniques entre plusieurs cristaux de gypse [19].

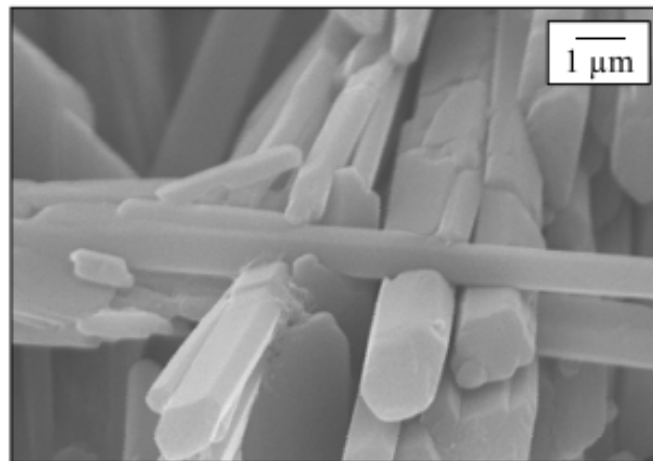


Photo I-10 : Photo MEB d'une fracture de plâtre pris ($e/p=0,8$) mettant en évidence une liaison de type tenon-mortaise [42].

La nature des interactions cristallines, qui assurent la cohésion de l'édifice solide, est discutée. D'après une étude, réalisée par Finot [43], par microscopie à force atomique (AFM), les forces intercrystallines diffèrent selon les faces du cristal de gypse :

- La face (010) dont la surface est tapissée de molécules d'eau, est fortement réactive, avec un réarrangement de matière possible en présence d'eau liquide.
- La face (120) a une densité de charge globalement importante, pouvant induire des liaisons ioniques fortes avec d'autres faces.

- Les faces en bout de cristal (-101) ont une charge globalement neutre et de faibles interactions (de type Van der Waals) sont échangées avec les autres faces.

Pour Chappuis [44], d'une façon générale, la cohésion dans les liants hydrauliques est assurée par de fines couches d'eau entre les cristaux dont l'épaisseur varie entre 1,5 (à l'état sec) et 12,5 nm (à 95 % d'humidité relative). Van Damme et al [45] quant à eux évoquent la présence de forces électrostatiques plus fortes que les forces de Van der Waals et les forces capillaires pour expliquer la structure solide du plâtre pris.

Finalement, la cohésion cristalline du gypse peut être expliquée par l'existence de deux types de liaisons principales :

- Les ancrages mécaniques : ce sont des liaisons de type « tenon-mortaise » (Photo I-10) résultant des contraintes résiduelles suite aux variations dimensionnelles subies par le matériau lors de la prise
- Les interactions entre cristaux au sein d'agrégats formés de plusieurs aiguilles ou entre aiguilles de différents agrégats : ce sont des forces d'adhésion de surface qui peuvent être électrostatiques, de corrélation ionique, capillaires ou de Van der Waals.

L'ensemble de ces interactions est à l'origine des propriétés mécaniques du gypse évaluées expérimentalement dans de nombreux travaux.

I.5.3. Comportement mécanique de la matrice gypse

Il existe dans la littérature de nombreuses données sur le comportement mécanique du plâtre pris sec autrement dit « gypse » ou « dihydrate » [19] [46] [47]. Ces études sont en général menées sur des échantillons secs, fabriqués à partir de semihydrate pur ou de plâtre industriel, dont la composition n'est pas donnée de façon explicite pour des raisons de confidentialité. Les échantillons sont considérés à l'état sec lorsqu'ils ont subi un séchage jusqu'à obtenir un poids constant. Dans ces études, l'hydratation du semihydrate ou du plâtre est réalisée avec différents rapports eau sur plâtre (e/p), afin d'obtenir une gamme très étendue de porosités. La loi de comportement du plâtre pris sec est traditionnellement enregistrée en flexion 3 ou 4

points [48] ou par ultrasons [49] [50]. Le comportement obtenu par flexion 3 ou 4 points est linéaire, avec une rupture brutale et fragile, quelle que soit la vitesse de l'essai imposée.

Les propriétés étudiées et les plus facilement mesurables sont le module d'Young, la contrainte à la rupture et la dureté. Elles sont couramment corrélées à la porosité totale du matériau.

Conformément à l'intuition, plus le plâtre est poreux, c'est-à-dire peu dense, plus le module d'Young est faible. Les lois établies afin de relier le module d'Young à la porosité du matériau sont en général de la forme :

$$\text{Équation I-1 : } E = E_0(1 - h P)$$

Avec E_0 module d'Young à porosité nulle,

P porosité totale,

h constante.

Coquard [51], dans le cadre d'une étude par flexion 3 points, a déterminé une loi de variation du module, de type puissance, valable pour des porosités comprises entre 25 et 75 %. La loi est donnée par l'Équation I-2 et les valeurs de module calculées pour diverses porosités sont présentées sur la Figure I-19.

$$\text{Équation I-2 : } E = 27 (1 - 1,15 P)^{1,84}$$

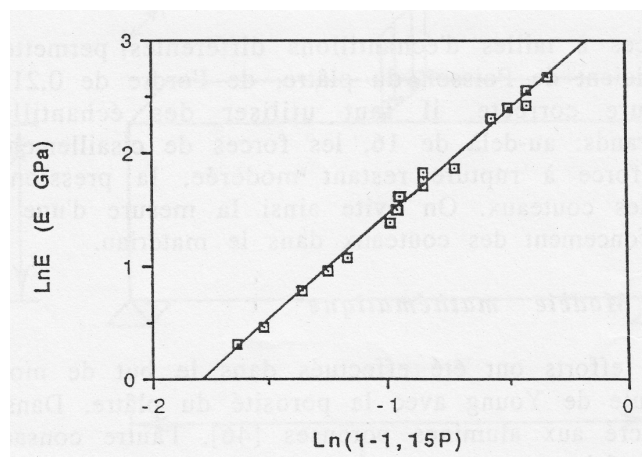


Figure I-19 : Évolution du module d'Young du plâtre pris en fonction de la porosité, ajustement par la loi puissance de Coquard [51].

La corrélation avec les valeurs expérimentales est bonne mais n'est valable que dans une gamme restreinte de porosité.

A ce jour, la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques du plâtre pris repose sur les hypothèses suivantes [52] :

1. Les cristaux de gypse sont orientés de façon aléatoire les uns par rapport aux autres.
2. La résistance mécanique augmente lorsque la taille moyenne des cristaux de gypse diminue.
3. La cohésion du matériau est liée à la surface de contact entre cristaux enchevêtrés par unité de volume.
4. Les fissures se propagent principalement entre les cristaux de gypse sans les casser.

En effet, Meille [19] a constaté que le faciès de rupture des cristaux ne laisse jamais apparaître de cristaux cassés mais désenchevêtrés.

D'autres paramètres, tels que l'utilisation d'additifs ou la granulométrie du plâtre peuvent aussi modifier la résistance mécanique du gypse. Prakaypun [47] a notamment montré que l'utilisation de retardant de type acide acétique ou méthylcellulose a tendance à modifier la morphologie des cristaux de gypse et à diminuer les propriétés mécaniques du matériau. Concernant l'effet de la granulométrie du plâtre, peu de travaux traitent de son influence sur les propriétés mécaniques du gypse. Afin d'approfondir cet aspect, une étude granulométrique est réalisée dans le chapitre II, mais au préalable, il est nécessaire de choisir une méthode d'analyse granulométrique bien adaptée au plâtre.

I.6. Les différentes techniques d'analyse granulométrique

I.6.1. Le tamisage

C'est la technique la plus largement utilisée (depuis l'Antiquité). Elle est peu coûteuse mais peut représenter une charge de travail importante et entraîner un temps de tamisage très long selon les quantités à mesurer. L'écartement des mailles du tamis

varie généralement de quelques microns à quelques millimètres. Le tamisage peut être effectué en milieu sec ou humide.

En milieu sec, les particules ont tendance à adhérer les unes aux autres en raison des forces électrostatiques ou chimiques. On constate que les petites particules sont souvent attachées aux plus grosses et diminuent ainsi la masse de matière recueillie dans les fractions les plus fines. Ce problème peut être résolu par un allongement du temps de tamisage pour augmenter la probabilité de séparer les fines particules des plus grosses. De plus, il est possible que des phénomènes d'attrition apparaissent, dus à l'action mécanique de friction des fils métalliques sur les particules.

En milieu humide, le tamisage avec ajout d'agents dispersants, augmente la séparation des grains et évite que les fines particules forment des ponts par-dessus les mailles du tamis. Lors du tamisage à sec, taper ou faire vibrer le tamis suffit à résoudre ce problème.

Pour des particules de tailles irrégulières, le tamis discrimine selon la position du grain comme l'illustre la Figure I-20. La particule doit avoir des dimensions inférieures à la taille de la maille pour passer l'ouverture. Le résultat d'un tamisage est exprimé en masse retenue par une taille spécifique de maille.

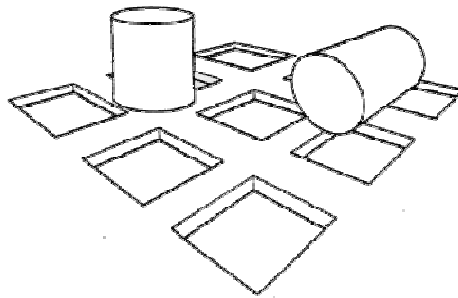


Figure I-20 : Influence de la forme sur le tamisage [53].

La précision de la méthode de tamisage peut être améliorée en augmentant le nombre de tamis mais cela conduit également à augmenter les erreurs systématiques. Le nombre de particules de tailles exactement égales (ou presque) à l'ouverture de la maille qui vient obstruer les mailles du tamis va augmenter.

Finalement, cette méthode est peu reproductible et varie d'une technique d'agitation à une autre et d'un utilisateur à un autre. Elle est influencée par :

- la forme des mailles (ronde, carrée ou en cône),
- la charge sur les mailles,
- la présence de fines particules,
- la méthode d'agitation,
- le temps de mesure (impératif à respecter pour augmenter la reproductibilité),
- la forme des particules,
- la cohésion de la poudre,
- la friabilité de la poudre.

I.6.2. La microscopie optique

L'observation de particules par microscopie optique peut offrir de précieux renseignements sur la taille des particules, leur nature et leur structure. La microscopie optique est utilisée dans une gamme de 1 à 150 μm . Pour les particules inférieures à 1 μm , la microscopie électronique est nécessaire.

La microscopie permet une présentation à deux dimensions des particules. La troisième dimension est sévèrement limitée par la profondeur de champs (10 μm à un grossissement de 100 et 0,5 μm au grossissement de 1000).

Afin d'atteindre une précision de 10 %, 1000 particules doivent être comptées dans chaque tranche granulométrique. Si la distribution est définie sur 10 tranches, 10 000 particules doivent être comptées globalement. Mais 10 000 particules reste un nombre peu élevé et il existe un réel danger de sous-échantillonnage, surtout si l'on souhaite transformer cette distribution en nombre en une distribution en volume ou en masse. Dans ce cas, les erreurs sont amplifiées à la puissance 3 et une erreur de 3 % sur la moyenne se transforme en une erreur de 27 %. De même, ignorer 1 particule de 10 μm est équivalent à oublier 1000 particules de 1 μm ! (voir Figure I-21).

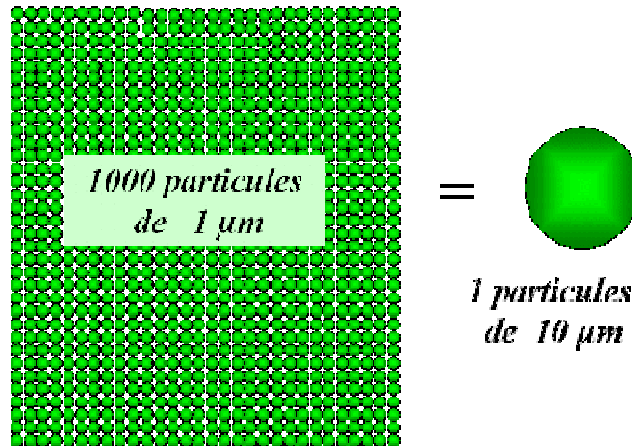


Figure I-21 : Distribution en volume [53].

Dans notre cas, les mesures granulométriques sont envisagées sur un grand nombre d'échantillons et cette méthode s'avère trop longue et laborieuse pour notre étude.

I.6.3. La granulométrie LASER en voie sèche

La granulométrie LASER semble être une méthode bien adaptée au plâtre. En effet, certains dispositifs adaptables sur les granulomètres permettent de réaliser des mesures par voie sèche.

I.6.3.1. Description du système optique du granulomètre

Un faisceau laser de 18 mm de diamètre est obtenu en colimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium Néon. Ce tube laser émet une lumière rouge de faible puissance et sans danger. Le faisceau laser passe au centre d'un orifice percé au centre du détecteur puis il est mesuré par une photodiode faisant office de turbidimètre (voir Figure I-22). S'il n'y a pas de particule présente dans le faisceau laser, la lumière enregistrée par ce turbidimètre à zéro degré est maximale. Les particules qui doivent être mesurées sont mises en circulation dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par la lumière laser dévient la lumière de son axe principal vers les autres éléments du détecteur.

La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules. Ainsi les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules, au contraire, dévient des quantités

infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges jusqu'à former des "halos" homogènes autour d'elles.

Les intensités reçues aux différents angles par des photodiodes en silicium sont numérisées puis analysées par calcul sur des matrices inverses. Le résultat du calcul est représenté sous forme d'histogramme et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation. L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser. L'analyse peut être instantanée ou continue. Elle ne nécessite aucune calibration avant la mesure.

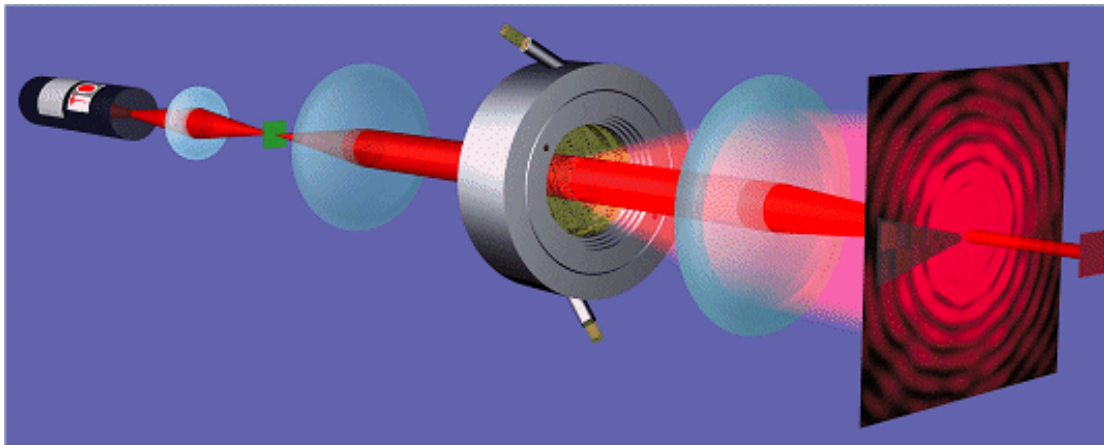


Figure I-22 : Synoptique du granulomètre laser [53].

1.6.3.2. Théorie de Mie ou Fraunhofer ?

La granulométrie laser est sensible au volume des particules comme le tamis est sensible à la masse des particules. Le résultat est un histogramme en volume. Il est à noter également que la théorie mathématique, interprétant la lumière diffusée par l'échantillon, est modélisée pour des sphères. La théorie de Mie est issue des équations de Maxwell. Cette théorie de Mie est très précise et représente une avancée importante dans la compréhension des phénomènes de lumière diffusée aux petits et grands angles.

En effet, auparavant et à cause des faibles capacités des premiers ordinateurs, ces phénomènes de diffusion étaient limités à la simple interprétation de la lumière diffractée que permettait la théorie de Fraunhofer. La théorie de Fraunhofer est une simplification de la théorie de Mie et assimile les particules à des disques plats et

complètement opaques à la lumière. Ceci peut être une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 microns mais est complètement faux pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides inférieures à 3 microns.

La théorie de Mie apporte une précision indispensable dans ce type d'application. En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, elle est aussi réfléchiée et diffusée (Figure I-23). Cela signifie que le faisceau laser traversant la cellule où circule l'échantillon va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice du milieu. Changer d'indice pour le faisceau laser va créer une réfraction (ralentissement et changement d'incidence). Cette partie de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Cette lumière va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations dans son axe de propagation. Les angles, où cette lumière diffusée est perceptible, sont généralement supérieurs à 10°.

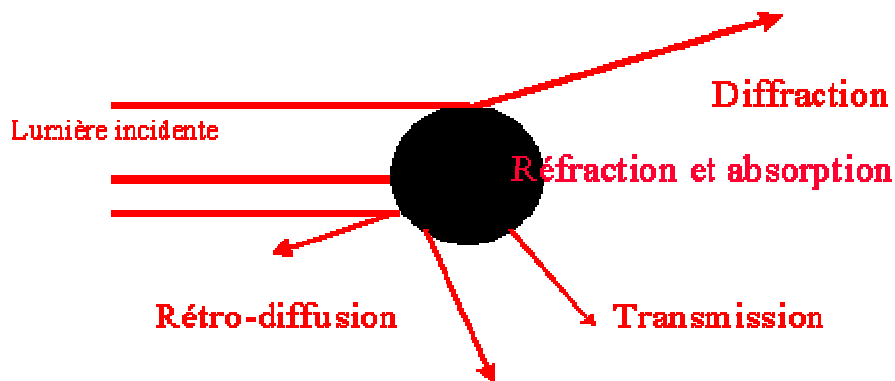


Figure I-23 : Interaction de la lumière laser et des particules.

L'ancienne théorie de Fraunhofer interprète ces lumières diffusées comme provenant de particules de très petites tailles diffractant à des angles supérieurs à 10 degrés, alors qu'il s'agit en fait de lumière diffusée par des particules plus grosses mais transparentes.

La théorie de Mie nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu. L'indice de réfraction est un nombre complexe, sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et la particule, sa partie imaginaire représente l'absorption du matériau.

1.6.3.3. Importance de l'indice de réfraction

Des interférences lumineuses apparaissent à l'interface lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu et rencontre un autre milieu ayant un indice de réfraction différent. Si l'on considère un laser (Hélium Néon : $\lambda = 0,632\mu\text{m}$) se propageant dans l'air (indice de réfraction approximatif : 1) et pénétrant de façon perpendiculaire dans une plaque de verre (indice de réfraction : 1,5), plusieurs phénomènes apparaissent :

- 4 % de la lumière incidente sont réfléchis, dus à la différence des indices de réfraction.
- Des imperfections locales de la surface peuvent être à l'origine de déviations de la lumière.
- Si le verre a été chargé avec certains constituants, une certaine atténuation va avoir lieu lorsque la lumière va traverser le verre.
- A la sortie de la plaque de verre, une seconde réflexion va apparaître, consistant en 4 % de l'onde transmise à travers le verre et qui atteint le bord externe de la plaque de verre.

En terme général, nous appellerons "diffusion de la lumière" tous les phénomènes de réflexion et d'interférence et "absorption" tous les phénomènes qui atténuent la lumière lors de son passage dans un milieu.

Considérons à présent une bille de verre polie (d'indice de réfraction 1,5) immergée dans du benzène (d'indice de réfraction 1,4998), nous n'attendons aucune diffusion entre les deux milieux puisque le verre et le benzène ont le même indice, et parce que le verre a un niveau d'absorption très faible, nous ne constaterons pas non plus de réduction d'intensité du faisceau incident due à la présence de billes de verre dans le benzène. Sous cette apparence, les billes de verres sont devenues invisibles et c'est la différence d'indice de réfraction d'un objet dans son milieu qui donne lieu à la diffusion de la lumière.

1.6.3.4. Théorie de Mie

La théorie de Gustave Mie fournit des équations qui, à l'origine, prédisent le champ électromagnétique autour d'une sphère homogène, d'indice de réfraction connu, lorsqu'elle est illuminée par une onde électromagnétique de longueur d'onde et de

polarisation connues. Lorsqu'une onde électromagnétique éclaire une particule, les charges électriques qui la constituent sont mises en vibration. Ces charges électriques oscillantes forment alors un ou plusieurs moments dipolaires émettant, dans toutes les directions, un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est identique à celle de l'onde principale incidente. L'onde totale diffusée résulte de la superposition de chacune des ondes émises par les dipôles. Pour les particules petites devant la longueur d'onde incidente, les ondes dipolaires diffusées sont approximativement en phase et l'on a donc une faible variation de l'intensité en fonction de l'angle.

Pour des particules plus grandes, les phases des petites ondes diffèrent fortement, l'onde totale diffusée présente alors de nombreux lobes et un axe de symétrie lorsque la particule est homogène (Figure I-24 à Figure I-27). Chaque photodiode du détecteur constitue un angle d'observation déterminé et enregistre la forme de l'onde réémise ou encore la lumière diffusée autour de la particule. La diffusion dépend de l'angle, de l'efficacité et de la polarisation.

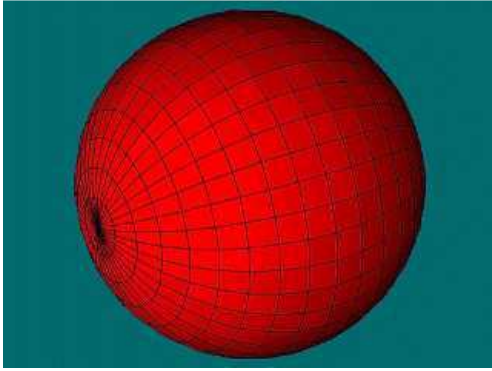


Figure I-24 : Image de diffusion d'une particule de 50 nm. Diffusion isotrope: Même intensité sur tous les angles quand le diamètre est inférieur à 20 fois la longueur d'onde [53].

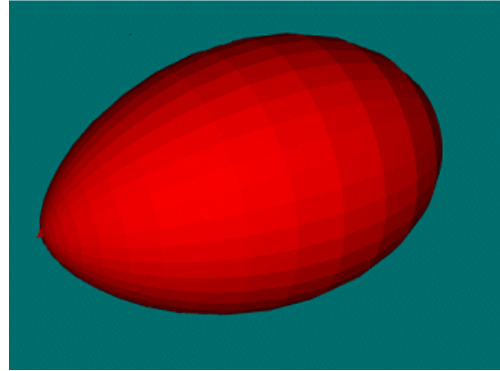


Figure I-25 : Image de diffusion d'une particule de 200 nm [53].

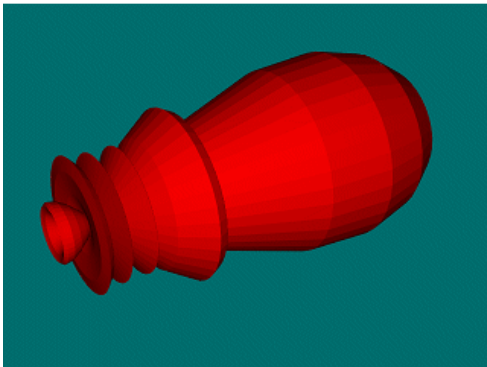


Figure I-26 : Intensité diffusée par une particule de 500 nm [53].

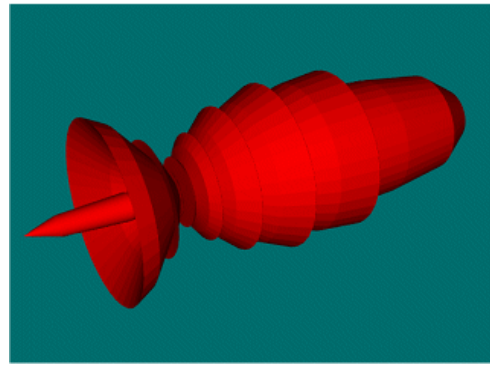


Figure I-27 : Intensité diffusée par une particule de 1 μm [53].

1.6.3.5. Calculs liés à la théorie de Mie

D'un point de vue "historique", une particule quelconque éclairée par une onde plane u_0 diffuse une onde sphérique u donnée par l'Équation I-3.

$$\text{Équation I-3 : } u = \frac{u_0}{ikr} e^{-ikr} S(\theta, \varphi)$$

Où k est le module de vecteur d'onde, r , θ , φ , sont les coordonnées sphériques du point considéré et S une fonction complexe de θ et φ .

Un détecteur de lumière placé loin en aval de la particule reçoit l'onde incidente u et l'onde diffusée u_0 . La présence de la particule entraîne un phénomène d'extinction du flux lumineux capté d'intensité relative C_{ext} :

$$\text{Équation I-4 : } C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{S(0,0)\}$$

Où Re représente la partie réelle de la fonction S.

Dans le cas de particules absorbantes, l'absorption de la lumière contribue aussi à l'extinction par l'intermédiaire d'un coefficient C_{abs} qui s'ajoute au coefficient de diffusion pure C_{diff} . On a donc la relation :

$$\text{Équation I-5 : } C_{ext} = C_{abs} + C_{diff}$$

Mie a établi une solution générale des équations de l'électromagnétisme de Maxwell dans le cadre suivant :

- la lumière incidente est une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ ,
- la particule est sphérique de diamètre D, homogène, isotrope, d'indice de réfraction m,
- le milieu est transparent et ne présente pas d'absorption.

La résolution de Mie est analytique et cohérente avec le formalisme de Huygens-Fresnel puisqu'on confirme que l'onde diffusée est asymptotiquement sphérique. L'intérêt de l'approche de Mie est de permettre le calcul explicite des coefficients C_{ext} et C_{diff} à partir des équations suivantes :

$$\text{Équation I-6 : } C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{(a_n + b_n)\}$$

$$\text{Équation I-7 : } C_{diff} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{|a_n|^2 + |b_n|^2\}$$

On calcule C_{abs} par différence entre C_{ext} et C_{diff} . Les coefficients complexes a_n et b_n apparaissent dans la résolution de Mie, lors de la prise en compte des conditions aux limites, ils sont de la forme :

$$\text{Équation I-8 : } a_n = \frac{\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)}$$

$$\text{Équation I-9 : } b_n = \frac{m\psi'_n(\beta)\psi_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\psi'_n(\alpha)}{m\psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)}$$

Avec $\alpha = \pi D / \lambda$, $\beta = m \alpha$ et Ψ_n et ζ_n qui sont les fonctions de Riccati-Bessel qui interviennent lors de la résolution de l'équation différentielle radiale. Ψ'_n et ζ'_n sont les dérivées respectives de Ψ_n et ζ_n .

I.6.4. Comparaison des différentes méthodes d'analyse granulométrique

La Figure I-28 montre différents types de particules susceptibles d'être rencontrées lors d'analyses granulométriques.

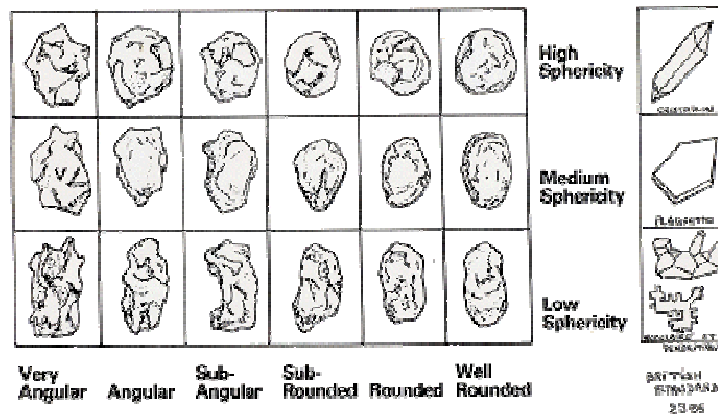


Figure I-28 : Classification des formes de particules [53].

Une particule possédant 3 dimensions va être caractérisée par chaque technique de façon différente. A partir d'objet à 3 dimensions, les appareils d'analyse granulométrique vont permettre d'extraire une seule dimension. Chaque technique est exacte. Elle mesure simplement une propriété différente de la particule (sphère équivalente à la même ouverture de maille, sphère équivalente au diamètre minimum ou maximum, sphère équivalente au même volume).

Le tamis : Mesure la seconde dimension pouvant passer au travers d'une maille carrée ou ronde.

Le microscope : Mesure la plus grande dimension qui correspond au plan de repos de la particule.

Le granulomètre laser : Mesure le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule.

Afin de mieux comprendre les mesures réalisées au granulomètre laser, prenons l'exemple d'un cylindre d'une hauteur H de $100\ \mu\text{m}$ et d'un diamètre de $20\ \mu\text{m}$ qui peut être caractérisé par une sphère ayant le même volume V .

Le volume du cylindre V_1 , le volume de la sphère équivalente V_2 et son rayon R_s sont fournis par les équations Équation I-10, Équation I-11 Équation I-12.

$$\text{Équation I-10 : } V_1 = \pi R^2 H$$

$$\text{Équation I-11 : } V_2 = 4/3 \pi R_s^3$$

En supposant que $V = V_1 = V_2$ on détermine R_s

$$\text{Équation I-12 : } R_s = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 * 10^2 * 100 * \pi}{4\pi}}$$

On calcule finalement un diamètre de la sphère équivalente de $39\ \mu\text{m}$ pour une particule cylindrique comme l'illustre la Figure I-29.

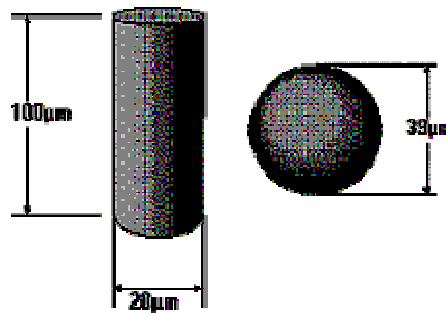


Figure I-29 : Sphère équivalente à un cylindre.

Avec un granulomètre laser, toutes les particules sont qualifiées par un diamètre équivalent différent, alors qu'un tamis les classifie toutes comme étant inférieures à $25\ \mu\text{m}$.

Enfin, lorsqu'il s'agit de mesurer des particules sphériques et lisses toutes les techniques convergent. Mais lorsque la particule est irrégulière, la technique ne doit pas induire des erreurs systématiques difficilement quantifiables. **De par son adaptabilité à l'environnement industriel et la possibilité de mesures en voie sèche, le granulomètre laser s'impose comme l'outil le mieux adapté au type de matériau étudié, en l'occurrence le plâtre. En effet, cette technique récente permet de réaliser des analyses rapides sur des quantités importantes d'échantillon assurant ainsi une excellente reproductibilité.**

CHAPITRE II. Influence de la granulométrie du plâtre et des conditions d'hydratation sur les propriétés mécaniques de la matrice

Introduction

La matrice est l'élément du composite qui assure le maintien et la cohésion de l'ensemble. Mais c'est aussi, en général, l'élément du matériau qui présente les propriétés mécaniques les plus faibles [54]. Dans le cas d'une matrice à base de plâtre, plusieurs paramètres peuvent affecter ses propriétés mécaniques notamment la granulométrie du plâtre ou encore le taux de porosité de la matrice. Afin de déterminer les conditions permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, nous avons choisi de consacrer ce chapitre à l'étude de la matrice. Ce chapitre se divise en deux parties.

La première partie, consacrée à une étude granulométrique du plâtre, a pour but de déterminer la ou les tranches granulométriques de plâtre permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques possibles. Le plâtre industriel est broyé et les granulométries ainsi obtenues sont mesurées par diffraction laser. Les différents plâtres sont ensuite hydratés afin de fabriquer des échantillons dont les propriétés mécaniques sont évaluées après séchage. Deux méthodes sont utilisées pour déterminer le module d'Young de la matrice, une méthode dynamique et une méthode statique. Ainsi une granulométrie «optimale» de plâtre sera établie.

La seconde partie porte sur la matrice obtenue à partir de la granulométrie de plâtre sélectionnée dans la première partie et plus précisément sur la porosité induite en fonction du taux d'hydratation. L'effet des conditions d'hydratation sur la microstructure de la matrice et sur ses propriétés mécaniques est notamment traité. Par ailleurs, nous nous intéresserons à l'influence du taux de porosité de la matrice sur les propriétés mécaniques. Sachant que la porosité provient essentiellement de l'évaporation de l'eau au cours du séchage, le plâtre sélectionné dans la première partie est hydraté suivant plusieurs rapports massiques eau / plâtre (noté e/p). Les

éprouvettes présentant différents taux de porosité sont ensuite testées mécaniquement afin de déterminer les conditions d'hydratation les plus favorables aux propriétés mécaniques.

II.1. Broyage du plâtre

Un broyeur industriel, adapté au besoin de la société EXTHA, est utilisé pour obtenir diverses granulométries de plâtre. Il est équipé d'un moteur dont la vitesse de rotation est de $2890 \text{ rpm} \cdot \text{min}^{-1}$. La gamme granulométrique étudiée est obtenue en faisant varier différents paramètres du broyeur (Figure II-1) :

- la vitesse de rotation des pales (réglage de la fréquence),
- l'ouverture de la trappe permettant l'écoulement du plâtre,
- le diamètre des perforations de la grille placée en sortie (0,5 ; 0,8 ou 1 mm).

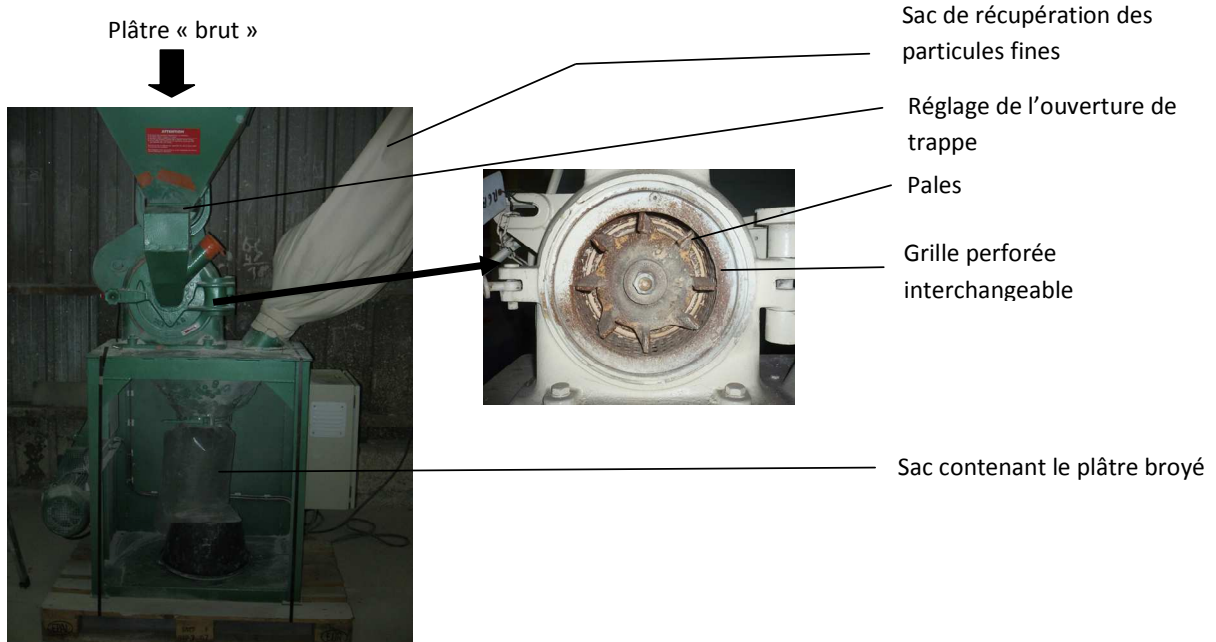


Figure II-1 : Description du broyeur utilisé.

Ce type de broyage permet d'obtenir des quantités de plâtre suffisamment importantes pour réaliser les éprouvettes nécessaires dans la suite de l'étude. Ainsi sept poudres de plâtre sont obtenues et leurs granulométries sont mesurées par diffraction laser.

II.2. Mesures des granulométries de plâtre par granulométrie laser en voie sèche

Le granulomètre utilisé pour cette étude est le Mastersizer 2000 de Malvern Instruments muni du préparateur Sirocco 2000 (Figure II-2) permettant de réaliser des mesures en milieu sec de particules dont la taille varie entre 0,26 et 1500 μm .



Figure II-2 : Granulomètre laser pour l'analyse de poudre sèche.

Lors d'une mesure, la poudre à analyser est placée dans une trémie vibrante. L'amplitude des vibrations est contrôlée sur l'ordinateur par l'utilisateur afin de réguler le débit de poudre qui sera transportée par un flux d'air comprimé dans la cellule de mesure.

Afin d'assurer le bon déroulement d'une mesure, plusieurs paramètres tels que la pression de travail, l'indice de réfraction ou la vitesse de vibration de la trémie contenant l'échantillon doivent être ajustés selon le type de poudre analysée.

II.2.1. Optimisation des paramètres de mesures

Au cours d'une mesure la dispersion de la poudre, par air comprimé, est contrôlée avec une précision de 0,1 bar. La conception de la cellule de mesure permet l'obtention d'une dispersion efficace même à des pressions d'air très basses.

Le réglage de la pression est donc important lors d'une série de mesures car selon le type de poudre analysée : à une trop faible pression, on risque de mesurer la taille de particules agglomérées et, à trop haute pression, on peut casser les particules. Le suivi du diamètre (D) des particules de plâtre en fonction de la pression de travail (P)

permet de déterminer une pression de travail optimale. Une série de mesures sur le plâtre industriel est réalisée sous diverses pressions. L'évolution du diamètre (D) des particules de plâtre en fonction de la pression de travail (P) obtenue expérimentalement est présentée sur la courbe de la Figure II-3.

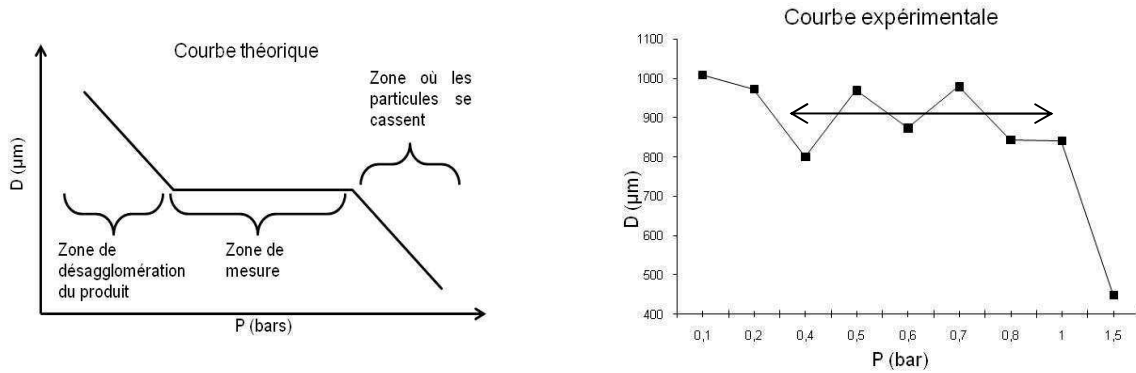


Figure II-3: Courbes théorique et expérimentale obtenues pour la détermination de la pression de travail.

Afin de réaliser une mesure correcte, il faut se placer dans la zone de pression correspondant au palier sur la courbe théorique de la Figure II-3. Ce palier est observé sur la courbe expérimentale entre 0,2 et 1 bar. La pression de travail choisie pour réaliser les mesures de granulométrie est de 0,5 bar. La mesure par granulométrie laser peut alors commencer selon les étapes suivantes :

Étape 1 : Entrer les indices de réfraction.

L'échantillon correspond pour l'appareil à une particule de propriété optique donnée. Afin de générer une matrice de calcul, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du gypse doivent être indiqués. Leurs valeurs respectives moyennes sont de 1,525 et 0,1.

Étape 2 : Alignement du faisceau laser.

Entre deux mesures, les détecteurs doivent se remettre dans l'axe du faisceau laser. Ils doivent présenter une image de diffraction résiduelle d'amplitude la plus faible possible et une puissance laser d'au moins 70 % (Figure II-4).

Étape 3 : Mesure du bruit de fond.

Le bruit de fond est constitué de 2 phases :

- la première consiste à la mesure du bruit de fond électronique. Le faisceau laser est interrompu par un obturateur et l'amplitude du signal enregistré sur le détecteur représente le bruit généré par l'électronique. Ce bruit de fond optique doit être le plus faible possible. Un bruit de fond trop important nuit à la sensibilité de l'appareil.
- la deuxième est la mesure du bruit de fond provenant de la propreté des hublots de la cellule de mesure. On peut détecter lors de cette étape la présence de particules mal évacuées lors de mesure précédente. La forme de l'image doit être une décroissance régulière comme présentée sur la Figure II-4.

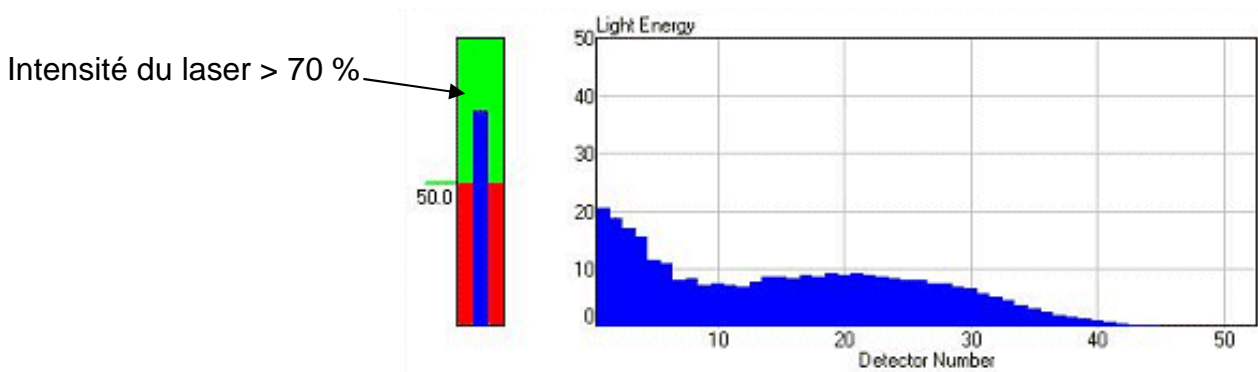


Figure II-4 : Mesure du bruit de fond.

Étape 4 : Réglage du niveau d'obscurité.

Le niveau d'obscurité témoigne de la concentration d'échantillon qui passe dans la cellule de mesure et crée une « obscurité » au niveau des détecteurs. Avant d'ajouter l'échantillon, si le bruit de fond est correct il ne doit y avoir aucun signal "fixe" sur le détecteur, puisque le taux d'obscurité est nul dans ce cas, mais seulement des fluctuations de faibles intensités.

Étape 5 : Mesure de l'échantillon.

Le niveau d'obscurité doit être stable avant de lancer la mesure. L'échantillon à analyser est ensuite déposé sur une trémie dont la vitesse de vibration peut être ajustée manuellement selon le niveau d'obscurité observé pendant la mesure. Une variation de l'obscurité traduit une désagglomération en cours du produit à mesurer.

Afin de limiter les problèmes d'échantillonnage, pour chacun des sept plâtres à analyser cinq échantillons sont prélevés. Les distributions granulométriques obtenues sur les cinq mesures sont ensuite moyennées. Les courbes obtenues par diffraction laser pour les sept plâtres issus du broyage (notés P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7) sont présentées sur la Figure II-5.

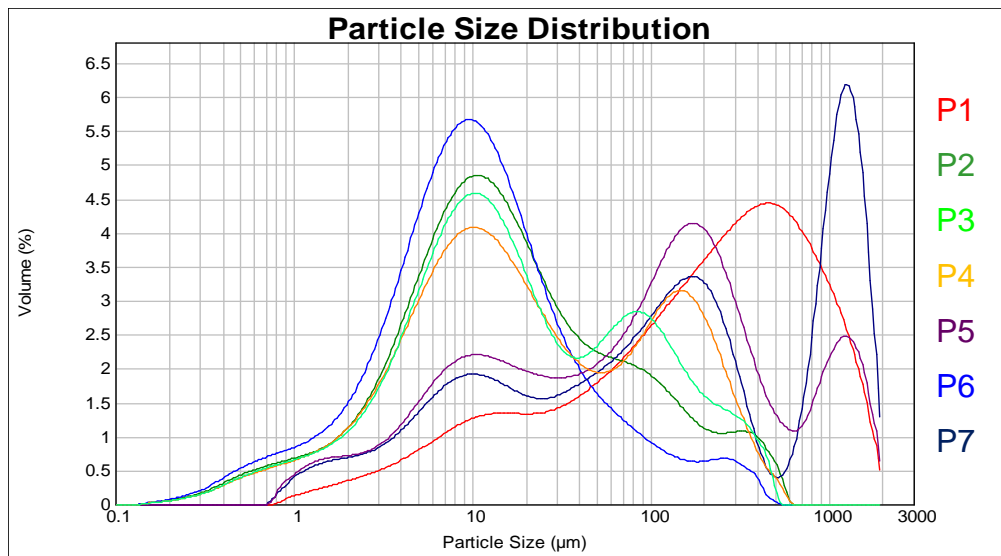


Figure II-5 : Distributions granulométriques en volume des sept plâtres obtenus par broyage.

Le plâtre P1 est le plâtre «de base» qui a servi à l'optimisation du broyage. Ainsi, à partir d'une distribution granulométrique de type bimodal (P1), des distributions allant du type monomodal à quadrimodal ont pu être obtenues. Les granulométries obtenues sont essentiellement plus fines que la celle du plâtre «de base» (P1) à l'exception des plâtres P5 et P7 qui présentent un pic centré autour de 1000 μm . La présence de ce pic montre que le plâtre P1 contient certainement quelques grosses particules qui ne sont pas apparues lors des mesures sur P1. Il suffit d'une seule particule de diamètre élevé pour obtenir un pic.

Des éprouvettes sont réalisées à partir des sept poudres de plâtre obtenues par broyage afin de pouvoir évaluer l'effet de la granulométrie du plâtre sur les propriétés mécaniques de la matrice.

II.2.2. Préparation des échantillons

Conformément à la norme B12-302 [9], les échantillons appelés « éprouvettes » sont fabriquées sous forme parallélépipédique de dimensions 16 x 4 x 4 cm³. D'après la réaction d'hydratation du plâtre, dans les conditions stœchiométriques, le rapport massique eau/plâtre (e/p) est de 0,2. Il s'agit-là d'un rapport théorique difficile à mettre en pratique et inenvisageable sur une chaîne de production industrielle. Afin d'obtenir une viscosité permettant une mise en œuvre facile et pouvant s'adapter à un système industriel le rapport e/p est fixé à 0,5 suite à divers essais.

Toutes les éprouvettes sont gâchées dans les mêmes conditions à savoir pour un rapport e/p de 0,5 et avec 0,9 %_m de fluidifiant Chryso Flowder M20 et 0,01 %_m de retardant P. Les additifs retardant et fluidifiant ne sont pas indispensables pour pouvoir gâcher le plâtre seul avec un rapport e/p de 0,5. Cependant, ils sont intégrés à la préparation des éprouvettes afin de se rapprocher de la composition finale du composite plâtre + charges dans laquelle le retardant et le fluidifiant seront indispensables pour des raisons de temps de prise et de rhéologie. De plus, la faible quantité ajoutée ne modifie pas la distribution granulométrique de la matrice.

La préparation des éprouvettes est réalisée à température ambiante 25 °C. Le protocole de préparation, décrit sur la Figure II-6, consiste à mélanger les produits secs (plâtre + additifs) (étape 1), puis le mélange sec est versé en une fois dans la quantité d'eau nécessaire au gâchage (étape 2). Le mélange eau + produits secs est malaxé pendant 1 minute (étape 3) puis coulé dans des moules en PVC aux dimensions standards (étape 4). Les éprouvettes sont ensuite séchées dans une étuve ventilée à 45 °C (étape 5).



Étape 1



Étape 2



Étape 3



Étape 4



Étape 5



Figure II-6 : Description du protocole de préparation des échantillons.

L'échantillon est considéré sec lorsque sa masse se stabilise. D'après la courbe de suivi de la masse d'un échantillon en fonction du temps (Figure II-7), cinq jours est le temps de séchage minimum. Afin d'être sûr que les éprouvettes soient bien sèches, nous nous sommes fixés un temps de séchage d'une semaine.

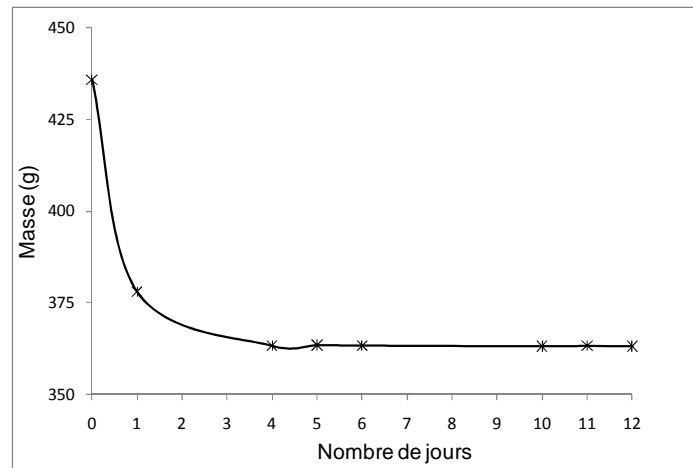


Figure II-7 : Suivi de la masse d'une éprouvette fabriquée à partir du plâtre P1 au cours du séchage.

Les éprouvettes sont ensuite conservées dans un caisson à atmosphère contrôlée avec un taux d'humidité de 50 % et à une température moyenne de 23 °C afin de remplir tous les critères spécifiés dans la norme NF EN 1363-1 [7].

II.3. Influence de la granulométrie du plâtre sur les propriétés mécaniques de la matrice

II.3.1. Mesure du module d'Young E

Deux méthodes sont couramment utilisées pour déterminer le module d'Young E du plâtre sec, une méthode statique et une méthode dynamique.

II.3.1.1. La méthode statique

Les essais mécaniques statiques sont réalisés par flexion 3 points. Ils conduisent à la détermination du module de flexion d'Young déterminé dans le domaine linéaire de la courbe force/déplacement. Il est donné par l'équation suivante :

$$\text{Équation II-1 : } E = \frac{L^3 \Delta F}{4le^3 \Delta d}$$

où ΔF est une variation de force sur le domaine rectiligne de la courbe force/déplacement, Δd la variation de flèche correspondant à la variation de force, L la distance entre appuis, l la largeur de l'éprouvette et e son épaisseur.

Tous les essais mécaniques statiques sont réalisés sur une machine MTS DY35 (ex-Adamel Lhomargy) équipée d'une cellule de force de 20kN. Suivant les directives de la norme NF B12-302 [9], l'éprouvette parallélépipédique de dimension 16*4*4 cm³ est placée sur deux appuis en acier de diamètre 1 cm et distants de 10 cm. Un troisième appui de même diamètre et équidistant des deux autres est placé au dessus de l'éprouvette (voir Figure II-8). La force est appliquée sur ce troisième appui avec une vitesse d'essai constante de 5 mm.min⁻¹ jusqu'à rupture du matériau. L'éprouvette est sollicitée en flexion sur la face reposant sur les deux appuis et en compression sur la face où s'exerce la force.

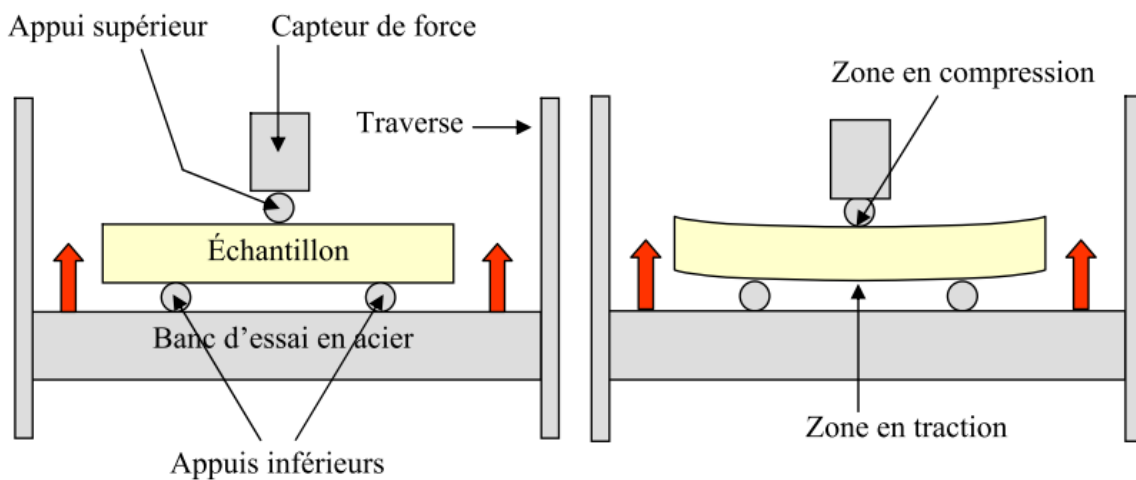


Figure II-8 : Schéma du dispositif de flexion 3 points.

Les mesures sont réalisées sur au moins 5 éprouvettes afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats et de déterminer un écart type.

II.3.1.2. La méthode dynamique

La mesure dynamique se base sur la progression d'ondes ultrasonores d'un émetteur vers un récepteur (capteurs piézoélectriques) en contact avec l'échantillon. Elle nécessite la connaissance des vitesses de propagations longitudinales et transversales des ondes dans l'échantillon. Le module d'Young E est donné par l'Équation II-2.

$$\text{Équation II-2} : E = \rho \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1\right)}$$

où ρ est la masse volumique du matériau, V_L et V_T les vitesses longitudinale et transversale des ondes respectivement.

Les essais dynamiques permettent aussi de déterminer le module de cisaillement G et le coefficient de poisson ν donnés par les Équation II-3 et Équation II-4.

$$\text{Équation II-3 : } G = \rho V_T^2$$

$$\text{Équation II-4 : } \nu = \frac{E}{2G} - 1$$

Le dispositif de mesure dynamique est présenté Figure II-9.

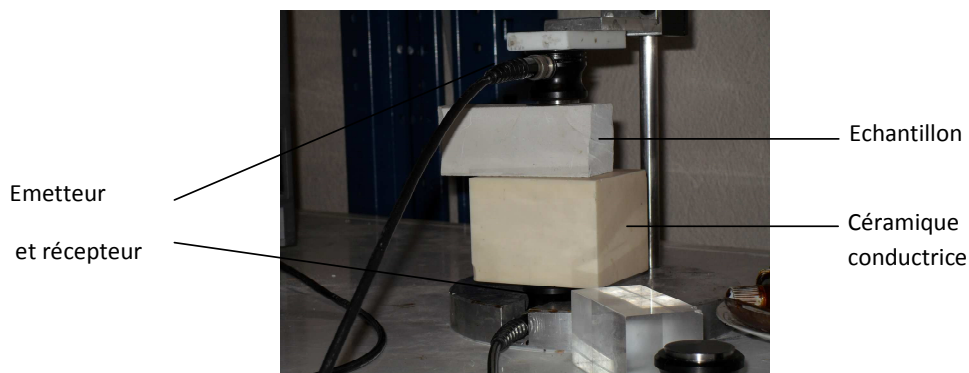


Figure II-9 : Dispositif de mesure du module d'Young par propagation des ondes.

Entre l'échantillon et le récepteur, on place une céramique dont les vitesses de propagations longitudinales et transversales sont connues qui sert de « blanc ».

II.3.1.3. Comparaison des deux méthodes

Lors d'un essai statique, l'éprouvette est sollicitée en traction sur une de ses faces, en compression sur l'autre et en cisaillement dans l'épaisseur : la déformation n'est donc pas homogène ce qui rend l'interprétation des résultats difficile. De plus cette méthode requiert des faces lisses et parallèles sur l'échantillon, ce qui n'est pas toujours le cas. A cet inconvénient s'ajoute la faible tenue mécanique du plâtre pris qui peut entraîner un endommagement de l'échantillon au niveau des appuis (voir Figure II-8). La méthode statique est donc souvent moins précise pour déterminer les propriétés élastiques que la méthode ultrasonore qui ne crée pas d'endommagement.

Pour ces raisons, les valeurs de modules d'Young présentées dans la suite du chapitre sont celles obtenues par la méthode dynamique. Chaque résultat d'essai

mécanique par propagation d'onde est une moyenne sur cinq éprouvettes, ce qui permet de donner la dispersion des résultats par l'écart-type.

II.3.2. Résultats obtenus pour les différents plâtres étudiés

Les modules d'Young mesurés, par la méthode ultrasonore, sur des échantillons préparés à partir des sept granulométries de plâtre étudiées sont présentés Figure II-10. Ces échantillons de matrice sont notés M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 et correspondent respectivement à des préparations à partir des plâtres P1, P2, P3, P4, P5, P6 et P7.

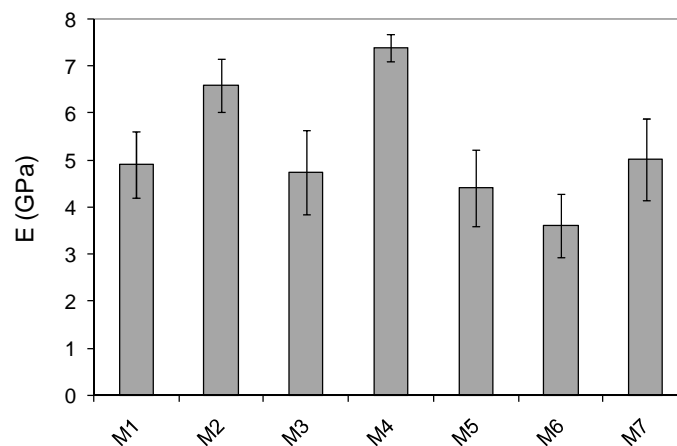


Figure II-10 : Modules d'Young E obtenus pour les différentes distributions granulométriques de plâtre ($e/p = 0,5$).

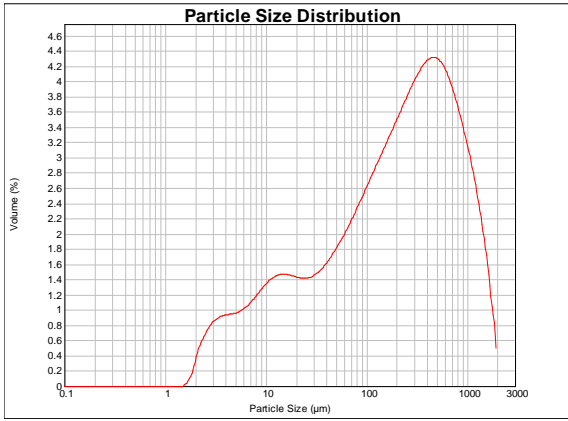
Les modules d'Young E mesurés pour différentes granulométries sont compris entre 3,6 et 7,4 GPa. L'ordre de grandeur de ces valeurs est cohérent avec les résultats obtenus par Coquard [51]. On remarque que les matrices M2 et M4 possèdent des modules d'Young plus élevés que les cinq autres échantillons.

$$\text{Équation II-5 : } \bar{E}_{(M2,M4)} = 1,54 * \bar{E}_{(M1,M3,M5,M6,M7)}$$

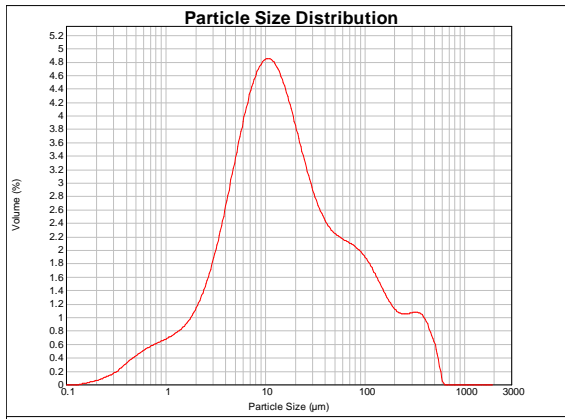
L'objectif ici est de comprendre pourquoi les deux distributions granulométriques de plâtres correspondantes P2 et P4 permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Afin de relier la granulométrie au module d'Young, chacune des distributions mesurées par diffraction laser est rappelée Figure II-11 et décrite dans un tableau où chaque pic observé est caractérisé par son sommet S et sa largeur L .

(Rq : %_v signifie pourcentage en volume.)

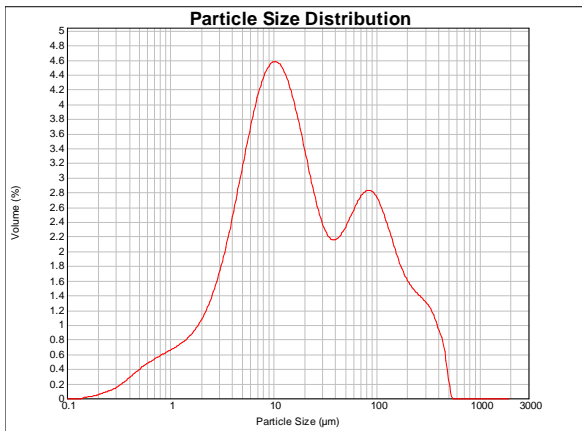
II. Influence de la granulométrie du plâtre et des conditions d'hydratation sur les propriétés mécaniques de la matrice



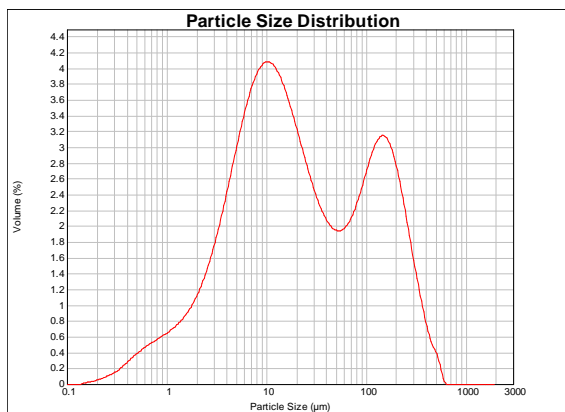
		Pic 1	Pic 2	Pic 3
P1	S (µm)	3	15	500
	L (µm)	0 - 4	4 - 30	30 - 2000
	% _v	4	16	80



		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
P2	S (µm)	0,5	10	100	400
	L (µm)	0 - 2	2 - 40	40 - 200	200 - 600
	% _v	4	71	19	6

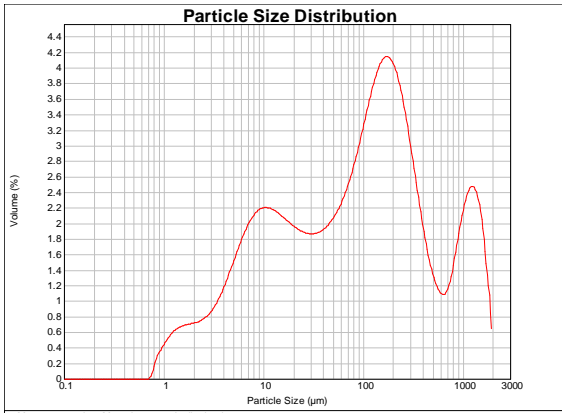


		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
P3	S (µm)	0,5	10	80	300
	L (µm)	0 - 2	2 - 40	40 - 200	200 - 500
	% _v	8	62	24	6

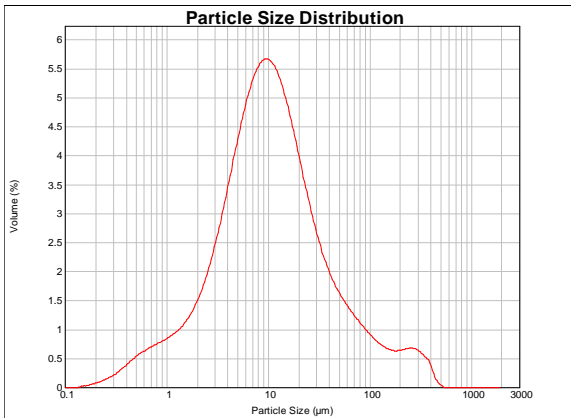


		Pic 1	Pic 2	Pic 3
P4	S (µm)	0,5	10	150
	L (µm)	0 - 2	2 - 60	60 - 600
	% _v	8	62	30

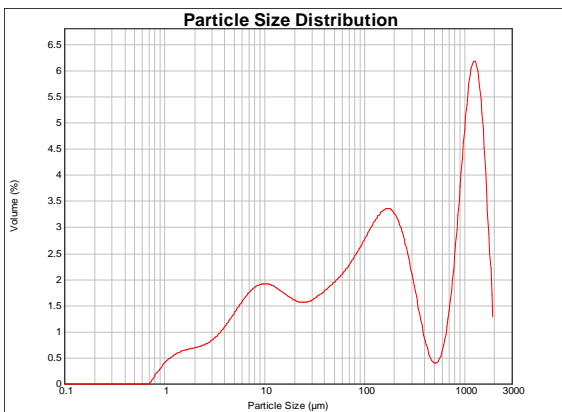
II. Influence de la granulométrie du plâtre et des conditions d'hydratation sur les propriétés mécaniques de la matrice



fv		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
P5	S (µm)	1,5	10	150	1500
	L (µm)	0 - 3	3 - 30	30 - 600	600 - 2000
	% _v	3	30	54	13



		Pic 1	Pic 2	Pic 3
P6	S (µm)	0,5	10	300
	L (µm)	0 - 2	2 - 100	100 - 400
	% _v	12	83	5



		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
P7	S (µm)	1,5	10	180	1200
	L (µm)	0 - 3	3 - 25	25 - 500	500 - 2000
	% _v	6	24	40	30

Figure II-11: Courbes granulométriques et descriptions des sept distributions granulométriques étudiées.

Le module d'Young le plus élevé (7,4 GPa) est obtenu avec le plâtre P4 qui possède deux principaux types de population (Figure II-11) : la première centrée autour de 10 µm (environ 60 %_v) et la seconde centrée autour de 150 µm (environ 30 %_v). La Photo II-1 du plâtre P4 prise au Microscope Électronique à Balayage met bien en évidence l'importance de la population de entre 2 et 60 µm.

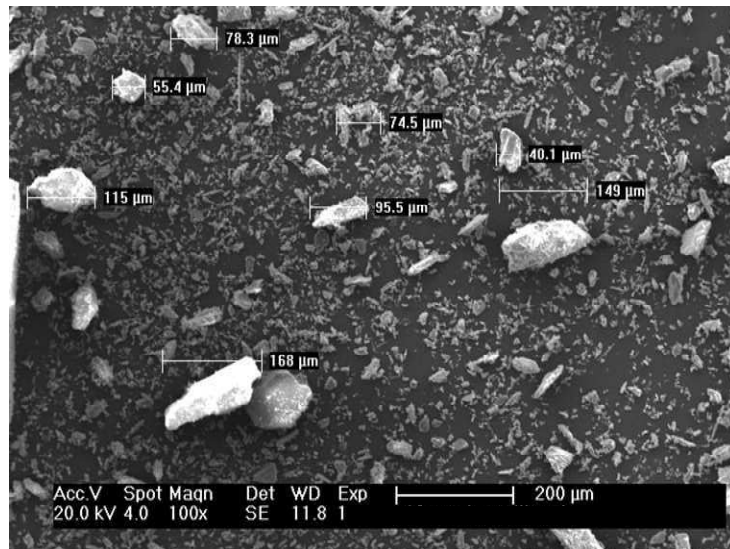


Photo II-1 : Photo prise au MEB du plâtre P4.

Le plâtre P2 dont la distribution granulométrique est quasi-similaire à celle du plâtre P4 permet d'obtenir un module de 6,6 GPa. Nous pouvons donc supposer que des populations de grains dans des proportions de 65 - 70 %_v autour de 10 µm et de 30 %_v autour de 150 µm entraînent de bonnes propriétés mécaniques. En revanche, lorsque la population de grains d'un diamètre de 150 µm est décalée vers des diamètres inférieurs et que quelques particules de diamètre élevé (400 µm) sont contenues dans la matrice le module d'Young diminue.

Cette hypothèse se confirme avec le plâtre P3. Celui-ci possède une granulométrie similaire à celle du plâtre P2 à laquelle s'ajoute 25 %_v de particules dont le diamètre est de 80 µm (<150 µm) (voir Figure II-11) et le module obtenu s'élève à 4,7 GPa.

Bien que les plâtres P5 et P7 présentent, eux aussi, des populations de grains autour de 10 et 150 µm, les modules d'Young des matrices M5 et M7 (4,4 et 5 GPa respectivement) sont inférieurs à celui de la matrice M4. La principale différence entre ces plâtres et le plâtre P4 est la présence non négligeable (13 %_v pour P5 et 30 %_v pour P7) d'une population de grosses particules dont le diamètre est compris entre 500 et 2000 µm (largeur des pics centrés autour de 1500 µm) (Figure II-11). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la présence de grosses particules (diamètre > 500 µm) diminue les propriétés mécaniques du composite. Hypothèse qui se confirme avec le plâtre P1 riche en grosses particules.

La diminution des propriétés mécaniques dans le cas des plâtres riches en grosses particules peut s'expliquer par la qualité de l'hydratation du plâtre. En effet, la surface de contact eau-plâtre est inversement proportionnelle au diamètre moyen des particules. Plus le diamètre des particules est grand plus la surface de contact est relativement petite et plus l'hydratation de la matrice est difficile. Pour cette étude, nous avons travaillé avec un rapport e/p fixe de 0,5, il n'est donc pas surprenant d'obtenir des modules d'Young plus petits pour les matrices riches en grosses particules. Dans le cas du plâtre P4, il semblerait que les particules ayant un diamètre de 10 μm favorisent la percolation de l'eau et donc l'hydratation des plus grosses particules (150 μm).

Concernant le plâtre P6, il est essentiellement constitué (83 %_v) de particules dont le diamètre est autour de 10 μm et la matrice M6 présente un module d'Young deux fois plus petit que celui de la matrice M4. On peut alors supposer que la présence d'un trop grand nombre de petites particules (10 μm) a tendance à diminuer le module de la matrice.

D'une manière générale, ces résultats montrent d'une part, que trop de petites particules avec un diamètre autour de 10 μm ou de grosses particules (diamètre > 500 μm) ont tendance à diminuer les propriétés mécaniques de la matrice pour rapport e/p de 0,5. D'autre part il a été mis en évidence qu'une distribution granulométrique de type bimodale centrée autour de 10 et 150 μm dans des proportions respectives de 60 %_v et 30 %_v permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques.

Pourquoi une meilleure cohésion du matériau dans ce cas précis ? La granulométrie a-t-elle un effet sur le taux de porosité ou l'empilement granulaire, ce qui modifie ensuite les propriétés mécaniques de la matrice ?

II.3.3. Effet de la granulométrie sur le taux de porosité de la matrice

Pour évaluer le taux de porosité, la masse volumique réelle (ρ_r) du matériau présentant une porosité ouverte après préparation est déterminée par pycnométrie à l'Hélium. Par différence avec la masse volumique apparente (ρ_a) on en déduit le taux de porosité (P) comme décrit par l'Équation II-6.

$$\text{Équation II-6 : } P = \frac{(\rho_r - \rho_a)}{\rho_r} * 100$$

La masse volumique apparente mesurée sur l'ensemble des échantillons est de 2360 g.m⁻³. Les densités et taux de porosité obtenus pour les éprouvettes de matrice fabriquées à partir des sept plâtres étudiés sont fournis dans le Tableau II-1.

matrice	ρ_a (g.cm ⁻³)	P (%)
M1	1,31	44
M2	1,34	43
M3	1,35	44
M4	1,37	42
M5	1,37	42
M6	1,34	43
M7	1,38	42

Tableau II-1 : Densités et taux de porosité obtenus pour les matrices préparées à partir de plâtres de granulométries différentes.

Le taux de porosité reste constant quelle que soit la distribution granulométrique du plâtre utilisé lors de la fabrication des éprouvettes.

Tous les échantillons ont été hydratés pour le même rapport e/p. A priori, la même quantité d'eau s'est évaporée au cours du séchage créant ainsi un taux de porosité quasi constant. Le taux de porosité n'est donc pas responsable des variations de modules d'Young observées d'une distribution granulométrique à une autre.

En revanche, l'hypothèse d'un arrangement des grains de la matrice pourrait expliquer la cohésion du matériau obtenue avec certaines distributions granulométriques.

II.3.4. Effet de la granulométrie sur l'empilement granulaire

D'après le modèle de Furnas [55], dans un mélange de type bimodale parfait qui serait constitué de deux populations monomodales de sphères de diamètres d_1 et d_2

avec $d_1 > d_2$, la compacité est maximale dans une configuration hexagonale avec $d_2 < d_1/10$. La population de particules de taille d_2 représentant 30 % de la population de taille d_1 .

Supposons un arrangement granulaire de type hexagonal des grains de plâtre dans la matrice M4 et assimilons les particules de taille d_1 à des particules sphériques d'un diamètre de 150 μm (voir Figure II-12). La distribution granulométrique du plâtre P4 est rappelée Figure II-13.

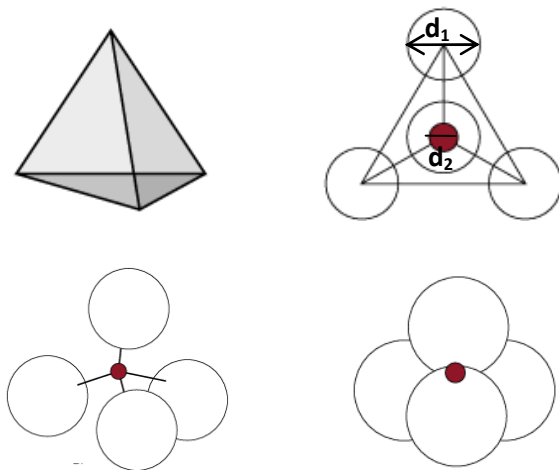


Figure II-12 : Empilement granulaire hexagonale.

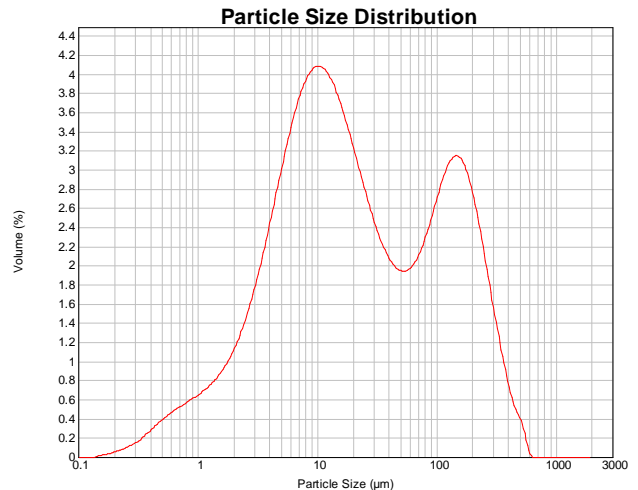


Figure II-13 : Distribution granulométrique du plâtre P4.

Par calcul, on détermine que le diamètre d_2 de la plus grosse particule pouvant s'insérer au centre d'un tétraèdre formé par quatre sphères de diamètre 150 μm est de 32 μm . Dans le cas de la matrice M4, cela signifie que toutes les particules représentées par le premier pic s'étendant de 1 à 30 μm (Figure II-13) sont susceptibles de s'insérer au centre d'un tétraèdre formé par quatre sphères d'un diamètre de 150 μm . Les particules ayant un diamètre $d \leq d_2$ sont en excès par rapport aux particules de diamètre d_1 , on peut supposer qu'une partie de ces particules (30 %) se sont insérées au centre d'hexagones formés par des grains de diamètre d_1 tandis que le reste des particules est dispersé dans la matrice.

Cette première partie nous a permis de déterminer une granulométrie de plâtre permettant d'assurer de bonnes propriétés mécaniques. Il s'agit de la distribution granulométrique du plâtre P4 qui présente une distribution de type bimodale centrée autour de 10 et 150 μm dans des proportions respectives de

60 %_v et 30 %_v. Le plâtre P4 est utilisé pour la suite de l'étude. Dans une seconde partie de chapitre, nous nous intéressons à l'influence des conditions d'hydratation et notamment, à l'effet du rapport e/p sur la microstructure de la matrice et sur ses propriétés mécaniques.

II.4. Influence du rapport e/p sur les propriétés de la matrice

II.4.1. Influence du rapport e/p sur la porosité de la matrice

L'évaporation de l'eau au cours du séchage des éprouvettes est responsable de la formation des pores au sein de la matrice. Afin d'obtenir des échantillons de matrice présentant des taux de porosité variables, le plâtre P4 est hydraté selon les rapports e/p suivants : 0,5 ; 0,6 ; 0,8 et 1. Les rapports e/p compris entre 0,2 (quantités stœchiométriques) et 0,5 ne sont pas étudiés car pour une bonne adaptabilité à la chaîne de production ces mélanges nécessitent des quantités importantes de fluidifiant, ce qui représente un coût élevé pour l'industriel. Les éprouvettes sont préparées et séchées comme décrit dans le paragraphe II.2.2 et la porosité est mesurée par pycnométrie à l'Hélium (voir II.3.3). Les porosités obtenues en fonction de la quantité d'eau utilisée lors de l'hydratation du plâtre sont présentées sur la Figure II-14.

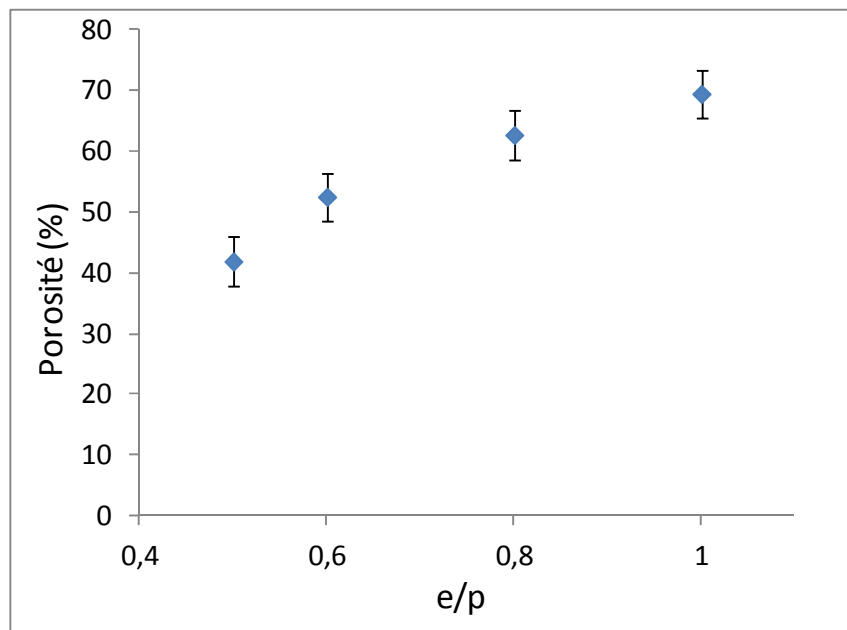


Figure II-14 : Taux de porosité en fonction du rapport e/p.

Les taux de porosités obtenus pour les différents rapports e/p sont similaires à ceux mesurés par Meille et Jaffel [19] [42]. Ils varient de 40 % à 70 % environ, une gamme extrêmement large difficilement observable sur d'autres matériaux. Sur la Photo II-2, l'importance du volume et de la taille des pores dans le cas d'un rapport e/p élevé est mise en évidence.

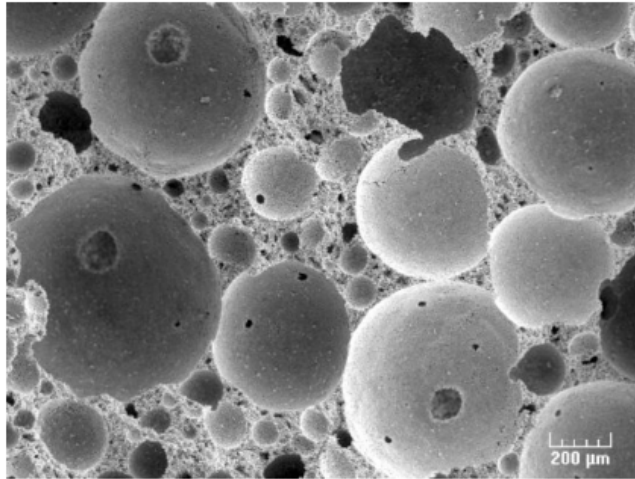


Photo II-2 : Photo MEB de la matrice fabriquée pour un rapport e/p de 1.

Les modules d'Young mesurés par la méthode dynamique pour les différents taux de porosité sont présentés sur la Figure II-15.

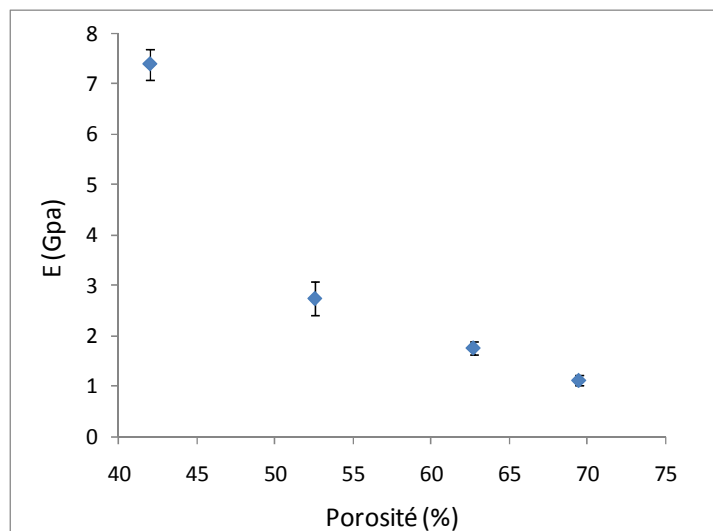


Figure II-15 : Modules d'Young E obtenus pour différents taux de porosité de matrice.

Les résultats obtenus Figure II-14 et Figure II-15 mettent bien en évidence l'influence considérable du rapport e/p sur le taux de porosité et par conséquent sur les

propriétés mécaniques de la matrice. Tout d'abord on constate (Figure II-14) que plus la quantité d'eau augmente et plus le taux de porosité résiduelle croît. Concernant le module d'Young le phénomène inverse est observé car plus il y a de porosité et moins bonnes sont les propriétés mécaniques. Entre un rapport e/p de 0,5 et 1 le taux de porosité est presque doublé et le module d'Young est divisé par 7. ***Afin de garantir les meilleures propriétés mécaniques possibles il est indispensable d'utiliser un rapport e/p aux alentours de 0,5 afin de minimiser le taux de porosité dans la matrice.***

II.4.2. Influence du rapport e/p sur la dureté de la matrice

Un duromètre Shore C Elcometer type BS 61 II est utilisé. Cette méthode locale et rapide consiste en l'enfoncement dans le solide d'une aiguille de dimensions données, sous une pression croissante assurée par la compression d'un ressort. L'enfoncement, plus ou moins important de l'aiguille, donne un indice compris entre 0 et 100.

Les mesures sont effectuées sur les échantillons décrits dans le paragraphe II.4. Pour des raisons inhérentes à la prise du plâtre (présence de gros et de petits pores, de bulles etc...) les valeurs de duretés peuvent être très différentes selon la localisation de l'impact de l'aiguille. Pour obtenir une valeur convenable, on effectue une vingtaine de mesures par échantillon dont on extrait une valeur moyenne et un écart type. Les résultats obtenus en fonction du rapport e/p et de la porosité sont présentés Figure II-16.

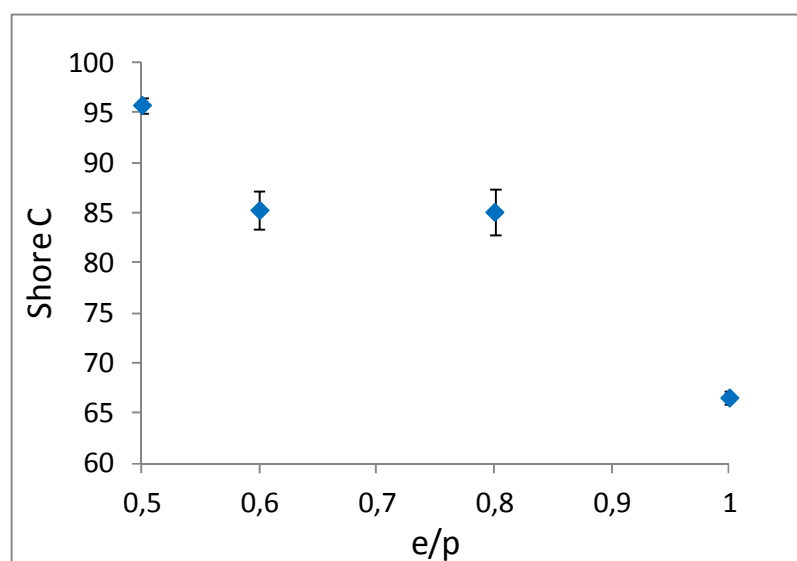


Figure II-16 : Dureté shore C de la matrice en fonction du rapport e/p.

L'ordre de grandeur des valeurs obtenues est semblable à celui des mesures de dureté shore C effectuées par Coquard [51]. Les résultats de dureté confirment qu'il est préférable d'utiliser le moins d'eau possible lors de la préparation des éprouvettes. De plus, les écarts types obtenus sont faibles ce qui traduit une bonne homogénéité de la matrice à travers tout son volume.

Conclusion

La caractérisation mécanique de la matrice décrite dans le chapitre II a montré une importante disparité des valeurs de module d'Young sur des échantillons présentant une porosité comprise entre 42 et 44 %. Cette variation des propriétés élastiques de la matrice peut s'expliquer en partie par la distribution granulométrique des plâtres ayant servi à la préparation des échantillons. Il a été montré qu'une certaine répartition de taille des grains de plâtre est favorable à un arrangement des particules au sein de la matrice. Ainsi une granulométrie de plâtre a été retenue, celle du plâtre P4 qui présente les caractéristiques suivantes :

- Une répartition de grains de type bimodale.
- Répartition autour de 2 pics centrés aux alentours de 10 et 150 μm dans les proportions en volume respectives 2/3 – 1/3.

L'étude concernant les conditions d'hydratation notamment l'influence du rapport e/p sur les propriétés mécaniques a mis en évidence le lien entre les conditions d'hydratation et la microstructure du matériau. Plus le plâtre P4 est hydraté selon un rapport e/p élevé, plus la matrice présente une structure poreuse et des propriétés mécaniques amoindries (module d'Young, dureté shore C).

Dans la suite de l'étude, les formulations testées afin de mettre au point le composite coupe-feu 2h sont préparées à partir du plâtre P4 et avec une quantité d'eau minimale.

CHAPITRE III. Calorimétrie isotherme

Introduction

L'étude par calorimétrie isotherme a été réalisée dans le but de maîtriser le temps de prise du plâtre et de comprendre le mécanisme d'hydratation en étudiant notamment les phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau.

En présence d'eau le sulfate de calcium semihydraté ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) réagit pour former du dihydrate ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) suivant une réaction globalement exothermique. Plusieurs mécanismes ont été envisagés pour décrire ce processus. Ils ont été l'occasion d'abondantes controverses, notamment entre les partisans de la théorie de la cristallisation et ceux de la théorie colloïdale [56] [57] [58].

De nombreuses études portant sur la réaction d'hydratation du semihydrate de calcium ont mis en évidence une modification de la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre dans certaines conditions. Ainsi la présence ou non de sulfate de calcium dihydraté dans le plâtre, la granulométrie du plâtre, le rapport e/p ou l'addition d'adjuvants sont autant de paramètres pouvant modifier la cinétique de cette réaction [59]. Tous ces paramètres sont considérés dans cette étude et corrélés aux grandeurs : quantité de chaleur dégagée ΔH , temps de prise t_m , surfaces d'adsorption et d'absorption et avancement de la réaction (α) extraits des courbes calorimétriques obtenues.

Cependant, avant de pouvoir interpréter les résultats obtenus par calorimétrie isotherme, il est important de caractériser le plâtre industriel utilisé afin de connaître sa composition, notamment sa teneur en semihydrate ainsi que la quantité et le type d'impuretés présentes. Pour y parvenir plusieurs techniques d'analyses chimiques sont utilisées telles que l'Analyse Thermique Différentielle couplée à l'Analyse ThermoGravimétrique (ATD – ATG), la diffraction par rayons X et les analyses chimiques au MEB.

Ainsi une première partie du chapitre est consacrée à la caractérisation chimique du plâtre étudié et à l'étude des différentes phases identifiées dans celui-ci. Dans une seconde partie l'influence de chacun des paramètres étudiés sur la cinétique de réaction est traitée.

III.1. Caractérisation chimique du plâtre étudié

Des observations du plâtre industriel sont réalisées au Microscope Electronique à Balayage (Philips XL 30).

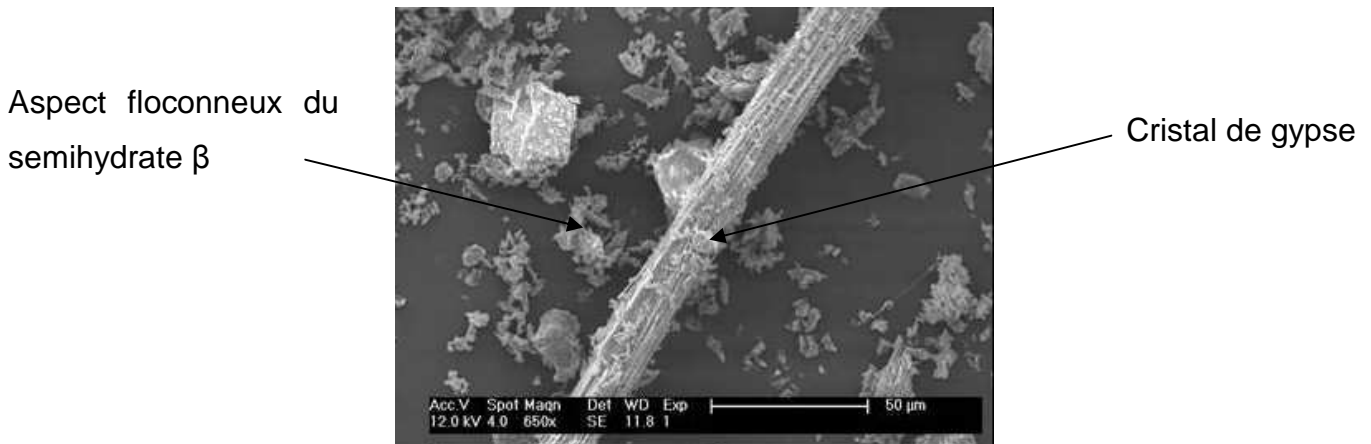


Photo III-1 : Observation au MEB du plâtre industriel utilisé.

Sur la Photo III-1, on reconnaît l'aspect floconneux caractéristique des cristaux de semihydrate β (voir Photo I-3) et on remarque la présence de plus gros cristaux de forme allongée. Il s'agit de cristaux de gypse résiduels suite à une mauvaise cuisson après extraction en carrière. Le plâtre industriel utilisé semble principalement composé de semihydrate β ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) et contient aussi quelques cristaux de dihydrate.

D'après la fiche technique transmise par le fournisseur, le plâtre industriel contient environ 87 %_m (pourcentage massique noté %_m) de semihydrate. Les impuretés qui représentent a priori 13 %_m du plâtre peuvent être du type dihydrate, anhydrite, carbonate ou silice par exemple [60]. Afin de déterminer plus précisément les différentes phases présentes dans le plâtre, des mesures par analyse thermique différentielle couplées à une analyse thermogravimétrique sont réalisées.

III.1.1. Analyses par ATD-ATG du plâtre industriel.

L'appareil utilisé est un TGA - TDA 92 - 1750 de la marque Setaram. Les mesures sont réalisées de la température ambiante à 1200 °C, sous air, avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹. Cinq mesures sont effectuées sur des échantillons de plâtre

P4 afin de vérifier la reproductibilité. Les courbes ATD – ATG obtenues pour une de ces mesures sont présentées sur la Figure III-1.

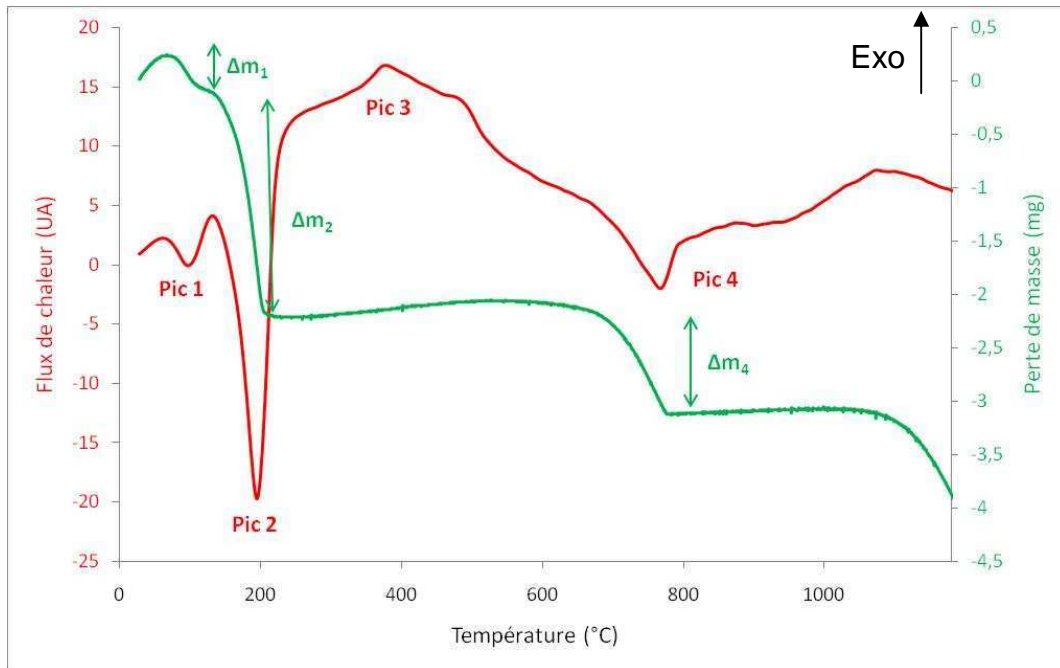


Figure III-1 : Courbes ATD-ATG obtenues pour le plâtre P4 ($m_{éch} = 43 \text{ mg}$) .

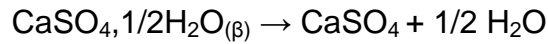
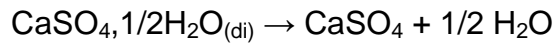
Les courbes représentant le flux de chaleur et la perte de masse mesurés entre 25 et 1200 °C mettent en évidence les différentes étapes de décomposition intervenant au cours de la déshydratation du plâtre.

Sur la courbe de perte de masse (courbe verte), on observe aux alentours de 150 °C, une perte de masse Δm_1 associée au pic endothermique 1 (sur la courbe rouge). Ce phénomène traduit le départ de 3/2 moles d'eau du dihydrate résiduel dans le plâtre.



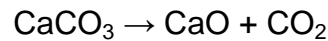
Le semihydrate issu de cette première décomposition est noté avec l'indice (di) pour ne pas le confondre avec le semihydrate β présent initialement dans le plâtre.

Au voisinage de 170 °C, la perte de masse la plus importante Δm_2 (courbe verte) associée au pic endothermique 2 (courbe rouge) traduit d'une part le départ de 1/2 mole d'eau du semihydrate β présent initialement dans le plâtre (noté avec l'indice β) et d'autre part le départ de 1/2 mole d'eau du semihydrate (noté avec l'indice di). Les réactions associées s'écrivent :



A 360 °C, on observe un pic exothermique noté 3 (courbe rouge) sans pour autant observer une perte de masse sur la courbe verte. Ce pic associé à aucune perte de masse traduit un changement structural qui d'après la littérature correspond à la transformation de l'anhydrite III de structure hexagonale en anhydrite II de structure orthorhombique [12].

Aux alentours de 780 °C, le pic 4 endothermique associé à Δm_4 montre la décomposition du carbonate CaCO_3 [61].



A partir des pertes de masses Δm_1 et Δm_2 et Δm_4 et de la masse d'échantillon analysé m_{ech} on détermine les teneurs massiques en dihydrate (D), semihydrate (H), carbonate de calcium (C) et impuretés non identifiées (I) du plâtre à partir des équations suivantes [62] :

$$\text{Équation III-1 : } D = 637 * \frac{\Delta m_1}{m_{ech}}$$

$$\text{Équation III-2 : } H = (\Delta m_2 - 0,33 * \Delta m_1) * \frac{1611}{m_{ech}}$$

$$\text{Équation III-3 : } C = 227 * \frac{\Delta m_4}{m_{ech}}$$

$$\text{Équation III-4 : } I = 100 - (D + H + C)$$

Quatre échantillons de plâtre P4 sont prélevés dans des sacs différents (sac de 30 kg) afin de vérifier que la composition chimique du plâtre ne varie pas d'un sac à l'autre. Les résultats obtenus pour ces quatre analyses sont présentés dans le Tableau III-1.

	m_{ech} (g)	Δm_1 (g)	Δm_2 (g)	Δm_4 (g)	H (%)	D (%)	C (%)	I (%)
P4_1	5,01E-2	4,00E-4	2,57E-3	1,14E-3	78	5	5	11
P4_2	4,30E-2	3,00E-4	2,16E-3	8,90E-4	77	4	5	14
P4_3	4,63E-2	3,40E-4	2,41E-3	9,90E-4	80	5	5	11
P4_4	5,11E-2	4,06E-4	2,55E-3	1,33E-3	76	5	6	13
Moyenne	-	-	-	-	78	5	5	12
Ecart type	-	-	-	-	1,68	0,31	0,54	1,44

Tableau III-1 : Composition chimique du plâtre P4 déterminée par ATD-ATG à partir de quatre échantillons.

Les teneurs massiques en semihydrate (H), en dihydrate (D), en carbonate de calcium (C) et en impuretés non identifiées (I) varient de plus ou moins 2 % d'un échantillon à un autre. La pureté du plâtre, définie comme sa teneur massique en semihydrate β (H) et en dihydrate (D), est estimée à 83 % d'après nos analyses tandis que le fournisseur annonce 87 %. Compte tenu de l'incertitude des mesures, ce résultat est cohérent avec les données du fournisseur.

Des analyses sont réalisées par diffraction de rayons X afin de vérifier la présence des espèces identifiées au cours des mesures par ATD-ATG.

III.1.2. Diffraction des rayons X

Le matériel utilisé est un diffractomètre, D 5000 de SIEMENS (anticathode cuivre, $\lambda = 0,154$ nm). Le logiciel de traitement utilisé est X'Pert HighScore de Philips. Le diagramme obtenu pour le plâtre industriel est donné Figure III-2.

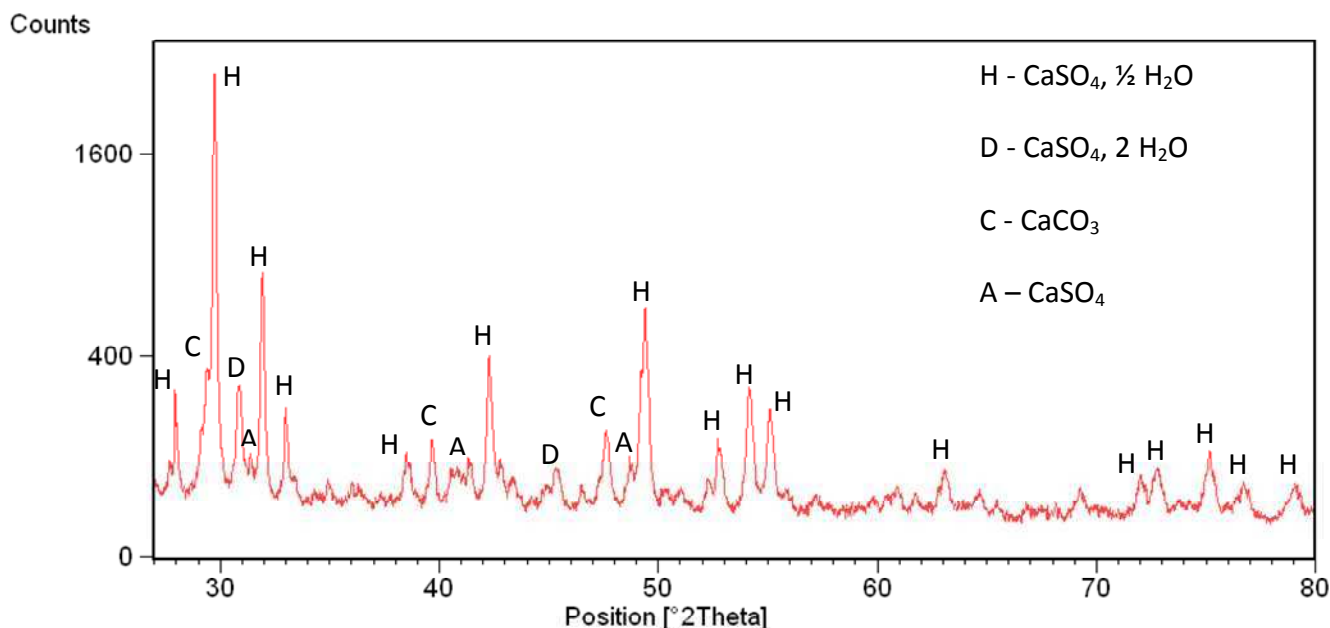


Figure III-2 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X pour le plâtre industriel.

Le diagramme obtenu, similaire à celui de Magallanes-Riviera [20], confirme la présence de semihydrate, de dihydrate et de carbonate de calcium dans le plâtre industriel. De plus, l'analyse par diffraction RX nous a permis d'identifier la présence de sulfate de calcium anhydre de structure hexagonale, il s'agit donc de l'anhydrite III. Ce résultat est cohérent avec la présence du pic 3 observé sur la Figure III-1 qui traduit la transformation structurale de l'anhydrite III en anhydrite II à 360 °C.

III.1.3. Identification des impuretés – Analyse chimique par MEB

Afin d'identifier les impuretés présentes dans le plâtre une analyse chimique est réalisée par Microscopie Electronique à Balayage. On s'intéressera particulièrement aux éléments O, Ca, S, Mg, Al, Si, K souvent présent dans le plâtre. Les pourcentages massiques obtenus pour les éléments O, Ca, et S (Tableau III-3) sont comparés à ceux calculés à partir des quantités moyennes de semihydrate, dihydrate et carbonate de calcium établies par ATD-ATG (Tableau III-1).

Eléments	EDX (% _m)	ATD-ATG (% _m)
O	53,74	42,18
Ca	22,94	23,75
S	18,85	17,49
Mg	0,72	-
Al	1,10	-
Si	2,30	-
K	0,34	-

Tableau III-2 : Pourcentages massiques des éléments O, Ca, S, Mg, Al, Si, K présents dans le plâtre - Comparaison avec les résultats obtenus par ATD-ATG.

Les résultats obtenus par EDX sont cohérents avec les analyses ATD-ATG réalisées sur le plâtre P4. La présence des éléments Al, Mg, Si laissent supposer que le plâtre contient des impuretés du type SiO_2 , MgO , ou Al_2O_3 [63].

III.1.4. Analyses par ATD-ATG de la matrice

Pour vérifier que la réaction d'hydratation du plâtre est bien totale dans le cas d'un rapport e/p de 0,6, deux analyses par ATD-ATG sont réalisées sur des échantillons de matrice M4 prélevés sur des éprouvettes (fabriquées à partir du plâtre P4 avec un rapport e/p de 0,6). Les courbes ATD-ATG obtenues sont présentées sur la Figure III-3.

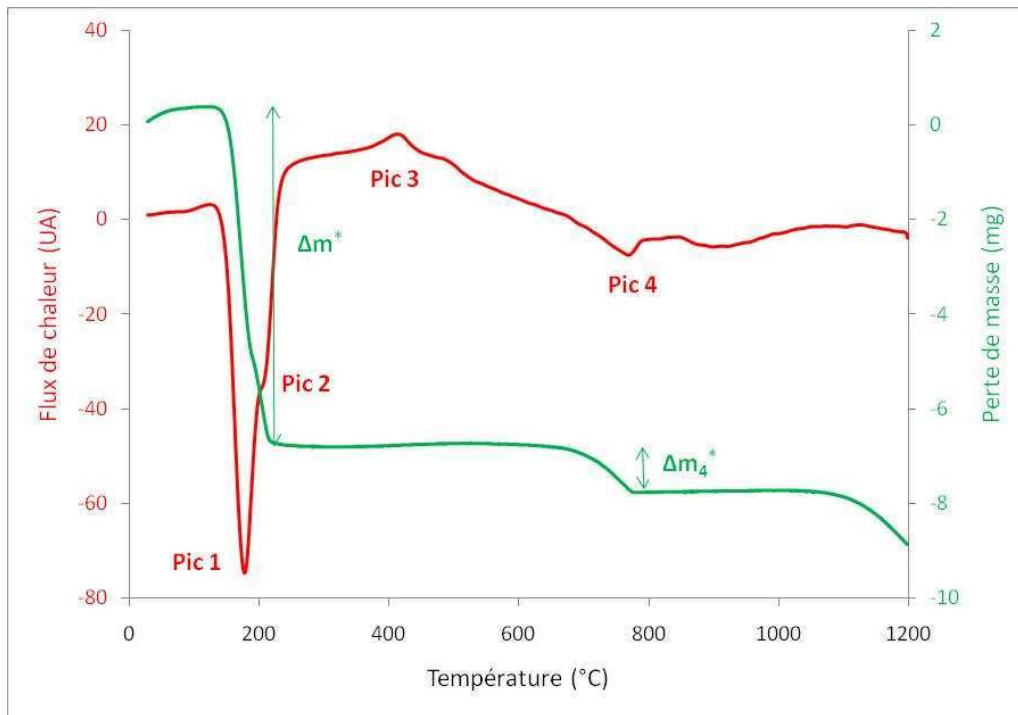
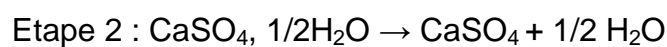
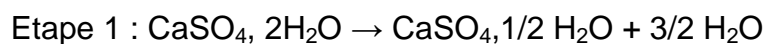


Figure III-3 : Courbes ATD-ATG obtenues pour la matrice M4.

En comparant les Figures III-1 et III-3, on retrouve les pics 3 et 4 sur la courbe de flux thermique (courbe rouge) correspondant respectivement à la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II et à la décomposition du carbonate de calcium. Le plâtre hydraté (ou non) contient donc toujours de l'anhydrite III et du carbonate de calcium. La différence entre les deux courbes apparaît sur les pics 1 et 2. Sur la Figure III-3, le pic 1 endothermique est plus marqué que sur la Figure III-1 car la matrice contient plus de dihydrate que le plâtre, le départ de 3/2 moles d'eau est donc plus important dans ce cas. On observe le phénomène inverse sur le pic 2 moins marqué sur la Figure III-3 car la matrice est moins riche en semihydrate que le plâtre.

Sur la Figure III-3, on observe, entre 150 et 250 °C, une perte de masse Δm^* (courbe verte) en deux étapes, décrites ci-dessous, associée aux pics endothermiques 1 et 2 qui traduit la déshydratation $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ contenu dans la matrice :



En supposant que les 12 %_m d'impuretés (I) et les 5 %_m de carbonate de calcium (C) présents dans le plâtre ne s'hydratent pas et que la réaction d'hydratation du

semihydrate (H) est totale, on détermine les quantités de dihydrate D^* présente dans le plâtre pris et de dihydrate théorique $D^*_{théo}$. $D^*_{théo}$ représente la teneur massique de dihydrate obtenue dans le cas d'une hydratation totale du plâtre P4.

$$\text{Équation III-5 : } D^* = 543 * \frac{\Delta m^*}{m_{echcorr}}$$

$$\text{Équation III-6 : } m_{echcorr} = m_{ech} * (1 - 0,17)$$

$$\text{Équation III-7 : } D^*_{theo} = 1,186 * H + D$$

Les résultats obtenus à partir de ces équations et le rendement (η) de la réaction d'hydratation du plâtre sont donnés dans le Tableau III-3.

	e/p	m_{ech} (g)	Δm^* (g)	D^* (%)	$D^*_{théo}$ (%)	η (%)
M4_1	0,6	5,59E-2	9,27E-3	93	94	99
M4_2	0,6	4,57E-2	7,76E-3	98	98	100

Tableau III-3 : Composition du plâtre pris déterminée par ATD-ATG et rendement de la réaction d'hydratation du plâtre P4 pour un rapport e/p = 0,6.

D'après les valeurs de rendements obtenues on peut considérer que la réaction d'hydratation du plâtre est totale pour un rapport e/p de 0,6.

Dans cette première partie, une composition chimique du plâtre P4 est proposée grâce aux différentes techniques d'analyses chimiques utilisées (ATD-ATG, EDX, DRX). La composition établie est la suivante :

- **78 %_m de semihydrate β**
- **5 %_m de dihydrate**
- **5 %_m de carbonate de calcium**
- **12 %_m d'impuretés de type SiO_2 , MgO , Al_2O_3 etc...**

Les seules espèces a priori susceptibles de s'hydrater au contact de l'eau sont le semihydrate β et le dihydrate. Le semihydrate se transforme en dihydrate tandis que le dihydrate peut se transformer en polyhydrates, $CaSO_4 \cdot n H_2O$ ($n > 2$), substances thermodynamiquement instables qui se transformeraient en dihydrate à brève

échéance à température ambiante (théorie colloïdale de Michaelis [18]). Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement dans le paragraphe III.2.4.

III.2. Mise en place du dispositif de mesure par calorimétrie isotherme

III.2.1. Appareillage

Le calorimètre utilisé est de type Tian Calvet. Il est maintenu à une température de 30 °C pendant les mesures. L'échantillon de plâtre (et additifs selon les cas) est placé dans un creuset en verre dans une canne de mesure. Le volume d'eau déterminé pour un rapport massique e/p donné est introduit dans le creuset en verre grâce à une seringue graduée. L'eau est tout d'abord maintenue au dessus du plâtre dans le calorimètre de type Tian Calvet afin que sa température atteigne la température de mesure dans le calorimètre de 30 °C ($T_{\text{eau}} = T_{\text{échantillon}}$). Le système atteint l'équilibre thermique à 30 °C pendant 1h. Toute perturbation thermique sur la pile thermoélectrique due à l'introduction de la canne dans le calorimètre est ainsi évitée. Puis l'eau est injectée dans le creuset et l'acquisition des mesures commence. On mesure en fonction du temps, grâce à une pile thermoélectrique, une f.e.m (μV) proportionnelle au flux de chaleur mis en jeu au cours de la réaction d'hydratation du plâtre. Le dispositif utilisé est présenté Figure III-4.

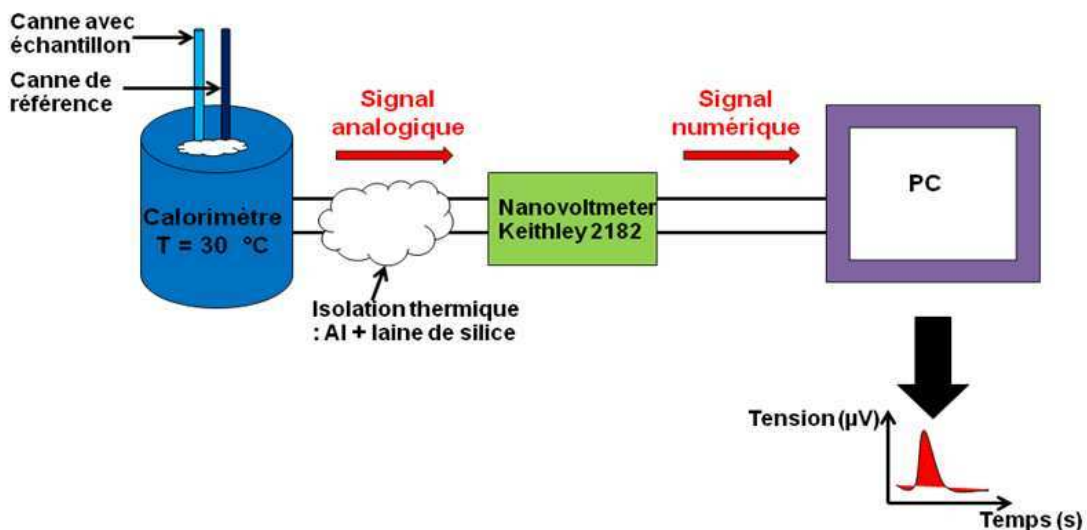


Figure III-4: Dispositif utilisé pour effectuer les mesures par calorimétrie isotherme.

III.2.2. Étalonage du calorimètre

Plusieurs types d'étalonnage ont été testés afin de se rapprocher au mieux des conditions expérimentales d'une mesure réalisée avec le plâtre.

III.2.2.1. Étalonage avec l'alumine

Dans un premier temps, le coefficient d'étalonnage a été déterminé avec un étalon alumine (NBS) pour lequel nous avons mesuré une enthalpie d'échauffement entre la température ambiante 20 °C et la température du calorimètre 30 °C. Ce coefficient permet de déterminer la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation du plâtre.

Cependant les effets mesurés avec l'alumine sont faibles et ne sont pas représentatifs de ceux mesurés avec le plâtre. Nous avons donc procédé à un nouvel étalonnage par effet Joule avec une résistance choisie de façon à mesurer des effets similaires aux nôtres.

III.2.2.2. Étalonage par effet Joule

Le principe de l'étalonnage par effet joule consiste à faire passer un courant (I) dans une résistance (R) placée dans le calorimètre pendant une durée (Δt) ce qui entraîne un dégagement de chaleur (Q) pouvant être évalué selon la loi de Joule : $Q = R I^2 \Delta t$.

La résistance est choisie de façon à mesurer des quantités de chaleur similaires à celles obtenues avec le plâtre (100 et 150 Joules) et elle est plongée dans de l'eau déminéralisée afin de se rapprocher des conditions expérimentales du plâtre. La résistance utilisée est de $748 \pm 0,5 \Omega$ (montage en parallèle de 2 résistances de 1500Ω). Le principe de la mesure est le suivant :

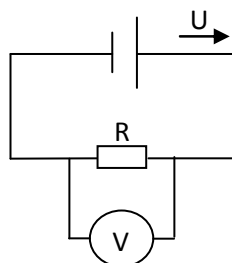


Figure III-5 : Principe de l'étalonnage du calorimètre par effet Joule.

Une tension U est envoyée, une quantité de chaleur Q est mesurée par le calorimètre (Figure III-6). La tension est mesurée aux bornes de la résistance afin de s'affranchir des pertes dues à la résistance des fils. La correspondance entre la quantité de chaleur dégagée (Q) et l'aire mesurée (S) lors de l'intégration du signal obtenu permet de calculer le coefficient d'étalonnage ($J.\mu V^{-1}.s^{-1}$).

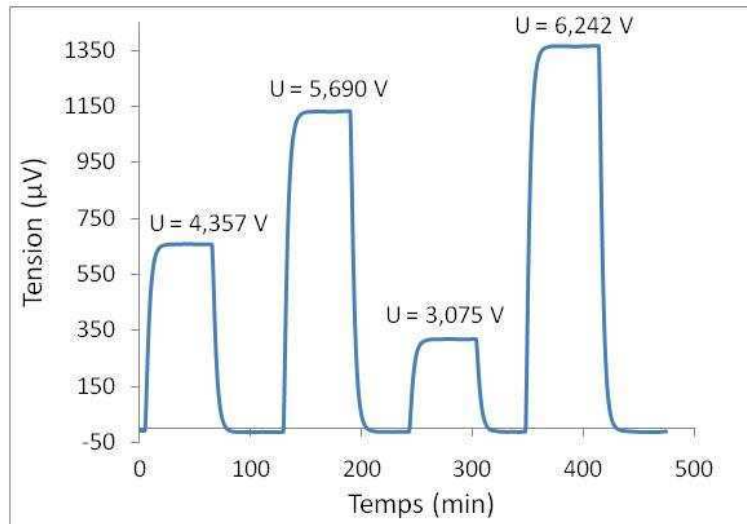


Figure III-6 : Courbes calorimétriques obtenues lors de l'étalonnage par effet Joule.

Suite à ces mesures on vérifie sur la Figure III-7 la linéarité de la réponse du calorimètre dans cette zone de mesure.

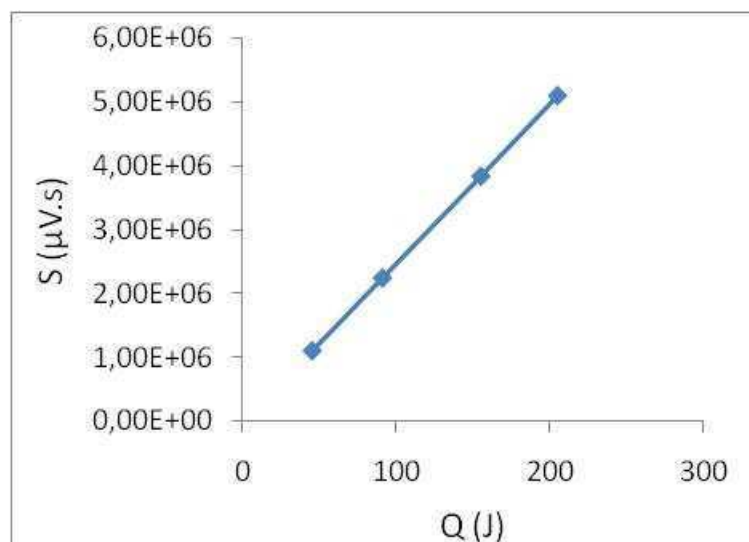


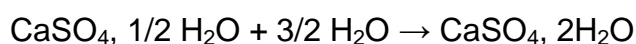
Figure III-7 : Droite $S = f(Q)$ obtenue après étalonnage du calorimètre par effet Joule.

On obtient bien une droite passant par l'origine ce qui traduit la correspondance entre le signal mesuré par le calorimètre et la tension imposée. En considérant la réponse du calorimètre comme la réponse d'un circuit du premier ordre, le temps de réponse du calorimètre est mesuré. Il est estimé à 2 min.

L'inconvénient de ce type d'étalonnage est qu'il sollicite une partie différente de la pile thermoélectrique que celle sollicitée lors d'une mesure avec du plâtre. Finalement, réaliser un étalonnage avec du semihydrate pur nous a paru la meilleure solution pour être le plus représentatif des conditions expérimentales et pour mesurer des effets similaires à ceux du plâtre étudié.

III.2.2.3. Étalonnage avec le semihydrate pur

L'étalonnage est réalisé avec du semihydrate pur Acros Organics. Le semihydrate est hydraté dans le calorimètre selon un rapport e/p de 0,6. La réaction d'hydratation du semihydrate se déroule selon l'équation suivante :



A partir des valeurs fournies par le National Bureau of Standards (Tableau III-4), on calcule l'enthalpie de la réaction d'hydratation du semihydrate qui s'élève à 112 J.g⁻¹.

	ΔH_f 25 °C, 1Bar (kJ.mol ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)
CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O (β)	-1574,65	145,1493
CaSO ₄ , 2H ₂ O	-2022.63	172,1724
CaSO ₄ (II)	-1420.80	136,1416
H ₂ O	-285.83	18,0153

Tableau III-4 : Enthalpies de formation fournies par le NBS [64].

Cinq échantillons de semihydrate sont analysés afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Un exemple de courbe calorimétrique obtenue est donné Figure III-8.

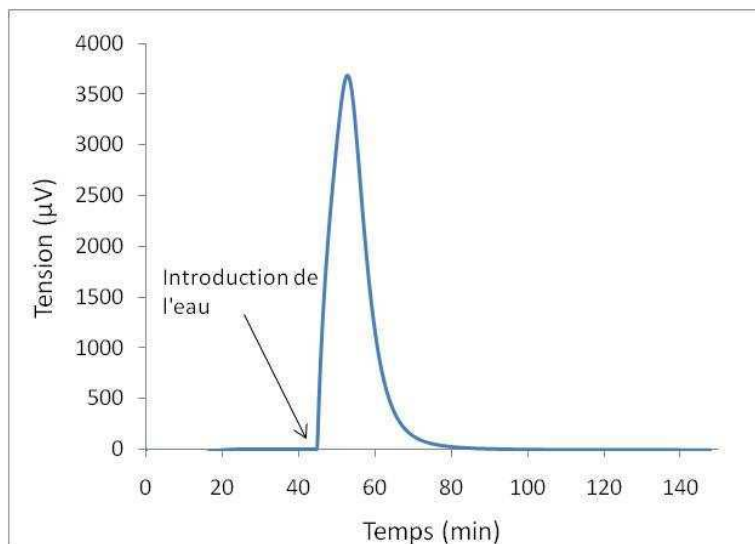


Figure III-8 : Courbe calorimétrique obtenue lors de l'étalonnage avec du semihydrate pur.

La réaction d'hydratation du semihydrate étant exothermique, on observe un pic sur la courbe calorimétrique. Ce pic correspond au phénomène de mouillage et à l'hydratation des grains de semihydrate. Ici, les phénomènes de mouillage et d'hydratation sont confondus en raison de la cinétique rapide de la réaction.

L'effet thermique mesuré expérimentalement (Q_{exp}) au cours de la réaction d'hydratation est comparé à l'effet thermique théorique de la réaction ($Q_{\text{théo}}$). Le coefficient d'étalonnage σ est donné par le rapport $Q_{\text{théo}} / Q_{\text{exp}}$. $Q_{\text{théo}}$ est calculée à partir de l'enthalpie de la réaction d'hydratation du semihydrate et de la masse initiale d'échantillon analysé et Q_{exp} est obtenue en intégrant l'aire du pic observé par la méthode des trapèzes. Les valeurs obtenues pour les cinq mesures sont données dans le Tableau III-5.

Masse analysée (mg)	$Q_{\text{théo}}$ (J)	Q_{exp} ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	σ ($\text{J}\cdot\mu\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
833,05	-93,07	2,528E+06	-3,681E-05
834,35	-93,21	2,461E+06	-3,787E-05
836,94	-93,50	2,463E+06	-3,796E-05
835,75	-93,37	2,465E+06	-3,787E-05
834,37	-93,22	2,449E+06	-3,806E-05

Tableau III-5 : Détermination du coefficient d'étalonnage à partir de mesures sur du semihydrate pur.

L'écart type obtenu sur les cinq coefficients d'étalonnage est très faible ($0,0513 \text{ E-}5$). Les cinq coefficients sont donc moyennés et donnent un **coefficient d'étalonnage de $3,7717\text{E-}5$** . Ce coefficient est utilisé pour la suite de l'étude.

Afin de s'assurer que l'introduction de l'eau dans le calorimètre ne perturbe pas une mesure, l'effet thermique correspondant au transfert de l'eau seule a aussi été mesuré. Aucun effet n'est mesuré, l'ajout de l'eau ne perturbe pas la mesure.

III.2.3. Définitions des paramètres étudiés

III.2.3.1. Allure générale des courbes calorimétriques obtenues

La Figure III-9 présente l'allure générale des courbes obtenues par calorimétrie isotherme lors de l'hydratation du plâtre.

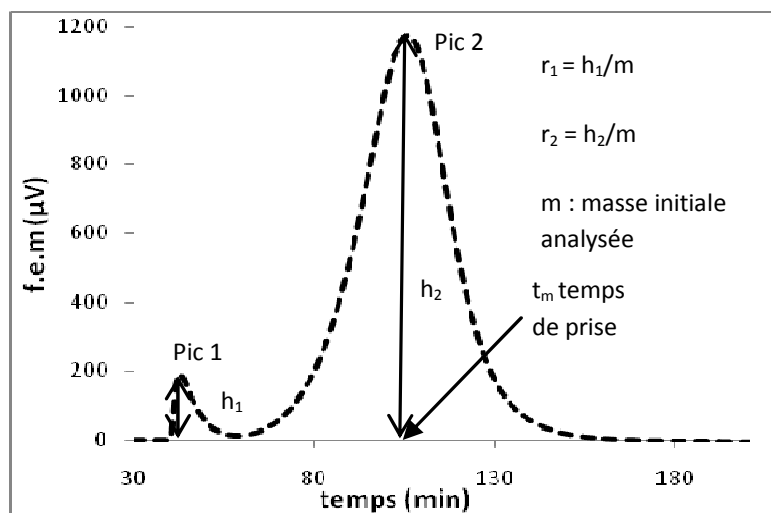


Figure III-9 : Exemple d'une courbe calorimétrique isotherme obtenue lors d'une mesure avec du plâtre.

Les courbes présentent deux pics exothermiques plus ou moins distincts et intenses. Le pic 1 représente le phénomène de mouillage correspondant à la physisorption de l'eau à la surface du plâtre, on parle d'adsorption. Le pic 2 représente le phénomène d'hydratation par l'absorption de l'eau. Les définitions de r_1 , r_2 et t_m sont données dans les paragraphes qui suivent.

III.2.3.2. L'enthalpie ΔH

L'enthalpie est déterminée en intégrant l'aire des deux pics obtenus selon la méthode des trapèzes. Dans cette étude nous déterminons l'enthalpie globale, nous ne séparons pas les deux pics. Grâce au coefficient d'étalonnage, nous déterminons la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation du plâtre.

III.2.3.3. Les rapports r_1 et r_2

L'étude des pics obtenus par calorimétrie montre, sur l'ensemble des mesures, une proportionnalité entre les aires (A) de chacun des pics et leurs hauteurs (h). Le coefficient de proportionnalité (γ) est calculé à partir de l'Équation III-8. Les aires et hauteurs des pics de mouillage et d'hydratation sont notées par les indices 1 et 2 respectivement.

$$\text{Équation III-8 : } \gamma_{1,2} = \frac{A_{1,2}}{h_{1,2}} * m$$

Avec m la masse d'échantillon analysé. Le coefficient (γ) est rapporté à la masse d'échantillon afin de s'affranchir de l'influence de la quantité de matière analysée sur les effets thermiques mesurés.

Les coefficients γ_1 et γ_2 obtenus pour différentes mesures réalisées avec du plâtre P4 sont présentés dans le Tableau III-6.

	γ_1	γ_2
mesure 1	255	888
mesure 2	217	867
mesure 3	280	874
mesure 4	263	821

Tableau III-6 : Coefficients γ_1 et γ_2 obtenus pour différentes mesures par calorimétrie isotherme.

Les résultats présentés dans le Tableau III-6 montrent bien la même proportionnalité entre l'aire des pics et les rapports $h_{1,2}/m$ d'une mesure à une autre. Nous avons alors défini les rapports r_1 et r_2 selon l'Équation III-9 :

$$\text{Équation III-9 : } r_{1,2} = \frac{h_{1,2}}{m}$$

Ces rapports sont respectivement proportionnels à l'énergie d'adsorption (pic 1) et d'absorption (pic 2) de l'eau.

III.2.3.4. L'avancement de la réaction noté α

En intégrant l'aire des deux pics obtenus en fonction du temps, nous obtenons l'avancement de la réaction en fonction du temps. Les résultats obtenus reposent sur deux hypothèses importantes :

Hypothèse 1 : Nous observons un seul type de réaction (une seule valeur d'enthalpie par pic). L'enthalpie est proportionnelle à la quantité de matière ayant réagi.

Hypothèse 2 : Le temps de réponse du calorimètre est très inférieur au temps caractéristique de la cinétique de la réaction observée (2 min contre 45 min pour la réaction d'hydratation).

L'avancement de la réaction d'hydratation α_i au temps t_i est défini de la façon suivante :

$$\text{Équation III-10 : } \alpha_i = \frac{h_i}{H_{tot}}$$

Avec

h_i = enthalpie mesurée entre t_0 et t_i

t_0 = moment où l'eau est introduite dans le creuset

H_{tot} = enthalpie obtenue en intégrant les 2 pics

III.2.3.5. La période d'induction et les temps de début de prise t_d , de prise t_m et de fin de prise t_f

La période d'induction et les temps t_d , t_m et t_f sont définis sur la Figure III-10 afin de caractériser la cinétique de la réaction d'hydratation. Chacun de ces indicateurs correspond à une étape déterminante de la réaction et donne des informations importantes pour la mise en œuvre du produit.

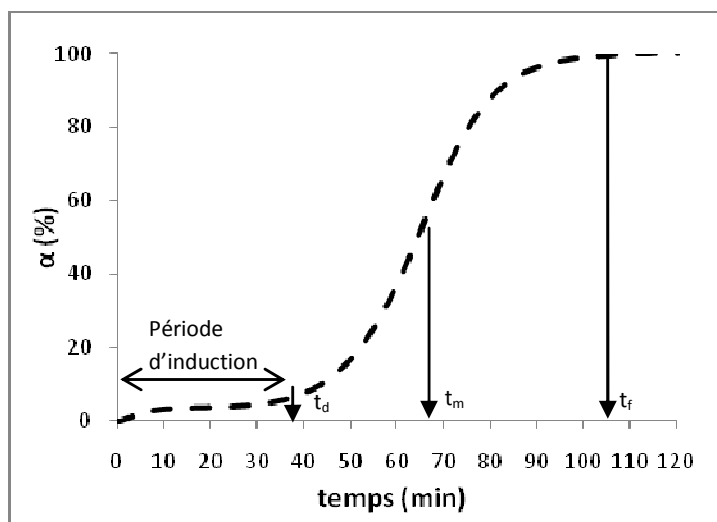


Figure III-10 : Exemple d'une courbe d'avancement obtenue lors de l'hydratation de plâtre.

La période d'induction est définie comme le temps nécessaire à l'apparition des premiers cristaux de gypse qui permettent la cristallisation du semihydrate. Le temps de début de prise t_d correspond au moment où les cristaux de gypse commencent à croître, le temps de prise t_m correspond au moment où la vitesse de la réaction d'hydratation est maximale (abscisse du point d'inflexion de la courbe sigmoïdale $\alpha = f(\text{temps})$). Enfin le temps de fin de prise t_p correspond au moment où le mélange s'est cristallisé.

III.2.4. Correction sur la masse de plâtre analysée

Suite à la caractérisation chimique du plâtre, il a été montré que le plâtre étudié est constitué à 78 %_m de semihydrate β , à 5 %_m de dihydrate, à 5 %_m de carbonate de calcium et à 12 %_m d'impuretés.

Afin de s'assurer que l'on mesure uniquement l'effet thermique dû à la réaction d'hydratation du plâtre, on s'assure que les réactions avec l'eau des phases identifiées et a priori «non hydratables» ne s'accompagnent pas d'effets thermiques.

Les réactions d'hydratation du dihydrate et du carbonate de calcium sont suivies séparément par calorimétrie isotherme. Les mesures sont réalisées sur des produits purs à 30 °C dans un rapport e/p de 0,6. Les quantités de chaleur dégagée, le temps

de prise t_m (s'il y a prise) et les rapports r_1 (pic 1 de mouillage) et r_2 (pic 2 d'hydratation) mesurés sont reportés dans le Tableau III-7.

Produit analysé	Marque	ΔH (J/g)	t_m (min)	r_1	r_2
CaSO ₄ , 2 H ₂ O	Pro Analysis	6	-	53	-
CaCO ₃	Prolabo	-	-	-	-

Tableau III-7 : ΔH , t_m , r_1 et r_2 mesurés lors de la réaction d'hydratation des phases «non hydratables» présentes dans le plâtre P4.

Les résultats confirment que le carbonate de calcium ne réagit pas avec l'eau. Toutefois, au cours de la réaction d'hydratation du dihydrate, un pic exothermique de faible intensité apparaît. Le faible dégagement de chaleur observée (6 J.g^{-1}) peut confirmer la formation éventuelle de polyhydrates CaSO₄, n H₂O ($n > 2$) d'après la théorie colloïdale de Michaelis.

Au vu de ces résultats et avec l'hypothèse que les 12 %_m d'impuretés ne réagissent pas avec l'eau, la masse d'échantillon analysé sera systématiquement corrigée de 17 %_m (12 %_m d'impuretés + 5 %_m de carbonate de calcium).

III.2.5. Détermination des incertitudes de mesure et de reproductibilité

Nous avons estimé, d'une part, l'incertitude de mesure (appareillage, coefficient d'étalonnage, ligne de base) et d'autre part, l'incertitude due à la reproductibilité de l'expérience (tassement de la poudre, chemin de percolation). Dans notre cas, l'incertitude calorimétrique est négligeable car nous obtenons des signaux très importants. L'incertitude de reproductibilité est estimée en réalisant plusieurs fois des mesures sur le même échantillon. Les divers résultats obtenus lors de l'hydratation du plâtre industriel selon un rapport massique eau/plâtre de 0,6 sont présentés dans le Tableau III-8.

	ΔH (J/g)	t_m (min)	r_1	r_2
Mesure 1	114	36	309	2489
Mesure 2	118	41	246	2371
Mesure 3	117	43	273	2413
Mesure 4	117	39	242	2375
Ecart type	2	3	31	55

Tableau III-8 : Détermination des incertitudes de mesures sur les paramètres étudiés.

Les quantités de chaleur mesurées lors de l'hydratation du plâtre sont cohérentes avec la valeur de l'enthalpie théorique (112 J.g^{-1} , voir paragraphe III.2.2.3). Les écarts types obtenus sont considérés comme étant la marge d'erreur sur ΔH , t_m , r_1 et r_2 au cours d'une mesure.

D'après la littérature [14], [65], le dihydrate jouerait un rôle d'accélérateur sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre. Étant donné que la plupart des plâtres industriels contiennent, en général, une proportion variable de dihydrate selon l'origine du plâtre, nous nous sommes intéressés à l'influence de ce dernier sur la cinétique de prise du plâtre.

III.3. Influence de l'ajout de dihydrate pur sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre industriel

Afin de comprendre le rôle « d'accélérateur » du dihydrate les réactions d'hydratation de plusieurs mélanges plâtre + dihydrate pur sont suivies par calorimétrie isotherme. Les mélanges réalisés sont les suivants :

- 95 %_m de plâtre + 5 %_m de dihydrate pur
- 90 %_m de plâtre + 10 %_m de dihydrate pur
- 80 %_m de plâtre + 20 %_m de dihydrate pur

L'hydratation des mélanges est réalisée selon un rapport massique e/p de 0,6. Les courbes obtenues par calorimétrie isotherme sont présentées Figure III-11. Le dihydrate est noté D.

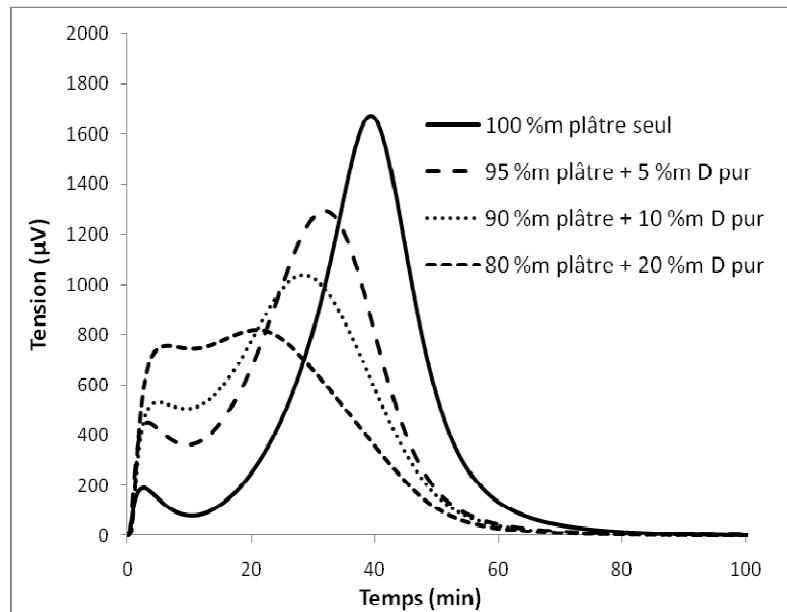


Figure III-11 : Courbes calorimétriques obtenues lors de l'hydratation de mélanges plâtre + dihydrate pur ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Les courbes obtenues confirment bien l'effet « accélérateur » du dihydrate. La courbe de type bimodal, obtenue en absence de dihydrate, tend à devenir monomodale et se décale vers des temps plus courts lorsque la quantité de dihydrate augmente. On remarque aussi que les hauteurs des pics diminuent lorsque la proportion en dihydrate augmente.

L'évolution en fonction du temps des différents paramètres extrapolés à partir de ces courbes (ΔH , t_m , r_1 , r_2) vont permettre de comprendre l'effet du dihydrate sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre. Les quantités de chaleur dégagée et les temps de prise obtenus sont présentés Figure III-12.

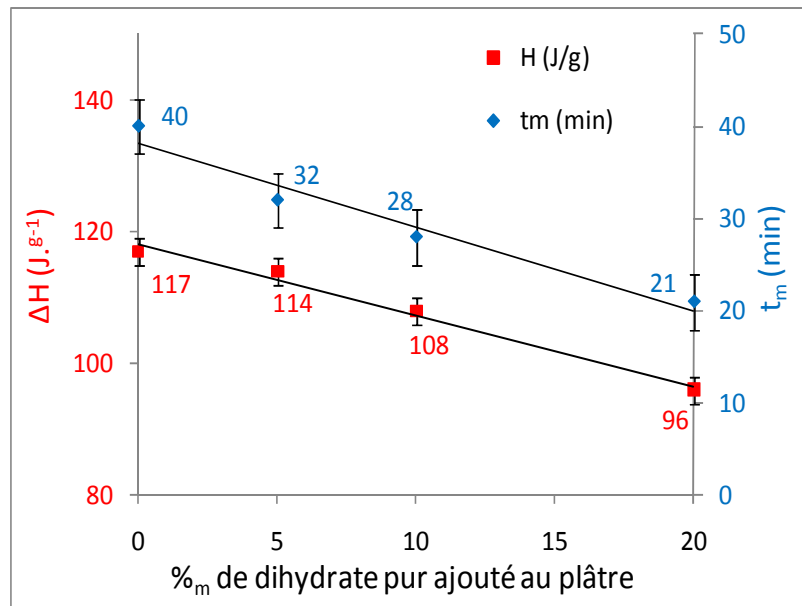


Figure III-12 : ΔH et t_m obtenus lors de l'hydratation de mélanges plâtre + dihydrate pur ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Les quantités de chaleur mesurées diminuent de façon quasi-proportionnelle avec les quantités de dihydrate ajoutées car plus l'échantillon analysé contient de dihydrate plus sa teneur en semihydrate est faible. Or, la quantité de chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation du semihydrate est 19 fois supérieure à celle dégagée lors de la « surhydratation » du dihydrate. Par conséquent, la quantité de chaleur dégagée diminue fortement lorsque la masse de plâtre analysé (semihydrate en majorité) diminue.

Le temps de prise t_m est d'autant plus court que la teneur en dihydrate est élevée. Le dihydrate a donc un effet accélérateur sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre. Le mécanisme de prise du plâtre proposé par Le Châtelier ou Becker Döring [66] peut expliquer ce phénomène. D'après Le Châtelier, la cristallisation du semihydrate en dihydrate (gypse) se fait selon un phénomène de germination-croissance à partir de germes de dihydrate. Plus ces germes sont nombreux, plus le temps de prise t_m est court.

L'évolution des rapports r_1 et r_2 en fonction du pourcentage de dihydrate ajouté, présentée Figure III-13, permet de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau à la surface des gains de semihydrate.

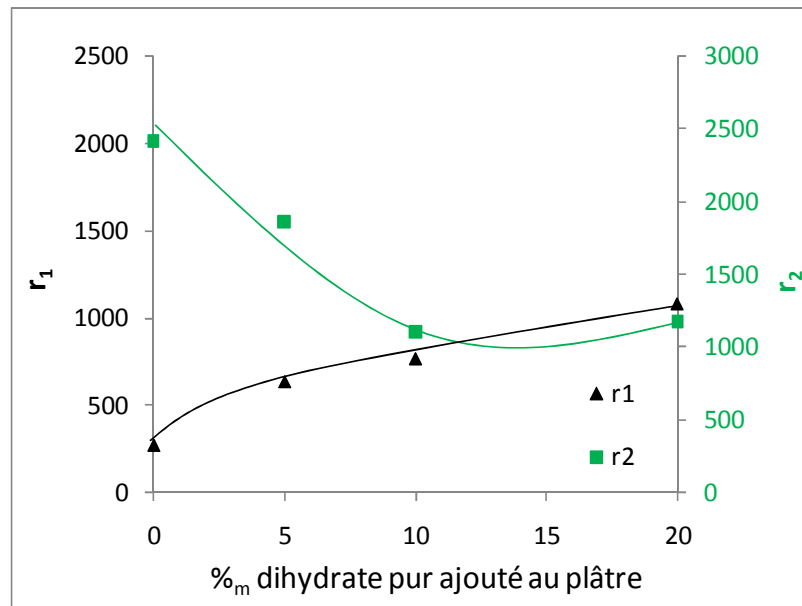


Figure III-13 : Évolution des rapports r_1 et r_2 selon la quantité de dihydrate ajoutée dans le plâtre ($e/p = 0,6$; sans agitation).

L'évolution du rapport r_1 montre que la surface d'adsorption est multipliée par 4 lorsque 20 %_m de dihydrate pur est ajouté au plâtre tandis que la surface d'absorption diminue de moitié. On peut supposer que l'eau est adsorbée à la fois par les grains de semihydrate et par les grains de dihydrate. En revanche, le dihydrate semble ne pas absorber l'eau. L'augmentation de la surface apparente d'adsorption serait due aux grains de dihydrate qui présentent de nombreux sites de nucléation, ce qui permet une précipitation massive des cristaux de gypse d'où une accélération de la vitesse de réaction.

A partir de ces observations et en s'inspirant du mécanisme d'hydratation proposé pour l'anhydrite II par Sievert [67], on peut émettre l'hypothèse d'un processus d'hydratation du semihydrate en plusieurs étapes. Le mécanisme proposé est schématisé sur la Figure III-14.

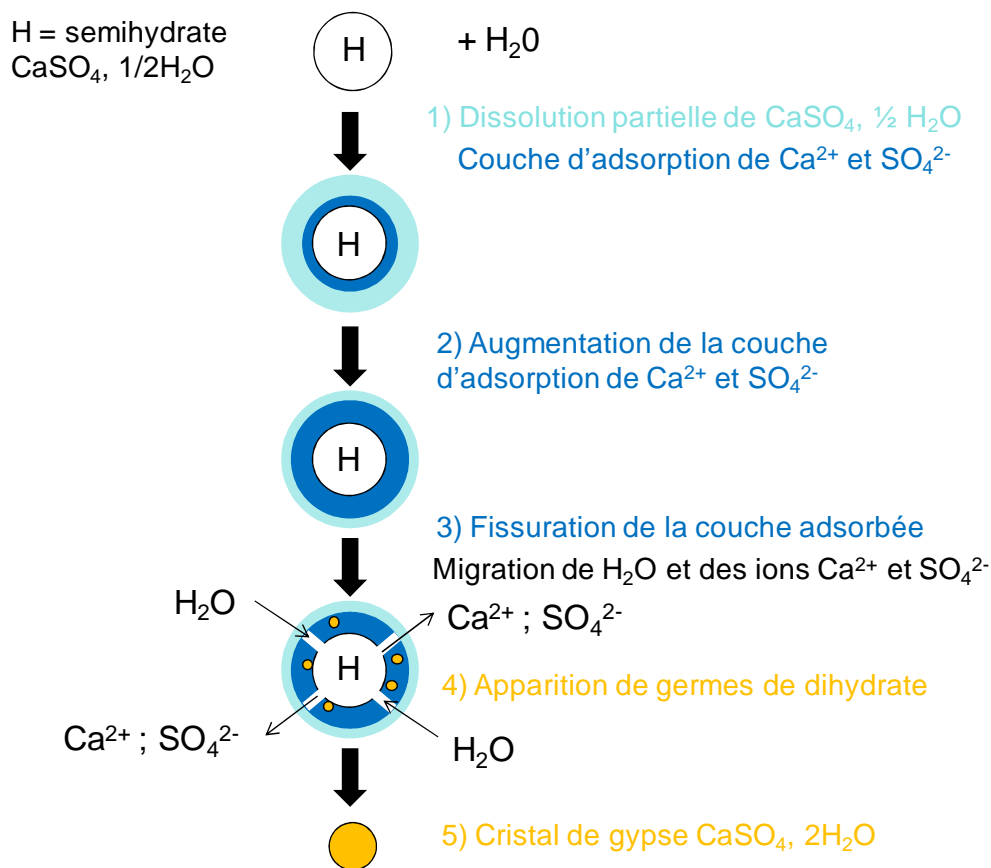


Figure III-14 : Schématisation du comportement des grains de semihydrate vis-à-vis de l'eau.

Étape 1) Le semihydrate se dissout, les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} passent en solution et forment une couche adsorbée à la surface des grains de semihydrate.

Étape 2) Au fur et à mesure de la dissolution du semihydrate, la concentration en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} en solution augmente et l'épaisseur de la couche adsorbée autour du semihydrate croît en fonction du temps.

Étape 3) Les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} du semihydrate ont tendance à passer en solution alors que les molécules d'eau ont plutôt tendance à réagir avec la surface du semihydrate. Ces deux processus sont ralentis par la couche adsorbée. Lorsque la couche adsorbée atteint une certaine épaisseur elle se fissure. Alors les molécules d'eau peuvent réagir avec la surface du semihydrate.

Étape 4) Lorsqu'il y a suffisamment d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} (solution saturée) et de molécules d'eau des germes de dihydrate se forment.

Étape 5) A partir des germes de dihydrate le semihydrate cristallise en dihydrate selon un phénomène de germination croissance.

L'évolution en fonction du temps de l'avancement (α) des réactions observées permet aussi de mettre en évidence les différentes étapes intervenant au cours du processus d'hydratation du plâtre. Les courbes d'avancement sont présentées Figure III-15.

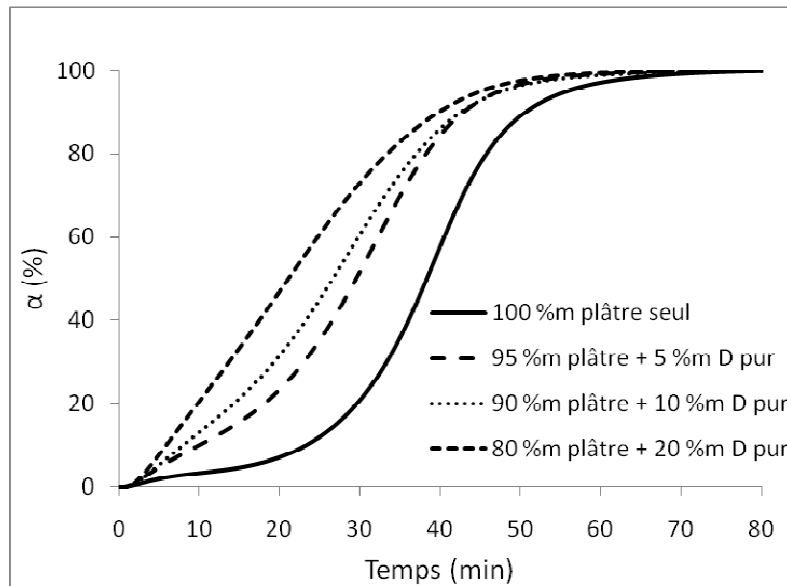


Figure III-15 : Avancements des réactions d'hydratation suivies pour différents mélanges plâtre + dihydrate pur ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Lorsque la quantité de dihydrate augmente nous observons une diminution de la période linéaire initiale "période d'induction" suivie d'une évolution sigmoïdale. La période d'induction est définie par Karmazin [17] comme le temps nécessaire à l'apparition de suffisamment de germes de gypse pour permettre ensuite la précipitation et la croissance de cristaux de gypse. Par conséquent, plus la quantité initiale de germes de dihydrate est importante plus la période d'induction est courte. Puis, les cristaux de gypse apparaissent de plus en plus nombreux jusqu'à un temps t_f (≈ 60 min), au-delà duquel il n'apparaît aucun nouveau cristal.

Dans cette partie du travail (III.3), le dihydrate pur a été rajouté dans un plâtre contenant déjà 5 %_m de dihydrate. On peut alors se demander si la présence initiale de ce dihydrate est indispensable pour observer l'effet « accélérateur » obtenu par l'ajout de dihydrate pur. Nous avons donc réalisé les mêmes mesures que

précédemment en remplaçant le plâtre industriel par le semihydrate pur utilisé lors de l'étalonnage du calorimètre.

III.4. Influence de l'ajout de dihydrate pur sur la cinétique de la réaction d'hydratation d'un semihydrate pur.

Les courbes calorimétriques obtenues pour des mélanges de semihydrate et de dihydrate purs réalisés dans les mêmes proportions que précédemment sont présentées Figure III-16. Le rapport massique eau / semihydrate utilisé est toujours de 0,6.

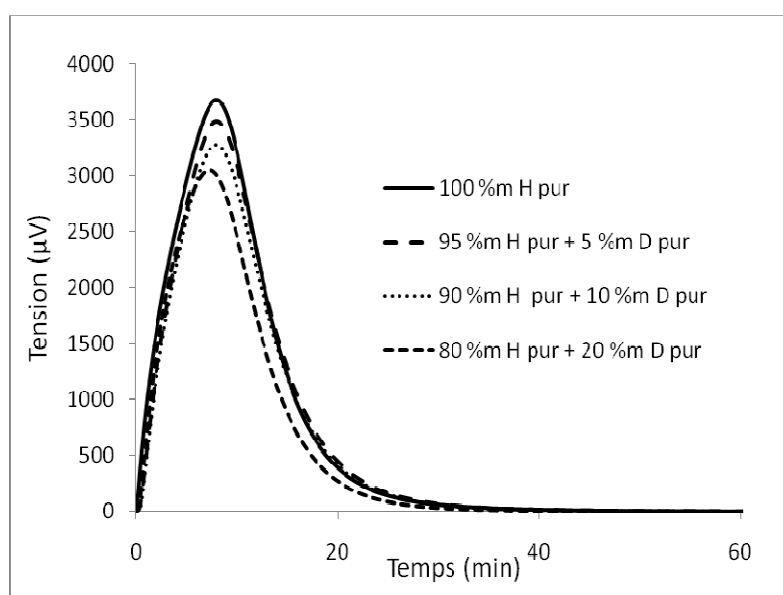


Figure III-16 : Courbes calorimétriques obtenues lors de l'hydratation de mélanges semihydrate pur + dihydrate pur ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Les courbes obtenues avec le semihydrate pur sont de type monomodal contrairement à celles obtenues avec le plâtre. L'absence de pic de mouillage et de période d'induction laisse supposer que la cristallisation du dihydrate est instantanée que ce soit pour le semihydrate seul ou pour des mélanges semihydrate – dihydrate purs.

On remarque aussi que, dans le cas des mélanges semihydrate - dihydrate purs, l'effet « accélérateur » du dihydrate n'est pas visible. En effet, les courbes se superposent de façon homothétique quelle que soit la quantité de dihydrate. La hauteur du pic d'hydratation (r_2) diminue lorsque la teneur en dihydrate augmente.

Cette diminution de r_2 s'explique par la plus faible quantité de semihydrate pour les mélanges plus riches en dihydrate et donc une plus petite surface d'absorption.

Toutefois, la cinétique rapide obtenue pour le semihydrate seul est surprenante. En effet, nous avons observé précédemment que la croissance des cristaux de gypse est favorisée lorsque le plâtre contient des germes de dihydrate. Or le semihydrate pur n'en contient pas, a priori. Cependant, il est possible qu'une partie du semihydrate pur se soit transformée en dihydrate au contact de l'humidité de l'air. Afin de vérifier cette hypothèse, une mesure avec du semihydrate pur placé en milieu humide (taux d'humidité proche de 100 %) pendant 24h, est réalisée. La courbe d'avancement ainsi obtenue est comparée à celle du semihydrate pur et sec sur la Figure III-17.

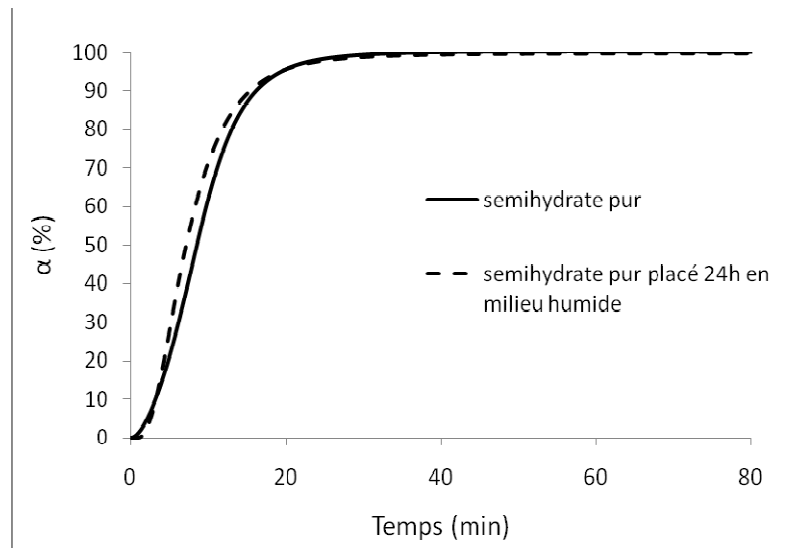


Figure III-17 : Effet des conditions de stockage sur la cinétique de la réaction d'hydratation du semihydrate pur ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Les courbes d'avancement se superposent, un autre paramètre est donc responsable de la cinétique rapide obtenue pour le semihydrate pur seul. Pour expliquer l'annihilation de l'effet du dihydrate, nous avons donc supposé l'intervention d'un autre paramètre : la granulométrie des grains de semihydrate. En effet, le semihydrate pur utilisé présente une distribution monomodale autour d'un pic centré à $10 \mu\text{m}$ tandis que le plâtre utilisé présente une distribution bimodale autour de 10 et $150 \mu\text{m}$. Le plâtre P4 a donc été tamisé de façon à obtenir une distribution granulométrique similaire à celle du semihydrate pur. Les courbes calorimétriques

obtenues pour le plâtre et le semihydrate, ramenées à une même granulométrie sont présentées Figure III-18.

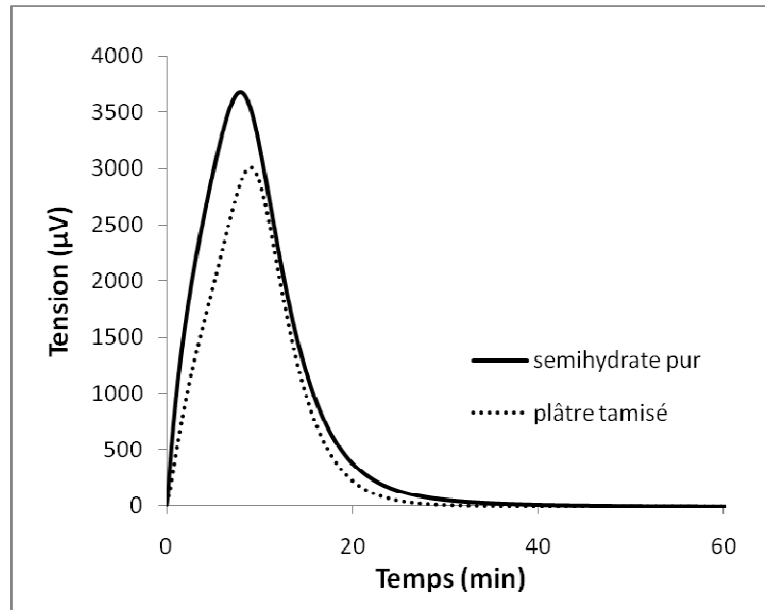


Figure III-18 : Comparaison entre les courbes calorimétriques obtenues pour du plâtre tamisé à 10 µm et du semihydrate de même granulométrie ($e/p = 0,6$; sans agitation).

En prenant des distributions granulométriques identiques pour le plâtre et le semihydrate pur, nous avons obtenu des courbes similaires. L'intensité du pic obtenu avec le plâtre est moins importante car il contient des impuretés.

Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle l'effet de la granulométrie est prépondérant sur l'effet de la teneur en dihydrate sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre.

Afin de comprendre l'évolution de la cinétique du plâtre industriel en fonction de sa distribution granulométrique une partie de l'étude par calorimétrie isotherme est réalisée sur des échantillons de granulométries diverses.

III.5. Influence de la granulométrie du plâtre sur la cinétique de la réaction d'hydratation

Différents échantillons du même plâtre, avec des granulométries différentes $D(0,9)$ de 134, 191, 426 et 970 µm, sont étudiés.

Remarque : $D(0,9) = x$, signifie que 90 % des particules ont un diamètre inférieur ou égal à x .

L'hydratation est réalisée pour un rapport massique e/p de 0,6. Les quantités de chaleur et les temps de prise, obtenus pour les différentes granulométries, sont présentés sur la Figure III-19.

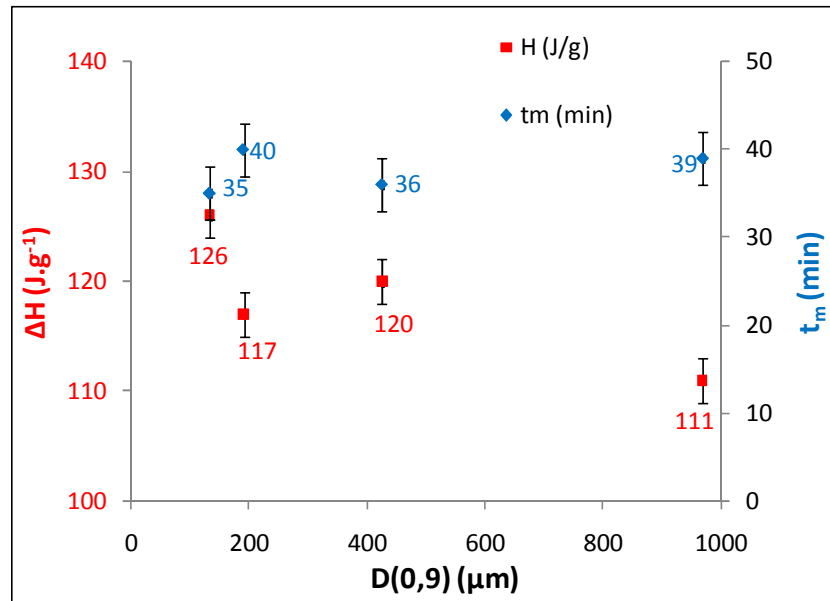


Figure III-19 : ΔH et t_m obtenus pour les différentes granulométries de plâtre étudiées ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Bien que la composition chimique du plâtre soit la même pour toutes les granulométries, les quantités de chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation varient entre 111 ± 2 et 126 ± 2 J.g⁻¹. L'enthalpie élevée mesurée pour le plâtre présentant un D(0,9) de 134 μm laisse supposer que cet échantillon présente une quantité d'impuretés inférieure aux autres plâtres de granulométrie plus élevée. La correction de 17 %_m sur la masse de l'échantillon à 134 μm serait donc surévaluée. On peut donc émettre l'hypothèse que le diamètre des impuretés est supérieur à 134 μm.

La valeur d'enthalpie la plus faible obtenue pour le plâtre ayant un D(0,9) de 970 μm est sans doute sous estimée en raison de la cinétique lente observée pour ce plâtre. En effet, plus le plâtre est grossier plus la cinétique de la réaction d'hydratation est lente et plus les pics obtenus sont « étalés » dans le temps (Figure III-20). Il est alors difficile de déterminer la fin de la réaction.

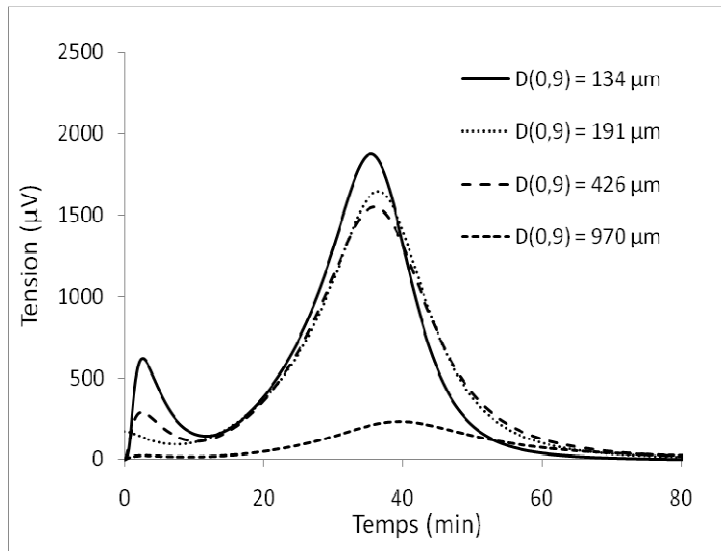


Figure III-20 : Courbes calorimétriques obtenues pour diverses granulométries du plâtre industriel ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Les temps de prise mesurés sur la Figure III-19 sont compris entre 35 ± 3 et 40 ± 3 min. D'une façon générale t_m augmente lorsque la granulométrie du plâtre devient plus grossière. L'évolution des rapports r_1 et r_2 en fonction de la granulométrie présentée Figure III-21 confirme bien que l'hydratation est plus difficile pour les plâtres grossiers.

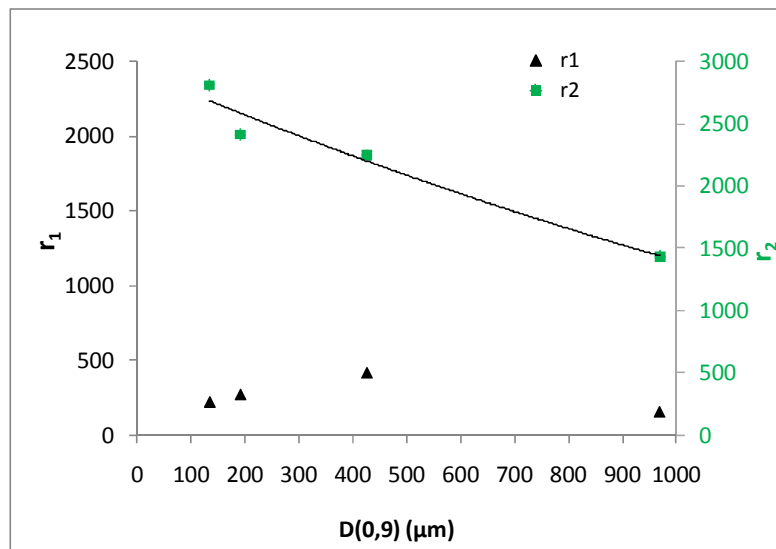


Figure III-21 : Évolution des rapports r_1 et r_2 selon la granulométrie du plâtre ($e/p = 0,6$; sans agitation).

D'une manière générale, plus le plâtre est grossier, plus les rapports r_1 et r_2 sont petits. Cette diminution peut s'expliquer par une plus petite surface de contact eau-plâtre pour les particules de grande taille. Le calcul suivant permet de comprendre la relation entre la surface de contact eau-plâtre (S) et le diamètre moyen (D) de nos particules.

Soient V le volume total occupé par les particules de diamètre moyen D et v le volume d'une particule. Les particules sont assimilées à des sphères.

$$v = \frac{4}{3} \pi D^3/8$$

$$v = D^3\pi/6$$

On peut en déduire le nombre de particules n contenues dans le volume V :

$$n = V/v$$

$$= (6 \cdot V) / (\pi \cdot D^3)$$

Ainsi la surface de contact eau-plâtre S pour n particules de surface s est :

$$S = n \cdot s$$

$$= n \cdot D^2/4$$

$$= (3 \cdot V) / (2 \cdot D)$$

La surface de contact eau-plâtre est donc inversement proportionnelle au diamètre moyen des particules. La petite surface de contact eau-plâtre, dans le cas des plâtres grossiers, diminue la réactivité et par suite ralentit l'hydratation, du fait de la percolation plus lente de l'eau. Les courbes d'avancement en fonction du temps, présentées Figure III-22, confirment cette hypothèse.

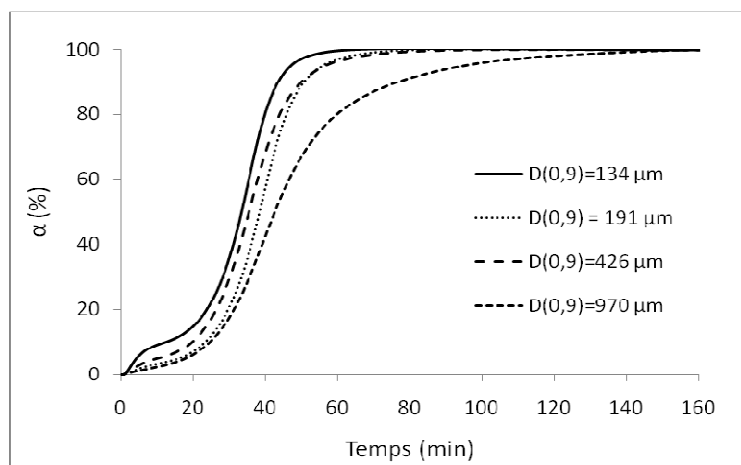


Figure III-22 : Influence de la granulométrie sur l'avancement α de la réaction d'hydratation du plâtre ($e/p = 0,6$; sans agitation).

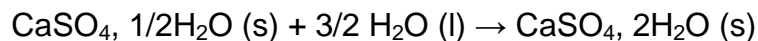
On observe bien une augmentation de la période d'induction dans le cas des plâtres grossiers.

La cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre est donc influencée par des caractéristiques propres au plâtre (composition chimique, granulométrie) mais aussi par les conditions de mise en œuvre notamment la quantité d'eau utilisée pour l'hydratation (rapport massique e/p) et l'agitation du mélange eau - plâtre.

III.6. Influence des conditions de mise en œuvre sur la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre

III.6.1. Effet de rapport massique eau/plâtre (e/p)

Le rapport e/p calculé pour des quantités stœchiométriques à partir de la réaction suivante est de 0,2 :



En pratique, ce rapport n'est jamais utilisé sur les chaînes de fabrication de produit à base de plâtre. En effet, lorsque l'on gâche du plâtre (sans charge, ni additif) avec des quantités d'eau mesurées pour des rapports e/p inférieurs à 0,5, le plâtre prend en masse très rapidement et ne peut pas être coulé dans un moule. L'influence du rapport e/p sur la cinétique de la réaction d'hydratation est particulièrement intéressante d'un point de vue industriel afin d'ajuster les quantités d'eau utilisées sur la chaîne de fabrication.

Pour cette étude, le plâtre P4 est hydraté selon les rapports massiques suivants : 0,2 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 ; 1,2 et 1,3. Nous avons représenté la chaleur dégagée et le temps de prise en fonction du rapport e/p sur la Figure III-23.

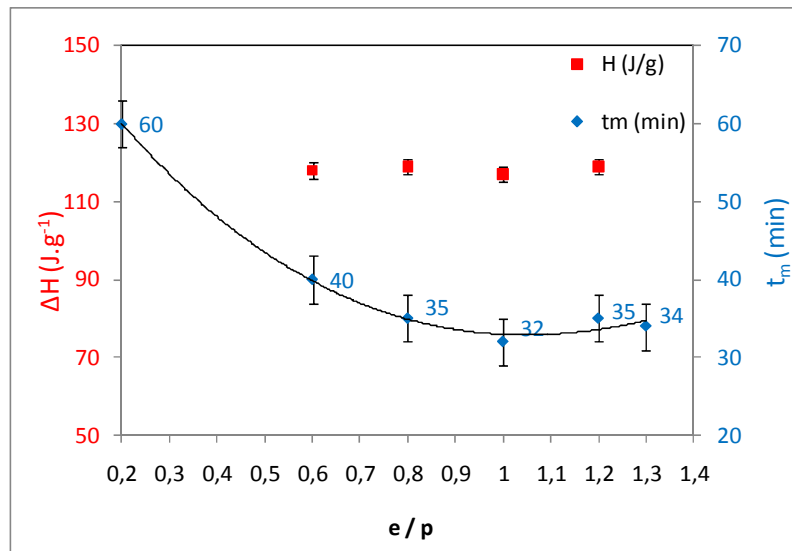


Figure III-23 : ΔH et t_m obtenus lors de l'hydratation du plâtre industriel en fonction du rapport e/p (sans agitation).

Sur la Figure III-23, on constate que quel que soit le rapport e/p , la quantité de chaleur dégagée est la même ce qui traduit une composition chimique du plâtre similaire d'un échantillon à l'autre. Les temps de prise diminuent jusqu'à une hydratation selon un rapport e/p de 0,8 puis ils restent constants entre 0,8 et 1,3 ($t_m \approx 33$ min). La cinétique la plus rapide est obtenue à partir de $e/p = 0,6$.

Concernant la mesure selon les quantités stœchiométriques ($e/p = 0,2$), la valeur de ΔH n'est pas indiquée car la cinétique de la réaction est longue et la mesure a été volontairement interrompue au bout de 5 heures. Seuls le temps de prise t_m ainsi que les rapports r_1 et r_2 sont exploités dans le cas du rapport e/p de 0,2. Le temps de prise obtenu (60 min) est deux fois plus long que pour les rapports e/p plus élevés. En fin de mesure, dans les proportions stœchiométriques, on observe que certains grains de plâtre sont encore secs tandis que pour les mesures réalisées avec les rapports $e/p = 1,2$ et 1,3, nous observons deux phases : une phase solide (plâtre pris, dihydrate) et une phase liquide (l'eau en excès). Le mouillage des grains semble difficile dans les proportions stœchiométriques. De plus, la courbe d'avancement (Figure III-24) obtenue pour un rapport e/p de 0,2 met en évidence une dissolution difficile du semihydrate (période d'induction longue) suivie d'une lente cristallisation en dihydrate.

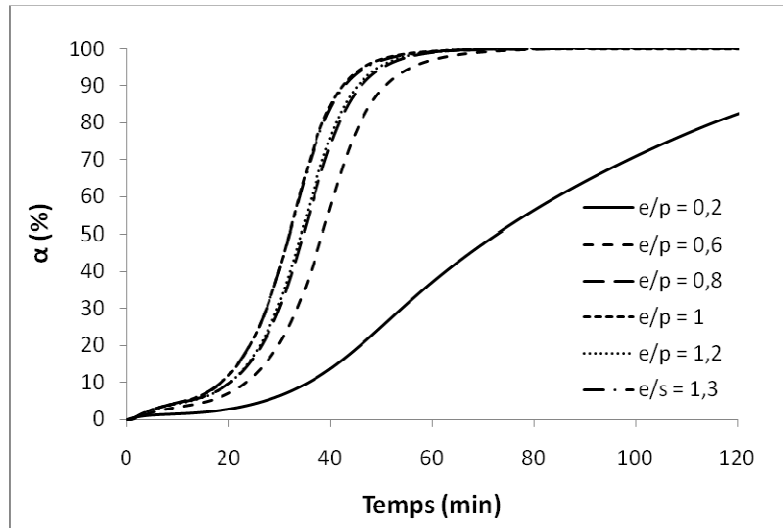


Figure III-24 : Influence du rapport e/p sur l'avancement α de la réaction d'hydratation du plâtre (sans agitation).

L'évolution des rapports r_1 et r_2 (Figure III-25) permet de comprendre en partie les phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau selon le rapport e/p .

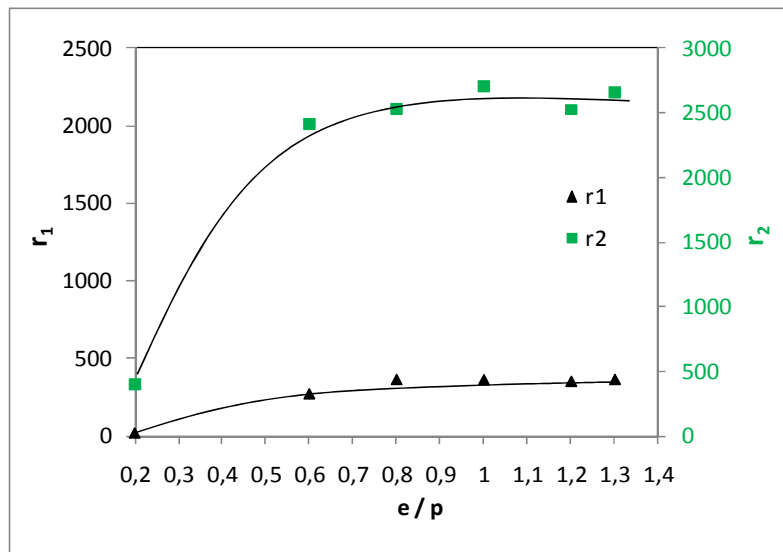


Figure III-25 : Évolution des rapports r_1 et r_2 selon la quantité d'eau utilisée pour l'hydratation du plâtre (sans agitation).

Les valeurs de r_2 sont 8 fois plus importantes que celles de r_1 . Ceci n'est pas surprenant car le phénomène d'absorption de l'eau se fait en volume tandis que l'adsorption est un phénomène de surface. Le rapport r_1 est proche de 0 dans les conditions stœchiométriques ($r_1 \approx 11$) puis augmente jusqu'à un rapport e/p de 0,6 et

se stabilise pour les rapports e/p plus élevés ($r_1 \approx 300$). Cette évolution de r_1 confirme que le mouillage est difficile dans les conditions stœchiométriques et la stabilisation de r_1 à partir de 0,6 montre que l'excès d'eau n'améliore pas son adsorption par les grains de plâtre. En ce qui concerne l'absorption d'eau, l'évolution de r_2 suit celle de r_1 .

D'après ces résultats, il apparaît préférable de travailler avec des rapports e/p \geq 0,6 afin d'assurer la meilleure hydratation des grains de plâtre et la cinétique la plus rapide.

III.6.2. Effet de l'agitation

La mesure réalisée sur le plâtre industriel selon un rapport massique e/p = 0,6 (paragraphe III.6.1) est effectuée à titre comparatif dans un calorimètre basculant. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-9.

	$\Delta H \pm 2$ (J.g ⁻¹)	$t_m \pm 3$ (min)	$r_1 \pm 27$	$r_2 \pm 41$
Sans agitation	117	40	268	2412
Avec agitation	140	30	314	3218

Tableau III-9 : Comparaison entre ΔH , t_m , r_1 et r_2 obtenus lors de l'hydratation du plâtre avec et sans agitation (e/p = 0,6).

La quantité de chaleur dégagée lorsque le système est agité est 1,2 fois supérieure à celle mesurée pour le même système sans agitation. Il semble que l'agitation ajoute un effet thermique exothermique en plus de celui de la réaction d'hydratation du plâtre.

Avec agitation, les grains de plâtre absorbent beaucoup mieux l'eau (r_2 1,3 fois plus grand sous agitation) ce qui se traduit par un temps de prise plus court. L'agitation semble favoriser la percolation de l'eau et l'avancement de la réaction (Figure III-26) est alors plus rapide.

Pendant les 10 premières minutes (après introduction de l'eau), l'évolution de l'avancement α est similaire avec ou sans agitation, puis la cristallisation et la

croissance des germes de gypse commence plus tôt sous agitation (période d'induction plus courte).

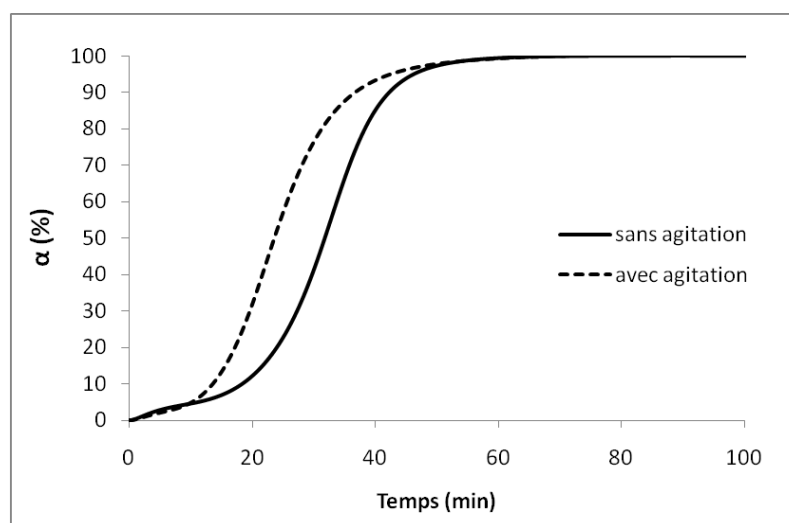


Figure III-26 : Effet de l'agitation sur l'avancement α de la réaction d'hydratation du plâtre ($e/p = 0,6$).

Dans le but de travailler avec le moins d'eau possible pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques et d'adapter la formulation mise au point à la chaîne de production industrielle, il est indispensable d'utiliser des additifs type retardant ou fluidifiant pour maintenir une texture homogène. Ces additifs font donc l'objet de la partie III.7 du chapitre de calorimétrie.

III.7. Influence des additifs sur la cinétique de la réaction d'hydratation

Les additifs étudiés sont le retardant P Tricosal et le fluidifiant Chryso Flowder M20 utilisés par la société EXTHA. Le retardant P est un sel de calcium d'acide aminé N-polyoxyméthylène et le fluidifiant est une résine de type mélamine. Ces deux additifs se présentent sous forme de poudre. Les mesures sont réalisées pour un rapport massique eau/plâtre de 0,6 et les quantités d'additifs analysées ont été fixées d'après les recommandations des fiches techniques des produits. Le plâtre utilisé est le plâtre P4.

Afin de pallier à un problème d'échantillonnage (faible quantité d'additifs), les additifs sont dilués dans l'eau d'hydratation qui est ensuite introduite dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue.

III.7.1. Effet du retardant

Le retardant est introduit dans les proportions suivantes : 0,01 ; 0,02 ; 0,03 %_m selon le procédé décrit précédemment.

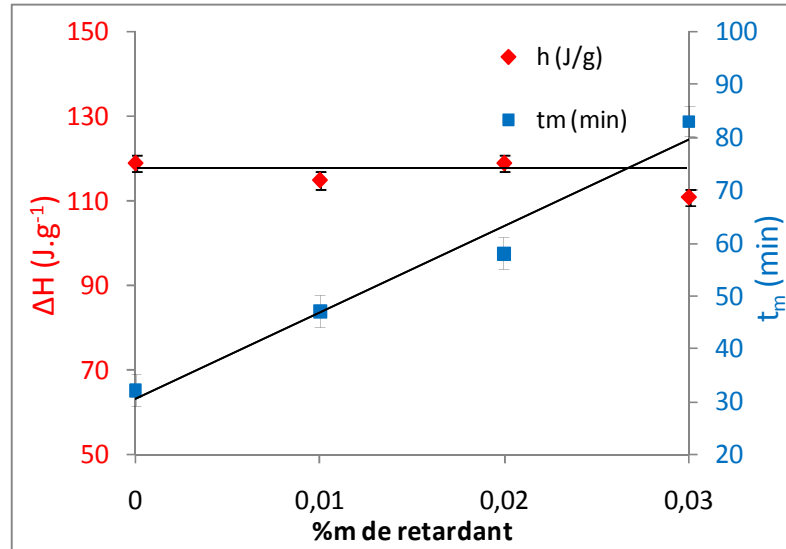


Figure III-27 : ΔH et t_m obtenus lors de l'hydratation du plâtre industriel en fonction de la quantité de retardant utilisé ($e/p = 0,6$; sans agitation).

D'après les résultats présentés Figure III-27, la quantité de chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation peut être considérée comme quasi-constante quelle que soit la quantité de retardant introduite. Pour la composition contenant 0,03 %_m de retardant, la quantité de chaleur dégagée est légèrement inférieure aux autres mais l'acquisition étant longue dans ce cas, il est probable qu'une partie du pic d'hydratation n'ait pas été intégrée, d'où une valeur d'enthalpie plus faible. La stabilité de ΔH montre que la réaction du retardant avec l'eau se fait sans effet thermique supplémentaire à celui de l'hydratation du plâtre. Ce résultat a été confirmé au cours d'une mesure où seul le retardant est hydraté.

Le temps de prise t_m augmente de façon linéaire avec la quantité de retardant, le retardant remplit donc bien sa fonction dans l'intervalle d'observation. D'après la droite obtenue, nous pouvons établir l'Équation III-11 permettant d'estimer le temps de prise quelle que soit la quantité de retardant utilisée entre 0 et 0,03 %_m.

$$\text{Équation III-11 : } t_m ; e/p=1 \text{ (min)} = 1640 \text{ (min)} * \%m \text{ de retardant} + 30,4 \text{ (min)}$$

Dans notre cas, le temps de prise obtenu pour les quantités de 0,01 et 0,02 %_m est suffisant pour s'adapter à la chaîne de fabrication industrielle.

Afin de comprendre comment agit le retardant, nous nous intéresserons aux surfaces d'adsorption et d'absorption en étudiant l'évolution des rapports r_1 et r_2 (Figure III-28).

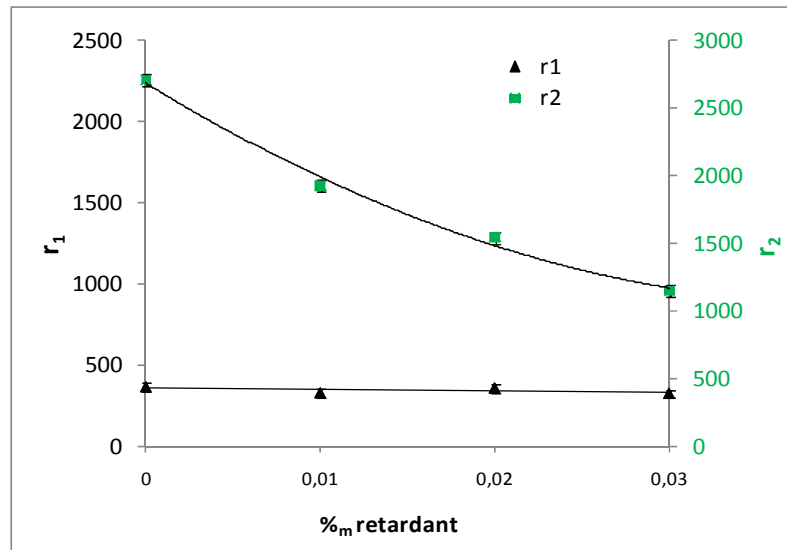


Figure III-28 : Évolution des rapports r_1 et r_2 selon la quantité de retardant utilisée pour l'hydratation du plâtre ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Le rapport r_1 est constant quelle que soit la quantité de retardant introduite. Le retardant ne modifie donc pas l'adsorption de l'eau. En revanche, le rapport r_2 diminue de 57 % entre une mesure effectuée sans retardant et une réalisée avec 0,03 %_m de retardant. Ceci traduit une diminution considérable de la surface d'absorption en présence de retardant. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le retardant s'adsorbe sous forme de film autour des grains de plâtre en créant une « barrière hydrophobe » qui limite la diffusion de l'eau dans les grains.

L'évolution de l'avancement α de la réaction montre bien que le retardant ralentit l'apparition des premiers germes de dihydrate (Figure III-29). En effet, sur cette figure on constate que plus on met de retardant, plus les courbes se déplacent vers des temps longs.

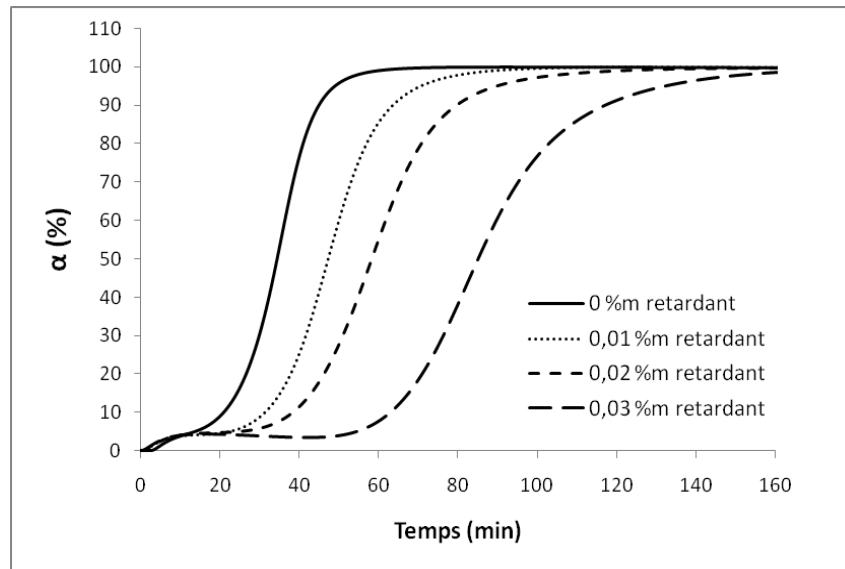


Figure III-29 : Influence de la quantité de retardant sur l'avancement α de la réaction d'hydratation ($e/p = 0,6$; sans agitation).

L'ajout de 0,03 %_m de retardant entraîne une période d'induction 5 fois plus longue que pour une même mesure sans retardant ce qui montre bien que le retardant modifie le mouillage initial du plâtre avec l'eau.

Cependant nous pouvons nous demander, d'une part, si lors de l'hydratation, la quantité d'eau utilisée ne modifie pas l'effet du retardant en diminuant sa concentration et d'autre part, si la pellicule formée par le retardant autour des grains de plâtre résiste à l'agitation.

Les mesures précédentes (0,01 ; 0,02 ; 0,03 %_m de retardant et $e/p = 0,6$) sont réalisées pour un rapport e/p de 1 afin de diminuer la concentration de retardant. On constate que l'excès d'eau diminue l'effet du retardant car la concentration en retardant dans le milieu diminue, l'absorption de l'eau est alors facilitée et le retardant joue donc moins bien son rôle.

Afin de vérifier que l'agitation n'affecte pas l'effet du retardant, une mesure est réalisée dans le calorimètre basculant avec le plâtre industriel et 0,03 %_m de retardant pour un rapport e/p de 1.

Suite à cette mesure, il apparaît que la surface d'adsorption est la même avec ou sans agitation mais la surface d'absorption de l'eau est trois fois plus grande sous agitation (sous agitation $r_2 = 2780$; sans agitation $r_2 = 955$). L'agitation aurait donc

tendance à casser la pellicule de retardant adsorbée par les grains de semihydrate, l'absorption de l'eau est alors favorisée ce qui entraîne un temps de prise plus court.

III.7.2. Effet du fluidifiant

Le fluidifiant est introduit dans les proportions suivantes : 0,3 ; 0,6 ; 0,9 %_m selon le procédé décrit précédemment. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-30 et Figure III-31.

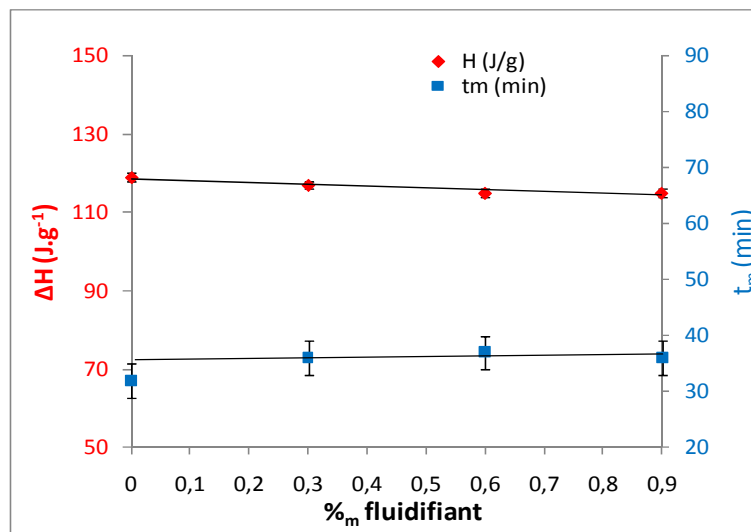


Figure III-30 : ΔH et t_m obtenus lors de l'hydratation du plâtre industriel en fonction de la quantité de fluidifiant utilisé ($e/p = 0,6$; sans agitation).

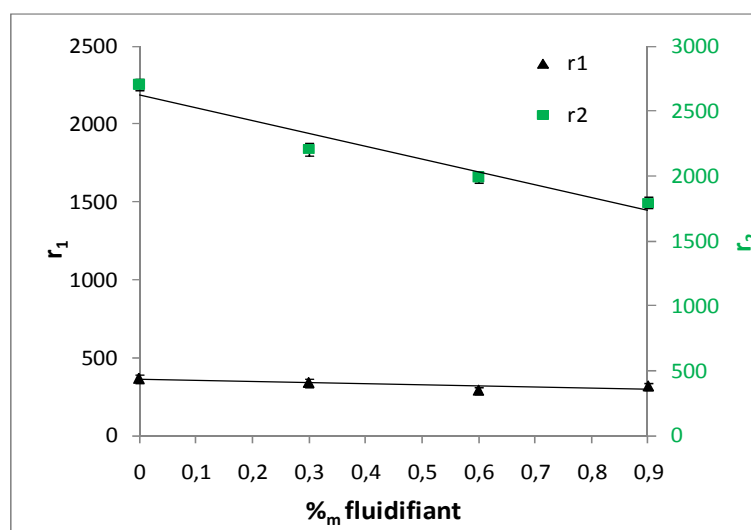


Figure III-31 : Évolution des rapports r_1 et r_2 selon la quantité de fluidifiant utilisée pour l'hydratation du plâtre ($e/p = 0,6$; sans agitation).

Dans l'intervalle considéré, sur la Figure III-30 la quantité de chaleur dégagée et le temps de prise sont considérés comme constants quelle que soit la quantité de fluidifiant. Comme pour le retardant, la réaction du fluidifiant avec l'eau se fait sans effet thermique. De plus, d'après les résultats présentés sur la Figure III-31, quelle que soit la quantité de fluidifiant, le rapport r_1 est stable. Le fluidifiant n'a donc pas d'effet sur l'adsorption de l'eau. En revanche, r_2 diminue de 34 % entre une mesure réalisée sans fluidifiant et une mesure réalisée avec 0,9 %_m de fluidifiant.

Bien que l'évolution générale des rapports r_1 et r_2 soient similaires dans les cas du fluidifiant et du retardant, les deux additifs n'ont pas le même effet sur t_m . Dans le cas du retardant, nous avons émis l'hypothèse d'une barrière hydrophobe limitant la diffusion de l'eau au cœur des grains de semihydrate afin d'expliquer la diminution de r_2 accompagnée de l'allongement de la période d'induction et de t_m . Cette hypothèse ne peut pas être faite pour le fluidifiant puisque la période d'induction et le temps de prise t_m ne varient pas (Figure III-32). En revanche, nous pouvons supposer que le fluidifiant est absorbé par le semihydrate à la place de l'eau, d'où une intensité du pic d'hydratation moins élevée.

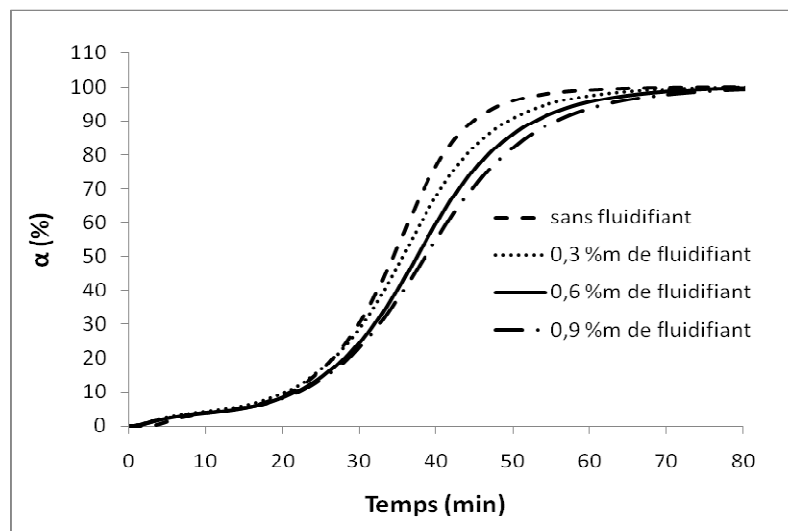


Figure III-32 : Influence de la quantité de fluidifiant sur l'avancement α de la réaction d'hydratation du plâtre pour un rapport $e/p = 1$ (sans agitation).

D'un point de vue thermodynamique, l'effet du fluidifiant sur la cinétique de la réaction est négligeable par rapport à celui du retardant. En pratique, l'effet du fluidifiant est bien visible lors de la mise en œuvre. Il s'agit plutôt d'un effet

rhéologique diminuant la viscosité du mélange permettant ainsi de diminuer la quantité d'eau utilisée et donc d'augmenter les propriétés mécaniques.

Conclusion

Ces travaux, par calorimétrie isotherme, permettent une compréhension relativement complète de l'influence de différents paramètres tels que la quantité de dihydrate, la taille des grains, le rapport e/p et l'ajout d'adjuvants (type retardant ou fluidifiant) sur l'hydratation du plâtre. Il est même possible d'avancer des hypothèses sérieuses concernant notamment le mode d'action des adjuvants sur le phénomène de germination - croissance du gypse.

Ainsi, il est certain que l'ajout de dihydrate dans le plâtre a un effet accélérateur sur le phénomène de prise du plâtre. En présence de dihydrate, dans une proportion comprise entre 5 et 20 %_m, on observe la disparition de la période d'induction qui correspond à la dissolution du semihydrate permettant d'obtenir une solution saturée en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Le dihydrate constitue des germes qui favorisent la cristallisation instantanée du semihydrate en gypse. Plus le plâtre est riche en dihydrate, plus l'utilisation d'adjuvants type retardant paraît indispensable pour une bonne adaptation à la chaîne de production, pour laquelle un temps de prise autour de 45 minutes est préférable. Cependant, dans les proportions étudiées, l'effet accélérateur du dihydrate disparaît pour les plâtres présentant une granulométrie centrée à 10 μm . Cette observation laisse supposer que la granulométrie influence la cinétique d'hydratation.

L'étude concernant l'influence de la granulométrie du plâtre sur la cinétique d'hydratation montre une cinétique plus lente dans le cas des plâtres les plus grossiers, certainement en raison de la plus petite surface de contact eau - semihydrate dans ce cas.

Le rapport e/p et l'agitation du système au cours de la mesure modifient aussi la cinétique d'hydratation du plâtre. Pour des rapports e/p supérieurs ou égaux à 0,6, on note une meilleure absorption de l'eau par le semihydrate et un temps de prise autour de 35 minutes. L'absorption de l'eau est aussi favorisée par l'agitation du mélange, ce qui a tendance à diminuer le temps de prise (22 minutes). De plus, l'agitation du mélange semble ajouter un effet thermique exothermique de l'ordre de 20 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. Afin de confirmer ou non cette hypothèse, une mesure dans le calorimètre basculant avec uniquement de l'eau serait nécessaire.

Les modes d'action d'un retardant et d'un fluidifiant couramment utilisés dans les formulations plâtrières ont pu être établis. Le retardant semble former un film hydrophobe autour des grains de semihydrate qui ralentit l'adsorption de l'eau et par conséquent la prise du plâtre. L'action du fluidifiant étudié a plus un effet sur la viscosité du mélange que sur la cinétique d'hydratation du semihydrate. Il permet notamment de diminuer la quantité d'eau nécessaire à la mise en œuvre.

CHAPITRE IV. Propriétés thermo-mécaniques du composite - Modélisation

Introduction

Après s'être intéressé dans les chapitres II et III à la matrice plâtre du matériau, le choix de charges, permettant d'obtenir un matériau qui reste intègre lors d'un incendie tout en présentant des qualités de barrière thermique, s'est imposé. Dans notre cas, on distingue deux types de charges :

- les renforts mécaniques dont le rôle est d'améliorer les propriétés mécaniques notamment le module d'Young E du matériau,
- les renforts thermiques qui, eux, vont permettre d'obtenir un produit de faible conductivité présentant de bonnes qualités d'isolant thermique.

Dans le chapitre I, les charges couramment utilisées dans le domaine de la protection incendie ont été présentées. Les renforts mécaniques se présentent habituellement sous forme de fibres (fibres de verre, de basalte, de quartz ou encore wollastonite) tandis que les renforts thermiques sont plutôt de type granulaire (vermiculite, perlite, mica, céramiques creuses). Plusieurs critères sont considérés pour le choix des charges notamment leurs caractéristiques mécaniques et thermiques (module d'Young, température de fusion), leur densité mais aussi leur coût et leur disponibilité sur le marché.

Lorsque les charges sont introduites dans la matrice, on obtient un matériau constitué de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. On parle alors de matériau composite. Selon le type et la quantité de charges introduites, les conditions de mise en œuvre doivent être adaptées, notamment la quantité d'eau utilisée. Or, il a été montré dans le chapitre II, que les propriétés mécaniques du matériau dépendent fortement du rapport e/p et du taux de porosité qui en résulte. Selon les formulations testées, le composite présentera donc, après séchage, une porosité variable pouvant diminuer les propriétés mécaniques du

matériau. L'enjeu majeur est donc de réussir à déterminer les quantités de charges qui vont permettre d'obtenir de bonnes propriétés thermiques sans pour autant pénaliser les propriétés mécaniques.

La première partie du chapitre est consacrée au choix du type de charges utilisées. Puis dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'influence du type et de la quantité de renforts thermiques sur les propriétés thermiques du composite. Les chaleurs spécifiques, conductivités et diffusivités thermiques seront mesurées pour diverses formulations de composite. L'évolution de ces valeurs sera corrélée aux taux de porosité du matériau. Cette étude permettra notamment de comparer l'efficacité en tant qu'isolant thermique des renforts sélectionnés.

Dans une troisième partie, l'influence de la quantité de renforts thermiques sur les propriétés mécaniques sera traitée. Ainsi, d'après les résultats obtenus dans cette partie et ceux de la deuxième partie, il sera possible de fixer les quantités optimales de charges permettant d'allier à la fois de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

Puis, les tests thermiques réalisés à « échelle laboratoire » sur la composition de plaque retenue seront présentés.

Pour finir, plusieurs modèles analytiques et un modèle numérique, développé sous Abaqus, seront proposés afin de prévoir la conductivité thermique et le module d'Young du composite poreux et multiphasé.

IV.1. Procédé de sélection des renforts

Au vu des différentes contraintes s'exerçant sur les matériaux lors d'un incendie et de celles liées à l'industrialisation des matériaux, les paramètres à considérer dans le choix des renforts peuvent être répertoriés. Les matériaux de protection incendie doivent présenter une faible conductivité thermique, une résistance pyroscopique élevée ainsi que des propriétés mécaniques spécifiques : élasticité et résistance aux chocs thermiques et mécaniques. De plus, ils doivent être légers et dans le cadre de leur industrialisation, les constituants de base doivent être facilement disponibles et peu onéreux.

Les propriétés finales à atteindre étant connues, nos objectifs sont :

- Une meilleure compréhension des relations entre la microstructure du composite et les propriétés mécaniques et thermiques.
- Trouver un bon compromis entre propriétés thermiques et mécaniques car nous verrons que l'ajout de charges thermiques a souvent un effet contradictoire sur les propriétés mécaniques (et inversement pour les charges mécaniques).
- Proposer une formulation de plaque coupe-feu 2h.

Afin de sélectionner les matériaux les plus performants pour la conception de ce panneau, nous avons suivi le procédé de sélection illustré par la Figure IV-1.

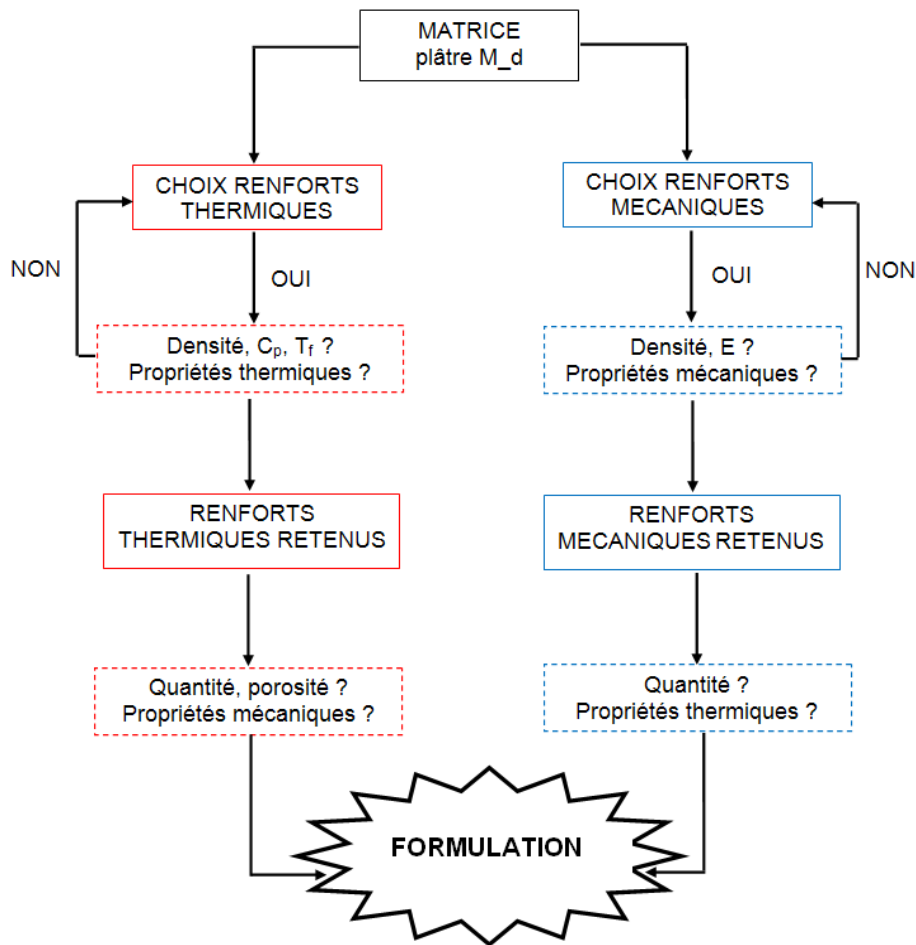


Figure IV-1 : Procédé de sélection des renforts.

Sur la base de ce procédé, les renforts thermiques et mécaniques sont sélectionnés.

IV.1.1.Choix des renforts thermiques

Les renforts sélectionnés dans cette partie sont appelés « renforts thermiques » car ils sont essentiellement choisis pour leurs caractéristiques thermiques (T_f , λ) mais l'ajout de tels renforts à la matrice du composite a aussi des effets sur les propriétés mécaniques (E) et sur la densité du matériau.

Les principales caractéristiques des renforts thermiques proposés dans le chapitre I sont récapitulées dans le Tableau IV-1. Pour chaque renfort thermique, on note sa masse volumique ρ , sa conductivité thermique λ , sa température de fusion T_f . On s'intéresse aussi à l'effet favorable ou défavorable du renfort sur les propriétés mécaniques. Ce dernier est représenté par une flèche : flèche vers le haut en cas

d'amélioration des propriétés et flèche vers le bas dans le cas contraire. Les caractéristiques données sont issues des fiches techniques des produits [68] [69] et de la littérature [5].

	ρ (g.cm ⁻³)	λ à 25 °C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	T_f (°C)
Vermiculite	0,10 (forme expansée)	0,06	1370
Mica	0,24	0,35	1250
Perlite	0,40	0,04 – 0,05	1100
Céramiques creuses	0,70	0,10 – 0,20	1200
matrice (e/p = 0,5)	1,37	0,58	-

Tableau IV-1 : Caractéristiques des différents renforts thermiques envisagés.

Parmi les renforts thermiques étudiés, la perlite et les microsphères céramiques creuses ne sont pas retenues en raison de leur densité plus élevée que celle du mica et de la vermiculite ainsi que de leurs températures de fusion plus basses.

Concernant le mica et la vermiculite, ces deux charges présentent certains avantages et peuvent s'avérer complémentaires. En effet, les deux avantages essentiels de la vermiculite sont sa faible conductivité et sa très faible densité mais son inconvénient majeur est l'effet néfaste qu'elle a sur les propriétés mécaniques du composite. Cet inconvénient peut sans doute être compensé par le mica qui présente une température de fusion élevée et surtout une bonne résistance à la traction. Pour ces raisons, **nous avons retenu la vermiculite et le mica en tant que renforts thermiques.**

Le mica et la vermiculite utilisés dans la suite de l'étude proviennent de la société CMMP et sont connus sous les appellations respectives BRIOMICA® I 25-200 et GRANUTEC® E. Leurs principales caractéristiques sont données dans le Tableau IV-2.

Renforts thermiques		Mica	Vermiculite
Composition chimique (%m)	SiO ₂	48,80	40,5
	Al ₂ O ₃	32,60	12,7
	Fe ₂ O ₃	2,80	5,5
	Na ₂ O	1,30	0
	TiO ₂	0,20	1,1
	MnO	0,10	0
	MgO	0,05	24,2
	CaO	0	1,6
	K ₂ O	0	6,9
Densité apparente (g.cm⁻³)		0,24	0,13
λ à 25 °C (W.m⁻¹.K⁻¹)		0,35	0,065
T_f (°C)		1270	1315

Tableau IV-2 : Caractéristiques physicochimiques du mica et de la vermiculite utilisés en tant que renforts thermiques.

IV.1.2.Choix des renforts mécaniques

Les renforts sélectionnés dans ce paragraphe sont appelés « renforts mécaniques » car ils sont choisis pour leur capacité à améliorer les propriétés mécaniques (E) mais ces renforts peuvent aussi avoir une influence sur les propriétés thermiques à haute température.

Les principales caractéristiques des renforts mécaniques proposés dans le chapitre I sont récapitulées dans le Tableau IV-3.

	ρ (g.cm ⁻³)	T _f (°C)	E (GPa)
Fibre de quartz	2,1	1550	66
Fibre de verre	2,5	650	77
Wollastonite	2,7	1540	15
Fibre de basalte	2,8	1450	89
Matrice (e/p = 0,5)	1,37	-	7,4

Tableau IV-3 : Caractéristiques des différents renforts mécaniques envisagés.

Parmi les quatre types de fibres présentés dans le Tableau IV-3, **nous avons sélectionné les fibres de verre** car elles sont moins onéreuses que les fibres de quartz, plus facilement disponibles que les fibres de basalte et elles présentent un module d'élasticité (E) cinq fois plus élevé que celui de la wollastonite.

Une fois les renforts sélectionnés, différentes compositions élaborées à partir du plâtre P4 (chapitre II) et des charges retenues, sont testées mécaniquement et thermiquement pour définir exactement les quantités de charges qui permettront d'obtenir le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et thermiques. Cela permettra de retenir une formulation pour panneau coupe – feu 2h destiné à la protection incendie.

IV.2. Propriétés thermiques du composite

L'évolution des qualités de barrière thermique du composite en fonction du type et de la quantité des renforts utilisés est évaluée en mesurant la chaleur spécifique, la diffusivité et la conductivité thermique du matériau.

L'objectif de cette partie est de comprendre comment l'ajout de renforts thermiques type vermiculite et mica modifie les propriétés thermiques telles que la chaleur spécifique et la conductivité thermique du composite.

IV.2.1.Préparation des échantillons

Les mesures de chaleur spécifique, de diffusivité et de conductivité thermiques sont réalisées sur les échantillons dont les compositions sont données dans le Tableau IV-4. Les échantillons sont préparés selon le protocole décrit dans le paragraphe II.2.2. Le retardant utilisé est le retardant P et le fluidifiant est le Chryso Flowder M20. Les échantillons sont notés M pour « matrice » avec un indice qui représente la quantité massique et le type de charges introduit dans celle-ci.

Echantillons	Plâtre P4 (% _m)	V (% _m)	M (% _m)	Fibres de verre (% _m)	Retardant (% _m)	Fluidifiant (% _m)	e/p
M4	100	0	0	0	0,01	0,9	0,40
M _{5V}	94	5	0	0			0,57
M _{25V}	74	25	0	0			1,40
M _{5M}	94	0	5	0			0,44
M _{10M}	89	0	10	0			0,52
M _{1F}	98,09	0	0	1			0,50

Tableau IV-4 : Composition des échantillons présentant des teneurs variables en renforts.

Les quantités de renforts ajoutés dans la matrice sont fixées suite à des essais de mise en œuvre des mélanges et à des tests thermiques. En dessous des limites inférieures fixées, l'apport thermique des renforts est insuffisant et, au-delà des limites supérieures, l'adaptabilité du produit à la chaîne de production n'est pas possible.

Le mica absorbe peu l'eau, le rapport e/p est donc peu modifié lors de l'ajout de celui-ci dans la matrice fibrée. La quantité d'eau est ajustée lors de la mise en œuvre de façon à obtenir une viscosité qui s'adaptera à la chaîne industrielle.

Concernant la vermiculite, sa structure en feuillet lui procure un fort pouvoir d'absorption ce qui nécessite un ajout d'eau lors de la mise en œuvre d'où les variations du rapport e/p. Une courbe permettant de déterminer la quantité d'eau minimale nécessaire pour préparer un mélange avec une quantité de vermiculite donnée est donc mise au point. Le critère permettant d'ajuster la valeur de e/p est la

viscosité du mélange. La courbe est extrapolée à partir de valeurs expérimentales présentées sur la Figure IV-2.

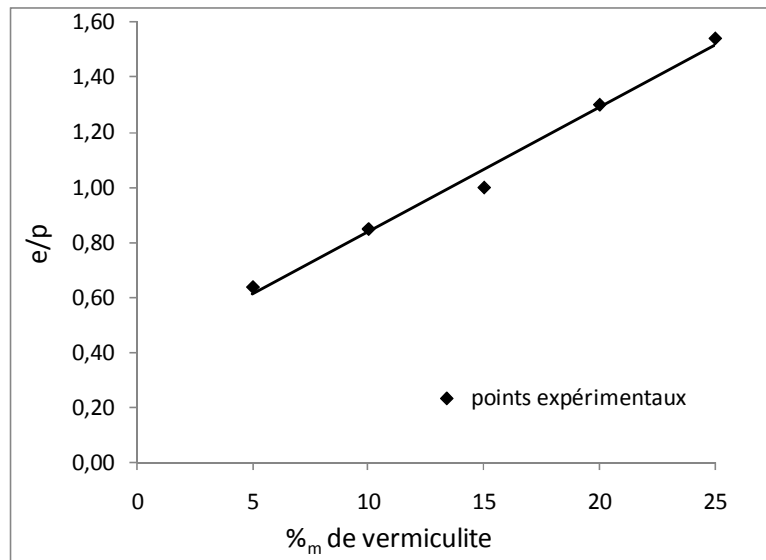


Figure IV-2 : Courbe permettant de déterminer le rapport e/p minimum quelle que soit la quantité de vermiculite introduite dans la matrice.

A partir de ces valeurs, nous avons établi l'Équation IV-1 qui permet de déterminer le rapport e/p minimum quelle que soit la quantité de vermiculite introduite dans la matrice.

$$\text{Équation IV-1 : } e/p = 0,045 * \%_m \text{ de vermiculite} + 0,4$$

Les échantillons sont préparés avec le rapport e/p fixé par l'Équation I-3 puis séchés dans les conditions décrites dans le paragraphe II.2.2. Ils seront ensuite utilisés pour les mesures de chaleur spécifique, de conductivité thermique et de module d'élasticité.

IV.2.2. Dispositif de mesure de la chaleur spécifique par calorimétrie différentielle

Les mesures de chaleurs spécifiques (C_p) pour différentes formulations de composite permettent d'évaluer une propriété intrinsèque au matériau et serviront au calcul des conductivités thermiques dans le paragraphe IV.2.4.

Les chaleurs spécifiques sont mesurées par calorimétrie différentielle avec un appareil DSC 131 de Setaram sur des échantillons conservés dans une enceinte à atmosphère contrôlée (taux d'humidité de 50 % selon la norme NF EN 1363-1 [7]). Le principe de mesure est fondé sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules : une cellule contenant l'échantillon et une cellule de référence. Pour chaque échantillon, trois mesures sont réalisées : une mesure avec la cellule de référence vide (blanc), une mesure avec un saphir dans la cellule de référence et une mesure avec l'échantillon considéré.

Les mesures sont effectuées à basse température entre 5 et 70 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹ afin d'obtenir un signal stable à température ambiante. Le système est refroidi avec de l'azote liquide. A titre d'exemple, l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour la matrice seule est présentée sur la Figure IV-3.

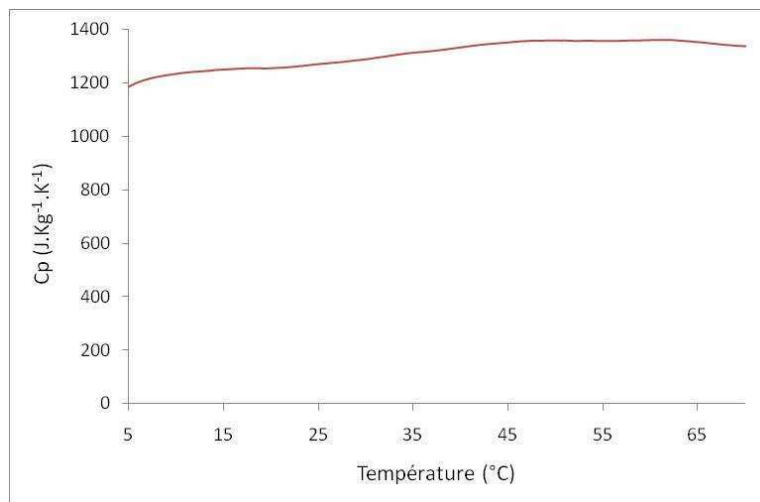


Figure IV-3 : Évolution de la chaleur spécifique de la matrice seule en fonction de la température ($e/p = 1,4$).

IV.2.2.1. Résultats des mesures de chaleur spécifique (C_p)

Les mesures de chaleur spécifiques sont réalisées sur les échantillons décrits dans le paragraphe IV.2.1. Les valeurs expérimentales obtenues par calorimétrie différentielle seront comparées à celles de C_p calculées d'après la loi des mélanges afin de valider un modèle de calcul permettant de prédire la chaleur spécifique du composite quelle que soit sa formulation.

Dans un premier temps, nous présentons le calcul de C_p par la loi des mélanges puis nous comparerons les valeurs ainsi calculées aux valeurs expérimentales.

Si l'on considère que l'on a un matériau multiphasé, on peut calculer une chaleur spécifique ($C_{p\text{calculée}}$) selon la loi des mélanges à partir de l'Équation IV-2 [70] [71].

$$\text{Équation IV-2 : } C_{p\text{calculée}} = \sum x_i C_{pi}$$

Avec C_{pi} la chaleur spécifique de la phase i du composite et x_i la fraction massique de la phase i . Les phases i du composite sont le renfort mica, vermiculite ou fibres de verre et la matrice.

D'après la littérature, les chaleurs spécifiques obtenues pour la vermiculite, le mica et les fibres de verre sont respectivement $1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [72], $865 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [23] et $802 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [73]. Concernant la matrice, le plâtre étant constitué de différentes phases (voir paragraphe III.1.3), il n'existe pas une valeur de chaleur spécifique de référence dans la littérature. Cependant, d'après les mesures par ATD-ATG réalisées sur la matrice hydratée ($e/p = 0,6$) (voir paragraphes III.1.4 et II.4), les différentes phases constituant la matrice et leurs proportions ont pu être établies (sulfate de calcium dihydraté (D), carbonate de calcium (C), impuretés (I)). Elles sont rappelées dans le Tableau IV-5 ainsi que la valeur de leurs chaleurs spécifiques fournies par le National Bureau of Standard [64].

	D	C	I
(% _m)	83	5	12
$C_p \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	1080	817	750*

* valeur estimée

Tableau IV-5 : Les différentes phases présentes dans la matrice du composite.

*La valeur de C_p pour les impuretés est estimée à $750 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il s'agit d'une valeur moyenne pour le type de minéraux généralement présents dans le plâtre (silice, oxyde de magnésium).

En appliquant la loi des mélanges, on calcule un C_p de $1027 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la matrice.

Afin de vérifier que cette valeur est bien représentative du C_p de la matrice, nous avons effectué une mesure par calorimétrie différentielle sur la matrice. Des mesures sont aussi réalisées sur la vermiculite et le mica pour vérifier qu'elles se rapprochent des données bibliographiques.

Les valeurs de chaleur spécifique obtenues expérimentalement ($C_{p\text{exp}}$) par calorimétrie différentielle sont présentées dans le Tableau IV-6.

	e/p	$C_{p\text{exp}} \pm 10 \%$ à 26 °C ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
M4	0,6	945
vermiculite	-	1175
mica	-	954
fibres de verre	-	885

Tableau IV-6 : Chaleurs spécifiques obtenues expérimentalement pour les différents constituants du composite.

Compte tenu de l'incertitude de mesure de 10 %, les chaleurs spécifiques obtenues expérimentalement pour la vermiculite, le mica et les fibres de verres sont conformes à celles relevées dans la littérature à savoir $1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la vermiculite, $865 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le mica et $802 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les fibres de verre. Concernant la matrice, la valeur de C_p mesurée expérimentalement ($945 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est cohérente avec celle calculée par la loi des mélanges.

Pour le calcul des valeurs $C_{p\text{calculée}}$, nous avons considéré que les échantillons sont formés de deux phases : la matrice ($C_p = 1027 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et le renfort thermique vermiculite ($C_p = 1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou mica ($C_p = 865 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les chaleurs spécifiques mesurées expérimentalement (C_p expérimentale) et calculées selon la loi des mélanges (C_p calculée) sont présentées sur les Figure IV-4, Figure IV-5 Figure IV-6.

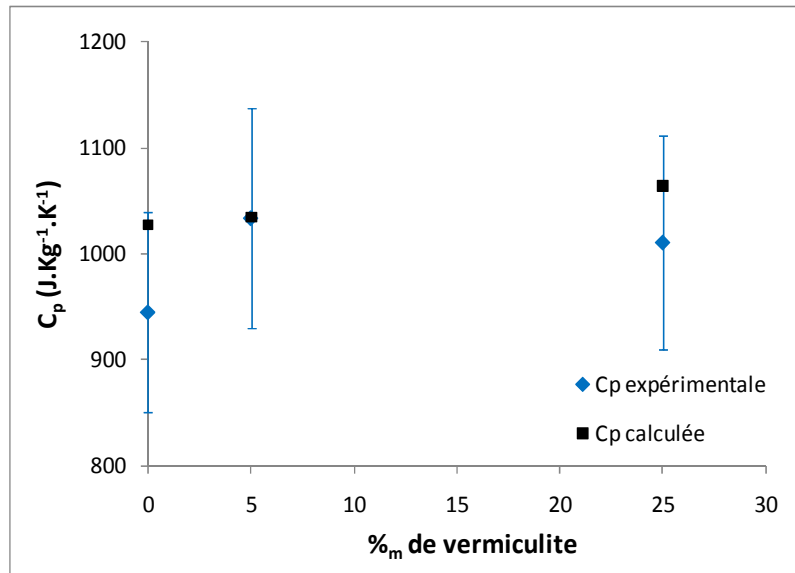


Figure IV-4 : Chaleurs spécifiques mesurées et calculées sur les échantillons présentant des teneurs variables en vermiculite ($e/p = 0,4$ pour la mesure sans vermiculite).

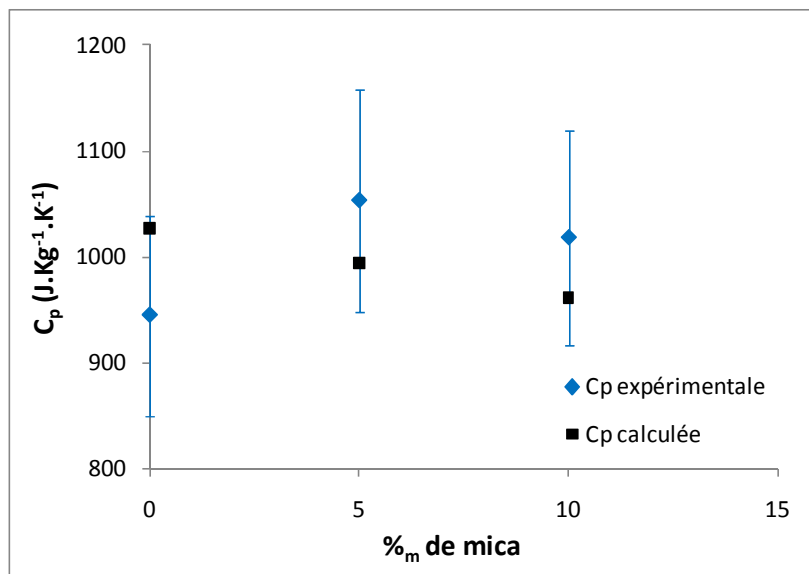


Figure IV-5 : Chaleurs spécifiques mesurées et calculées sur les échantillons présentant des teneurs variables en mica.

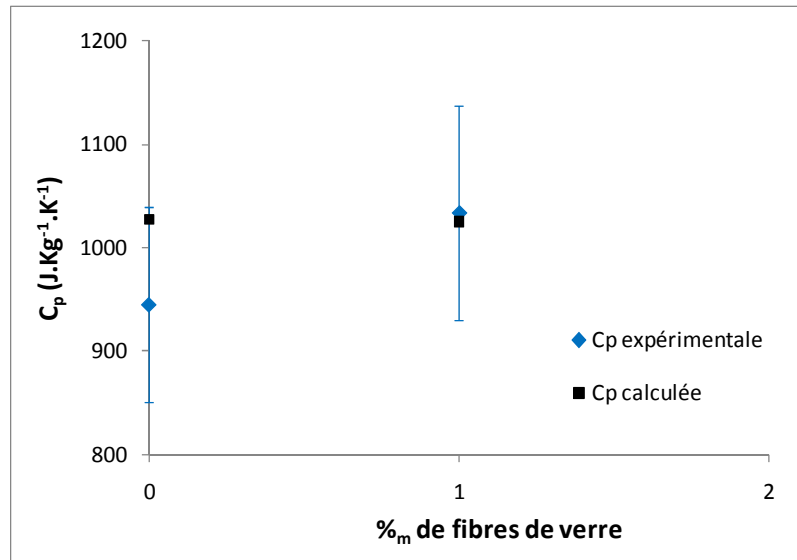


Figure IV-6 : Comparaison des chaleurs spécifiques mesurées et calculées sur des échantillons avec et sans fibres de verre.

D'après les valeurs de C_p mesurées expérimentalement, on constate que la quantité de renforts thermique ou mécanique (vermiculite, mica ou fibres de verre) ajoutée a peu d'influence sur le C_p du composite. En effet, compte tenu de l'incertitude de mesure, on peut considérer que la chaleur spécifique mesurée est la même pour 0, 5 ou 25 %_m de vermiculite. Il en est de même pour le mica (Figure IV-5). Ceci peut s'expliquer par le fait que les valeurs de C_p de la matrice et des charges soient proches. Aussi, les chaleurs spécifiques calculées à partir de la loi des mélanges (C_p théorique) sont comprises dans l'incertitude de mesure des valeurs expérimentales.

La loi des mélanges est donc bien adaptée pour le calcul de la chaleur spécifique de ce type de matériau.

A partir des chaleurs spécifiques mesurées, nous avons pu déterminer la conductivité thermique des différents échantillons en réalisant des mesures par la méthode flash-laser et par fluxmétrie. Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire GEMH de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges.

IV.2.3. Dispositifs de mesure de la conductivité et de la diffusivité thermiques du composite.

La conductivité thermique représente la quantité de chaleur transférée au sein du matériau par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température de 1 degré par mètre.

Pour un matériau anisotrope, la densité de flux thermique φ est liée au gradient de température par l'intermédiaire de la conductivité thermique λ . Elle est définie selon la loi de Fourier (Équation IV-3) [8] :

$$\text{Équation IV-3 : } \vec{\varphi} = -\lambda \overline{\text{grad}T}$$

Chaque composante de $\vec{\varphi}$, exprimée par la loi de Fourier est de la forme :

$$\text{Équation IV-4 : } \varphi_x = \lambda_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} + \lambda_{xz} \frac{\partial T}{\partial z}$$

Où $\frac{\partial T}{\partial x}$ représente le gradient de température dans la direction x, $\frac{\partial T}{\partial y}$ le gradient de

température dans la direction y et $\frac{\partial T}{\partial z}$ le gradient de température dans la direction z.

Dans le cas d'un matériau isotrope, l'Équation IV-4 se simplifie et s'écrit :

$$\text{Équation IV-5 : } \varphi = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

Si nous admettons que le flux thermique ne se propage que dans une direction, les deux autres directions présentant des effets négligeables sur la densité de flux thermique, alors l'équation de Fourier peut-être simplifiée à une dimension et utilisée sous la forme :

$$\text{Équation IV-6 : } \varphi = -\lambda \frac{\Delta T}{e}$$

Avec ΔT : différence de température entre les faces de l'échantillon

e : épaisseur de l'échantillon

λ : conductivité thermique du matériau dans lequel passe le flux thermique, exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Afin de pouvoir négliger les flux thermiques des directions y et z, l'épaisseur e de l'échantillon doit être négligeable par rapport à sa longueur et à sa largeur.

La conductivité des matériaux testés est mesurée selon deux méthodes afin de pouvoir comparer et confirmer les résultats obtenus : une méthode par fluxmétrie et la méthode « flash laser ».

IV.2.3.1. La fluxmétrie

La fluxmétrie est une méthode basée sur le régime permanent qui permet un accès direct à la conductivité thermique du matériau. La conductivité thermique est mesurée sur plusieurs échantillons, d'une même formulation de composite, de dimension 30 * 30 mm et d'épaisseur variable ($e = 2, 4$ et 6 mm). L'échantillon est placé entre deux plaques de cuivre selon le montage présenté sur la Figure IV-7. La plaque de cuivre supérieure permet de chauffer l'échantillon de manière à imposer un gradient de température. Des capteurs permettent d'accéder à la densité de flux de chaleur qui traverse les plaques supérieure et inférieure et à la différence de température entre les deux plaques de cuivre.

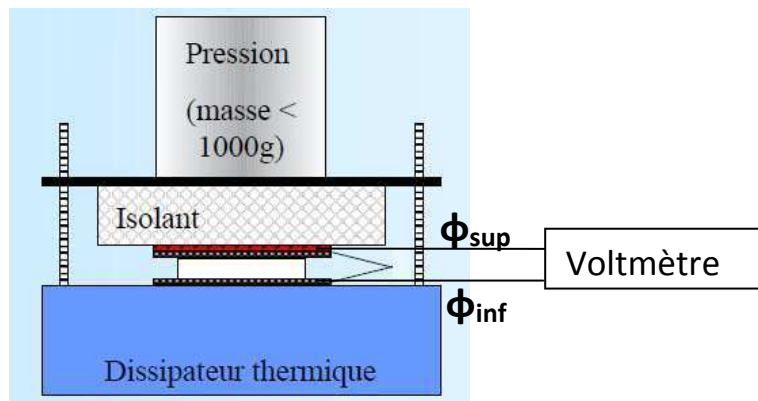


Figure IV-7 : Schéma du dispositif par fluxmétrie.

On mesure le flux supérieur ϕ_{sup} , le flux inférieur ϕ_{inf} et la variation de température ΔT qui permettent de déterminer la résistance thermique totale (R_{tot}) entre les deux plaques de cuivre. La résistance thermique totale est la somme de la résistance thermique du matériau et de la résistance thermique de contact entre les plaques de cuivre et l'échantillon (Équation IV-7).

$$\text{Équation IV-7 : } R_{tot} = R_{matériau} + R_{contacts}$$

Par définition la résistance thermique du matériau s'exprime selon l'Équation IV-8.

$$\text{Équation IV-8 : } R_{matériau} = e / \lambda$$

Avec e qui représente l'épaisseur de l'échantillon et λ la conductivité thermique du matériau.

La résistance totale du matériau est définie comme le quotient de la différence de température sur la densité de flux thermique en régime stationnaire (Équation IV-9).

$$\text{Équation IV-9 : } R_{tot} = \Delta T / \varphi_{moyen}$$

$$\text{Avec } \varphi_{moyen} = (\varphi_{sup} + \varphi_{inf}) / 2$$

Finalement d'après les Équation IV-6, Équation IV-7 Équation IV-9 on peut écrire :

$$\text{Équation IV-10 : } R_{tot} = e / \lambda + R_{contacts}$$

En faisant l'hypothèse que la résistance de contact $R_{contacts}$ est identique pour chaque échantillon et en étudiant la fonction $R = f(e)$, on obtient $1/\lambda$ par la pente de la droite comme décrit sur la Figure IV-8.

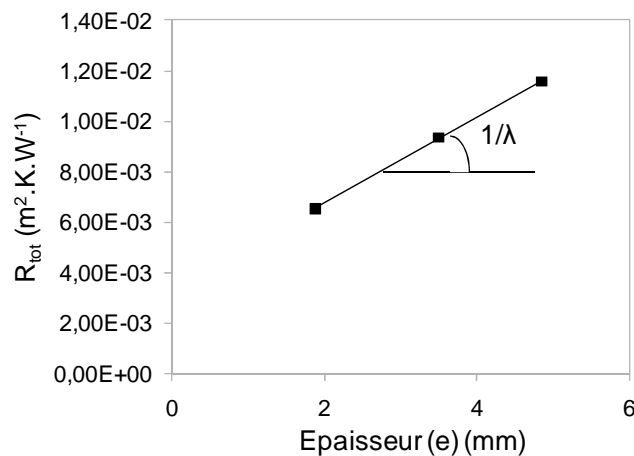


Figure IV-8 : Exemple d'une droite $R_{tot} = f(e)$ obtenue par fluxmétrie.

IV.2.3.2. La méthode flash laser

La méthode flash laser permet de mesurer la diffusivité (α) du matériau. La diffusivité et la conductivité (λ) thermiques sont reliées par la relation suivante :

$$\text{Équation IV-11 : } \lambda = \alpha * \rho * C_p$$

Avec λ : conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

α : diffusivité ($m^2.s^{-1}$)

ρ : densité apparente ($kg.m^{-3}$)

C_p : chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

Les échantillons utilisés avec la méthode flash laser sont des disques de diamètre 10 mm et d'épaisseur 2 mm. Lorsque les échantillons sont épais, c'est à dire quand leur masse thermique est grande, les temps de réponse sont longs et l'élévation de température faible. C'est pourquoi l'épaisseur doit être la plus petite possible sans toutefois être inférieure à l'épaisseur critique (e_c) définie par l'Équation IV-12. En effet, d'après Mokhtari [74], en dessous de cette valeur, les hypothèses de l'analyse mathématiques ne sont plus parfaitement respectées et la mesure de diffusivité est faussée.

$$\text{Équation IV-12 : } e_c = \sqrt{230 * t * \alpha}$$

Où t est la durée de l'impulsion laser ($t < 1\text{ ms}$) et α la diffusivité thermique.

Lorsque le faisceau laser arrive sur l'échantillon, le signal est soit réfléchi, soit absorbé, soit transmis, tel que : $r + t + a = 1$, avec r le coefficient de réflexion, t le coefficient de transmission, et a le coefficient d'absorption. Afin de maximiser le signal mesuré, la surface des échantillons est recouverte d'une couche de graphite qui favorise l'absorption du faisceau incident sur la face avant et l'émission du rayonnement sur la face arrière. D'après les travaux de Maillet et Bouayad [75] [76], cela ne modifie pas la mesure de diffusivité thermique. Le dispositif de mesure par la méthode flash laser est présenté Figure IV-9.

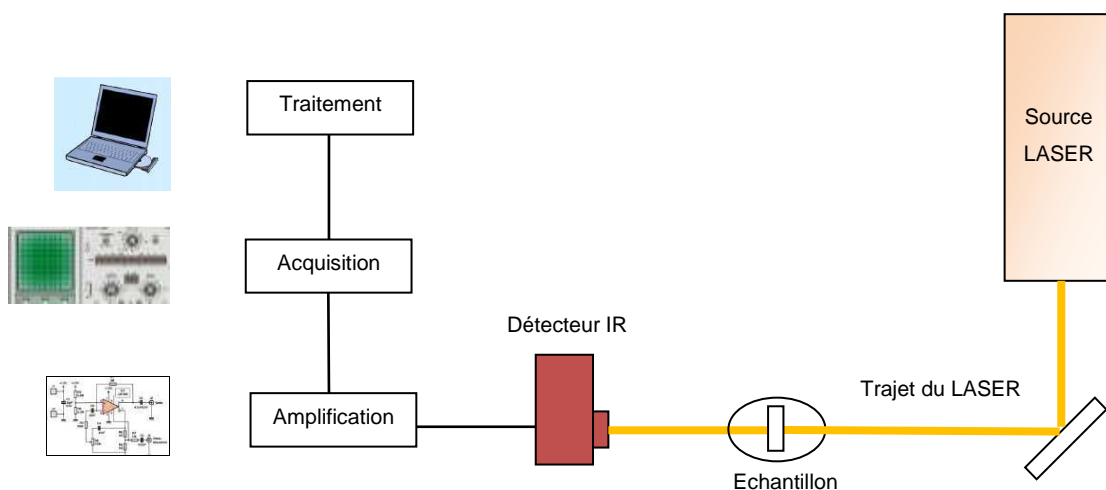


Figure IV-9 : Dispositif de mesure de diffusivité par la méthode flash LASER.

La face avant de l'échantillon est soumise à une impulsion LASER d'une durée de 0,5 ms. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 1053 nm et un diamètre de 16 mm.

L'énergie envoyée lors d'un pulse varie de 30 à 100 Joules. L'évolution de la température de la face arrière est suivie par un détecteur IR. Cette méthode permet de mesurer la diffusivité thermique du matériau selon l'analyse de Degiovanni [77]. Le modèle de Degiovanni prend en compte les pertes thermiques par les différentes faces de l'échantillon en introduisant des coefficients d'échange de chaleur sur les surfaces supérieures, inférieures et latérales.

IV.2.4. Résultats des mesures de conductivité et diffusivité thermiques

Les mesures de diffusivité et conductivité thermiques sont réalisées sur les échantillons décrits dans le paragraphe IV.2.1.

Les valeurs de diffusivité obtenues par flash laser et les taux de porosité mesurés par pycnométrie Hélium pour les différents échantillons sont donnés dans le Tableau IV-7.

	α ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Porosité (%)
M4	4,13E-07	42
M _{5V}	4,06E-07	51
M _{25V}	4,23E-07	75
M _{5M}	4,61E-07	42
M _{10M}	4,80E-07	44

Tableau IV-7 : Diffusivité et porosité mesurées sur l'ensemble des échantillons.

La diffusivité thermique varie peu sur l'ensemble des échantillons (<15%). Cette observation est conforme aux travaux réalisés par Haberko et al [78] qui montrent que la diffusivité est peu sensible à la porosité et aux facteurs cristallins du matériau contrairement à la conductivité.

Les conductivités thermiques (λ) déterminées à partir des mesures de diffusivité thermique (α) dépendent des valeurs de C_p utilisées pour le calcul (voir Équation IV-11 du paragraphe IV.2.3.2). Sur les Figure IV-10 et Figure IV-11, sont représentées les conductivités thermiques (λ) déterminées à partir des chaleurs

spécifiques expérimentales (notées flash C_{pexp}), celles calculées à partir des chaleurs spécifiques théoriques (notées flash $C_{pthéo}$) et les conductivités mesurées par fluxmétrie notées (fluxmétrie).

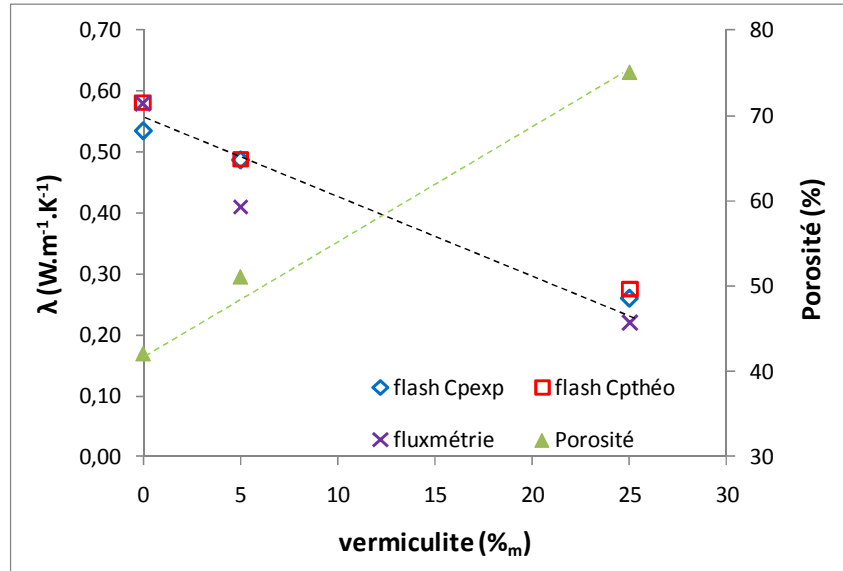


Figure IV-10 : Conductivités thermiques calculées et mesurées par fluxmétrie pour des échantillons présentant des teneurs variables en vermiculite.

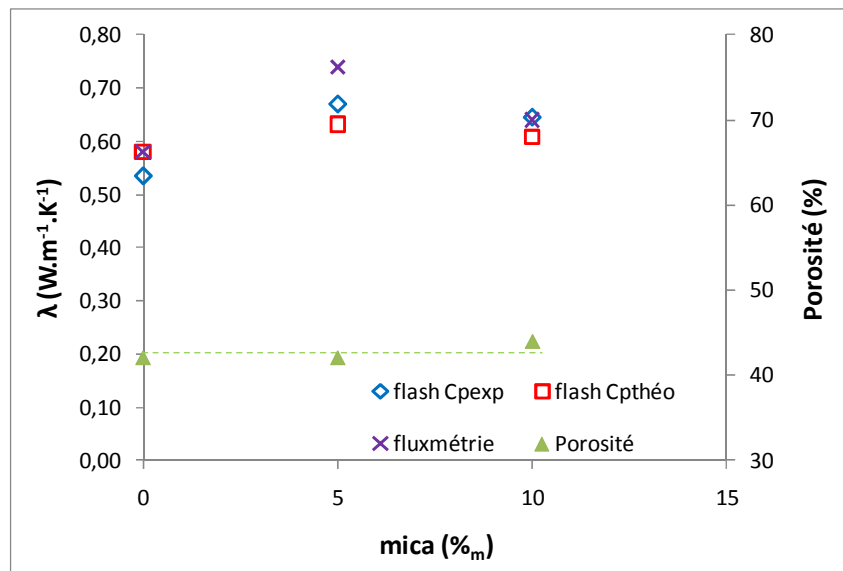


Figure IV-11 : Conductivités thermiques calculées et mesurées par fluxmétrie pour des échantillons présentant des teneurs variables en mica.

Les conductivités thermiques mesurées par les deux méthodes (flash laser et fluxmétrie) sont similaires quel que soit le C_p utilisé.

On constate que la conductivité thermique diminue d'un facteur 3 lors de l'ajout de vermiculite tandis qu'elle reste quasi constante avec le mica. La vermiculite est donc une charge plus efficace en tant qu'isolant thermique que le mica.

De plus, on constate que l'ajout de vermiculite augmente la porosité ce qui se traduit par une diminution de la conductivité thermique alors que l'ajout de mica ne modifie pas la porosité et a peu d'influence sur la conductivité thermique du matériau.

Il semble donc que les variations de la conductivité thermique sont essentiellement dues aux variations de porosité dans les échantillons, qui varie de 42 % à 75 %, et dans une moindre mesure, à la nature des constituants de la phase solide.

Afin de s'affranchir de l'effet de la porosité et d'observer uniquement l'influence de la nature des renforts thermiques sur la conductivité du composite, la conductivité thermique qu'aurait le matériau dépourvu de porosité est évaluée à partir du modèle de Landauer [79], [80]. Landauer donne en 1952 une expression permettant de calculer la conductivité électrique effective de matériaux constitués d'un mélange de phases continues. Il fait l'hypothèse que le matériau peut être découpé en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires. Chacune de ces zones, est entourée de manière non préférentielle par des régions de phase 1 et 2 en respect des fractions volumiques de chacune comme le montre la Figure IV-12.

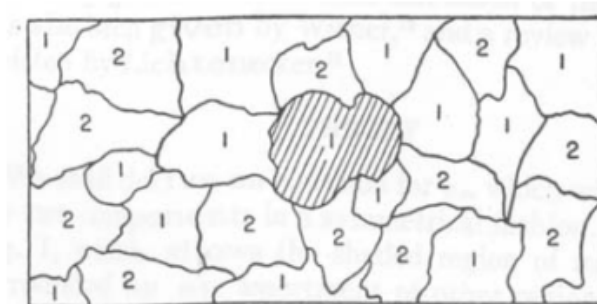


Figure IV-12 : Représentation selon Landauer du découpage en région de phases 1 et 2 du matériau.

Landauer considère le matériau comme biphasé : une phase solide et une phase poreuse de conductivités thermiques respectives λ_s et λ_p représentées chacune par

leur fraction volumique respective x_s et x_p . En assimilant la conductivité thermique effective calculée par Landauer à la conductivité thermique mesurée expérimentalement (λ_{exp}) pour chaque échantillon on peut extraire de l'équation de Landauer la conductivité thermique λ_s de la phase solide selon l'Équation IV-13.

$$\text{Équation IV-13 : } \lambda_s = \frac{2\lambda_{\text{exp}}^2 - \lambda_p \lambda_{\text{exp}} (3x_p - 1)}{\lambda_p + \lambda_{\text{exp}} (3x_s - 1)}$$

Le modèle de Landauer permet en fait d'extrapoler la conductivité thermique qu'aurait le matériau sans porosité. Les valeurs de conductivité extrapolées d'après le modèle de Landauer sont comparées aux valeurs expérimentales prenant en compte la porosité dans le Tableau IV-8.

	Porosité (%)	Valeurs expérimentales (λ_{exp}) (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Valeurs extrapolées pour un matériau 100 % dense (λ^*) (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
M4	42	0,58	1,47
M _{5V}	51	0,49	1,84
M _{25V}	75	0,27	-
M _{5M}	42	0,63	1,61
M _{10M}	44	0,61	1,67

Tableau IV-8 : Comparaison entre les conductivités thermiques extrapolées pour le matériau 100% dense et les valeurs expérimentales mesurées sur le matériau poreux.

Le modèle de Landauer atteint ses limites pour les matériaux présentant une porosité supérieure à 60 %, c'est pourquoi la valeur obtenue pour 75 % de porosité (Mat + 25 %_m de V) n'est pas présentée. D'après les conductivités thermiques obtenues selon ce modèle, le mica ne modifierait pas la conductivité de la matrice dans le cas d'un matériau 100 % dense. Concernant l'effet de la vermiculite sur la conductivité thermique d'un matériau 100 % dense, il est difficile de conclure d'après le peu de valeur dont nous disposons.

D'après ces résultats, on peut finalement conclure que c'est bien la porosité induite lors de la mise en œuvre du matériau qui permet de diminuer la conductivité thermique plutôt que la nature de charges. La vermiculite est un meilleur isolant thermique que le mica. Elle permet d'abaisser la conductivité thermique du composite grâce à la porosité qu'elle génère au sein du matériau.

Cependant la porosité a tendance à diminuer la tenue mécanique du matériau. C'est là tout l'enjeu de ce travail qui consiste à déterminer les quantités de renforts qui permettront d'assurer à la fois des qualités d'isolant thermique et une tenue mécanique suffisante pour assurer l'intégrité de la structure.

IV.3. Propriétés mécaniques du composite.

Une étude des propriétés mécaniques en fonction des quantités de renforts mécaniques et thermiques utilisées est menée afin de mettre en avant les relations microstructures - propriétés mécaniques.

IV.3.1. Préparation des échantillons

Pour procéder aux tests mécaniques, des éprouvettes contenant les fibres de verre sont préparées selon le protocole décrit dans le paragraphe II.2.2 et selon la composition suivante :

- 98,09 %_m de plâtre P4
- 1 %_m de fibres de verre E
- 0,9 %_m de fluidifiant
- 0,01 %_m de retardant
- $e/p = 0,5$

La quantité de fibres est fixée à 1 %_m suite à divers essais de mise en œuvre qui ont montré qu'au-delà de ce pourcentage, le mélange est difficile à préparer et à couler. Après avoir étudié l'influence des fibres sur le module d'Young du composite, nous étudions l'effet de l'ajout de la vermiculite ou de mica dans la matrice fibrée. Les formulations suivantes sont préparées comme décrit dans le paragraphe II.2.2 :

- Plâtre P4
- 5, 10, 15, 20, 25 %_m de vermiculite ou 5, 10 %_m de mica.
- 1 %_m de fibres de verre E
- 0,9 %_m de fluidifiant
- 0,01 %_m de retardant.

Les rapports e/p utilisés pour les échantillons avec vermiculite sont ceux fixés par l'Équation IV-1. Les rapports e/p utilisés pour les échantillons de mica sont les mêmes que ceux utilisés dans le paragraphe IV.2.1 soit 0,44 et 0,52 respectivement.

IV.3.2. Influence des fibres de verre sur le module d'Young du composite

Dans le paragraphe IV.1.2 les fibres de verre ont été retenues en tant que renfort mécanique. Il existe deux types de fibre couramment utilisés dans le domaine du bâtiment : les fibres de verre E et AR.

Actuellement, les fibres de verre E représentent 90 % du marché des verres. Elles sont généralement utilisées comme renforts dans les matériaux composites à matrice organique. Elles présentent certains avantages notamment une facilité de fibrage, de bonnes propriétés mécaniques et un coût modéré.

Les fibres de renforcement AR, quant à elles, ont été spécifiquement développées comme renforts dans le bâtiment. Elles possèdent une excellente tenue aux composés alcalins qui entrent dans la composition des ciments et des bétons. Leur incorporation permet d'améliorer la tenue mécanique finale du produit. Les compositions chimiques de verre E et AR sont données dans le Tableau IV-9.

(% _m)		verre de type E	verre de type AR
	SiO ₂	53 - 55	61
	Al ₂ O ₃	14 - 15	0
	CaO	17 - 23	5
	MgO	1	0
	Na ₂ O	0,8	17
	B ₂ O ₃	0 - 8	0
	Fe ₂ O ₃	0,3	0,3
	TiO ₂	0,5	0
	ZrO ₂	0	10

Tableau IV-9 : Composition chimique des verres E et AR.

Afin de déterminer le type de fibres de verre qui s'adapte le mieux au protocole de mise en œuvre et qui permet d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, une étude comparative de ces deux types de fibres de verre E et AR est réalisée.

Les caractéristiques des fibres E et AR étudiées sont présentées dans le Tableau IV-10.

	Densité apparente (g.cm ⁻³)	Diamètre (μm)	Longueur (mm)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement à la rupture (%)
E	0,2	13	12	73,0	4,8
AR	0,2	14	12	72,0	2,4
Matrice (e/p = 0,5)	1,37	-	-	7,4	-

Tableau IV-10 : Caractéristiques des fibres de verres E et AR.

Les fibres E et AR sont volontairement choisies de façon à présenter le plus de caractéristiques communes (diamètre, longueur, module d'élasticité) afin d'observer uniquement l'influence du type de verre sur les propriétés mécaniques de la matrice fibrée.

IV.3.2.1. Influence du type de verre choisi sur les propriétés mécaniques

Les éprouvettes avec fibres préparées dans le paragraphe IV.3.1 sont testées mécaniquement par la méthode statique de flexion 3 points selon le dispositif décrit dans le paragraphe II.3.1.1. Dans le cas de l'ajout de fibres à la matrice, on utilise la méthode statique car elle permet de suivre la déformation du matériau en fonction de la force appliquée ce qui n'est pas le cas de la méthode dynamique. Les valeurs de modules d'Young (E) obtenues en présence de fibres de verre E et AR dans la matrice sont comparées au module E de la matrice seule sur la Figure IV-13.

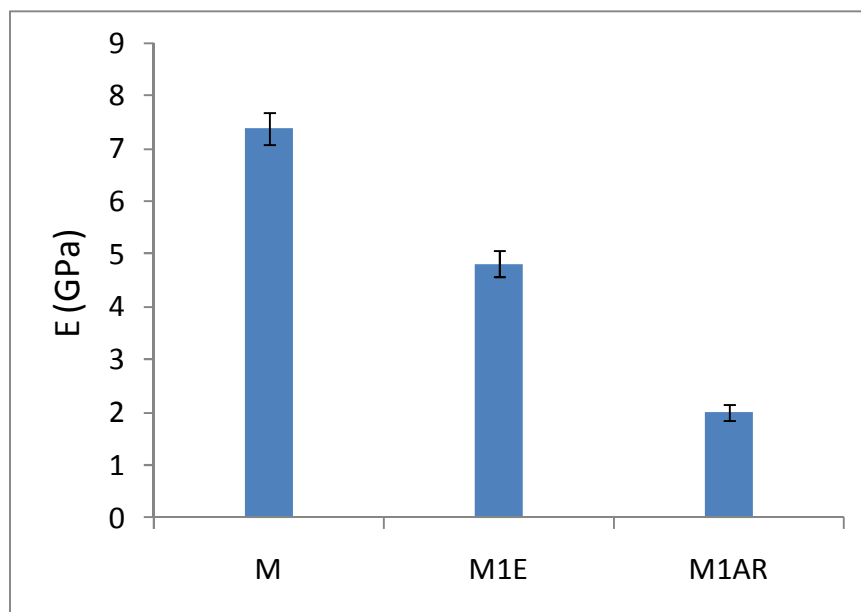


Figure IV-13 : Comparaison entre les modules d'Young E obtenus pour la matrice seule et pour la matrice fibrée avec du verre E ou AR ($e/p = 0,5$).

L'ajout de fibres dans la matrice a tendance à diminuer le module d'Young du composite. Toutefois, nous montrerons l'intérêt de l'ajout de fibres dans le paragraphe IV.3.2.2.

Le module d'Young obtenu avec les fibres de verre E est 2,5 fois plus élevé que celui obtenu avec les fibres de verre AR. Cette différence peut être due à une mauvaise adhérence entre la matrice et les fibres de verre AR. Cette incompatibilité entre la matrice plâtre et ces fibres peut provenir du traitement chimique subi par les fibres AR empêchant la formation d'interphases entre la matrice et les fibres.

De plus, l'observation de sections d'éprouvettes (Photo IV-1) met en évidence une répartition différente des fibres E et AR au sein de la matrice. Cette différence peut aussi être une explication à l'écart de module observé.



Photo IV-1 : Observations de la répartition des fibres de verre E et AR dans la matrice.

Au cours de la mise en œuvre, nous avons noté que les fibres E « s'ouvrent » et forment des brins qui semblent se répartir de façon homogène dans le matériau tandis que les fibres AR restent intactes et forment un réseau de fibres moins dense dans la matrice. L'enzymage des fibres AR est certainement responsable de cette mauvaise répartition [81]. Pour obtenir une dispersion de fibres similaire à celle obtenue avec le verre E il faudrait augmenter la quantité de fibres de verre AR.

On préférera donc, pour la suite de l'étude, les fibres de verre E pour leur capacité à « s'ouvrir » qui permet, à quantité égale (1 %_m), d'obtenir un module d'Young plus élevé que celui obtenu avec les fibres de verre AR.

On note aussi, sur la Figure IV-13, que les modules d'Young obtenus pour les échantillons contenant des fibres sont inférieurs à celui de la matrice seule. Toutefois au cours des tests mécaniques, nous avons remarqué que les éprouvettes contenant des fibres ont tendance à se fissurer et à présenter un comportement « élastique » tandis que les éprouvettes sans fibres présentent une rupture franche. Ce

comportement élastique est typique des matériaux composites à matrice fragile et est généralement bien visible sur les courbes force – allongement.

Avant de poursuivre l'étude, nous avons voulu montrer que malgré la diminution du module d'Young (E) du composite lors de l'ajout de fibres, son comportement mécanique « global » s'améliore. En effet, le matériau se fissure ce qui entraîne une chute de la valeur de module d'Young mais les fibres permettent de maintenir la cohésion de l'ensemble.

IV.3.2.2. Amélioration des propriétés mécaniques dans le cas d'une matrice fibrée

En raison du meilleur module obtenu avec les fibres de verre E dans le paragraphe IV.3.2.1, l'étude suivante portera uniquement sur des matériaux contenant des fibres de verre E.

Par définition [82], les composites à matrice fragile se caractérisent par un allongement à la rupture de la matrice inférieur à celui des fibres. D'après les caractéristiques physiques de la matrice et des fibres de verre rappelées dans le Tableau IV-11, nous sommes bien dans le cas d'un composite à matrice fragile.

	Densité apparente (g.cm ⁻³)	Diamètre (μm)	Longueur (mm)	Module d'élasticité (GPa)	Allongement à la rupture (%)
Fibre de verre E	0,20	13	12	73	4,8*
M4	1,37	-	-	7,4	0,68**

Tableau IV-11 : Caractéristiques physiques des fibres de verres et de la matrice.

* Valeurs données sur la fiche technique des fibres.

** Valeur mesurée dans le chapitre II pour la matrice M4.

Les courbes force – allongement obtenues par flexion trois points pour la matrice seule et la matrice contenant 1 %_m de fibres de verre E sont présentées sur la Figure IV-14.

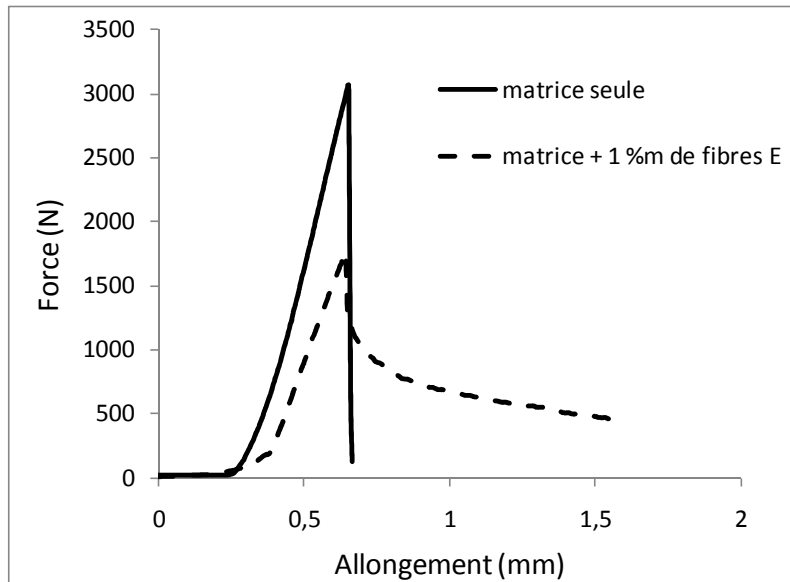


Figure IV-14 : Courbes force-allongement obtenues en flexion 3 points pour la matrice seule et la matrice contenant 1 %_m de fibres de verre E.

La courbe en ligne continue (Figure IV-14) montre une rupture du matériau à la fin du domaine élastique ce qui traduit bien le caractère fragile de la matrice seule. En revanche, l'allure de la courbe en pointillés est similaire à celle obtenue pour un matériau ductile. Le comportement observé après la rupture est différent de celui de la matrice seule. La courbe obtenue pour la matrice contenant des fibres peut être divisée en quatre parties représentées sur la Figure IV-15.

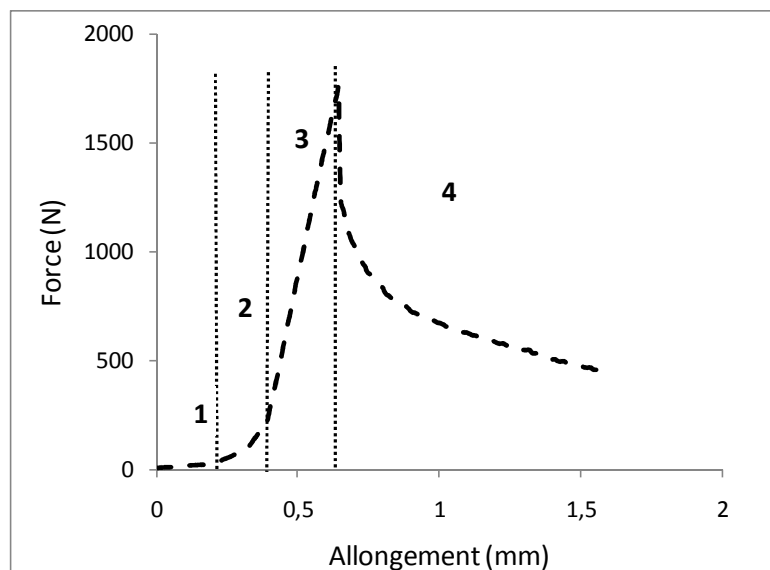


Figure IV-15 : Courbe force-allongement de la matrice contenant 1%_m de fibres de verre E.

Le comportement du matériau est typique des composites à matrice fragile et peut être décrit de la façon suivante [82] [83] :

Partie 1 : Comportement élastique du composite.

Partie 2 : La matrice se fissure. Il en résulte un allongement de la pièce.

Partie 3 : Propagation lente de la fissure, à ce stade l'interface fibre - matrice est touchée. Les fibres s'allongent jusqu'à leur rupture. L'état de contrainte dans la matrice reste inchangé.

Partie 4 : Quand l'effort maximum est atteint la charge décroît graduellement avec une propagation de la fissure. On observe un comportement « pseudo ductile » du composite. Dans cette partie, le dosage, la longueur des fibres ainsi que leur orientation ont un effet très important dans le pontage des macro-fissures apparues.

Enfin, bien que le module d'Young obtenu avec 1 %_m de fibres de verre E soit inférieur à celui de la matrice seule, on obtient un composite présentant des propriétés intéressantes de « pseudo-ductilité ». Les composites à matrice fragile et à fibres fragiles sont en fait très tenaces car les fibres pontent les fissures.

Suite à l'étude de la granulométrie du plâtre dans le chapitre II et au choix des renforts thermiques et mécaniques, les matériaux suivants sont sélectionnés pour l'élaboration d'un composite à haute tenue en température :

- ***Matrice : plâtre broyé de façon à obtenir une répartition de grains autour de 2 populations centrés à 10 et 150 µm dans les proportions en volume respectives 2/3 – 1/3. Ce plâtre est noté P4.***
- ***Renforts thermiques : vermiculite expansée et mica***
- ***Renforts mécaniques : 1 %_m de fibres de verre E.***

Nous avons vu dans le paragraphe précédent IV.3.2.2 que la matrice non fibrée et non chargée présente un comportement fragile. Des essais de flexion trois points, réalisés sur des échantillons de matrice non fibrée contenant uniquement du mica ou de la vermiculite, ont montré que ce comportement fragile est maintenu si la matrice n'est pas fibrée. L'objectif du travail étant d'optimiser à la fois les propriétés mécaniques et thermiques, nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec

une matrice contenant 1 %_m de fibres de verre E dans laquelle différentes quantités de vermiculite et/ou mica sont ajoutées.

Ainsi, en tenant compte des résultats obtenus dans cette partie et dans la partie IV.2, une formulation de panneau pourra être proposée.

IV.3.3. Influence de la vermiculite sur le module d'Young du composite.

Les évolutions des modules d'Young E obtenus par flexion 3 points et les taux de porosité mesurés sur les échantillons contenant 5 à 25 %_m de vermiculite sont représentés sur la Figure IV-16.

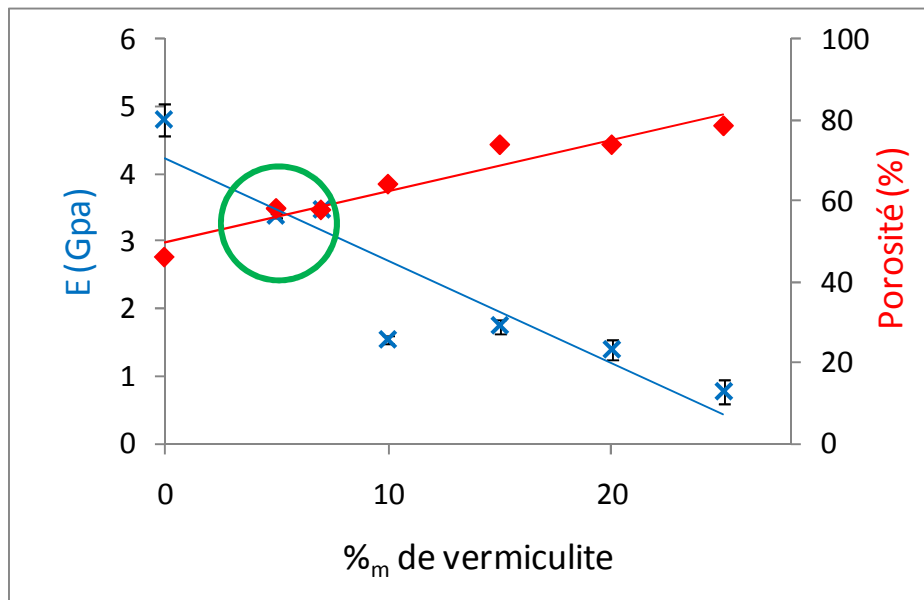


Figure IV-16 : Évolution du module d'Young et de la porosité en fonction de la quantité de vermiculite ajoutée à la matrice fibrée (e/p fixé selon l'Équation IV-1).

L'ajout de la vermiculite dans la matrice fibrée entraîne une chute du module d'Young du matériau composite. Cette chute des propriétés mécaniques peut être corrélée au taux de porosité croissant en fonction du pourcentage de vermiculite ajouté à la matrice. En effet, plus la quantité de vermiculite introduite est importante, plus la quantité d'eau nécessaire à la mise en œuvre est grande et plus le taux de porosité du composite est élevé ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.

En revanche, la vermiculite présente l'avantage de diminuer considérablement la masse volumique du matériau. Rappelons que ce critère fait partie du cahier des charges et pour des raisons de facilité de pose, le panneau mis au point doit présenter une masse volumique inférieure ou égale à 1000 kg.m^{-3} . Les masses volumiques mesurées par pesée en fonction de la quantité de vermiculite sont présentées sur la Figure IV-17.

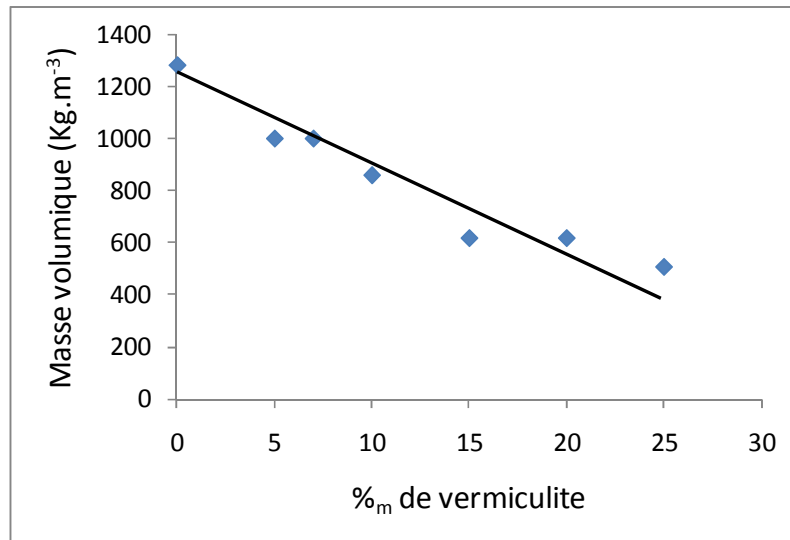


Figure IV-17 : Évolution de la masse volumique du composite en fonction de la quantité de vermiculite.

Pour satisfaire le cahier des charges, d'après les résultats Figure IV-17, il faut introduire une quantité de vermiculite supérieure ou égale à $5 \%_m$.

Aussi, nous avons vu dans la partie IV.2 que la vermiculite est un bon isolant thermique, notamment en raison de la porosité élevée qu'elle génère au sein de la matrice, bien que cette porosité ait tendance à diminuer les performances mécaniques du composite.

Afin de ne pas trop altérer les propriétés mécaniques du composite et d'obtenir des qualités d'isolant thermique, l'idéal est de se placer dans la zone entourée en vert représentée sur la Figure IV-16 c'est-à-dire entre $3 \text{ et } 7 \%_m$ de vermiculite. Sachant qu'une masse volumique inférieure ou égale à 1000 kg.m^{-3} est obtenue à partir de $5 \%_m$ de vermiculite.

Un autre silicate bien connu dans le milieu de la protection incendie et qui présente une résistance à la flexion plus élevée que la vermiculite peut venir compenser l'effet néfaste de la vermiculite sur les propriétés mécaniques : le mica.

IV.3.4. Influence du mica sur le module d'Young du composite

Les évolutions des modules d'Young E obtenus par flexion 3 points et les taux de porosité mesurés sur les échantillons contenant 5 et 10 %_m de mica sont représentés sur la Figure IV-18. Les valeurs obtenues sont comparées à celles mesurées sur les échantillons contenant de la vermiculite dans les mêmes proportions.

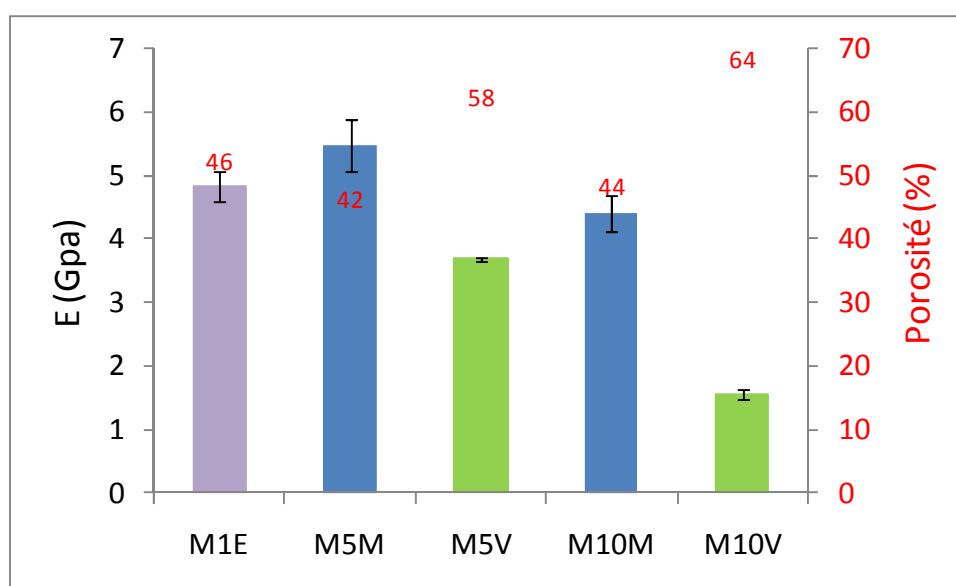


Figure IV-18 : Comparaison entre les modules d'Young et les taux de porosité engendrés par l'ajout de mica (M) ou de vermiculite (V) dans la matrice fibrée (M).

L'ajout de 5 %_m de mica dans la matrice fibrée permet d'obtenir un module d'Young plus élevé que celui de la matrice fibrée. Ce résultat est probablement dû à la différence de quantité d'eau utilisée lors de la mise en œuvre des échantillons. Pour des quantités identiques, l'utilisation du mica nécessite moins d'eau lors de la mise en œuvre qu'avec la vermiculite. Ceci se traduit par un taux de porosité plus faible et de meilleures propriétés mécaniques du composite contenant du mica. On remarque cependant que, plus la quantité de mica utilisée est importante, plus le module du composite diminue tout en restant supérieur à celui obtenu pour la même quantité de vermiculite. **On préférera donc travailler avec 5 %_m de mica.**

Sur la Figure IV-19, nous comparons les masses volumiques obtenues à quantités égales de mica et de vermiculite.

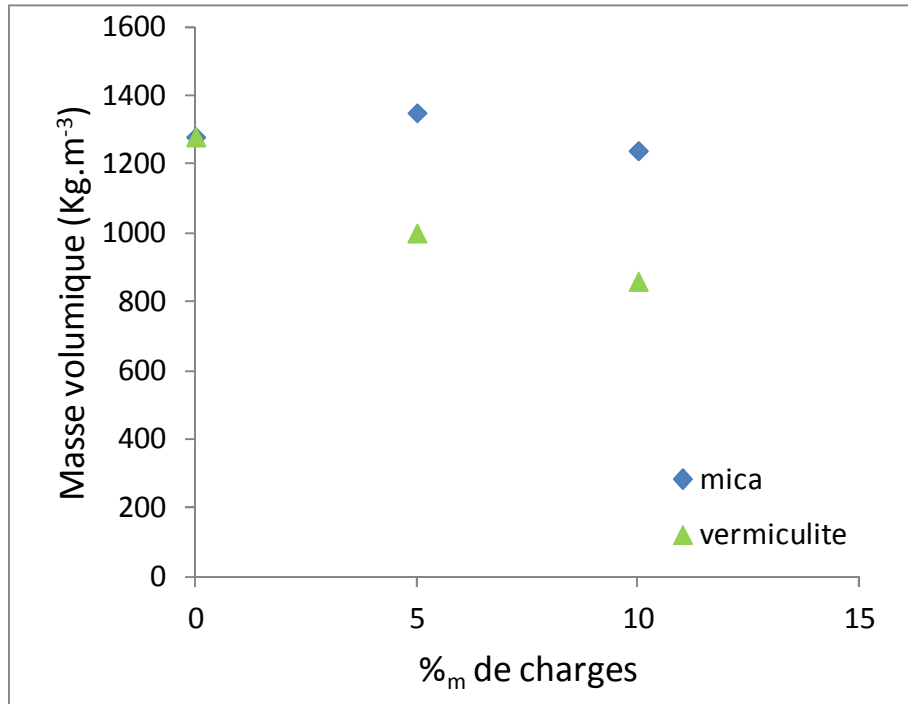


Figure IV-19 : Comparaison entre les masses volumiques obtenues lors de l'ajout de mica ou de vermiculite dans la matrice fibrée.

Contrairement à la vermiculite et dans les proportions étudiées, le mica a tendance à augmenter la masse volumique du composite. Afin d'obtenir une masse volumique proche de 1000 kg.m^{-3} avec 5 %_m de mica, l'ajout de vermiculite est indispensable.

Finalement, quelle que soit la nature du renfort thermique utilisé, le facteur essentiel qui semble influencer le module d'Young est le taux de porosité du matériau. Dans la partie suivante, nous nous sommes donc intéressés à la porosité générée selon le type et la quantité de renforts thermiques.

IV.3.4.1. Influence du mica ou de la vermiculite sur la porosité de la matrice fibrée

L'évolution du module d'Young E en fonction du taux de porosité généré par l'ajout de renforts thermiques (mica ou de vermiculite) est présentée sur la Figure IV-20.

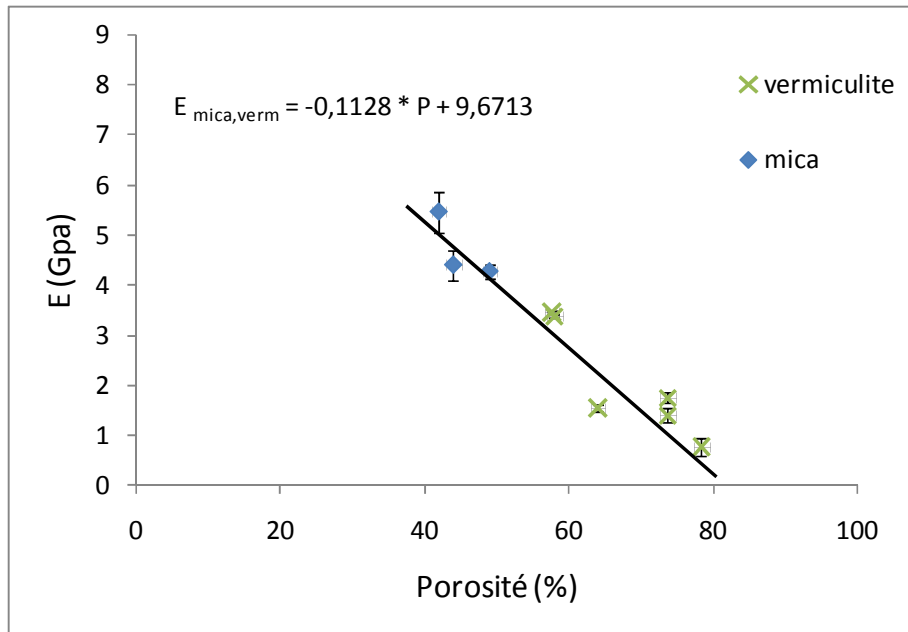


Figure IV-20 : Évolution du module d'Young E , mesuré par flexion trois points, en fonction du taux de porosité généré par l'ajout de mica ou de vermiculite.

Sur la Figure IV-20, on observe une évolution linéaire entre le module d'Young mesuré et le taux de porosité généré par l'ajout de vermiculite ou de mica (marqueurs vert et bleu). A partir de ces résultats, nous avons établi l'Équation IV-14 permettant de calculer le module d'Young $E_{\text{mica,verm}}$ en fonction du taux de porosité quel que soit le type de renfort thermique utilisé.

$$\text{Équation IV-14 : } E_{\text{mica,verm}} = -0,1128 P + 9,6713 \text{ (GPa)}$$

Avec P le taux de porosité de l'échantillon.

A partir de ces résultats expérimentaux nous nous sommes intéressés à plusieurs modèles (Phani, 1986; Rössler 1989) permettant de relier le taux de porosité au module d'Young. Le modèle proposé par Coquard en 1994 a retenu notre attention. Coquard a proposé une loi empirique en puissance reliant le module d'Young au taux de porosité du matériau [51].

$$\text{Équation IV-15 : } E = 27 (1 - 1,15P)^{1,84} \text{ (GPa)}$$

Cette expression a été établie à partir de valeurs de modules obtenus par flexion 3 points avec du plâtre pris, préparé à partir de semihydrate β . Les résultats obtenus pour nos échantillons à partir de ce modèle sont présentés en rouge sur la Figure IV-21.

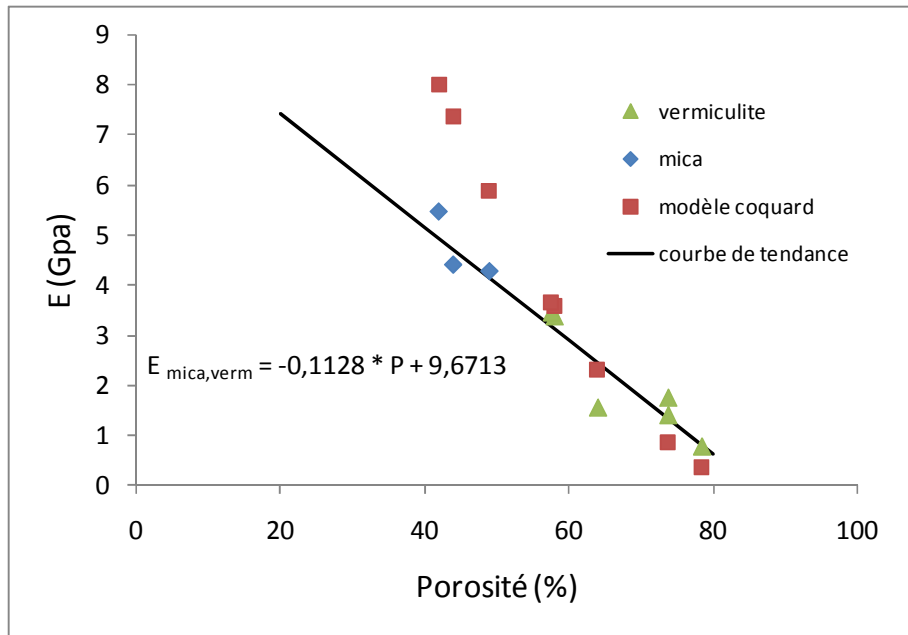


Figure IV-21 : Évolution du module d'Young E en fonction du taux de porosité généré par l'ajout de mica ou de vermiculite – Modélisation selon le modèle de Coquard.

Ce modèle convient dans le cas des porosités comprises entre 50 et 80 %. Dans une proportion de 5 %_m, le mica permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques que la vermiculite, mais c'est un moins bon isolant thermique. De plus, la vermiculite présente aussi l'avantage non négligeable de diminuer considérablement la densité du composite. Nous avons déterminé dans le paragraphe IV.3.3 que l'idéal serait d'ajouter une quantité de vermiculite comprise entre 3 et 7 %_m pour allier à la fois de bonnes performances d'isolant thermique tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques.

Dans la partie suivante des tests mécaniques sont effectués sur des composites contenant 1 %_m de fibres de verre E, 5 %_m de mica et entre 3 et 7 %_m de vermiculite afin de fixer une quantité de vermiculite.

IV.3.5. Influence de la combinaison mica et vermiculite sur le module d'Young du composite

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la quantité de vermiculite qui permet d'obtenir le taux de porosité le plus élevé (conductivité thermique faible) sans pour autant diminuer les propriétés mécaniques du composite. La vermiculite est introduite dans des proportions variables (3, 5, 6 et 7 %_m) pour des rapports e/p de 0,56 ; 0,68 ; 0,73 et 0,79, dans la matrice chargée avec 1%_m de fibres et 5 %_m de

mica (quantités de charges fixées dans les paragraphes IV.3.2.1 et IV.3.4). Les échantillons sont préparés selon le protocole de mise en œuvre décrit dans le paragraphe II.2.2. Les modules d'Young E , obtenus par flexion 3 points, et les taux de porosité mesurés pour chaque formulation testée sont présentées sur la Figure IV-22.

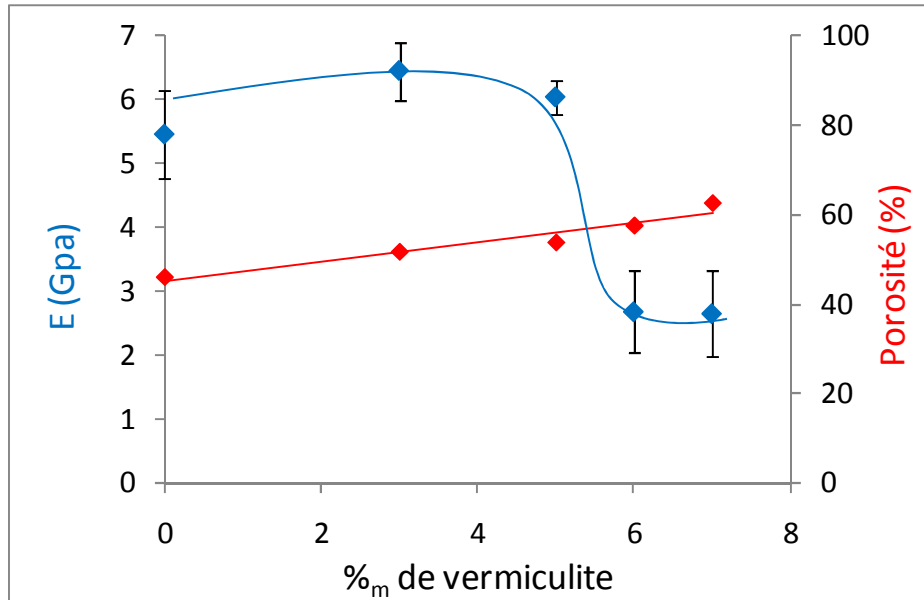


Figure IV-22 : Module d'Young et taux de porosité mesurés sur des échantillons contenant 1 %_m de fibres de verre E, 5 %_m de mica et des teneurs en vermiculite entre 3 et 7 %_m (e/p compris entre 0,56 et 0,79).

On observe sur la Figure IV-22 une chute du module d'Young de 50 % entre un composite contenant 5 et 6 %_m de vermiculite, certainement en raison du taux de porosité engendré par l'ajout de vermiculite. Les teneurs en vermiculite de 5 et 6 %_m génèrent respectivement des taux de porosité de 58 et 63 % au sein du composite. Il semble qu'au-delà de 60 % de porosité les propriétés mécaniques du composite chutent. D'après ces résultats, la quantité de vermiculite permettant d'obtenir une porosité élevée sans diminuer les propriétés mécaniques du matériau est de 5 %_m. Il s'agit aussi de la quantité à partir de laquelle on obtient un composite présentant une masse volumique inférieure ou égale à 1000 kg.m⁻³ (voir Figure IV-23).

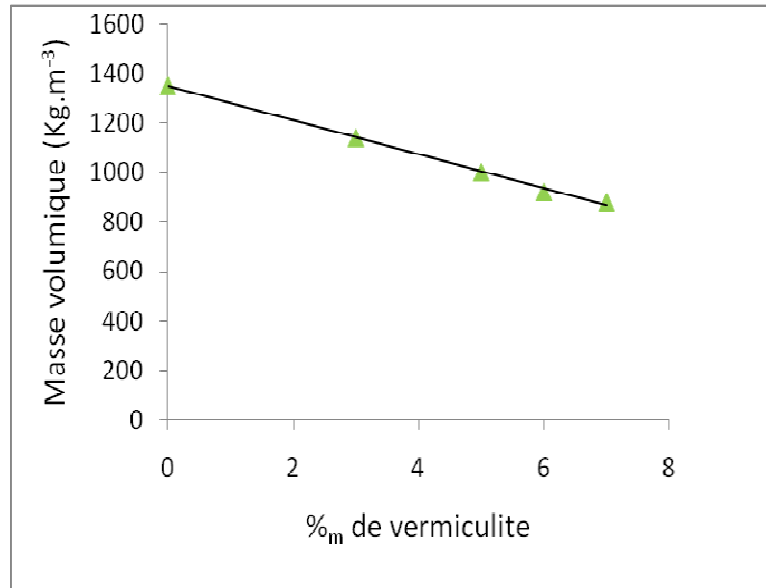


Figure IV-23 : Masses volumiques mesurées sur des échantillons contenant 1 %_m de fibres de verre E, 5 %_m de mica et des teneurs en vermiculite entre 0 et 7 %_m.

Le suivi de l'évolution des propriétés thermomécaniques selon le type et la quantité de renforts thermiques et mécaniques sélectionnés a permis de retenir la formulation de composite suivante :

- **88,09 %_m de plâtre P4,**
- **0,9 %_m de fluidifiant Chryso Flowder M20,**
- **0,01 %_m de retardant P,**
- **1 %_m de fibres de verre E,**
- **5 %_m de mica BRIOMICA[®] I 25-200,**
- **5 %_m de vermiculite GRANUTEC[®] E**
- **e/p = 0,67.**

Cette composition de plaque est testée thermiquement à « échelle laboratoire » avec le dispositif de mesure de gradient thermique mis au point. Ce test permet d'évaluer les qualités de matériau coupe – feu 2h. Il a été pratiqué pour toutes les formulations de plaques testées mécaniquement. Dans la partie IV.4, seuls les résultats obtenus pour la formulation retenue ci-dessus sont présentés.

IV.4. Test thermique du composite mis au point selon la courbe ISO 834

IV.4.1. Dispositif de mesure du gradient thermique au sein du composite

L'objectif de ce test est de tracer le profil thermique d'une plaque d'épaisseur 45 mm (longueur et largeur 170 mm) et d'apprécier son comportement thermomécanique lorsque celle-ci est exposée au feu. Des thermocouples coaxiaux de type K, d'un millimètre de diamètre, sont placés à différentes profondeurs selon le schéma présenté sur la Figure IV-24. Les profondeurs sont mesurées à partir de la face non exposée à la source chaude. La plaque est ensuite placée contre l'ouverture du four comme décrit sur la Figure IV-25.

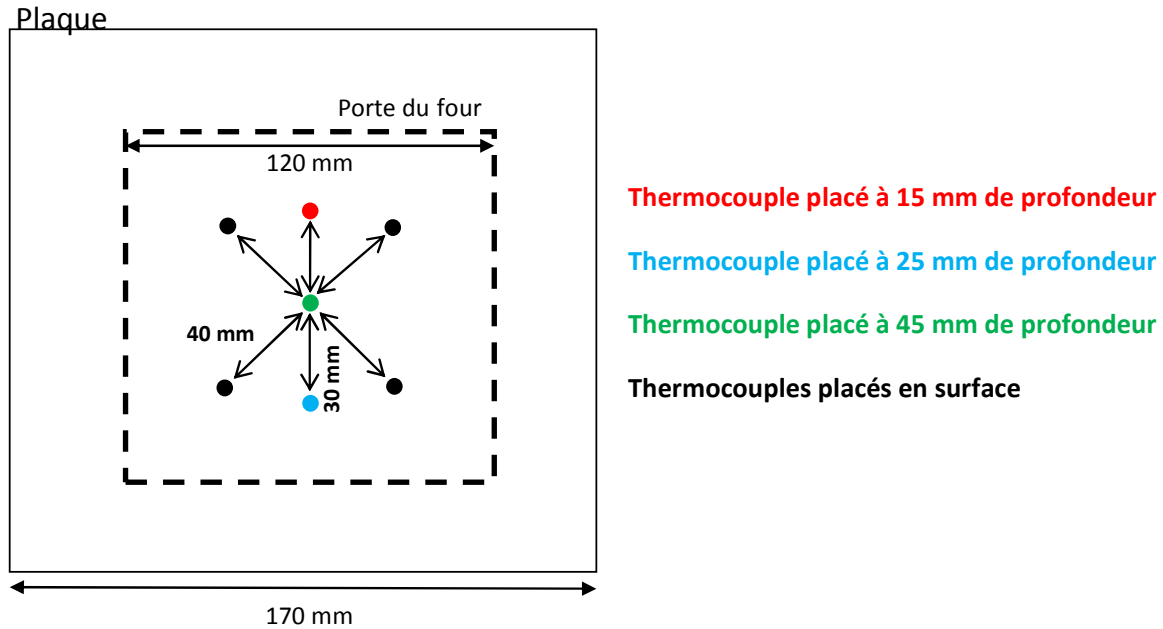


Figure IV-24 : Position des thermocouples dans l'échantillon de plaque testé.

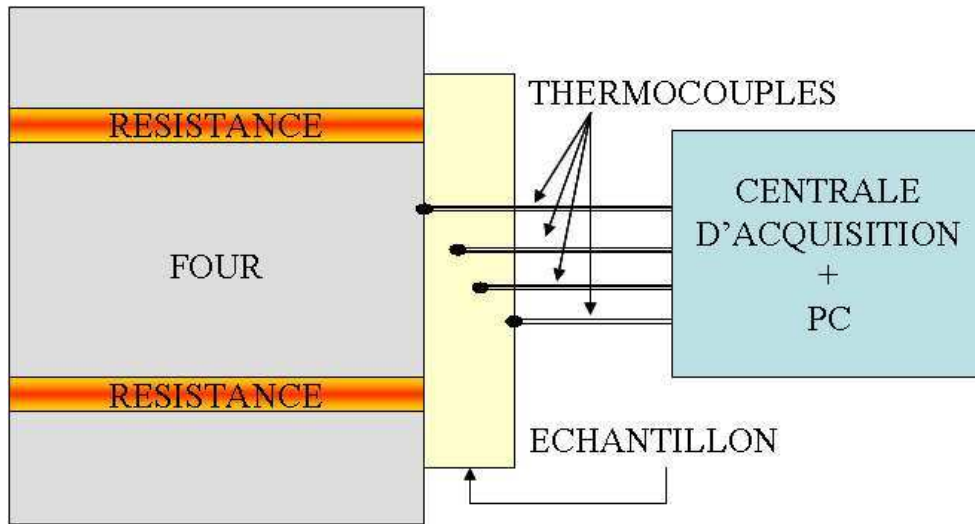


Figure IV-25 : Schéma du dispositif de mesure du gradient thermique vue de profil.

Le cycle de chauffage, présenté sur la Figure IV-26, le plus proche possible des deux premières heures de la courbe de simulation incendie ISO 834, est programmé sur le four pour vérifier le comportement « coupe-feu 2h » de nos échantillons lorsque ceux-ci sont exposés au feu.

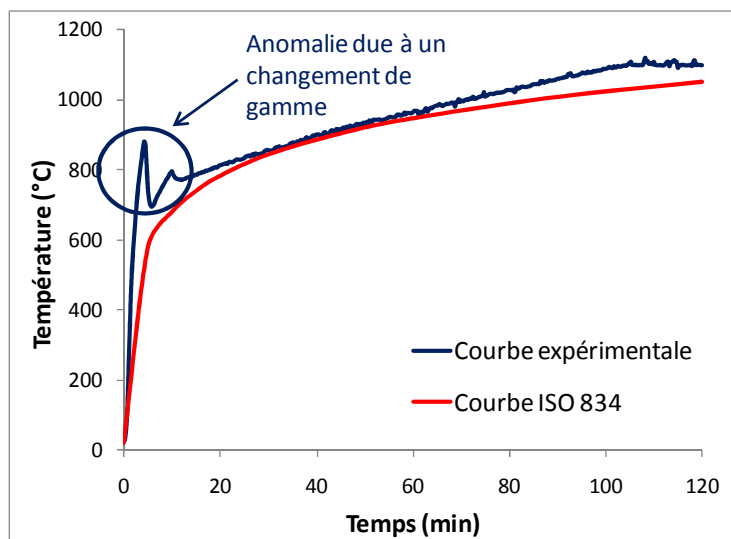


Figure IV-26 : Comparaison entre la courbe normée ISO 834 et le cycle thermique programmé sur le four au laboratoire.

Au cours du chauffage, les thermocouples reliés à un boîtier d'acquisition HD32.8.16 Delta Ohm permettent, grâce aux relevés de température obtenus, d'observer le profil thermique de la plaque lorsque celle-ci est soumise à des sollicitations thermiques. La température de la face froide obtenue permet de juger les performances de « barrière thermique » du matériau. Rappelons que, d'après le

cahier des charges de la société EXTHA, la température de la face non exposée au feu ne doit pas excéder une température moyenne de 140 °C et une température ponctuelle maximale de 180 °C au bout de 2h.

Les observations visuelles de la plaque pendant et après le test permettent d'apprécier sa tenue thermomécanique globale.

La température moyenne (T_{moy}) et la température ponctuelle maximale (T_{max}) atteintes par les quatre thermocouples placés sur la face non exposée au feu (T_0) et à 15, 25 et 45 mm de profondeurs (T_{15} , T_{25} et T_{45}) de la plaque au bout de 2 heures sont données dans le Tableau IV-12.

Thermocouple	T_{moy} (°C)	T_{max} (°C)
T_0	124	125
T_{15}	381	382
T_{25}	620	620
T_{45}	1127	1141

Tableau IV-12 : Température de la plaque atteinte à différentes profondeurs au bout de 2h.

Pour une plaque contenant 5 %_m de vermiculite, 5 %_m de mica et 1 %_m de fibres de verre en tant que renforts, la température moyenne atteinte en surface est de 124 °C et la température ponctuelle maximale atteinte en surface est de 125 °C. Le double objectif de ne pas dépasser une température moyenne de 140 °C ni une température ponctuelle de 180 °C sur la face non exposée au feu est donc bien rempli.

Le profil thermique de la plaque atteint au bout de 30, 60, 90 et 120 minutes de test est tracé sur la Figure IV-27 en fonction de la profondeur des thermocouples.

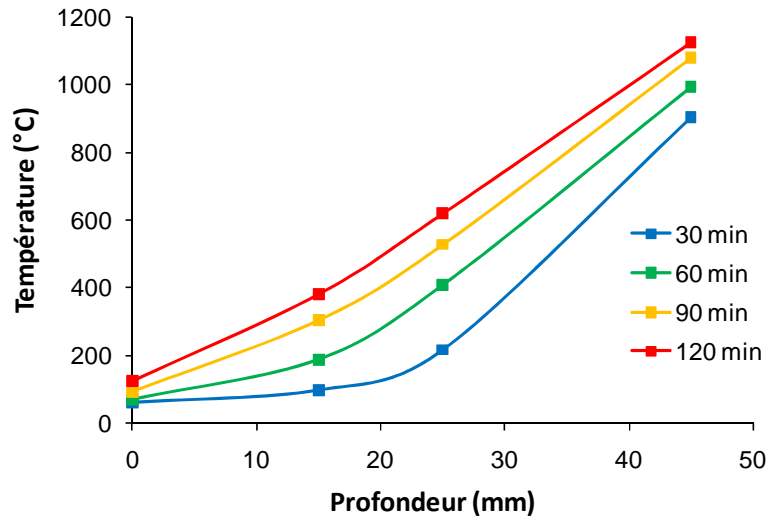


Figure IV-27 : Profil thermique de la plaque atteint au bout de 30, 60, 90 et 120 minutes de test en fonction de la profondeur des thermocouples.

Nous observons une linéarisation du profil thermique au cours du temps lors du test thermique. Cette linéarisation correspond à la progression du flux thermique au sein du matériau. Au début du test nous observons un palier à environ 50 °C entre 0 et 15 mm de profondeur. Cela signifie que la face non exposée au feu est toujours froide au bout de 30 minutes de test alors que la température dans le four atteint 850 °C (courbe ISO 834). Lorsque la température dans le four atteint 1150 °C après 120 minutes de test, la température de la face non exposée au feu est de 124 °C. La plaque joue bien son rôle de « barrière thermique ».

Les états de surface des faces exposée et non exposée au four sont présentés sur les Photo IV-2 et Photo IV-3.

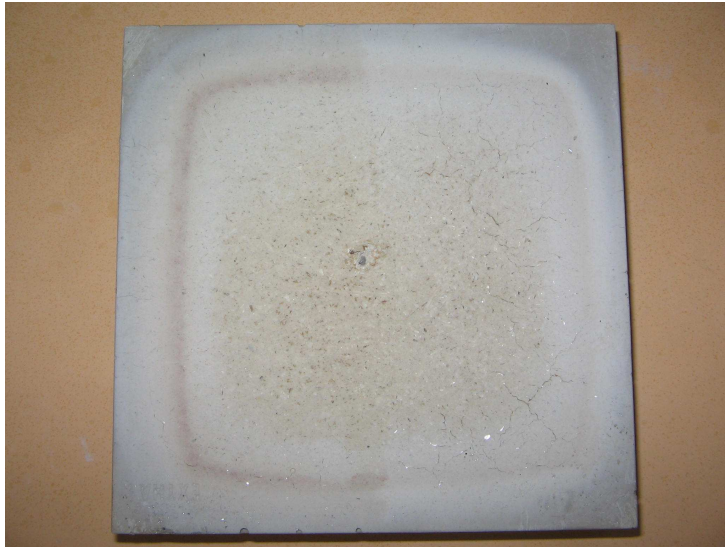


Photo IV-2 : État de surface de la face exposée au four après un test thermique de 2h.

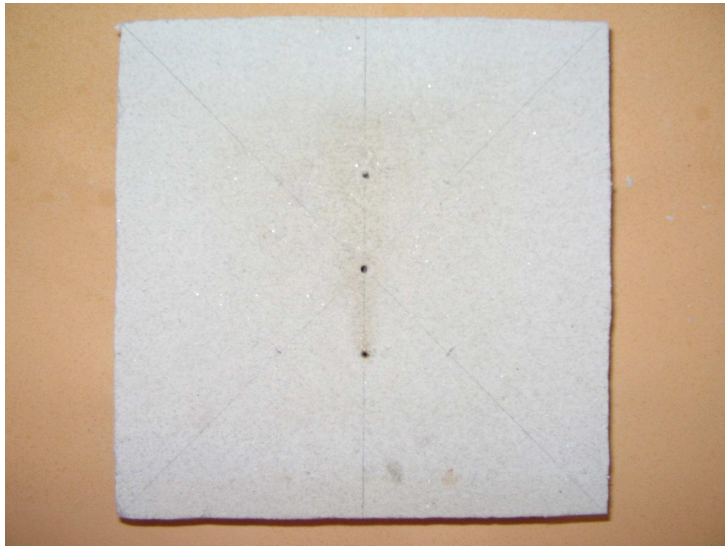


Photo IV-3 : État de surface de la face non exposée au four après un test thermique de 2h.

Aucune fissure profonde n'est observée sur la face exposée au feu après le test thermique et la face non exposée au feu est intacte. La formulation retenue assure l'intégrité du matériau au moins pendant les deux premières heures du cycle thermique fixé par la courbe de référence ISO 834.

Parallèlement au travail qui consiste à déterminer une formulation de panneau coupe-feu 2h et à la valider par des essais de simulation incendie, un modèle numérique développé sur Abaqus est mis au point. Ce modèle a pour objectif d'être

capable de prévoir l'évolution de la conductivité thermique et du module d'Young du composite lorsque la quantité d'une charge est modifiée.

IV.5. Modélisation par éléments finis des assemblages biphasés

L'objectif de cette partie est d'écrire un modèle numérique capable de prédire la conductivité thermique et le module d'Young du matériau en fonction de la teneur en seconde phase. Suivant le modèle, la seconde phase traduit soit la porosité, soit les charges (fibres de verre, vermiculite ou mica). Pour ces dernières, la porosité est prise en compte dans les propriétés physiques de matrice.

D'une façon générale, les modélisations ne prennent pas en compte la microstructure réelle des composites élaborés. En effet, les dimensions des constituants (pore, vermiculite, mica, fibre de verre) sont trop différentes d'un point de vue dimensionnel pour que l'on puisse reproduire numériquement une telle organisation. Par conséquent, l'approche proposée consiste à développer des géométries modèles (s'approchant du volume élémentaire représentatif - VER) qui traduisent le comportement macroscopique de ces composites. Un modèle permettant de prévoir la conductivité thermique et le module d'Young du composite représenté par un assemblage biphasé est proposé.

IV.5.1. Propriétés thermiques : conductivité thermique apparente (λ apparente)

IV.5.1.1. Description du modèle numérique

La mesure de la conductivité thermique est réalisée en simulant l'essai de la plaque chaude gardée. Le modèle numérique, développé sous Abaqus, décrit le matériau sollicité comme l'assemblage d'un cube contenant en son centre une cavité sphérique (matrice) et d'une sphère traduisant la teneur en porosité ou en seconde phase du matériau considéré (inclusion).

La température initiale de l'échantillon est fixée à 20°C. Un flux thermique (ϕ) est appliqué sur la surface supérieure de l'échantillon alors que la surface inférieure est

maintenue à 20°C (T_1) tout au long de la simulation. Seul $\frac{1}{4}$ de la géométrie est modélisé au vu des symétries du modèle (Figure IV-28).

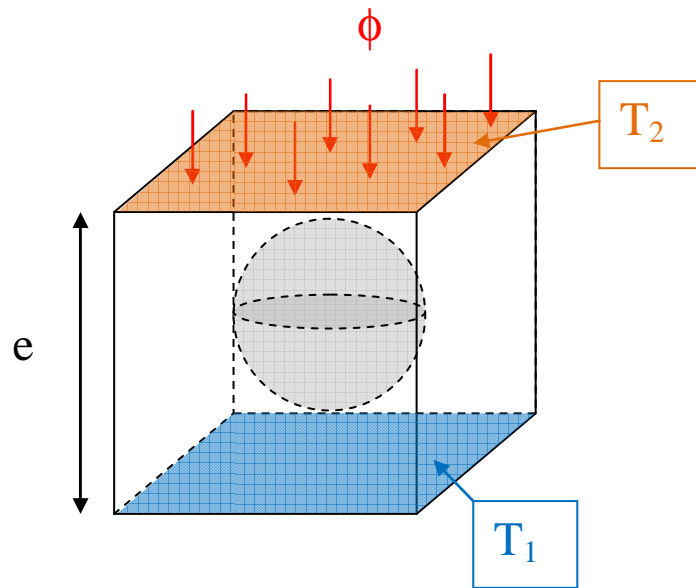


Figure IV-28 : Description de la modélisation réalisée pour calculer la conductivité thermique effective.

A partir de la température moyenne de la surface chargée thermiquement par le flux, la conductivité effective est calculée à partir de l'Équation IV-6.

Plusieurs modèles analytiques Série, Parallèle, Hashin et Shtrikman [84] et Percolation [80] sont comparés aux valeurs expérimentales. Le détail du calcul des conductivités thermiques apparentes selon chacun des modèles est présenté dans le Tableau IV-13.

Modèles analytiques	λ apparente	
Série	$\lambda_{apparente} = v_1\lambda_1 + v_2\lambda_2$	
Parallèle	$\frac{1}{\lambda_{apparente}} = \frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2}$	
Hashin et Shtrikman	Borne inférieure (HS-)	$\lambda_{apparente} = \lambda_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{v_1}{3\lambda_1}}$
	Borne supérieure (HS+)	$\lambda_{apparente} = \lambda_2 + \frac{v_2}{\frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{v_2}{3\lambda_2}}$
Percolation (Landauer)	$\lambda_{apparente} = \frac{1}{4} \left[\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) + \left(\{ \lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) \}^2 + 8\lambda_1\lambda_2 \right)^{1/2} \right]$	

Tableau IV-13 : Calcul des conductivités thermiques apparentes selon les modèles : Série, Parallèle, Hashin et Shtrikman [84] et Percolation [80].

IV.5.1.2. Résultats des mesures de conductivité thermique

a) Calcul de l'évolution de la conductivité thermique de la matrice en fonction de la porosité

Le matériau est décrit par un cube contenant en son centre une unique sphère de rayon variable traduisant la teneur en porosité. Les propriétés thermiques utilisées pour le calcul numérique sont décrites dans le Tableau IV-14. Les conditions initiales et aux limites ainsi que le chargement thermique sont décrits dans le paragraphe IV.5.1.1. Seul $\frac{1}{4}$ de la géométrie est modélisé au vu des symétries du modèle présenté sur la Figure IV-28.

	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)
Matrice dense	1,225	1027	1270
Pore [85]	0,0262	1005	1,18

Tableau IV-14 : Propriétés thermiques de la matrice et des pores.

Le maillage est réalisé à partir de tétraèdre avec interpolation quadratique pour garantir la bonne description des courbures de la cavité matricielle et de la porosité sphérique (Figure IV-29).

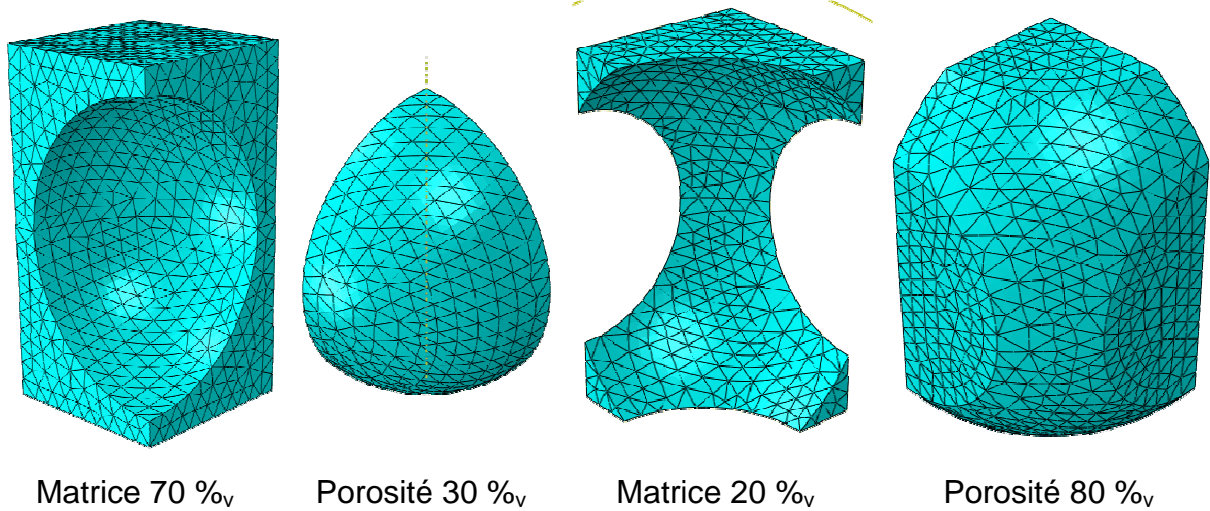


Figure IV-29 : Exemples de maillages : modèles faiblement poreux (figures de gauche) et fortement poreux (figures de droite).

La Figure III-30 présente les résultats numériques obtenus ainsi que les solutions calculées par les différents modèles analytiques : Série, Parallèle, Hashin et Shtrikman [84] et Percolation [80].

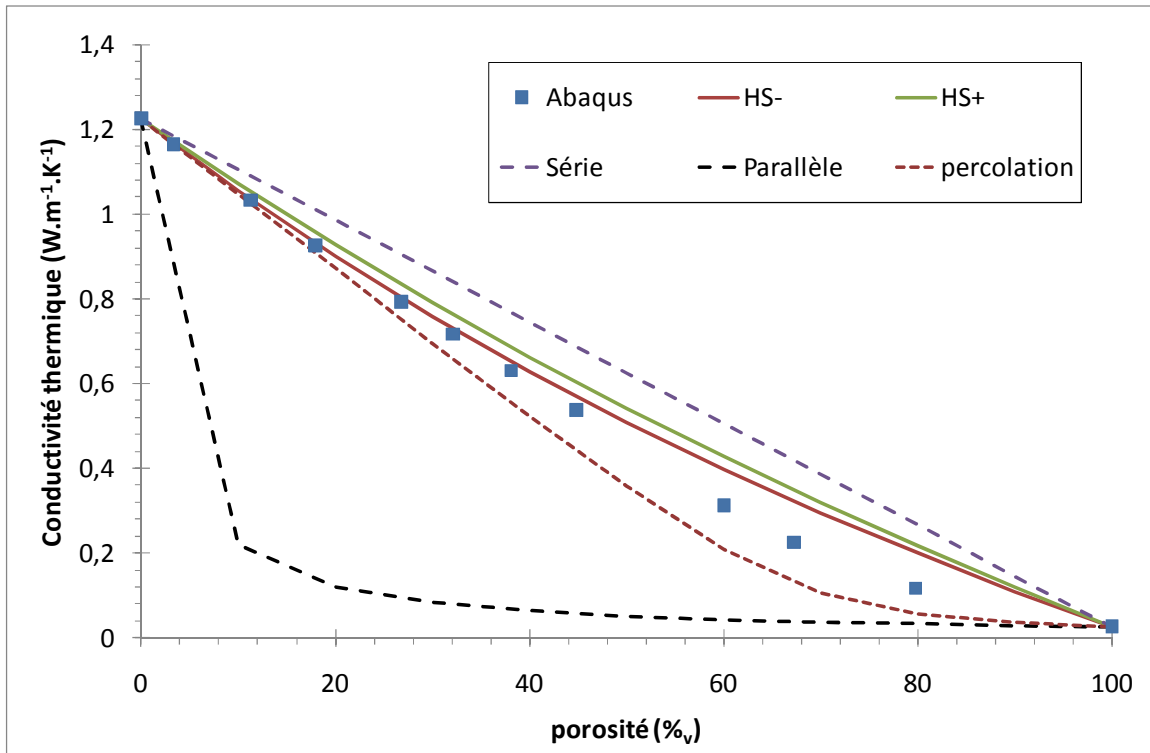


Figure IV-30 : Évolution de la conductivité thermique de la matrice en fonction de sa teneur en porosité.

Le modèle numérique suit la borne inférieure de HS jusqu'à 40% au-delà les calculs des λ_{app} tendent à s'approcher du modèle de percolation.

Pour de faible teneur de porosité, les modèles numériques décrivent une sphère de diamètre inférieur à l'arête du cube représentant la matrice. Cette représentation est en accord avec les hypothèses définissant le modèle analytique de HS : assemblage de sphères homothétiques constituées d'un noyau sphérique représentant la particule de rayon a , enrobée par une coquille concentrique décrivant la matrice de rayon extérieur b tel que la fraction volumique de particules soit égale à $(a/b)^3$. Leur distribution spatiale est aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infiniment petites, permettant ainsi d'occuper tout l'espace comme présenté Figure IV-31.

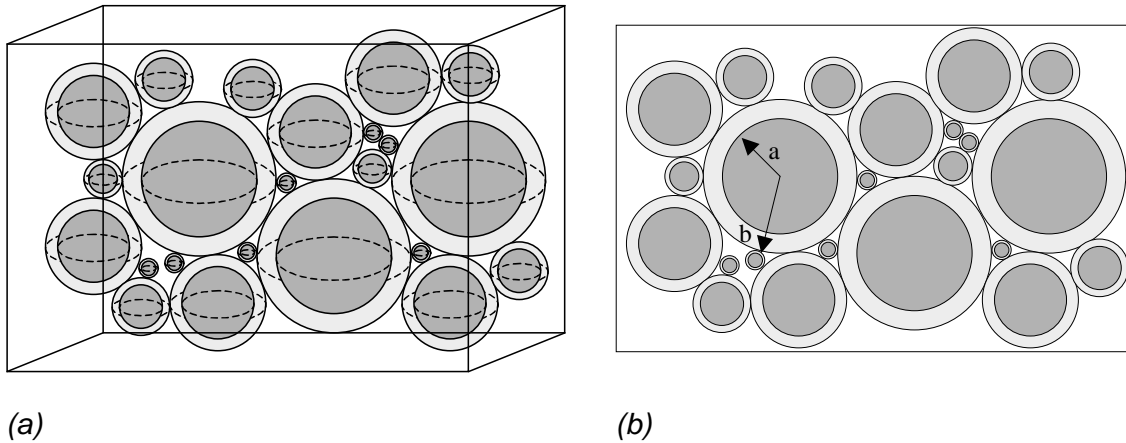


Figure IV-31 : Schéma de l'assemblage des sphères composites proposé par Hashin et Shtrikman. (a) vue dans l'espace, (b) vue dans le plan.

Pour de plus forts taux de porosité, les diamètres des sphères sont supérieurs aux dimensions des arêtes du cube passant d'une porosité isolée à ouverte, se rapprochant ainsi des phénomènes de percolation.

b) Calcul de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la teneur en vermiculite

Dans le paragraphe IV.2.4, la Figure IV-10 montre une forte évolution du taux de porosité (de 41 % à 74 %) avec l'ajout de vermiculite. La vermiculite étant sous sa forme exfoliée, elle participe activement à l'augmentation de la porosité. Dans les modèles, la porosité est prise en compte dans les valeurs des propriétés de la matrice. Ici, l'inclusion sphérique représente le taux de vermiculite présent dans le composite.

	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)
Matrice poreuse	f(porosité)	1027	f(porosité)
Vermiculite	0,2	1080	0,135

Tableau IV-15 : Propriétés thermiques de la matrice et de la vermiculite.

Dans cette partie, nous avons utilisé la conductivité thermique de la vermiculite non exfoliée car nous considérons que la porosité globale du composite est prise en

charge par la matrice. La valeur de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été mesurée par la méthode flash laser avec une pastille de vermiculite « densifiée ».

Les résultats numériques et analytiques sont confrontés aux valeurs expérimentales sur la Figure IV-32.

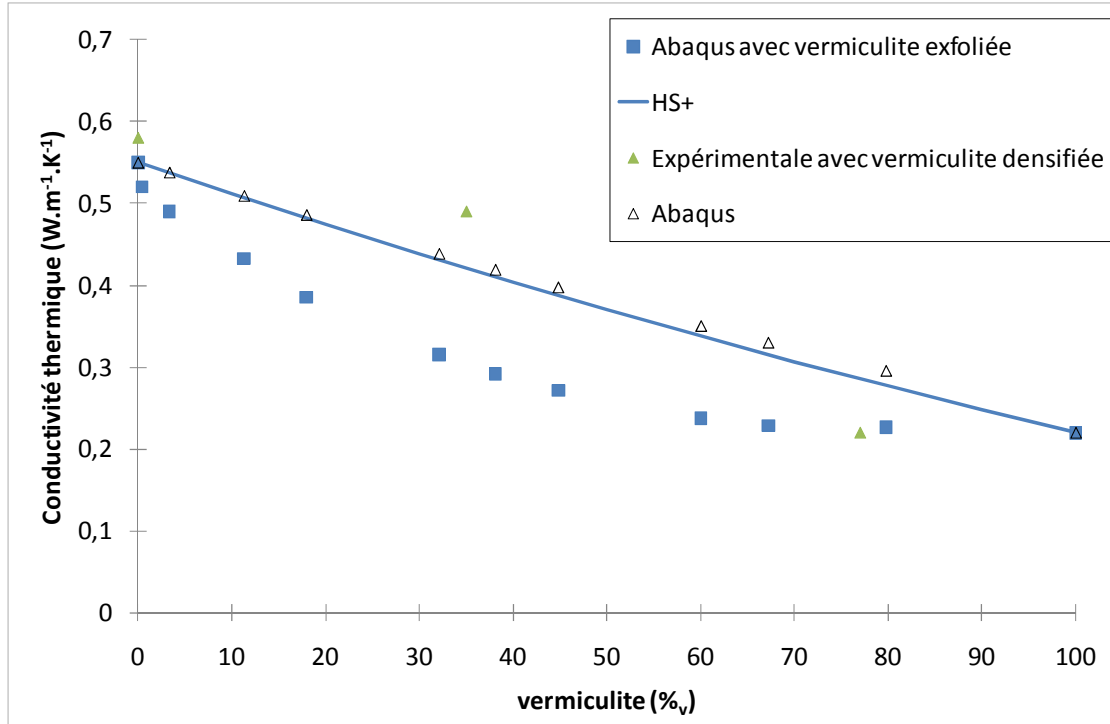


Figure IV-32 : Évolution de la conductivité thermique de la matrice en fonction de la teneur en vermiculite.

Le modèle numérique et le modèle de HS montre une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. A titre indicatif, nous avons présenté sur la Figure IV-32 les résultats du modèle numérique obtenus avec la conductivité thermique de la vermiculite exfoliée ($0,065 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les valeurs de conductivité ainsi obtenues sont inférieures aux valeurs expérimentales. Ce résultat peut s'expliquer par une « sur-évaluation » de la porosité dans ce modèle. En effet, dans ce cas, la porosité est à la fois prise en compte dans la matrice et dans la valeur de conductivité de la vermiculite. Le choix de travailler avec la conductivité de la vermiculite non exfoliée permet finalement de se rapprocher des données expérimentales.

c) Calcul de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la teneur en mica

Dans le paragraphe IV.2.4, la Figure IV-11 montre que l'ajout de mica ne modifie pas le taux de porosité présent dans le composite final (taux ~41%). Les propriétés physiques de la matrice prennent en compte ce taux de porosité (Tableau IV-16). L'inclusion sphérique représente la teneur en mica dont les propriétés sont décrites dans le Tableau IV-16.

	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)
Matrice poreuse	0,55	1027	1270
Mica	0,35	865	240

Tableau IV-16 : Propriétés thermique de la matrice et du mica.

Les résultats numériques et analytiques sont confrontés aux valeurs expérimentales sur la Figure IV-33.

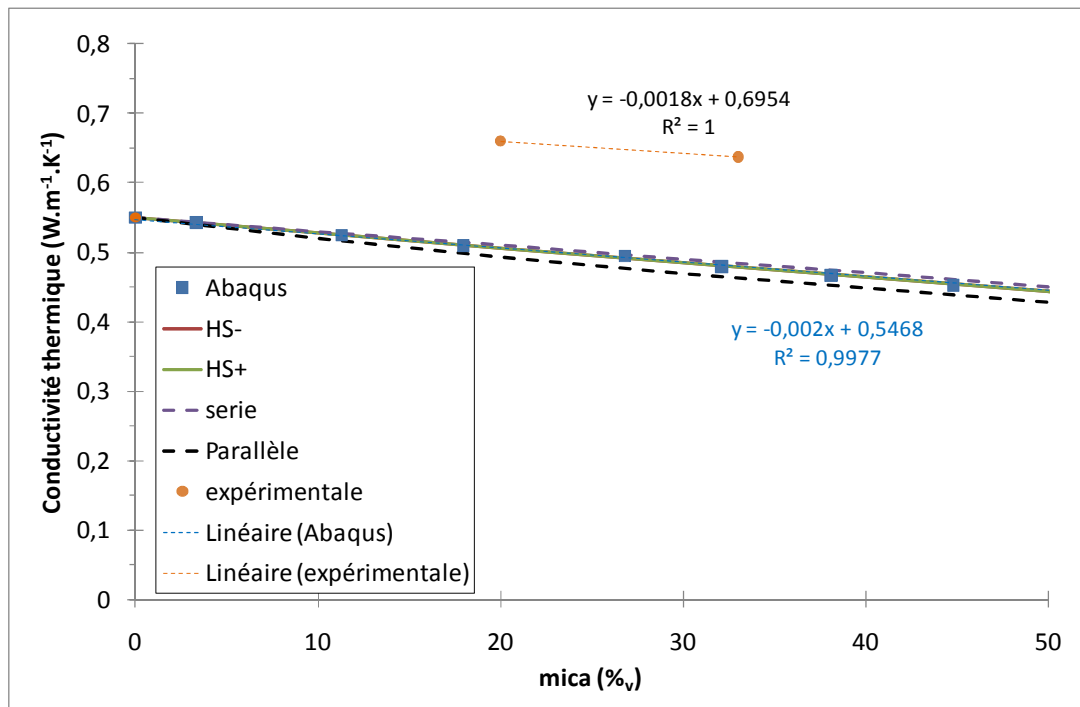


Figure IV-33 : Évolution de la conductivité thermique de la matrice en fonction de la teneur en mica.

D'après la Figure IV-33, tous les modèles tendent vers une même solution. Les valeurs de conductivité apparente calculées sont inférieures d'environ 20 à 30% par rapport à celle mesurées expérimentalement. Cela peut être expliqué par une porosité plus importante qui rend le composite plus isolant. En revanche, les courbes de tendance donnent des valeurs de pente voisines (écart de 10 %).

IV.5.2. Propriétés mécaniques : module d'élasticité apparent (E_{apparent})

IV.5.2.1. Description du modèle numérique

La mesure du module d'élasticité est réalisée en simulant un essai de traction. Deux modèles géométriques ont été développés sous Abaqus :

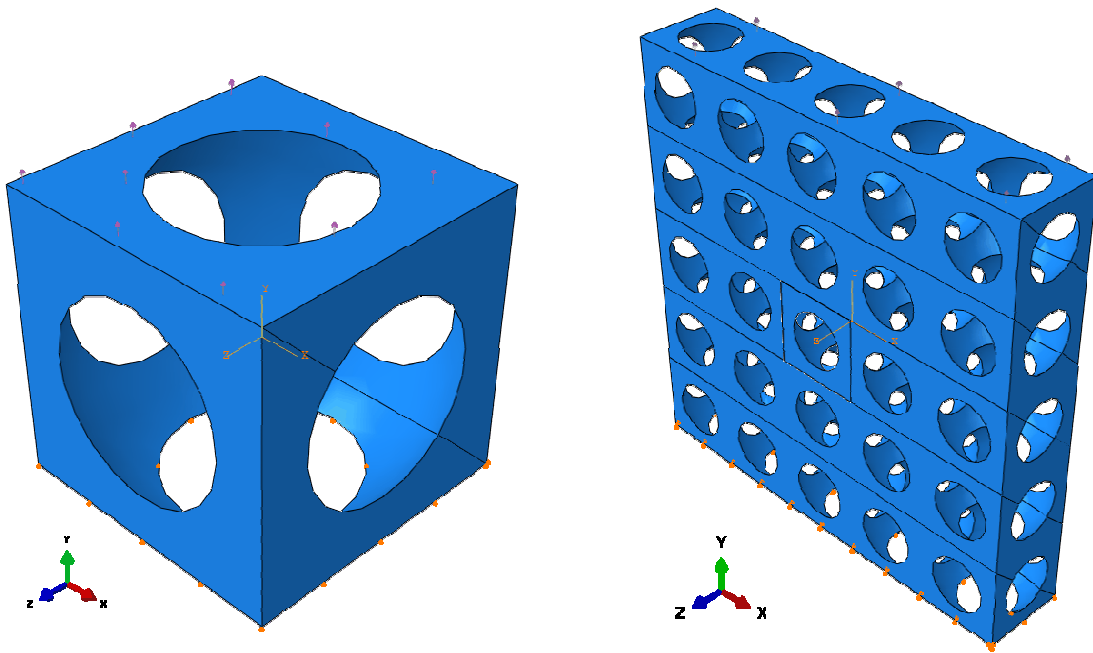
- Monocellulaire : 1 cellule élémentaire de $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ – Figure IV-34 (a)
- Pluricellulaire : 25 cellules élémentaires de $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ – Figure IV-34 (b)

Une contrainte de traction est appliquée sur la surface supérieure de la géométrie alors que la surface inférieure est maintenue iso-statiquement. A partir de la loi de Hooke, le module d'Young apparent est calculé par la relation :

$$\text{Équation IV-16 : } E_{\text{apparent}} = \frac{\sigma l_0}{l - l_0}$$

Avec l_0 : la longueur initiale de l'échantillon et l : la longueur finale de ce dernier.

Une moyenne des déplacements est calculée sur la surface sollicitée en traction dans le cas du modèle unicellulaire (Figure IV-34 (a)) et sur la surface supérieure du motif central dans le cas du modèle pluricellulaires (Figure IV-34 (b)).

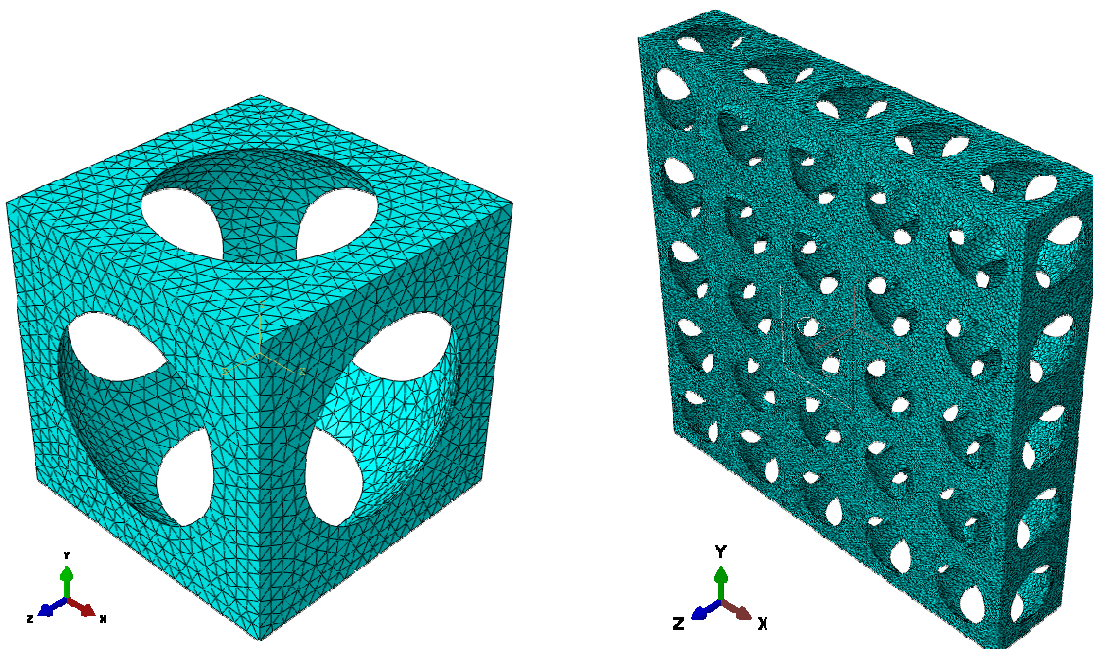


(a)

(b)

Figure IV-34 : Modèle numérique avec conditions aux limites et chargement : 1 cellule (a) et 25 cellules (b)

La Figure IV-35 montre un exemple de maillage tétraédrique avec une interpolation quadratique.



(a)

(b)

Figure IV-35 : Maillage avec des éléments de taille moyenne de 0,05 mm - éléments tétraèdres quadratiques : 1 cellule (a) et 25 cellules (b)

De nombreux modèles analytiques, permettant de prédire les propriétés d'élasticité effectives d'un matériau biphasé à partir de celles de ses constituants, sont proposés dans la littérature. Cette richesse en modèles peut se justifier par le fait qu'aucun d'entre eux n'est universel. Les plus simples sont ceux proposés par Voigt [86] et Reuss [87], qui consistent à assembler en parallèle (borne supérieure) ou en série (borne inférieure) les deux phases constituant le matériau. Toutefois, ces modèles ne sont que rarement utilisés, car les bornes qu'ils proposent sont généralement trop éloignées des valeurs réelles des modules d'élasticité. Un modèle bien plus performant a été proposé par Hashin et Shtrikman [88] [89] [90] [91] (voir description dans le paragraphe IV.5.1.2).

Les relations permettant de calculer le module d'élasticité à partir des modèles de Voigt, Reuss et Hashin et Shtrikman sont données dans le Tableau IV-17. Avec G^- , K^- et E^- la borne inférieure des modules de cisaillement, de compressibilité et d'Young et G^+ , K^+ et E^+ la borne supérieure de ces derniers.

Modèles analytiques	E apparent	
Voigt	$E_{apparent} = v_1 E_1 + v_2 E_2$	
Reuss	$\frac{1}{E_{apparent}} = \frac{v_1}{E_1} + \frac{v_2}{E_2}$	
Hashin et Shtrikman	$K^- = K_m + \frac{V_p}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{3V_m}{3K_m + 4G_m}}$	$K^+ = K_p + \frac{V_m}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_p}{3K_p + 4G_p}}$
	$G^- = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m) \cdot V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}}$	$G^+ = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m) \cdot V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}}$
	$E^- = \frac{9K^- \cdot G^-}{3K^- + G^-}$	$E^+ = \frac{9K^+ \cdot G^+}{3K^+ + G^+}$

Tableau IV-17 : Calcul des modules d'élasticité selon les modèles : Voigt, Reuss et Hashin et Shtrikman.

Les résultats des modèles numériques développés sont confrontés aux valeurs expérimentales de module d'Young mesurées par l'essai de flexion 3 points décrit dans le paragraphe II.3.1.1. Les valeurs expérimentales de module d'Young fournies

sont les moyennes obtenues sur cinq mesures par flexion 3 points. Les échantillons testés sont préparés et séchés selon le protocole décrit dans le paragraphe II.2.2. Le plâtre utilisé pour la préparation des éprouvettes est le plâtre P4 sélectionné dans le chapitre II.

IV.5.2.2. Résultats des mesures de module d'élasticité

a) Calcul de l'évolution du module d'Young de la matrice en fonction de la porosité

Plusieurs éprouvettes de plâtre sont élaborées selon différentes valeurs de e/p afin de générer une porosité croissante (Tableau IV-18). Les valeurs de module d'Young sont mesurées à partir de l'essai de flexion 3 points décrit dans le paragraphe II.3.1.1. La porosité est déterminée d'après l'Équation II-6 à partir de la masse volumique apparente de la matrice (2360 g.cm^{-3}), déterminée dans le paragraphe II.3.3.

e/p	Module d'Young E mesuré (GPa)	Porosité (%)
0,5	7,4	42
0,6	5,4	53
0,8	3,5	36
1	2,2	70

Tableau IV-18 : Modules d'Young mesurés expérimentalement sur des échantillons de matrice M4 de porosité variable.

Sur la Figure IV-36, les valeurs expérimentales sont confrontées aux résultats numériques et analytiques.

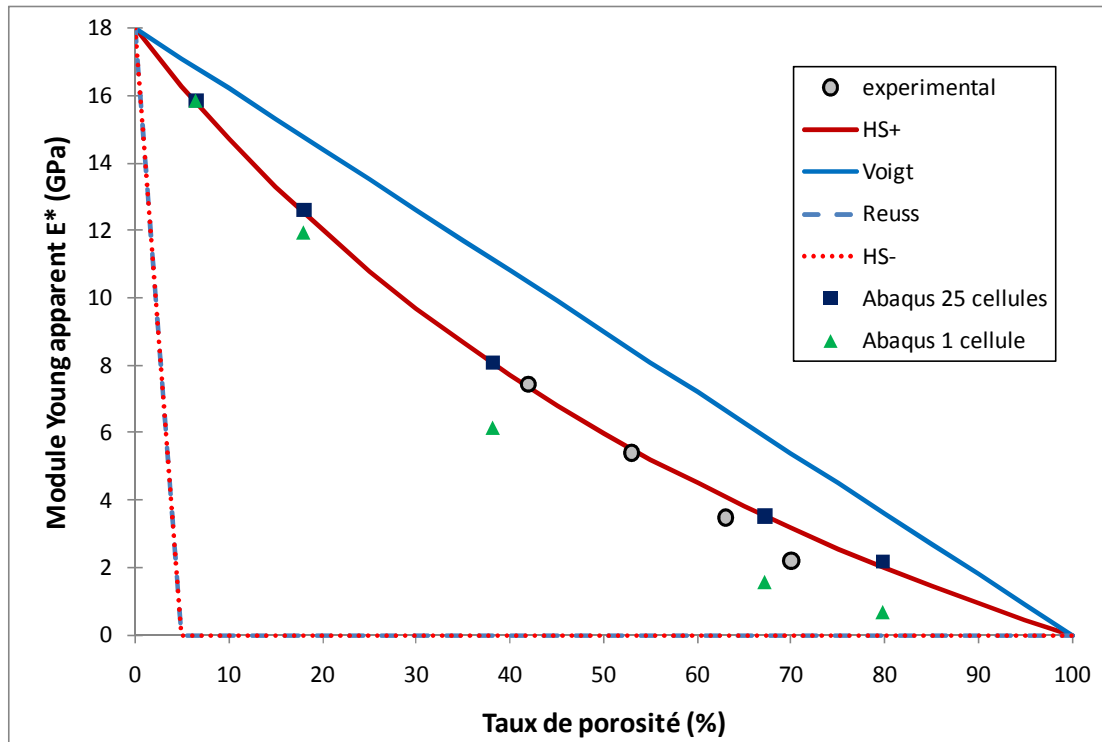


Figure IV-36 : Évolution du module d'Young en fonction du taux de porosité de la matrice.

Les calculs issus des modèles monocellulaires peuvent être envisagés pour des basses teneurs en porosité (inférieure à 20%). Au delà, il faut utiliser un modèle pluricellulaire. Le modèle unicellulaire pour des teneurs en porosité supérieures à 20% est fortement affecté par des effets de bord (ne peut plus être considéré comme V.E.R.). Dès lors le modèle à 25 cellules traduit plus fidèlement les conditions aux limites dans le matériau réel (Figure IV-37). La mesure est alors « exempt » des effets de bords.

Les résultats numériques du modèle pluricellulaire et la borne supérieure du modèle de Hashin et Shtrikman (HS+) sont en accord. Ainsi l'évolution du module d'Young du plâtre en fonction de la porosité peut être assez fidèlement décrite par ces deux modèles : analytique (HS+) et numérique (pluricellulaire).

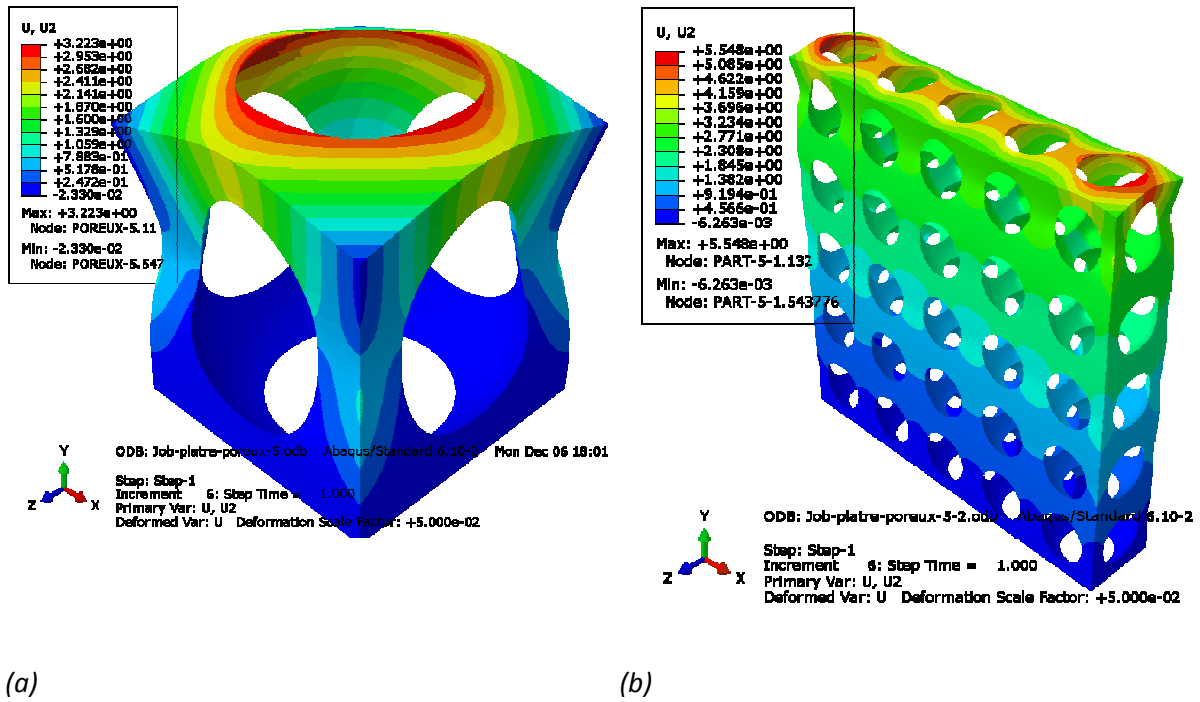


Figure IV-37 : Valeur du champ de déplacement suivant l'axe y pour le modèle 1 cellule (a) et 25 cellules (b).

b) Calcul de l'évolution du module d'Young de la matrice en fonction de la teneur en fibres de verre E

Les mesures expérimentales, réalisées par flexion 3 points sur des échantillons de plâtre présentant des teneurs volumiques variables en fibres de verre E, décrivent une chute des propriétés mécaniques avec l'ajout de fibres de verre (Tableau IV-19). Le module d'Young de la fibre de verre étant de 73 GPa et celui du plâtre utilisé étant de 7,4 GPa, le composite doit par conséquent avoir un module d'Young augmenté sauf si la porosité augmente fortement avec cet ajout. Partant de cette hypothèse, les taux de porosité sont calculés en utilisant le modèle analytique de HS. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-19.

% _v de fibre de verre E	Module d'Young mesuré (GPa)	% porosité estimée
6	4,82	46*
17	4,73	47**
26	3,77	61**

* valeur expérimentale

** estimation analytique HS

Tableau IV-19 : Modules d'Young et taux de porosité d'échantillons présentant des teneurs variables en fibres de verre E.

La teneur en fibres étant limitée à 26 % en volume pour des raisons d'adaptabilité à la chaîne de production en usine, l'utilisation du modèle numérique monocellulaire est possible.

Les données matériaux des modèles numériques sont fournies dans le Tableau IV-20.

	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
% _v de fibres	6	11,5	17	24,5	26
E matrice (GPa)	4,82	-	4,72	-	3,77
Porosité matrice (%)	46	46,5	47	54	61
Coef. Poisson matrice	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E fibres (GPa)	73	73	73	73	73
Coef. Poisson fibres [32]	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22

Tableau IV-20 : Données matériaux pour la modélisation de la matrice avec fibres de verre.

Les résultats numériques présentés sur la Figure IV-38 montrent une bonne concordance avec les mesures expérimentales et également avec le modèle analytique de HS. Les bornes HS+ et HS- du modèle de HS étant très proches dans le cas d'ajout de renforts dans la matrice, on ne parle plus que de HS. Ces résultats montrent que l'ajout de fibres n'apporte pas de bénéfice sur le module d'Young apparent lié à l'augmentation de la porosité.

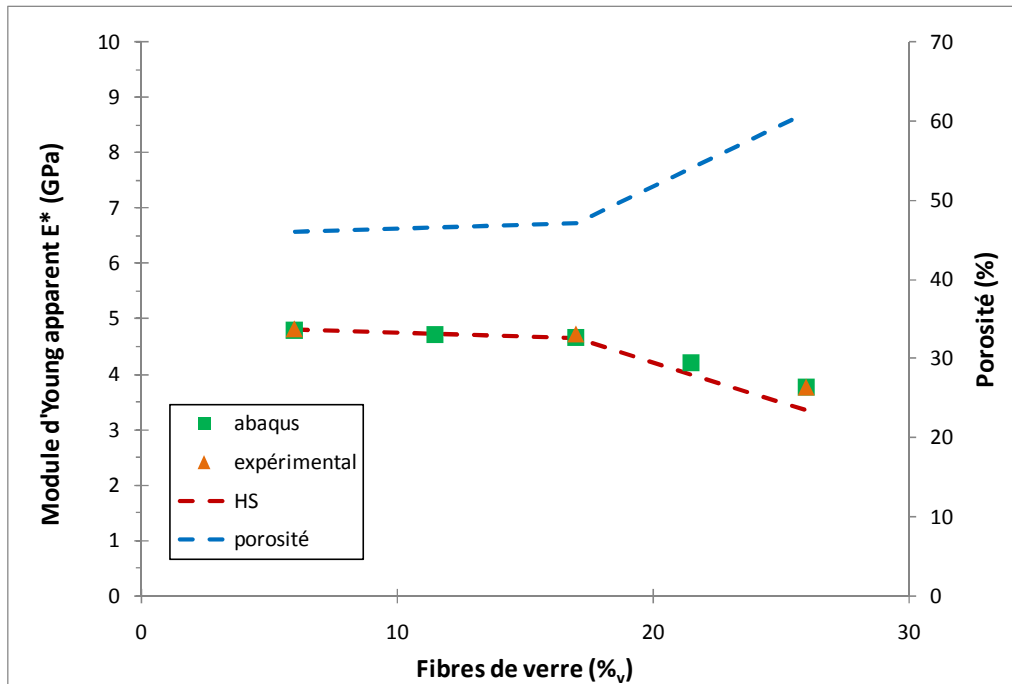


Figure IV-38 : Évolution du module d'Young en fonction de la teneur en fibres (en %_v) dans la matrice.

c) Calcul de l'évolution du module d'Young de la matrice en fonction de la teneur en vermiculite

Les modules d'Young mesurés expérimentalement montrent une chute des propriétés mécaniques avec l'ajout de vermiculite (Tableau IV-21) liée à la forte porosité induite par le renfort.

% _v de vermiculite	Module d'Young mesuré (GPa)	% porosité
35	5,02	51*
72	1,50	75*

* valeurs expérimentales

Tableau IV-21 : Modules d'Young et taux de porosité d'échantillons présentant des teneurs variables en vermiculite.

Les données matériaux des modèles numériques sont fournies dans le Tableau IV-22. Les valeurs de porosité des matrices plâtre ont été calculées à partir du modèle de HS décrit précédemment.

	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
% _v vermiculite	6,5	18	38	67	80
E matrice (GPa)	7,4	6,8	6	3,8	2,5
Porosité matrice (%)	42*	46**	52**	70**	76**
Coef. Poisson matrice	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E vermiculite (GPa) [92]	14	14	14	14	14
Coef. Poisson vermiculite	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

** estimation analytique HS

Tableau IV-22 : Données matériaux pour la modélisation de la matrice avec vermiculite.

Le calcul numérique est réalisé à partir d'une représentation monocellulaire où l'inclusion représente la teneur globale de vermiculite contenu dans le composite. Les résultats numériques présentés sur la Figure IV-39 sont assez éloignés des valeurs expérimentales. Cet écart peut s'expliquer par le module d'Young de la vermiculite utilisée pour la modélisation. Il s'agit d'une valeur extraite de la littérature [92] qui nous paraît assez élevée pour ce type de matériau.

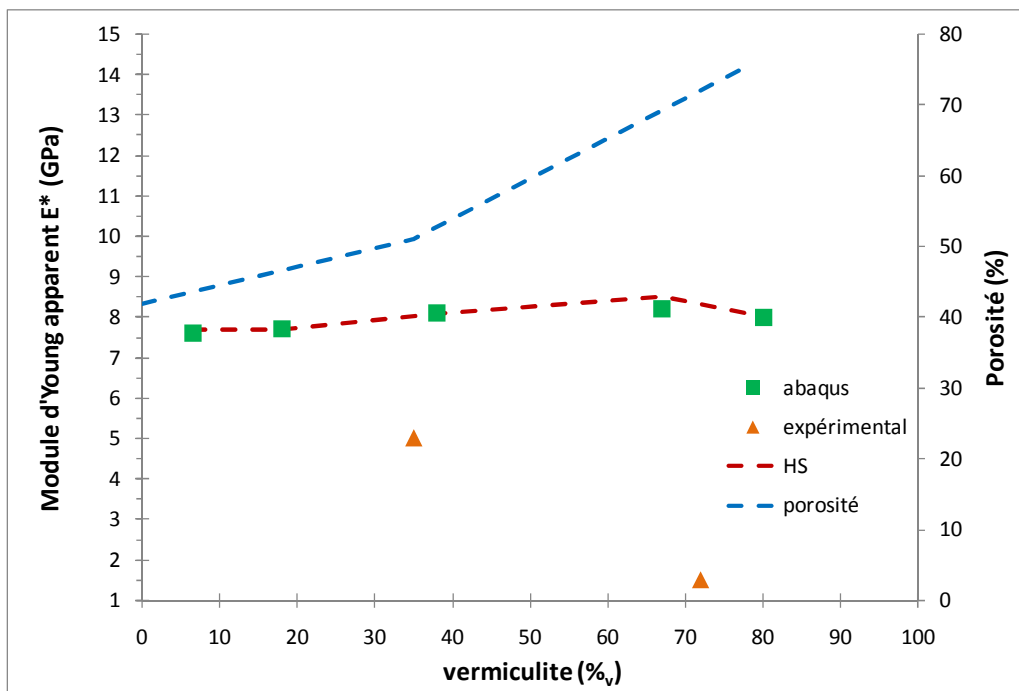


Figure IV-39 : Évolution du module d'Young en fonction de la teneur en vermiculite (en %_v) dans la matrice.

d) Calcul de l'évolution du module d'Young en fonction de la teneur en mica

Les résultats des mesures expérimentales par flexion 3 points, réalisées sur des échantillons présentant différentes teneurs volumiques en mica, sont présentés dans le Tableau IV-23.

% _v de mica	Module d'Young mesuré (GPa)	% porosité
20	5,46	42*
33	4,40	44*
45	4,27	45**

* valeur expérimentale

** estimation analytique HS

Tableau IV-23 : Modules d'Young et taux de porosité d'échantillons présentant des teneurs variables en mica.

Les données matériaux des modèles numériques sont fournies dans le Tableau IV-24. Les valeurs des matrices poreuses de plâtre ont été calculées à partir du modèle de HS décrit précédemment.

	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
% _v mica	6,5	18	38	67	80
E plâtre (GPa)	7,4	7,4	7	6,6	6,3
Porosité matrice (%)	42*	42*	44*	46**	48**
Coef. Poisson matrice	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E mica (MPa)	250	250	250	250	250
Coef. Poisson mica	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

* estimation à partir des valeurs expérimentales voisines

** estimation analytique HS

Tableau IV-24 : Données matériaux pour la modélisation de la matrice avec mica.

Le calcul est réalisé à partir d'une représentation monocellulaire où l'inclusion représente la teneur globale de mica contenu dans le composite (Figure IV-40).

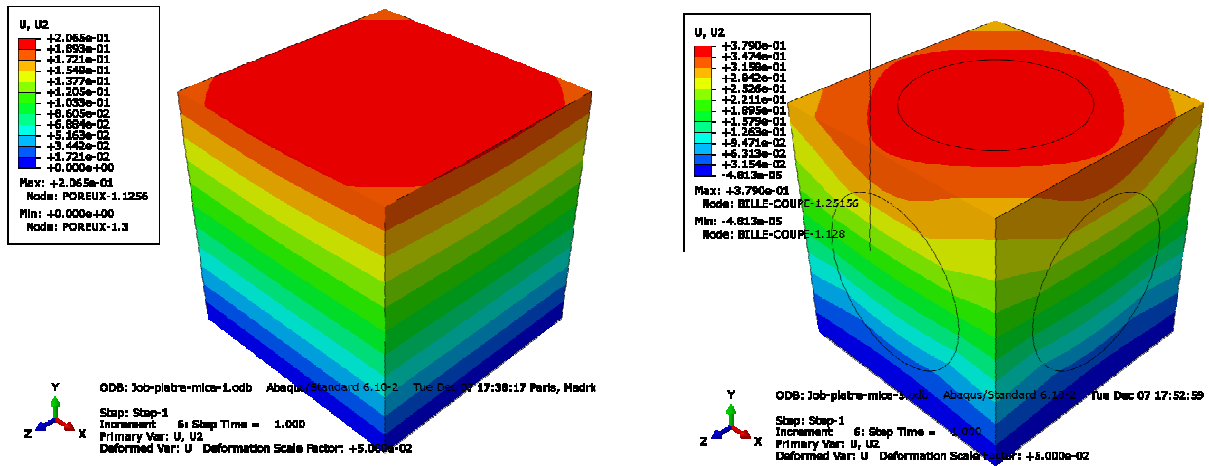


Figure IV-40 : Différents modèles numériques avec des teneurs de 6,5 et 80 % en vol. de mica dans la matrice de plâtre.

Le modèle numérique subit un effet de bord « acceptable » contrairement à celui observé sur la modélisation des systèmes poreux. La Figure IV-40 compare les cartographies des isovaleurs de déplacement suivant l'axe y des modèles à 6,5 % et 80 % en volume de mica. A noté que, pour le modèle à 80 % en mica, un gradient de 20 % du champ de déplacement est calculé à la surface du modèle unicellulaire. Les résultats numériques et analytiques sont présentés sur la Figure IV-41.

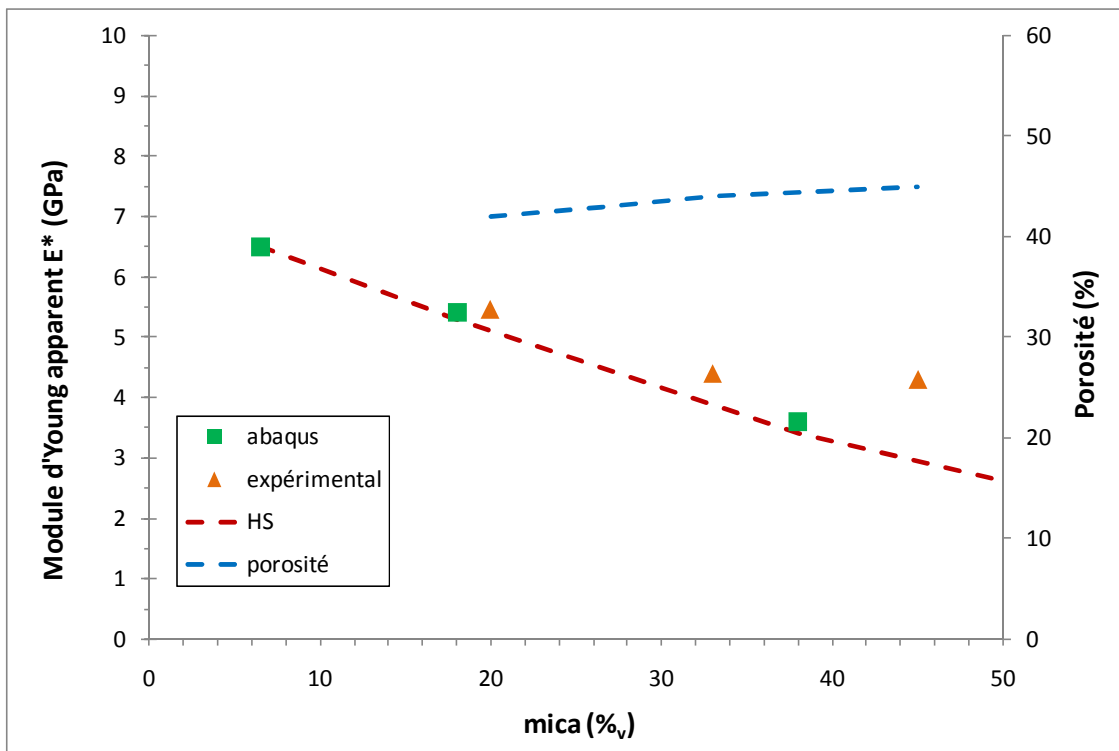


Figure IV-41 : Évolution du module d'Young en fonction de la teneur de mica (en %_v) dans la matrice.

Les résultats numériques et le modèle analytique de HS coïncident bien avec les valeurs expérimentales jusqu'à une teneur en mica de 33 %_v. Au-delà l'écart peut s'expliquer par une erreur sur l'estimation de la porosité.

IV.5.3. Bilan et perspectives

A l'issue de ce travail, deux modèles mathématiques concordent bien avec les résultats expérimentaux. Il s'agit du modèle analytique de Hashin et Shtrikman et du modèle numérique développé sous Abaqus, monocellulaire pour des inclusions inférieures à 20 % et pluricellulaire pour des inclusions supérieures.

Les écarts observés entre les mesures expérimentales et les modélisations mathématiques, notamment dans le cas de la modélisation des propriétés mécaniques du composite en fonction de la teneur en vermiculite, peuvent avoir différentes causes :

- Une mesure de porosité erronée. Il s'agit, en effet, du point de départ de l'étude numérique et analytique. Il faudrait sans doute réaliser des mesures de porosité sur un plus grand nombre d'échantillon.
- Une mesure de E par flexion influencée par la position de l'échantillon. Dans le cas de matériaux hétérogènes, l'essai de flexion 3 points est reconnu pour sa sensibilité à la microstructure présente sous le point de flexion. Généralement, un grand nombre d'essais doit être réalisé pour obtenir une valeur quantitative. Un essai de flexion 4 points peut résoudre ce problème.

Pour augmenter la précision du modèle, il faudrait développer des modèles numériques plus complexes avec la prise en compte de l'arrangement aléatoire des inclusions et la géométrie des inclusions dans la matrice.

Le développement de modèles triphasés (matrice/fibre/vermiculite ou matrice/fibre/mica) puis quadriphasés (matrice/fibre/vermiculite/mica) apparaît intéressant au vu des informations obtenues par les modèles biphasés. Une fois fiabilisé, ces modèles devraient permettre de définir l'assemblage « optimal » pour obtenir les propriétés mécanique et thermique souhaitées.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord procédé à la sélection des renforts en tenant compte de leurs caractéristiques thermomécaniques mais aussi de leur coût. Ainsi la vermiculite et le mica ont été retenus en tant que renforts thermiques et les fibres de verre E en tant que renfort mécanique.

L'effet de chacun de ces renforts sur la densité, la porosité, la chaleur spécifique, la conductivité thermique et sur le module d'Young du composite a ensuite été étudié. Les tendances générales observées sont résumées dans le Tableau IV-25.

	Densité	Porosité (%)	C_p	λ	E
Vermiculite	↘	↗	↔	↘	↘
Mica	↗	↔	↔	↔	↘
Fibres de verre	↘	↗	↔	↔*	↘
Porosité	↘		↔	↘	↘
* Une mesure a été réalisée par fluxmétrie					

Tableau IV-25 : Influence des renforts thermiques et mécaniques sur les propriétés thermomécaniques du composite final.

Concernant la chaleur spécifique C_p , la bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées montre que la loi des mélanges est bien adaptée à ce type de composite.

Les mesures de conductivité thermique montrent que la vermiculite a tendance à diminuer fortement la conductivité de la matrice tandis que le mica a peu d'effet sur celle-ci. L'extrapolation, d'après le modèle de Landauer, des conductivités thermiques pour un matériau 100 % dense permet de conclure que c'est la porosité induite lors de la mise en œuvre du matériau qui permet de diminuer la conductivité thermique plutôt que la nature de charges. La vermiculite est donc un meilleur isolant thermique que le mica en raison de l'importante porosité qu'elle génère au sein du matériau.

Le module d'Young, quant à lui, a tendance à diminuer quel que soit le type de renfort utilisé. Toutefois, nous avons montré que, malgré la diminution de la valeur de E , l'ajout de fibre de verre dans la matrice confère au composite des propriétés intéressantes de « pseudo-ductilité ». Les fibres pontent les fissures de la matrice fragile et le comportement global du composite sous contrainte est amélioré.

A partir des résultats expérimentaux de conductivité thermique et de module d'Young, une modélisation du composite a été réalisée. Plusieurs modèles analytiques ont été confrontés aux données expérimentales. Le modèle de Hashin et Shtrikman concorde bien avec nos résultats. Un modèle numérique a aussi été développé sous Abaqus. Dans ce modèle, le composite est représenté par un assemblage biphasé : une cellule (la matrice) dont le centre est une inclusion qui représente la seconde phase (pore, mica, vermiculite ou fibre). Pour des inclusions inférieures à 20 %, un modèle monocellulaire est acceptable mais au-delà, des effets de bords interviennent et il faut passer à une représentation pluricellulaire. Les résultats obtenus avec des modèles biphasés sont encourageants pour envisager le développement de modèles triphasés (matrice/fibre/vermiculite ou matrice/fibre/mica) puis quadriphasés (matrice/fibre/vermiculite/mica).

Finalement, l'étude de l'évolution des propriétés thermomécaniques du composite en fonction de chaque renfort nous a conduit à retenir la formulation suivante pour l'élaboration du panneau :

- **88,09 %_m de plâtre P4,**
- **0,9 %_m de fluidifiant Chryso Flowder M20,**
- **0,01 %_m de retardant P,**
- **1 %_m de fibres de verre E,**
- **5 %_m de mica BRIOMICA[®] I 25-200,**
- **5 %_m de vermiculite GRANUTEC[®] E**
- **$e/p = 0,67$.**

Les caractéristiques du panneau ainsi conçu sont présentés dans le Tableau IV-26 et comparées à celles de la matrice plâtre sans renforts ($e/p = 0,5$).

	T _{max} face non exposée (°C)	T _{moy} face non exposée (°C)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	E (Gpa)	Porosité (%)
Plâtre seul	-	-	0,58	1370	7,40	42
Composite	144	124	0,44	1000	6,04	54

Tableau IV-26 : Caractéristiques thermomécaniques du panneau mis au point.

D'après les tests thermiques réalisés à « échelle laboratoire », la formulation de plaque retenue semble satisfaire aux exigences normatives, en cas d'incendie, fixées par la courbe ISO 834.

Après avoir procédé à plusieurs essais de mise en œuvre et de montage de conduits de désenfumage à partir du matériau mis au point dans les ateliers de l'entreprise EXTHA, la société a décidé de breveter la composition de panneau coupe-feu 2h mise au point. Le brevet a été déposé en co-propriété entre la société EXTHA et l'Université du Sud Toulon-Var en décembre 2010. Le brevet est référencé sous le n° BIP207506FR00 et est donné en annexe 6. L'entreprise a ensuite procédé à la réalisation de tests normés à « échelle industrielle » afin d'obtenir les certificats qui autorisent la commercialisation du produit en Europe.

CHAPITRE V. Le composite à échelle industrielle

Introduction

Un des cinq tests thermiques réalisés dans un laboratoire agréé, en vue de la commercialisation du produit mis au point, est présenté dans ce chapitre. Au cours de ces tests différents types de montage (vertical et horizontal) de conduit de désenfumage sont testés. L'étanchéité des joints entre les panneaux (plaque 120 * 80 cm) et la perméabilité au dioxygène sont notamment vérifiées.

L'objectif est de vérifier si toutes les exigences normatives fixées par les normes EN 1366-1 et 1366-8 [7], [3] sont bien remplies par les conduits de désenfumage fabriqués à partir de la composition de panneau mise au point.

Les tests normés sont réalisés dans un laboratoire agréé du groupe Exova WarringtonFire à Gent, en Belgique. Ce groupe est le leader mondial dans la certification de matériaux pour la protection incendie. Il effectue des essais de comportement au feu sur des matériaux de construction mais aussi sur des matériaux utilisés dans le transport (train, bus, aviation, automobile, construction navale) et dans l'industrie off-shore (bateaux, plateformes de forage).

Pour la réalisation de ces tests, plusieurs montages de conduits sont fabriqués afin de se rapprocher le plus des montages utilisés dans le bâtiment. Il peut s'agir de conduits d'extraction de fumées horizontaux ou verticaux. Les sollicitations thermiques peuvent elles aussi varier. La simulation d'incendie peut être réalisée de façon à simuler un feu à l'intérieur et / ou à l'extérieur du conduit. Les panneaux ont été fabriqués par nos soins suivant notre formulation au sein de la société EXTHA

Au cours des essais, plusieurs points sont vérifiés, notamment la résistivité au feu du conduit, son étanchéité au gaz et au dioxygène, son inflammabilité et les températures atteintes en surface du conduit.

Dans une première partie, une description succincte des six tests réalisés à Gent est présentée. Puis, dans une seconde partie, le montage d'un conduit horizontal d'extraction de fumées est expliqué. Enfin, les résultats obtenus après ce type de test sont donnés.

V.1.Description des tests normés

Les panneaux à base de plâtre (longueur 1,50 m ; largeur 1 m ; épaisseur 45 mm), utilisés pour le montage des conduits testés sont préparés selon la formulation établie dans le chapitre IV et rappelée ici:

- 88,09 %_m de plâtre P4,
- 0,9 %_m de fluidifiant Chryso Flowder M20,
- 0,01 %_m de retardant P,
- 1 %_m de fibres de verre E,
- 5 %_m de mica BRIOMICA[®] I 25-200,
- 5 %_m de vermiculite GRANUTEC[®] E
- e/p = 0,67.

L'objectif des essais est de mesurer l'aptitude d'un conduit à limiter la propagation du feu d'un compartiment à un autre. Les essais permettent notamment de mesurer le temps pendant lequel les critères de résistivité et d'étanchéité au feu, définis dans les normes EN 1366-1 et EN 1366-8, sont satisfaits par un conduit monté dans un four de la façon la plus représentative de la réalité [4], [3].

Six tests normés sont réalisés comme décrit dans les normes EN 1366-1 et EN 1366-8. Il s'agit des tests sur conduits A, B et C décrits ci-dessous. Dans chacun des cas, les tests sont réalisés sur un montage de conduit horizontal puis vertical.

- **Conduit A** : le conduit est exposé au feu de l'extérieur. Pour contrôler l'étanchéité au feu du conduit, une dépression de 300 ± 15 Pa est appliquée dans le conduit et elle doit être maintenue tout au long de l'essai.
- **Conduit B** : le conduit est exposé au feu de l'intérieur sur ses quatre faces. Il est pourvu de deux ouvertures de dimension 500*125 mm sur ses faces verticales. Le conduit est alimenté en air selon un débit de 3 m.s^{-1} par intermittence comme cela pourrait se produire dans la réalité.
- **Conduit C** : le montage est semblable à celui du conduit B mais on mesure aussi la perméabilité au dioxygène.

Les conduits sont montés à travers un mur en béton cellulaire de 150 mm d'épaisseur et calfeutrés à l'aide de laine de roche recouverte de plâtre et filasse comme décrit sur la Figure V-1.

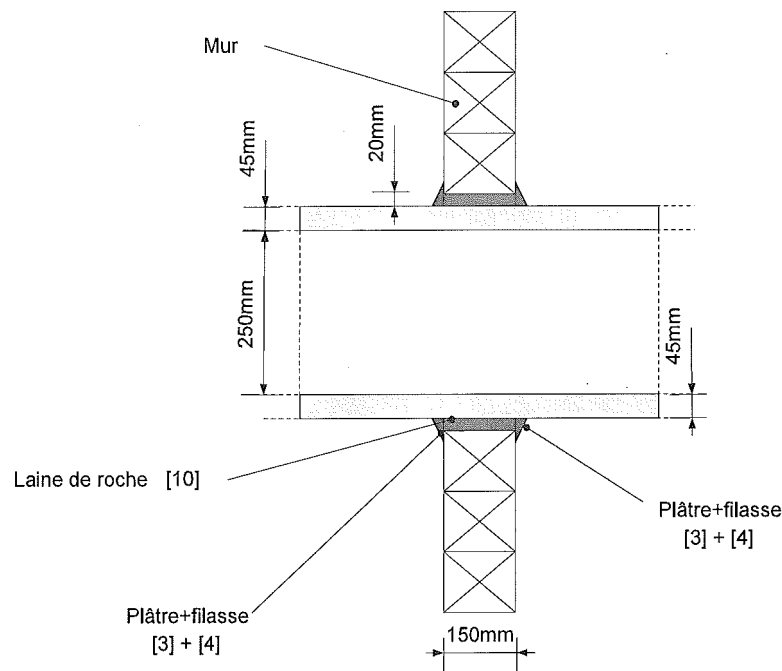


Figure V-1 : Schéma du calfeutrement du conduit.

V.1.1. Exemple d'un montage horizontal de conduit d'extraction de fumées

Les panneaux constituant le conduit de ventilation, sont fixés les uns aux autres avec une colle EXTHA et renforcés aux joints intérieurs avec un mélange filasse – plâtre. Les conduits sont suspendus au plafond du four à l'aide de tige filetée, au niveau de neuf points d'attache distant d'environ 1000 mm (voir Photo V-1). Les tiges en acier sont protégées par des panneaux de renforcement appelés « coquilles » et fabriquées selon la formulation mise au point dans ce travail (voir Photo V-2). Le schéma de montage du conduit B est donné à titre d'exemple en annexe 1.



Photo V-1 : Vue de dessus du four, suspensions du conduit à l'aide de tiges filetées.

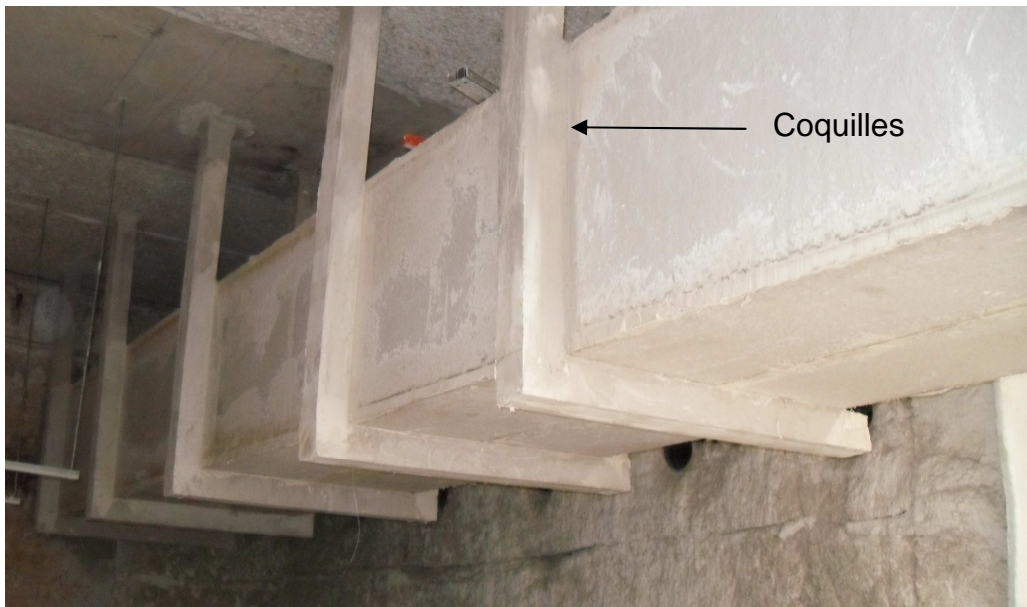


Photo V-2 : Partie du conduit à l'intérieur du four.

V.2.Déroulement d'un test normé

V.2.1. Mise en place de l'essai

L'incendie est simulé à l'aide de quatre brûleurs à gaz situés de part et d'autre du conduit comme décrit sur la Photo V-3.



Photo V-3 : Photo de deux brûleurs à gaz servant à simuler l'incendie dans le four.

Les conditions d'incendie pour ce type d'essai sont plus contraignantes que celles des essais réalisés au laboratoire car dans ce cas les flammes des brûleurs arrivent à environ 10 cm du conduit. Certaines zones du conduit sont donc plus sollicitées thermiquement.

Au cours du test, l'état du conduit est observé à travers des hublots placés sur les faces latérales du four (voir Photo V-3).

Pour suivre l'évolution de la température en fonction du temps dans le four et au niveau du conduit, des thermocouples sont placés sur la paroi autour du conduit dans le four et au niveau du calfeutrement du conduit comme décrit sur la Photo V-4.

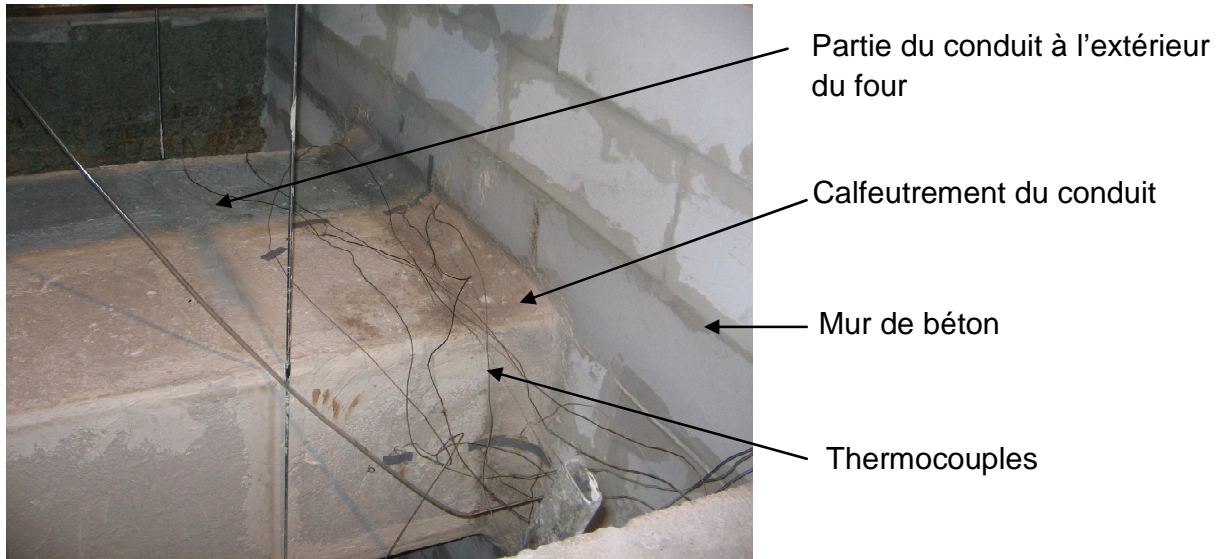


Photo V-4 : Photo des thermocouples placés au niveau du calfeutrement du conduit.

Les relevés de température en fonction du temps sont donnés dans les annexes 2 à 5.

V.2.2. Propriétés requises pour un conduit de désenfumage

Lors des essais, l'étanchéité au feu et aux fumées du conduit est évaluée.

V.2.2.1. L'étanchéité au feu

L'étanchéité au feu est l'aptitude d'un élément de construction, ayant une fonction de compartimentage, à résister à une exposition au feu sur un seul côté. Le feu ne doit pas être transmis au côté non exposé malgré le passage de quantités importantes de flammes ou de gaz chauds. Ils peuvent entraîner l'allumage soit de la surface non exposée au feu soit d'un matériau adjacent à cette surface.

L'évaluation de l'étanchéité au feu est réalisée à l'aide du test du coton. Le test du coton consiste à déplacer lentement un coton à proximité (2 à 3 cm) d'un joint ou d'une fissure, du côté non exposé au feu du conduit. Si le coton ne s'enflamme pas spontanément l'étanchéité au feu est correcte.

V.2.2.2. L'étanchéité aux fumées.

L'étanchéité aux fumées est l'aptitude de l'élément à réduire ou à éliminer le passage de gaz chauds/froids ou de fumée d'un côté de l'élément vers l'autre.

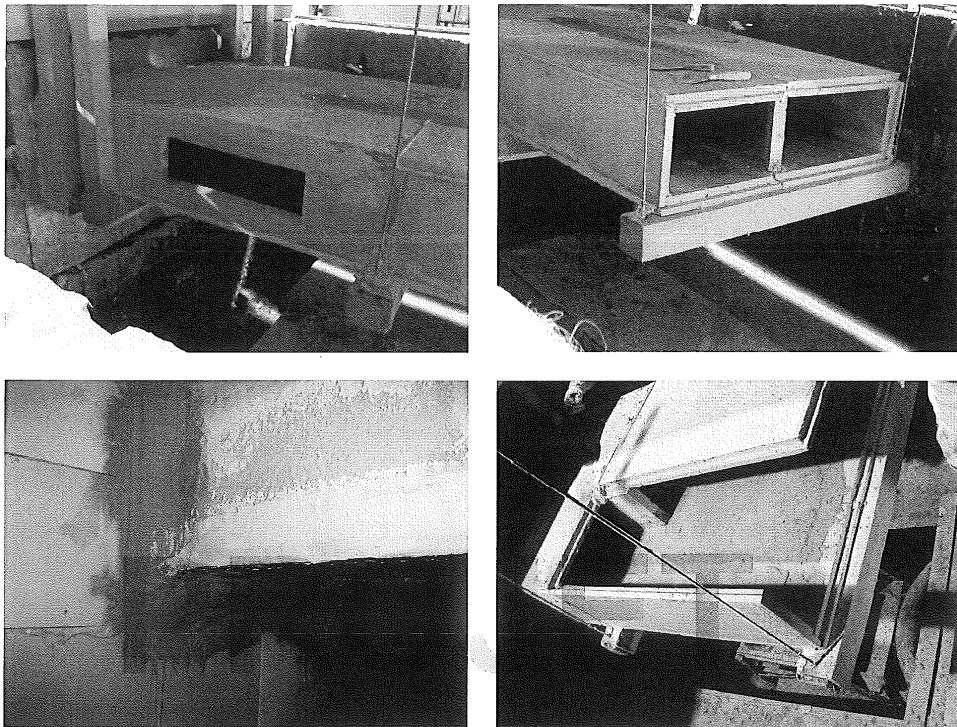
Elle est évaluée en suivant l'évolution de la pression imposée dans le conduit pendant l'essai.

V.3.Résultats de l'essai réalisé sur le conduit B horizontal.

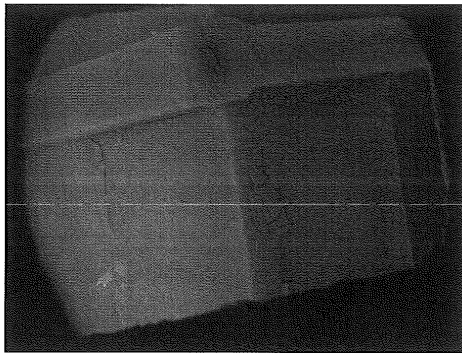
Le rapport d'essai, fourni par WarringtonFire, certifie que l'étanchéité au feu et aux fumées a été maintenue tout au long du test de 2h.

Les photos du conduit B avant, pendant et après le test, fournies dans le rapport d'essai du laboratoire WarringtonFire, sont présentées sur la Figure V-2.

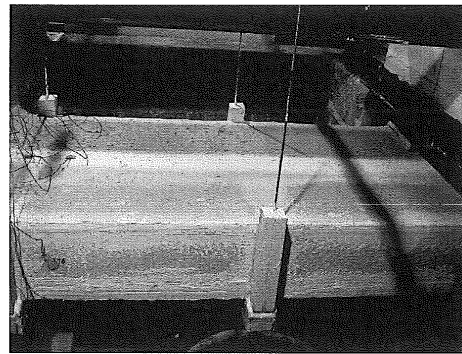
Photos prises avant le test



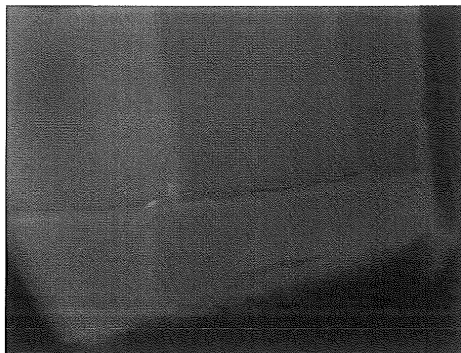
Photos prises pendant le test



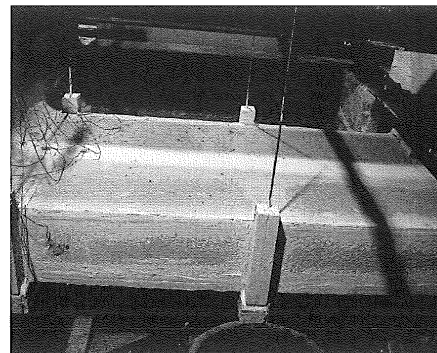
Face exposée après 75 minutes.



Face non exposée après 75 minutes.



Face exposée après 124 minutes.



Face non exposée après 124 minutes.

Photos prises à la fin du test



Face exposée après 131 minutes.
Fin de l'essai.

Figure V-2 : Photos du conduit B prises avant, pendant et après le test fixé par la norme EN 1366-1.

Conclusion

Tous les critères requis par les normes ont été remplis au cours des essais. Un exemple de courbe acquise au cours des tests est donné Figure IV-3.

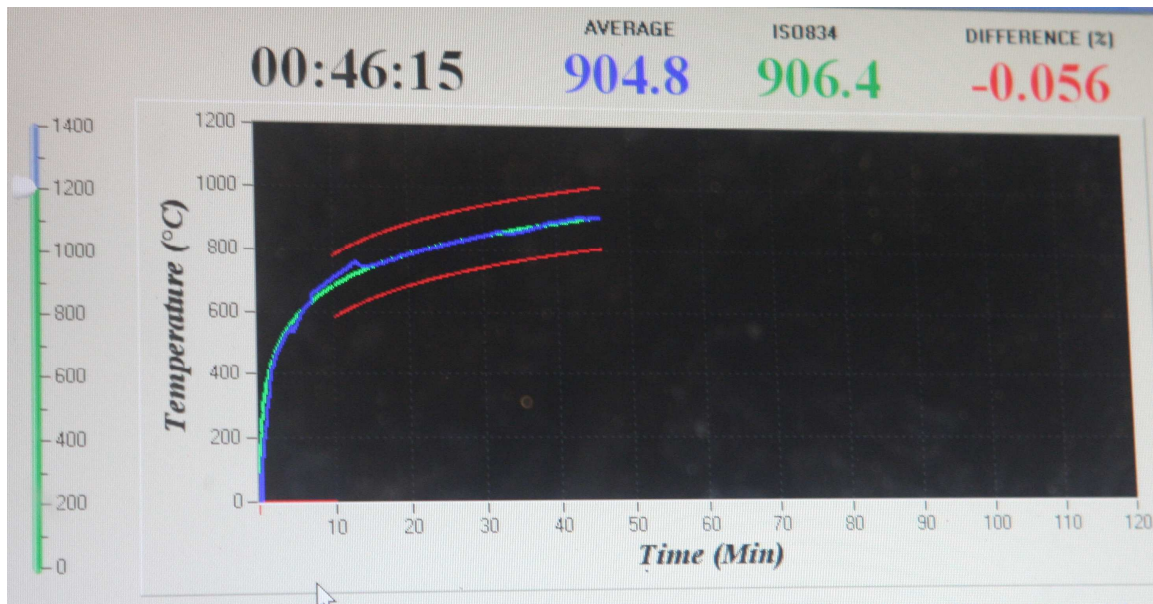


Figure V-3 : Suivi de la température en fonction du temps au cours du test normé du conduit horizontal B.

Au cours du test, la courbe bleue doit rester entre les limites fixées par les courbes en rouge. L'observation d'importantes fluctuations sur la courbe bleue signifierait qu'une partie du conduit s'est fissurée ou effondrée.

Les certificats permettant la commercialisation du produit ont tous été obtenus par la société EXTHA.

onclusion

Le premier objectif de cette thèse était de développer un nouveau matériau coupe-feu 2h, sous forme de panneau, à base de plâtre pour répondre à un besoin industriel faisant suite à la mise en place de nouvelles normes européennes. Un second objectif était de valider la formulation du produit mis au point par des tests agréés en vue d'une commercialisation du produit.

Nous avons tout d'abord quantifié la résistance mécanique de la matrice gypse du composite pour diverses granulométries de plâtre par un test de propagation d'ondes ultrasonores. Une granulométrie « optimale » a ainsi pu être établie. Il s'agit d'une répartition des grains de semihydrate de type bimodale autour de deux populations centrées à 10 et 150 μm dans les proportions en volume respectives 2/3 – 1/3. L'hypothèse d'un empilement granulaire de type hexagonal pour ce type de distribution a été formulée et semble favoriser la cohésion de la matrice gypse. Cette étude a aussi été l'occasion d'observer l'effet du rapport massique e/p sur les propriétés mécaniques (module d'Young et dureté shore C) et la porosité de la matrice. Nous avons confirmé l'effet néfaste de l'eau sur les propriétés mécaniques en raison de la porosité élevée qu'elle induit en s'évaporant au cours du séchage.

Parallèlement à cette étude, nous avons réalisé une étude par calorimétrie isotherme afin, d'une part, de comprendre le processus chimique permettant la prise du plâtre et sa cohésion et, d'autre part, de maîtriser les temps de prise. Les courbes calorimétriques obtenues pour les paramètres tels que la granulométrie, le rapport e/p, la composition chimique (notamment la teneur en dihydrate du plâtre), la présence ou non d'adjuvants ou l'agitation ont été corrélées aux temps de prise, à l'enthalpie et aux surfaces d'adsorption et d'absorption de l'eau afin d'observer leurs effets sur la cinétique d'hydratation du plâtre. Ainsi, il est certain que la présence de dihydrate dans le plâtre a un effet accélérateur sur le phénomène de prise du plâtre. Le dihydrate constitue des germes qui favorisent la croissance spontanée des cristaux de dihydrate lors de l'hydratation du plâtre. Toutefois, il a été montré que cet effet accélérateur du dihydrate disparaît dans le cas de granulométrie de plâtre très fine (10 μm), ce qui nous a conduits à réaliser une étude calorimétrique en fonction

de la granulométrie du plâtre. Cette étude a mis en évidence que plus la taille des grains est élevée plus la cinétique d'hydratation est lente en raison de la faible surface de contact eau-semihydrate. Concernant les effets du rapport e/p et de l'agitation du système au cours de la mesure, il a été montré que l'absorption de l'eau est favorisée pour des rapports e/p supérieurs ou égaux à 0,6 et que l'agitation a tendance à diminuer les temps de prise. De plus, d'après les valeurs d'enthalpies mesurées, il semble que l'agitation du mélange s'accompagne d'un effet thermique exothermique de l'ordre de 20 J.g^{-1} . Enfin, d'après les surfaces d'adsorption et d'absorption relevées dans le cas de l'utilisation de retardant P, nous pouvons supposer que celui-ci agit comme un film hydrophobe autour des grains de semihydrate, ce qui empêche la diffusion de l'eau dans les grains et ralentit la prise du plâtre. Quant au fluidifiant, son action est plus de l'ordre rhéologique que cinétique.

Après avoir consacré une partie du travail à l'étude du plâtre, principal constituant du matériau composite à mettre au point, nous avons sélectionné des renforts thermiques et/ou mécanique en tenant compte de certains critères comme leur masse volumique apparente (la plus faible possible sachant que la masse volumique apparente du produit final ne doit pas dépasser 1 g.cm^{-3}), leur conductivité thermique, leur propriété mécanique mais aussi leur coût et disponibilité. Les renforts retenus ont finalement été le mica (pour sa résistance en flexion et ses qualités d'isolant thermique), la vermiculite (pour sa faible densité et conductivité thermique) et les fibres de verre E (peu coûteuses et qui permettent à la matrice gypse de passer d'un comportement mécanique fragile à un comportement « pseudo-ductile » favorable à une meilleure tenue de la structure). Afin de déterminer les quantités des charges sélectionnées à introduire dans la matrice gypse, chacun des critères de sélection a été mesuré en faisant varier les teneurs en charges dans la matrice. Ainsi, une modélisation permettant de prédire les propriétés thermomécaniques du composite, quelle que soit la formulation, a pu être proposée. L'étude des propriétés thermomécaniques du composite a permis de retenir la composition suivante pour l'élaboration de panneaux coupe-feu 2h :

- **88,09 %_m de plâtre de la granulométrie déterminée,**
- **0,9 %_m de fluidifiant Chryso Flowder M20,**
- **0,01 %_m de retardant P,**
- **1 %_m de fibres de verre E,**
- **5 %_m de mica BRIOMICA[®] I 25-200,**
- **5 %_m de vermiculite GRANUTEC[®] E**
- **$e/p = 0,67$.**

Des mesures de gradient thermique, réalisées avec un dispositif de mesure mis au point au laboratoire ont montré que, la température sur la face non exposée à un feu type ISO 834, d'un panneau d'épaisseur 40 mm ne dépasse pas 124 °C. Le panneau ainsi conçu présente une masse volumique de 1000 kg.m⁻³, un module d'Young obtenu en flexion 3 points de 6,4 GPa et une conductivité thermique de 0,44 ± 0,06 W.m⁻¹.K⁻¹. Cette composition remplit donc bien les exigences du cahier des charges.

Cette formulation de panneau coupe-feu a fait l'objet d'un dépôt de brevet en copropriété entre l'Université du Sud Toulon-Var et la société EXTHA en décembre 2010. Le panneau a ensuite été testé avec succès dans un laboratoire agréé et il est actuellement commercialisé.

Les objectifs de la thèse ont été atteints. Une seconde thèse CIFRE, avec l'entreprise EXTHA, portant sur l'élaboration de matériaux projetés pour tunnels est en cours au laboratoire.

Références

- [1] G. Archambault and T. Loïc, "Sécurité incendie Office technique pour l'utilisation de l'acier, collection Mémentos Acier," *Arcelor Luxembourg*, 2005.
- [2] "http://www.hellopro.fr/Tyco_Building_Services-6623-noprofil-1001866-0-0-1-1-fr-societe.html."
- [3] Norme AFNOR, "NF EN 1366-8 Essai de résistance au feu des installations de service, conduits d'extraction de fumées," 2005.
- [4] Norme AFNOR, "NF EN 1366-1 Essai de résistance au feu des installations techniques, conduits," 2000.
- [5] A. Vicent, "Élaboration et caractérisation de matériaux "barrières thermiques" à matrice cimentaire," *thèse, Université du Sud Toulon Var*, 2006.
- [6] "Arrêté du 21 Novembre 2002 relatif à la réaction au feu des produits de construction et d'aménagement," *Journal officiel de la république française*, 2003, pp. 1-15.
- [7] Norme AFNOR, "NF EN 1363-1, Essais de résistance au feu," 2000.
- [8] C. Langlais and S. Klarsfeld, "Isolation thermique à température ambiante. Classification des isolants," *Techniques de l'ingénieur*, vol. C3370, 2004, pp. 1-12.
- [9] Norme AFNOR, "NF B12 302, plâtres à mouler pour staff," 1982.
- [10] J. Duplan and G.C. Strasbourg, "PFE : Étude de la distribution du renforcement des structures en maçonnerie par fibres de carbone, en utilisant l'optimisation topologique," 2010.
- [11] J. Auvray, "Élaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle," *thèse, Université de Limoges*, 2003.
- [12] N.B. Singh and B. Middendorf, "Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, 2007.
- [13] D. Daligand, "Plâtre," *Techniques de l'ingénieur*, vol. C910, pp. 1-16.
- [14] A. Lewry and J. Williamson, "The setting of gypsum plaster," *Journal of materials science*, vol. 29, 1994, pp. 6085-6090.
- [15] J. Bensted and S. Prakash, "Infrared Spectra of Calcium Sulphate Hemihydrate," *nature physical science*, vol. 232, 1971, pp. 174-175.

- [16] A.L. Lavoisier, "Extrait de deux mémoires sur le gypse lus à l'académie royale des sciences," *Mémoires de Lavoisier*, <http://www.lavoisier.cnrs.fr/>, vol. 3, 1765, pp. 106-125.
- [17] E. Karmazin, "Cinétique et mécanisme d'hydratation des sulfates de calcium semihydratés - Étude par calorimétrie en régime isotherme," *thèse, INSA, Université de Lyon I*, 1978.
- [18] W. Michaelis, "The hardening process of hydraulic cements," *Cement & Engineering News*, 1907.
- [19] S. Meille, "Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure," *thèse, INSA Lyon*, 2001.
- [20] R. Magallanesrivera, J. Escalantegarcia, and A. Gorokhovsky, "Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid," *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009, pp. 1298-1305.
- [21] Q. Yu and H. Brouwers, "Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process," *Construction and Building Materials*, vol. 25, 2011, pp. 3149-3157.
- [22] S. Dorel, "Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant," *thèse, Université de Paris Sud Orsay*, 2003.
- [23] R. Servan, "Mica et produits micacés," *Techniques de l'ingénieur*, vol. D278, pp. 2-16.
- [24] A. Michot, "Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C," *thèse, Université de Limoges*, 2008.
- [25] M. Amouric, A. Baronnet, and C. Finck, "Polytypisme et désordre dans les micas dioctaédriques synthétiques ; étude par imagerie de réseau," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, 1978, pp. 627-634.
- [26] T. Hyodo, M. Murakami, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Preparation of hollow alumina microspheres by microwave-induced plasma pyrolysis of atomized precursor solution," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, 2005, pp. 3563-3572.
- [27] Z. Karoly, "Hollow alumina microspheres prepared by RF thermal plasma," *Powder Technology*, vol. 132, 2003, pp. 211-215.

- [28] J. Yin, "Aqueous route to prepare large-scale array of highly ordered polystyrene/aluminum hydroxide microspheres," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, 2004, pp. 3603-3609.
- [29] A. Suryavanshi and R. Narayan Swamy, "Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, pp. 1783-1789.
- [30] M. Heman, "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre," *thèse, Université du Sud Toulon Var*, 2008.
- [31] P. Boustingorry, "Elaboration d'un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté - Amélioration de la résistance au vissage de produits pré-fabriqués en gypse," *Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble*, 2002.
- [32] T. Simon and M. Couder, "Les fibres minérales," *Rapport de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux*, 2000.
- [33] "<http://www.strombergarchitectural.com/materials/gfrg>."
- [34] A. Majumdar and R. Nurse, "Glass fibre reinforced cement," *Materials Science and Engineering*, vol. 15, 1974, pp. 107-127.
- [35] M. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, and A. Crespy, "Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, 2005, pp. 461-470.
- [36] S. Gao, E. Mader, A. Abdkader, and P. Offermann, "Environmental resistance and mechanical performance of alkali-resistant glass fibers with surface sizings," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 325, 2003, pp. 230-241.
- [37] J. Bourdet, "L'obscur nature du verre," *Journal du CNRS*, vol. n°181, 2005.
- [38] B. Ozturk, F. Arslan, and S. Ozturk, "Hot wear properties of ceramic and basalt fiber reinforced hybrid friction materials," *Tribology International*, vol. 40, 2007, pp. 37-48.
- [39] B. Singh, M. Gupta, and A. Verma, "Polyester moulding compounds of natural fibres and wollastonite," *Building*, vol. 34, 2003, pp. 1035-1043.
- [40] J. Zhao, Z. Wang, L. Wang, S. Yang, H. Yang, and M. Zhao, "Differences between two TiO₂ / wollastonite composites with wollastonite having different particle sizes," *Materials Letters*, 2000, pp. 32-36.

- [41] R.H. Goski and W.F. Caley, "Lime \pm Alumina \pm Silica Processing Incorporating Minerals," vol. 19, 1999, pp. 1599-1604.
- [42] H. Jaffel, "Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre," *thèse, Ecole polytechnique*, 2006.
- [43] E. Finot, E. Lesniewska, J. Goudonnet, and J.C. Mutin, "Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy," *Applied Surface Science*, vol. 161, 2000, pp. 316-322.
- [44] J. Chappuis, "A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 156, 1999, pp. 223-241.
- [45] H. Van Damme, R. Pellenq, and A. Delville, "La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire," *revue française de génie civil*, vol. 2, 1998, pp. 767-779.
- [46] J. Sanahuja, "Impact de la morphologie structurale sur les performances mécaniques des matériaux de construction : application au plâtre et à la pâte de ciment," *thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 2008.
- [47] W. Prakaypun and S. Jinawath, "Comparative effect of additives on the mechanical properties of plasters made from flue-gas desulfurized and natural gypsums," *Methods*, 2003, pp. 51-58.
- [48] E. Tawaza, "Effect of Self Stress on Flexural Strength of Gypsum-Polymer Preparation of Sample," *Department of civil engineering, Hiroshima University*, vol. 7355, 1998.
- [49] K. Ors, "An investigation of compatibility properties of exterior finish coats for insulated walls in terms of water vapor permeability and modulus of elasticity," *thèse, Middle east technical University*, 2006.
- [50] A. Colak, "Physical and mechanical properties of polymer-plaster composites," *Materials Letters*, vol. 60, 2006, pp. 1977-1982.
- [51] P. Coquard, "Résistance mécanique des plâtres secs et humides," *thèse, Université Aix-Marseille III*, 1992.
- [52] E.M. Gartner, "Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions — The case of gypsum plasters," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, 2009, pp. 289-295.
- [53] Malvern Instruments, "Mastersizer 2000 - Analyse de la taille des particules," *C-Force Communications Limited*.

- [54] J. Poirier, "Les céramiques réfractaires : de l'élaboration aux propriétés d'emploi," *Verres Céramiques et Composites*, vol. 1, 2011, pp. 28-42.
- [55] A. Pisch and B. Albert, "Formation Ciment, Lafarge," *extrait de cours*, 2009.
- [56] M. Ridge and J. Beretka, "Calcium sulfate hemihydrate and its hydration," *Reviews of pure and applied chemistry*, 1969, pp. 17-44.
- [57] M. Ridge, "A discussion of the paper The kinetics of hydration of calcium sulfate hemihydrate : a critical comparison of the models in the litterature," *Cemente and concrete research*, vol. 25, 1995, p. 224.
- [58] K. Schiller, "Mechanism of re-cristallisation in calcium sulfate hemihydrate plasters," *Journal of applied chemistry*, 1962.
- [59] L. Amathieu, "Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline des plâtres pris," *thèse, Université Aix - Marseille*, 1985.
- [60] V. Ramachandran, "Application of DSC-DTA technique for estimating various constituents in white coat plasters," *Thermochimica Acta*, vol. 25, 1978, pp. 161-169.
- [61] L. Tourneret, F. Berger, C. Mavon, and A. Chambaudet, "Calcium sulphate formation during the heat-up period: some essential parameters," *Applied Clay Science*, vol. 14, 1999, pp. 299-317.
- [62] J. Dweck, "Quality control of commercial plasters by thermogravimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 318, 1998, pp. 137-142.
- [63] B.B. Molony and M.J. Ridge, "Kinetics of the dehydration of calcium sulphate dihydrate in vacuo," *Communications*, vol. 04, 1968, pp. 1063-1065.
- [64] D. Wagman, W. Evans, V. Parker, R. Schumm, I. Halow, and S. Bailey, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units," *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 11, 1982, pp. 267-269.
- [65] T. Arip, "Controlled-rate thermal analysis Kinetic study in thermal dehydration of calcium sulfate dihydrate," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 652370, 1997.
- [66] J. Moisse, "Modificateurs de prise des plâtres," *Ciments, bétons, plâtres et chaux*, vol. 756, 1985.
- [67] T. Sievert, A. Wolter, and N.B. Singh, "Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄ .II) in a ball mill," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, pp. 623 - 630.

- [68] "Granutec ® E," *Comptoir des minéraux et matières premières (CMMP), fiche produit.*
- [69] "Briomica ®, Micasoft ®, Micromica," *Comptoir de minéraux et matières premières (CMMP), fiche produit.*
- [70] R. Tlili, A. Boudenne, L. Ibos, and V. Cecen, "Propriétés thermophysiques de composites EVA / fibres de wollastonite argentées," *Mechanical Engineering*, 2008, pp. 3-8.
- [71] W. Lindberg, R. Thomas, and R. Christensen, "Measurements of specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity of Utah tar sands," *Fuel*, vol. 64, 1985, pp. 80-85.
- [72] "Vermiculite expansée GRANUTEC® E," *Comptoir des minéraux et matières premières (CMMP), fiche produit*, 2007.
- [73] F. Wallenberger, J. Watson, and L. Hong, "Glass Fibers," *ASM Handbook*, vol. 21, 2001.
- [74] A. Mokhtari, "Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouches," *thèse, Université de Limoges*, 1995.
- [75] D. Maillet, "Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by a flash method," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 43, 2000, pp. 4057-4060.
- [76] H. Bouayad, "Contribution à la caractérisation thermique de matériaux multicouches. Problème de l'homogénéisation," *Thèse, Université de Limoges*, 1993.
- [77] A. Degiovanni, "Diffusivité et méthode flash," *Revue générale de thermique française*, 1977, pp. 420-441.
- [78] K. Haberkow, H. Vesteghem, J. Absi, and D.S. Smith, "Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics Comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, 2007, pp. 1345-1350.
- [79] T. Parenteau, P. Glouannec, and J. Feller, "Modélisation micro-macro de la conductivité thermique effective de composites polymères conducteurs," *Laboratoire d'ingénierie des matériaux de Bretagne.*
- [80] R. Landauer, "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures," *Journal of Applied Physics*, vol. 21, 1952, pp. 779-782.

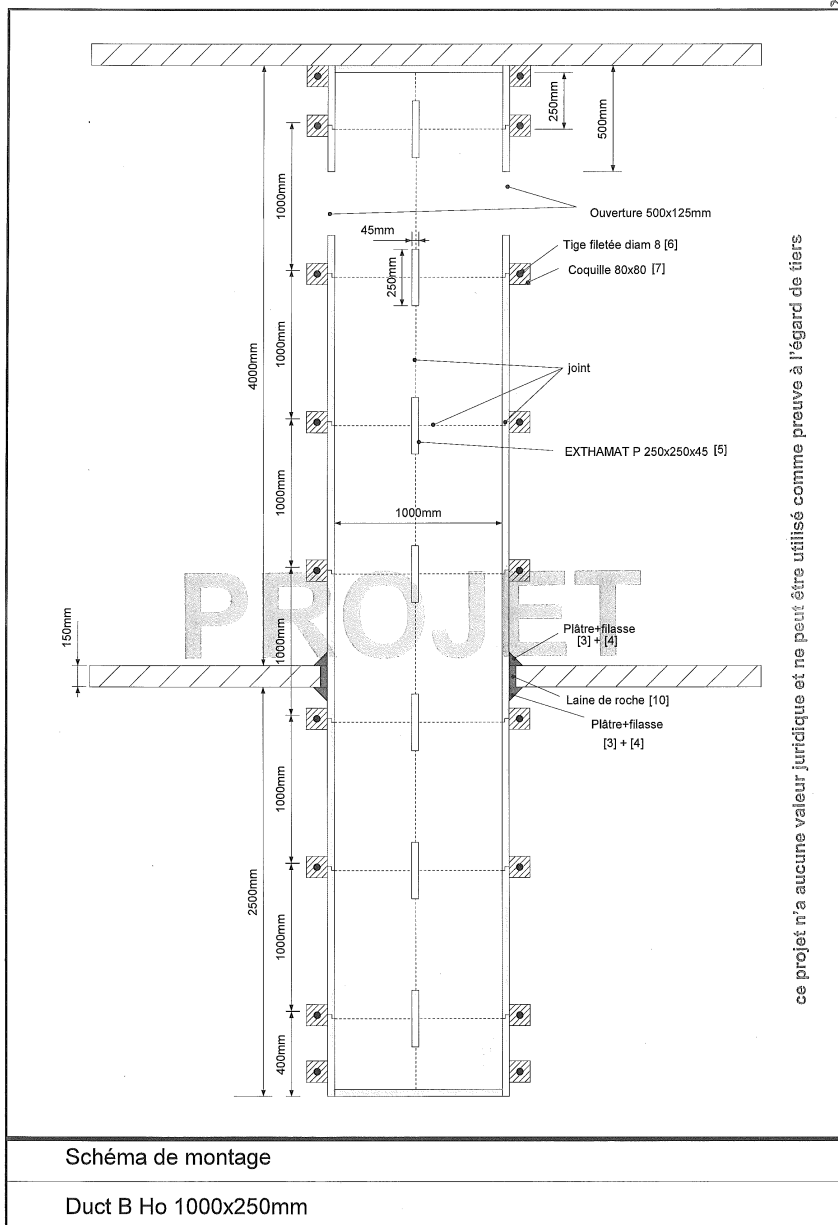
- [81] A. Bendahou and Y. Habibi, "Matériaux composites à base de fibres lignocellulosiques et de matrices thermoplastiques (PP et PEBD)," *Young*, vol. 54, 2009, pp. 557-563.
- [82] D. Rouby, G.A. Cooper, A. Kelly, and C. Proceedings, "Comportement des composites à matrice fragile," *Conference proceeding, Micromécaniques des composites*, 2005.
- [83] A. Djoudi, M. Mouldi.Khenfer, and A. Bali, "Etude d'un nouveau composite en plâtre renforcé avec les fibres végétale du palmier dattier," *1st International Conference on sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries ENSET Oran (Algeria)*, 2009, pp. 27-34.
- [84] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials," *Journal of applied physics*, vol. 33, 1962, pp. 3125-3133.
- [85] F. White, "Heat and mass transfer," *Adisson-Wesley*, 1988.
- [86] W. Voigt, "Lehrbuch der kridtallphysik," *B.G Teubner*, 1910.
- [87] A. Reuss, "Berechnung der fliessgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle," *Z. Angew. Math. U. Mech*, vol. 9, 1929, pp. 49-58.
- [88] Z. Hashin, "The elastic moduli of heterogeneous materials," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 29, 1962, pp. 143-150.
- [89] Z. Hashin and S. Shtrikman, "On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity," *Journal of the Mechanics and Physics Solids*, vol. 10, 1962.
- [90] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals," *Journal of the Mechanics and Physics Solids*, vol. 10, 1962, pp. 343-352.
- [91] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials," *Journal of Mechanics and Physics Solids*, vol. 11, 1963, pp. 127-140.
- [92] G. Zhang, Z. Wei, and R.E. Ferrell, "Applied Clay Science Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation," *Applied Clay Science*, vol. 43, 2009, pp. 271-281.

Annexe 1 : Sommaire des techniques expérimentales.

Granulométrie laser	74
Flexion trois points	81
Propagation d'ondes ultrasonores	82
Pycnométrie Hélium	87
Dureté Shore C	92
Analyse thermique différentielle couplée à une analyse thermogravimétrique	99
Diffraction des rayons X	102
Calorimétrie isotherme	107
Calorimétrie différentielle	154
Fluxmétrie	160
Flash Laser	161
Gradient thermique	183

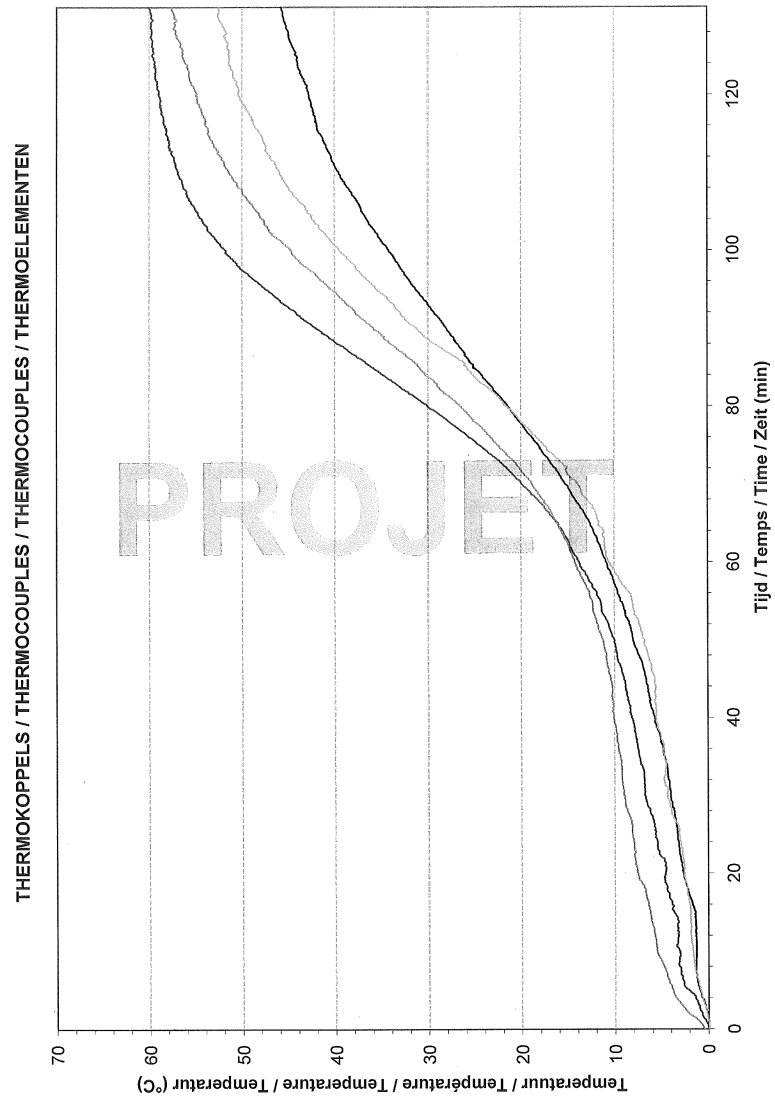
A

Annexe 2 : Schéma de montage du conduit B.



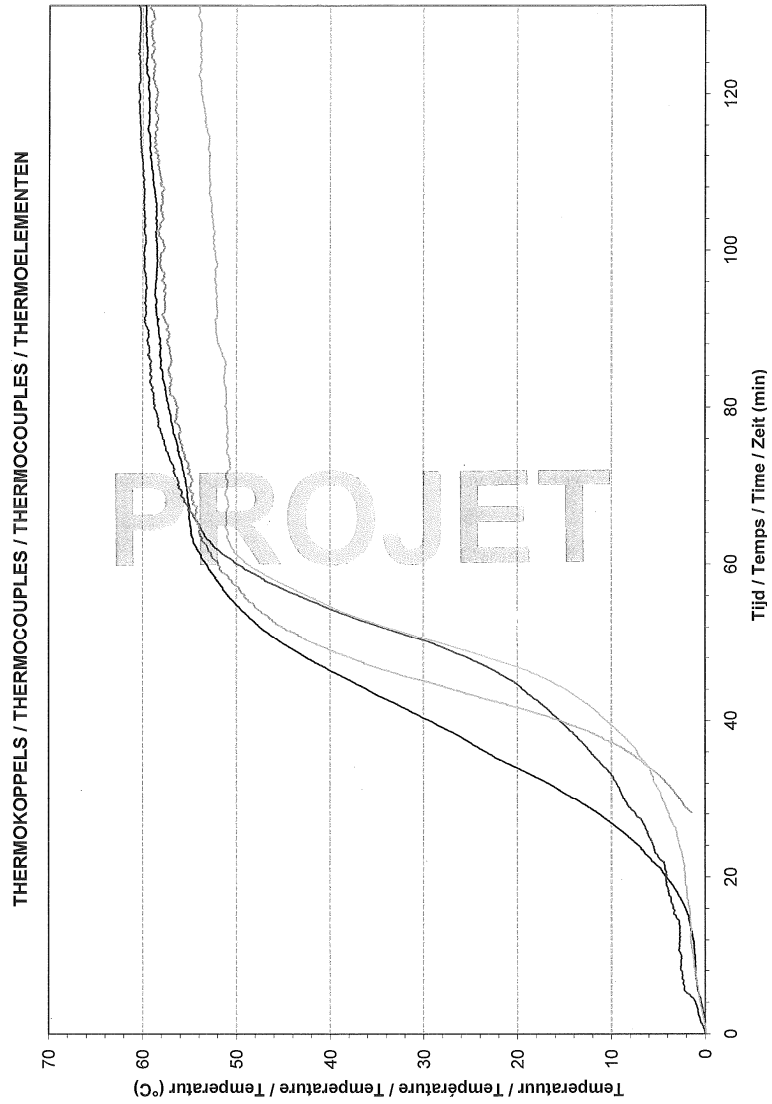


Annexe 3 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés sur la paroi autour du conduit, à 25 mm du calfeutrement.

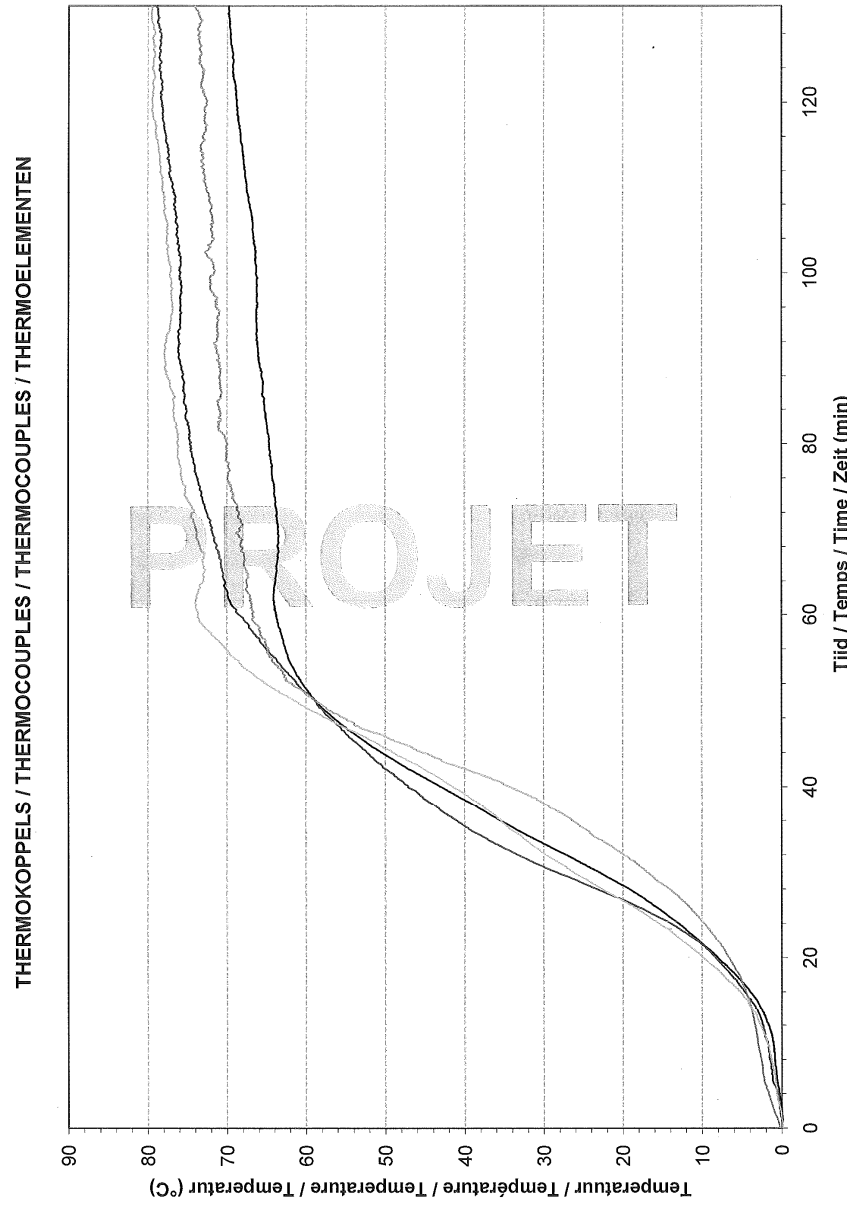




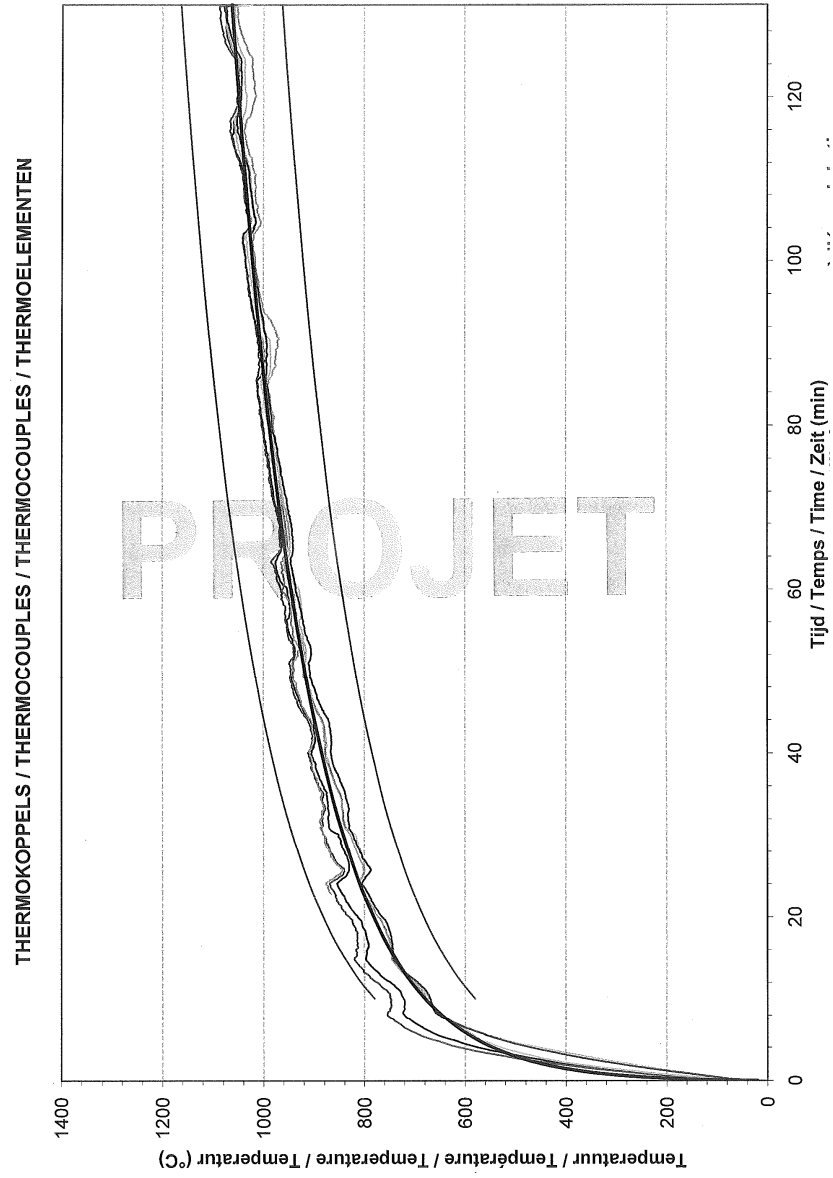
Annexe 4 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés sur le calfeutrement, autour du conduit.



Annexe 5 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés sur le conduit, à 25 mm du calfeutrement.



Annexe 6 : Augmentation de la température, en fonction du temps, des thermocouples placés dans le four et courbe ISO 834.



Annexe 7 : Brevet n°BIP207506FR00 déposé par le cab inet

Novagraaf le 02.12.2011.

Paris, le 2 décembre 2010

V/REF. : brevet plâtre

N/REF. : BIP207506FR00



PROJET DE TEXTE DE DEMANDE DE BREVET FRANCAIS

TITRE :

Compositions pour plaque de plâtre et procédés de préparation

DEPOSANT(S) :

Université de Toulon, EXTHA (RCS Laval B 330 107 913

Siège social : Route de Laval - 53210 Soulge Sur Ouette)

INVENTEURS (TOUS DE NATIONALITE FRANCAISE):

Prénom, Nom : Céline MARTIAS

Adresse : 69 rue giel 83130 La Garde

Prénom, Nom : Pierre SATRE

Adresse : 13 rue jean duville 83200 Toulon

Prénom, Nom : Claude FAVOTTO

Adresse : 205 allée des arbousiers 83160 La Valette du var

Prénom, Nom : Ludovic LEBOURGEOIS

Adresse : 7 rue d'ERNEE 53000 Laval

COMPOSITIONS POUR PLAQUE DE PLÂTRE ET PROCÉDES DE PRÉPARATION RESUME

La présente invention se rapporte notamment à un matériau pour plâtre caractérisé en ce qu'il comprend, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche dudit matériau :

- entre 3 %_m et 7 %_m de grains de sulfate de calcium dihydrate,
- entre 63 %_m et 90 %_m de grains de sulfate de calcium semihydrate,
- entre 5 et 20 %_m de grains de sulfate de calcium anhydre,

et dans lequel 90 % desdits grains ont un diamètre inférieur à 220 µm, 50 % desdits grains ont un diamètre inférieur à 25 µm, et 10 % desdits grains ont un diamètre inférieur à 5 µm.

La présente invention se rapporte également notamment à une composition pour plaque de plâtre caractérisée en ce qu'elle comprend, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche de ladite composition :

- entre 75 %_m et 96 %_m du matériau pour plâtre tel que défini dans l'une des revendications 1 ou 2,
- entre 2 %_m et 10 %_m de phyllosilicate de magnésium
- entre 1 %_m et 10 %_m de phyllosilicates d'aluminium et de potassium,
- entre 0,5 %_m et 3 %_m de fibres de verre,
- entre 0,5 %_m et 1,5 %_m de fluidifiant.
- éventuellement entre 0,01 %_m et 0,03 %_m de retardant.

La présente invention se rapporte enfin à une plaque de plâtre comprenant un matériau pour plâtre ou une composition pour plaque de plâtre.

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un matériau pour plâtre, à une composition pour plaque de plâtre comprenant ce matériau, à une plaque de plâtre comprenant ce matériau ou cette composition, ainsi qu'à un procédé de préparation de cette composition ou de cette plaque de plâtre.

La présente invention trouve des applications industrielles particulièrement intéressantes dans le domaine des matériaux de constructions, notamment des cloisons, des plafonds et des gaines.

Dans la description ci-dessous, les références entre crochets ([]) renvoient à la liste des références présentée à la fin du texte.

État de la technique

Il est bien connu d'utiliser des plaques de plâtre pour réaliser des cloisons, des habillages d'éléments verticaux ou inclinés ou pour réaliser des plafonds suspendus ou non. Le plâtre est un matériau de construction ignifuge. Ces plaques sont généralement constituées d'une âme essentiellement en plâtre, recouverte sur chacune de ses faces par une feuille servant la fois d'armature et de parement et qui peut être constituée de carton ou de mats de fibres minérales.

Le plâtre est réalisé à partir du gypse, ou sulfate de calcium dihydrate, est une roche sédimentaire que l'on retrouve sous forme d'albâtre ou de cristaux de sélénite. Cette roche est généralement extraite de mines ou de carrières souterraines puis cuite et ensuite cassée, broyée et moulue pour donner la poudre blanche du plâtre.

Sa fabrication nécessite plusieurs étapes :

- Extraction du gypse à l'aide d'explosifs, quand il s'agit de gisement à ciel ouvert : « des carrières »,
- Concassage, afin de réduire la dimension de ses grains,
- Sélection des grains, généralement de diamètre inférieur à 40 mm,
- Homogénéisation homogénéisé, le gypse extrait n'étant pur qu'à 90 %,
- Mélange des différentes couches de gypse,
- Broyage et écrasement du gypse,
- Cuisson à 150°C, ce qui permet de séparer le gypse des impuretés,
- Refroidissement à 60°C.

A l'issue de ce processus, le gypse devient du semihydrate, ou plâtre, car il a perdu une molécule d'eau et demie. Le plâtre est ensuite mélangé dans un malaxeur avec différents ajouts (souvent quelques parties pour mille), comme de l'amidon,

pour améliorer l'adhésion entre le plâtre et le carton, des adjuvants, ou des retardateurs pour modifier les temps de prise du plâtre.

Bien que le gypse soit souvent utilisé en tant que matrice dans l'élaboration de produit coupe-feu en raison de son caractère incombustible, il présente une densité élevée ($\approx 1350 \text{ Kg.cm}^{-3}$). Afin de remédier à cet inconvénient il faut donc ajouter des charges permettant d'alléger le matériau sans pour autant altérer les propriétés mécaniques du composite. De plus, les matériaux décrits à base de gypse ont tendance à se fissurer à haute température. Il faut donc ajouter des fibres de renforcement non-inflammables. De plus le taux de fissuration change selon le type et la teneur en impuretés dans la matrice. Enfin, les propriétés mécaniques du matériau peuvent varier selon la granulométrie de la matrice gypse. Il est donc nécessaire de définir une tranche de granulométrie optimale.

Le document FR2811980 ([1]) décrit à cet égard une composition pour plaque de plâtre comprenant de 55 à 92% de sulfate de calcium hydratable, de 0,1 à 5% de fibres minérales et/ou réfractaires, de 3 à 25% d'un additif minéral, de 1 à 5% de vermiculite non expansée et de 3 à 15 % d'alumine hydratée.

Le document FR2665719 ([2]) décrit quant à lui un plaque de plâtre constituant une protection efficace contre l'incendie dont les faces sont recouvertes d'un matériau de renfort à base de fils et/ou de fibres minérales et/ou réfractaires, dont le coeur est à base de (en % en poids par rapport au mélange total sec): à 94 % de plâtre, 0,1 à 5 % de fibre minérale et/ou réfractaire, 2 à 25 % de silice cristallisée, 1 à 15 % de talc et/ou de mica.

Le document FR2845988 ([3]) décrit un mélange céramique à base de plâtre réfractaire et de charges minérales à résistance mécanique améliorée destiné à la fonderie de précision par le procédé moule - bloc ou un procédé dérivé, caractérisé en ce qu' il renferme en proportions massiques de 15 à 35 % de silice ou d'alumine, de 15 à 35 % de composés silico-alumineux, notamment de chamotte, de granulométrie 0/0,5 mm, de 5 à 50 % de chamotte plus grossière de granulométrie 0,5/1 mm, ainsi que jusqu'à 0,25 % de fibres de verre.

Le document EP0943590 ([4]) décrit quant à lui un matériau comportant une matrice de gypse et des agrégats poreux, sensiblement sphériques, de cristaux de silicate de calcium hydratés incorporés dans la matrice de gypse, les agrégats de silicates de calcium hydratés étant présents en une proportion en poids par rapport au gypse de 2 à 84 %, le matériau étant caractérisé en ce que les agrégats de silicates comportent une partie interne dans laquelle les cristaux sont lâchement

enchevêtrés et une couche externe où les cristaux sont enchevêtrés de manière plus serrée que dans la partie interne.

Le document EP053383 ([5]) décrit une plaque de plâtre à haute résistance au feu, comprenant un noyau en plâtre contenant des fibres minérales coupées, en particulier des fibres de verre, dont le noyau en plâtre contient au moins 2% en poids de granules de béton cellulaire, ces granules ayant une dimension allant jusqu'à 2 mm ou 1 mm.

Les compositions à base de plâtre décrites dans ces documents ne parviennent pas à allier toutes les caractéristiques nécessaires à l'obtention de plaques de plâtres parfaitement adaptées pour répondre aux exigences normatives en vigueur.

Il existe donc un réel besoin de fournir un matériau pour plâtre palliant ces défauts, inconvénients et obstacles de l'art antérieur, en particulier permettant l'obtention de plaques de plâtre allégées, ne se fissurant pas à haute température et dont les caractéristiques sont reproductibles.

Description de l'invention

Aux termes d'un programme important de recherches, la Demanderesse a réussi à mettre au point un matériau pour plâtre et une composition pour plaque de plâtre comprenant ce matériau, permettant précisément de pallier les inconvénients de l'art antérieur et de répondre à ces besoins.

Les objets de l'invention ont pour avantage de permettre la formulation, la fabrication et la mise en œuvre d'un panneau à base de plâtre de faible densité, notamment pour la réalisation de conduit horizontal et vertical de désenfumage et de ventilation coupe-feu 2h (selon courbe ISO 834).

Avantageusement, les objets de l'invention permettent de réaliser une plaque de plâtre ayant une densité proche de 1.

Avantageusement, les objets de l'invention permettent de réaliser une plaque de plâtre ne dépassant pas une température de 140 °C sur la face non exposée au feu d'une plaque d'épaisseur 45 mm.

Avantageusement, les objets de l'invention permettent de réaliser une plaque de plâtre étanche aux gaz à chaud et à froid.

Avantageusement, les objets de l'invention permettent de réaliser une plaque de plâtre ne libérant pas de substances toxiques en cas d'incendie.

Les objets de l'invention permettent avantageusement de réaliser une plaque de plâtre résistante aux chocs à froid.

De manière avantageuse, les objets de l'invention permettent de réaliser une plaque de plâtre ne se fissurant pas à chaud.

Ainsi, un premier objet de l'invention se rapporte à un matériau pour plâtre comprenant, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche dudit matériau :

- i. entre 3 %_m et 7 %_m de grains de sulfate de calcium dihydrate,
- ii. entre 63 %_m et 90 %_m de grains de sulfate de calcium semihydrate,
- iii. entre 5 et 20 %_m de grains de sulfate de calcium anhydre,

et dans lequel 90 % des grains ont un diamètre inférieur à 220 µm, 50 % des grains ont un diamètre inférieur à 25 µm, et 10 % des grains ont un diamètre inférieur à 5 µm.

On entend par « matériau pour plâtre », au sens de la présente invention, un matériau adapté à la fabrication de plâtre.

On entend par « matière sèche du matériau », au sens de la présente invention, la matière formée par le mélange d'au moins le sulfate de calcium dihydrate, le sulfate de calcium semihydrate et le sulfate de calcium anhydre.

On entend par « grain de sulfate de calcium dihydrate », au sens de la présente invention, une entité, substantiellement arrondie (à l'échelle macroscopique), constituée d'au moins une particule de sulfate de calcium dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Plus le nombre de particule constituant le grain est élevé, plus le diamètre des grains est élevé. De tels composés sont bien connus de l'homme du métier, et sont généralement obtenus par cuisson d'un gypse. Avantageusement, les ions sulfate provenant du dihydrate permettent, lors du gâchage du plâtre avec l'eau, de catalyser la réaction de prise du plâtre.

On entend par « grain de sulfate de calcium semihydrate », au sens de la présente invention, une entité, substantiellement arrondie (à l'échelle macroscopique), constituée d'au moins une particule de sulfate de calcium semihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Plus le nombre de particules constituant le grain est élevé, plus le diamètre des grains est élevé. De tels composés sont bien connus de l'homme du métier, et sont généralement obtenus par cuisson d'un gypse. Avantageusement, le sulfate de calcium semihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) permet de

faire prise avec l'eau selon la réaction d'hydratation : $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

On entend par « grain de sulfate de calcium anhydre », au sens de la présente invention, une entité, substantiellement arrondie (à l'échelle macroscopique), constituée d'au moins une particule de sulfate de calcium anhydre. Plus le nombre de particule constituant le grain est élevé, plus le diamètre des grains est élevé. De tels composés sont bien connus de l'homme du métier, et sont généralement obtenus par cuisson d'un gypse. Avantagement, le sulfate de calcium anhydre CaSO_4 fait prise avec l'eau selon la réaction d'hydratation : $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

On entend par « diamètre inférieur », au sens de la présente invention, un diamètre inférieur ou sensiblement égal à celui énoncé.

Conformément à la présente invention, le matériau pour plaque de plâtre comprend donc, par rapport au nombre total de grains de sulfate de calcium dihydrate, de sulfate de calcium semihydrate et de sulfate de calcium anhydre présents dans le matériau, 90 % de grains ayant un diamètre inférieur à 220 μm , 50 % de grains ayant un diamètre inférieur à 25 μm , et 10 % de grains ayant un diamètre inférieur à 5 μm . Par exemple, 90 % des grains ont un diamètre compris entre 150 et 220 μm , 50 % des grains ont un diamètre compris entre 15 μm et 25 μm , et 10 % des grains ont un diamètre compris entre 2 et 5 μm .

La répartition en volume de la taille des grains dans le matériau pour plâtre peut être la suivante :

- 10 à 30 %_v des grains ont un diamètre strictement inférieur à 5 μm ,
- 35 à 55 %_v des grains ont un diamètre supérieur ou égal à 5 μm et strictement inférieur à 50 μm ,
- 15 à 55 %_v des grains ont un diamètre supérieur ou égal à 50 μm et strictement inférieur à 600 μm .

On entend par « répartition en volume », au sens de la présente invention, la répartition des grains en fonction de leur volume, par rapport au volume du matériau pour plaque de plâtre.

Avantageusement, la granulométrie précitée confère de meilleures propriétés mécaniques au matériau pour plaque de plâtre et/ou à la plaque de plâtre.

Un deuxième objet de l'invention est une composition pour plaque de plâtre comprenant, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche de ladite composition :

- entre 75 %_m et 96 %_m du matériau pour plâtre tel que défini ci-avant,
- entre 2 %_m et 10 %_m de phyllosilicate de magnésium $Mg_5[Si_2O_5](OH)_2$.
- entre 1 %_m et 10 %_m de phyllosilicates d'aluminium et de potassium $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.
- entre 0,5 %_m et 3 %_m de fibres de verre,
- entre 0,5 %_m et 1,5 %_m de fluidifiant.

On entend par « composition pour plaque de plâtre », au sens de la présente invention, une composition adaptée pour la fabrication de plaque de plâtre.

On entend par « matière sèche de la composition », au sens de la présente invention, la matière formée par le mélange d'au moins le sulfate de calcium dihydrate, le sulfate de calcium semihydrate, le sulfate de calcium anhydre, le phyllosilicate d'aluminium et de potassium ($KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$), le phyllosilicate de magnésium ($Mg_5[Si_2O_5](OH)_2$), les fibres de verre et le fluidifiant.

On entend par « Phyllosilicate de magnésium », au sens de la présente invention, tout phyllosilicate de magnésium capable d'augmenter son volume en s'hydratant en présence d'eau. Le phyllosilicate de magnésium avec fort pouvoir d'expansion peut augmenter son volume d'au moins deux fois, ou d'au moins trois fois, ou d'au moins cinq fois, ou d'au moins dix fois, ou d'au moins vingt fois, ou d'au moins trente fois, en fonction de la quantité d'eau présente. Il peut s'agir de tout phyllosilicate de magnésium avec fort pouvoir d'expansion connu de l'homme du métier, par exemple de type Fine ou Super Fine. Son diamètre peut être compris entre 0,1 et 3 mm, par exemple entre 0,5 et 1,6 mm. Le phyllosilicate de magnésium peut par exemple être composé de 5 à 8% de particules dont le diamètre est inférieur à 25 µm, de 50 à 65 % de particules dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1,6 µm, et de 25 à 45 % de particules dont le diamètre est supérieur à 2 µm. La composition peut comprendre notamment entre 4 et 7 %_m, par exemple environ 5 %_m de phyllosilicate de magnésium. Avantageusement, le phyllosilicate de magnésium peut alléger le produit final et/ou améliorer les propriétés thermiques de la plaque.

On entend par « phyllosilicate d'aluminium et de potassium », au sens de la présente invention, tout phyllosilicate comprenant au moins de l'aluminium et du potassium. Il peut s'agir notamment de la muscovite $KAl_2[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$, de la phengite (forme muscovite obtenue sous haute pression), cette liste n'étant pas limitative. La composition peut comprendre notamment entre 4 et 7 %_m, par exemple environ 5 %_m de phyllosilicates d'aluminium et de potassium. Avantageusement, le

phyllosilicate d'aluminium et de potassium permet d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de la plaque.

On entend par « fibres de verre », au sens de la présente invention, tout filament de verre, ainsi que tout matériau composite renforcé de cette fibre. Cette fibre de verre peut être toute fibre de verre connue de l'homme du métier, par exemple des fibres de verre E, ou des fibres de basalte. Cette fibre peut présenter un diamètre compris entre 10 et 20 μm , par exemple entre 12 et 16 μm , par exemple 14 μm . La longueur des fibres de verre peut être comprise entre 10 et 20 mm, par exemple environ 12 mm. La densité apparente de la fibre de verre peut être comprise entre 0,10 et 0,30 g.cm^{-3} , par exemple environ 0,20 g.cm^{-3} . La composition peut comprendre notamment entre 1 et 2 %_m, et de préférence environ 1 %_m de fibres de verre. Avantageusement, la fibre de verre permet de renforcer mécaniquement la composition pour plaque de plâtre.

On entend par « fluidifiant », au sens de la présente invention, tout composé augmentant la fluidité de la composition pour plaque. Le fluidifiant peut être tout fluidifiant connu de l'homme du métier. Il peut s'agir notamment d'un fluidifiant de type résine, notamment sous forme poudre ou liquide. La composition peut comprendre notamment entre 0,7 et 1,2 %_m, et de préférence environ 0,9 %_m de fluidifiant.

La composition de l'invention peut comprendre en outre un retardant. On entend par « retardant », au sens de la présente invention, tout composé permettant de retarder le durcissement du plâtre. Le retardant peut être présent dans la composition à hauteur de 0,01 %_m à 0,03 %_m en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche de ladite composition. La composition peut comprendre environ 0,01%_m de retardant. Le retardant peut être tout retardant connu de l'homme du métier. Il peut s'agir notamment d'acide citrique d'acide malique, d'acide organique, de leurs sels ou de leurs mélanges.

La composition peut comprendre entre 80 et 90 %_m de matériau pour plâtre et de préférence environ 88 %_m de matériau pour plâtre.

Un autre objet de l'invention est une plaque de plâtre, comprenant un matériau pour plâtre tel que défini ci-avant, ou une composition telle que définie ci-avant.

La plaque de plâtre peut comprendre une quantité d'eau comprise entre 40 %_m et 70 %_m en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la composition pour plaque de plâtre. Par exemple, la quantité d'eau peut être comprise entre 45 et 65 %_m, ou entre 50 et 60 %_m.

La plaque de plâtre peut avoir un taux de porosité compris entre 40 % et 60 %, notamment entre 45 et 55 %.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'une composition telle que définie ci-avant, dans lequel on mélange entre eux les composants de la composition, dans un ordre quelconque.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une plaque de plâtre telle que définie ci-avant, comprenant les étapes suivantes :

- obtention d'une composition pour plaque de plâtre telle que définie ci-avant, par mélange du matériau pour plâtre, des phyllosilicates de magnésium, des phyllosilicates d'aluminium et de potassium, des fibres de verre, du fluidifiant,
- versement de ladite composition dans une quantité d'eau comprise entre 40 %_m et 70 %_m par rapport à la masse de la composition pour plaque de plâtre,
- mélange de la composition et de la quantité d'eau,
- coulage de la plaque de plâtre sur un support de forme adaptée.

Avantageusement, la composition est versée dans l'eau. Avantageusement, ceci permet d'obtenir une meilleure mouillabilité des grains de plâtre et de travailler avec moins d'eau.

La composition pour plaque de plâtre peut en outre comprendre un retardant tel que défini ci-avant. Le retardant peut être mélangé avec le matériau pour plâtre, les phyllosilicates de magnésium, les phyllosilicates d'aluminium et de potassium, les fibres de verre et le fluidifiant.

On entend par « support de forme adaptée », au sens de la présente invention, tout support rigide permettant de conférer une forme à la composition pour plaque de plâtre après séchage de celle-ci. La forme peut être toute forme choisie par l'homme du métier, comme par exemple une forme carrée, rectangulaire, parallélépipédique, ovale, ronde, cette liste n'étant pas limitative.

Le matériau pour plâtre, la composition pour plaque de plâtre ainsi que la plaque de plâtre peuvent être utilisés dans le domaine de la construction de bâtiments, notamment destinés à l'habitation humaine et/ou animal. Ils peuvent être notamment utilisés comme revêtements de murs, de plafond, de four, de canalisation.

D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par les figures annexées, donnés à titre illustratif.

Brève description des figures

– La figure 1 représente le schéma du dispositif de poutre encastrée. A représente l'écran digital (mm), B représente le capteur de déplacement, C représente l'éprouvette, D représente le dispositif de serrage, E représente la plaque en acier, F représente le support déplacement, G représente le dynamomètre (N ou kg), I représente le sol, H représente le câble d'alimentation vers la prise secteur. $a = 50 \text{ mm}$, $b = 16 \text{ mm}$.

– La figure 2 représente le cycle thermique coupe-feu 2 heures suivi par le four Carbolite et la courbe ISO 834. La courbe donne la température (°C) en fonction du temps (minutes). La courbe A en pointillés représente le cycle thermique suivi par le four Carbolite. La courbe B en traits pleins représente le cycle thermique suivi par la courbe ISO 834.

– La figure 3 représente la position des thermocouples et de la plaque par rapport à la porte du four vue de face. J représente le thermocouple placé à 15 mm de profondeur, K représente le thermocouple placé à 25 mm de profondeur, L représente le thermocouple placé à 45 mm de profondeur, M représente les thermocouples placés en surface.

– La figure 4 représente un module d'Young obtenu selon la granulométrie de plâtre, et plus particulièrement le diamètre $D(0,9)$ maximal pour 90 % des grains du plâtre (μm) en fonction du module d'Young E (GPa).

– La figure 5 représente la distribution granulométrique des différents plâtres testés, et notamment la taille des particules (μm) en fonction du volume du plâtre. Les différents plâtres testés sont numérotés de 1 à 6. La courbe – – – correspond au plâtre 1, la courbe – • • – correspond au plâtre 2, la courbe • • • • • correspond au plâtre 3, la courbe x x x x correspond au plâtre 4, la courbe — correspond au plâtre 5, la courbe – • – • – • correspond au plâtre 6.

– La figure 6 représente l'évolution du module d'Young en fonction de la quantité de phyllosilicate de magnésium introduite, et notamment le pourcentage massique de phyllosilicate de magnésium dans la composition pour plaque de plâtre en fonction du module d'Young E (GPa). La courbe en trait continu représente une composition pour plaque de plâtre composée de la matrice plâtre, 1% de fibres de

verre et d'une quantité variable de phyllosilicate de magnésium. La courbe en traits pointillés représente la référence.

– La figure 7 représente la comparaison des effets du phyllosilicate d'aluminium et de potassium (diagramme noir) et du phyllosilicate de magnésium (diagramme blanc) sur le module d'Young d'une plaque, et plus particulièrement la densité (g.cm^{-3}) en fonction du module d'Young E (GPa). Notamment, les densités étudiées sont de 1 g.cm^{-3} pour la matrice plâtre + 5%*m* de phyllosilicate d'aluminium et de potassium + 1%*m* de fibres, et de $1,35 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la matrice plâtre + 5%*m* de phyllosilicate de magnésium + 1%*m* de fibres.

EXEMPLES

Exemple 1 : Description des tests mécanique et thermique réalisés

1. Test mécanique : la poutre encastree

Le but de ce test est de vérifier la tenue à froid de la plaque qui ne doit pas céder sous son propre poids.

Le test mécanique est systématiquement effectué sur des éprouvettes de dimensions $160 \times 40 \times 40$ mm comme spécifié dans la norme NF B12-302. Les éprouvettes sont testées après une semaine de séchage (minimum) en étuve ventilée à $35 \text{ }^\circ\text{C}$. La figure 1 présente le dispositif utilisé.

Le capteur de déplacement utilisé est de type MTN/EUS10-10, sa gamme de mesure est de $0-20 \text{ mm} \pm 5\%$. Le dynamomètre est le modèle Kern 200K100 pouvant appliquer jusqu'à 200 kg de charge. Le capteur de déplacement et le dynamomètre doivent être bien alignés. L'éprouvette est placée de façon à appliquer la force à 5 cm de la partie encastree afin de pouvoir comparer les modules d'Young obtenus par ce dispositif avec ceux résultants du test de flexion trois points. Ainsi ce dispositif a été validé en comparant les valeurs de module obtenus selon les deux dispositifs (poutre encastree, flexion trois points) pour une éprouvette étalon.

Au cours du test de poutre encastree deux valeurs sont obtenues : la force (F) et le déplacement (y, la flèche) obtenus à la rupture du matériau. Dès que le matériau commence à se fissurer il est considéré qu'il a atteint son point de rupture.

Le module d'Young est calculé à partir de la flèche, des dimensions de l'éprouvette et du moment quadratique selon le calcul suivant :

Moment quadratique : $I = a^4/12$

Module d'Young : $E = (Fa^2/y) * (L/2-a/2)$

a : distance de la charge (mm)

y : flèche (mm)

L : longueur utile de la poutre (mm) $L = a + b$

Remarque : Les valeurs de module d'Young mesurés ont été vérifiées par une autre méthode : la propagation des ondes au sein du matériau.

2. Test coupe-feu 2h

Le but de ce test est d'évaluer le taux de fissuration de la plaque.

Les éprouvettes préparées comme spécifié dans la norme NF B12-302 sont soumises à un test coupe-feu 2h. Les éprouvettes sont placées à l'intérieur d'un four Carbolite dont le cycle de chauffage est programmé de façon à ce que la température à l'intérieur de four suive les deux premières heures de la courbes ISO 834. La température à l'intérieur du four est suivie à l'aide de thermocouples de type K reliés à un boîtier d'acquisition HD32.8.16. Le cycle de chauffage suivi est présenté Figure 2.

3. Test thermique : mesure du gradient thermique

Le but de ce test est de mesurer la température atteinte sur la face non exposée au feu après un test de 2h selon la courbe ISO 834.

Le but est aussi de connaître la température atteinte à différentes profondeurs au sein d'une plaque de dimension 170×170×40 mm lorsque celle-ci est exposée au feu. Un dispositif de mesure du gradient thermique a ainsi été mis au point. Des thermocouples coaxiaux de type K d'un millimètre de diamètre sont placés à différentes profondeurs selon le schéma présenté en figure 3. Les profondeurs sont

mesurées à partir de la face non exposée à la source chaude. La plaque est ensuite placée contre l'ouverture du four.

Les thermocouples sont reliés à un boîtier d'acquisition HD32.8.16 Delta Ohm qui permet, grâce aux relevés de température obtenus, d'observer le profil thermique de la plaque lorsque celle-ci est soumise à des sollicitations thermiques. La température de la face froide obtenue permet de juger les performances de barrière thermique du matériau. Les observations visuelles de la plaque pendant et après le test permettent d'apprécier sa tenue thermomécanique globale.

Le four est programmé de façon à obtenir au niveau du thermocouple placé à 45 mm de profondeur, un cycle de chauffage qui se rapproche le plus possible de la température suivie pendant les deux premières heures de la courbe ISO 834.

Exemple 2 : Caractéristiques de la matrice et des charges utilisées

La composition retenue pour la fabrication d'une plaque est représentée dans le tableau 1.

Les pourcentages donnés sont des pourcentages massiques calculés par rapport à la masse totale des produits secs. Le rapport e/p correspond au rapport masse d'eau / masse de plâtre.

	% _m	Quantité d'eau initiale (% _m)	Quantité d'eau finale (% _m)	Taux de porosité (%)
Plâtre	75-96	40-70	0,05 - 0,1	40 - 60
Phyllosilicate de magnésium	2-10			
Phyllosilicate d'aluminium et de potassium	1-10			
Fibres de verre	0,5-3			
Retardant	0,01- 0,03			
Fluidifiant	0,5-1,5			

Tableau 1 : composition de la plaque de plâtre.

1. La matrice : le plâtre

Les caractéristiques du plâtre sont les suivantes :

- Densité apparente : $0,86 \text{ g.cm}^{-3}$

La composition chimique du plâtre est la suivante :

- Dihydrate ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) : 3-7%_m

- Semihydrate ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) : 63-90 %_m

- Carbonate (CaCO_3) : 2-10 %_m

- Sulfate anhydre (CaSO_4) : 5-20 %_m

La distribution granulométrique du plâtre doit être la distribution granulométrique représentée à la figure 5 et mentionnée dans le tableau 2.

Granulométrie du plâtre	D(0,9) (μm)	D(0,5) (μm)	D(0,1) (μm)
	150-220	15-25	2-5

Tableau 2 : Granulométrie moyenne du plâtre.

($D(0,9) = x \mu\text{m}$, signifie que 90% des grains ont un diamètre inférieur ou égal à $x \mu\text{m}$.)

Diamètre des grains (μm)	% _v
$\varnothing < 5$	10 - 30
$5 < \varnothing < 50$	35 - 55
$50 < \varnothing < 600$	15 - 55

Tableau 3 : Répartition en volume de la taille des grains de la matrice plâtre.

Cette granulométrie a été choisie suite à l'étude des propriétés mécaniques de la matrice en fonction du diamètre des grains, dont les résultats sont présentés Figure 5.

Les granulométries des plâtres testés mécaniquement sont présentées sur la Figure 6.

Le module d'Young le plus élevé (7,4 GPa) est obtenu pour le plâtre 4. Ce plâtre possède deux types de population de particules : Le plâtre 2 permet aussi d'obtenir un module important (6,6 GPa). Etant donné que le plâtre 2 n'a pas de population de grains autour de $190 \mu\text{m}$ contrairement au plâtre 4, il est supposé que la population autour de $191 \mu\text{m}$ entraîne de meilleures propriétés mécaniques.

Les plâtres 1, 3 et 5 présentent des valeurs de module d'Young similaires (4,5 à 4,9 GPa) et des distributions granulométriques différentes. Le plâtre 1 possède une population de particule concentrée autour de 10 μm . Le plâtre 3 présente une population autour de 10 μm et une population autour de 80 μm . Le plâtre 5 a une « petite » population autour de 10 μm , une population plus importante autour de 190 μm et une autour de 1200 μm . Ces observations montrent que la présence d'une population autour de 80 μm ou de grosses particules $> 1000 \mu\text{m}$ en plus de celle autour de 10 μm n'améliore pas les propriétés mécaniques.

Le plâtre que nous utilisons présente une granulométrie constituée principalement de deux populations de grains : la première se situe autour de 10 μm et la seconde autour de 190 μm .

2. Les charges

Le phyllosilicate de magnésium :

Le phyllosilicate de magnésium utilisé est expansé.

Diamètre (mm)	Pourcentage (%)
$\varnothing < 0,25$	5 - 8
$0,5 < \varnothing < 1,6$	50 - 65
$\varnothing > 2$	27 - 45

Tableau 4 : Caractéristiques du phyllosilicate de magnésium expansé

Ses avantages sont :

- Allège le produit final.
- Améliore les propriétés thermiques de la plaque.

Ses inconvénients sont :

- Diminue les propriétés mécaniques de la plaque.
- Son volume, difficulté de stockage.
- Problème d'échantillonnage, densité apparente différente d'un sac à l'autre.

Les principaux inconvénients de phyllosilicate de magnésium étant son volume et son effet néfaste sur les propriétés mécaniques, il est important de déterminer la quantité de phyllosilicate de magnésium à utiliser dans les compositions de plaques. Des tests de poutre encastree ont été effectués sur les éprouvettes ayant des teneurs en phyllosilicate de magnésium variant de 0 à 25 %massique. Les résultats obtenus son comparés à ceux d'une plaque servant de référence.

D'une façon générale plus on introduit de phyllosilicate de magnésium et plus les propriétés mécaniques chutent. Ce phénomène s'explique essentiellement par la forte porosité d'une plaque préparée avec beaucoup de phyllosilicate de magnésium. En effet, l'ajout de phyllosilicate de magnésium entraîne une importante absorption d'eau, d'où la nécessité d'augmenter le rapport eau/plâtre.

Le phyllosilicate d'aluminium et de potassium :

Le phyllosilicate d'aluminium et de potassium est introduit dans la composition des plaques afin de compenser la diminution des propriétés mécaniques dues à la présence de phyllosilicate de magnésium. Cependant le phyllosilicate d'aluminium et de potassium augmente la densité des plaques.

Ses avantages sont les suivants :

- Améliore les propriétés mécaniques et thermiques de la plaque.

Ses inconvénients sont les suivants :

- Difficile à travailler.
- Augmente la densité de la plaque.

Les fibres de verres :

Les caractéristiques des fibres de verre sont présentées dans le tableau 5 :

Référence	Diamètre (μm)	Longueur (mm)	Densité apparente (g.cm^{-3})
Fibres de verre E	14	12	0,20

Tableau 5 : Caractéristiques des fibres utilisées

Les fibres de verre sont utilisées comme renfort mécanique. Ces fibres fondent aux alentours de 600 °C, c'est pour éviter une déformation importante du matériau à haute température que nous en introduisons une petite quantité.

Le retardant et le fluidifiant :

Le retardant utilisé est sous forme de poudre. Son rôle est de retarder la prise du plâtre afin de pouvoir travailler le mélange plus longtemps.

Le fluidifiant, utilisé sous forme de poudre, permet de réduire la quantité d'eau nécessaire au gâchage, ce qui permet d'obtenir un matériau moins poreux avec de meilleures propriétés mécaniques.

Les quantités de retardant et fluidifiant introduites dans les compositions de plaque sont fixées suivant les recommandations des fiches techniques des produits.

Préparation de la plaque

- Mélanger tous les produits secs
- Préparer la quantité d'eau nécessaire au gâchage
- Verser le mélange des produits secs dans l'eau
- Mélanger 4 minutes
- Couler rapidement

Listes des références

1. FR2811980.
2. FR2665719.
3. FR2845988.
4. EP0943590.
5. EP053383.

Liste des figures

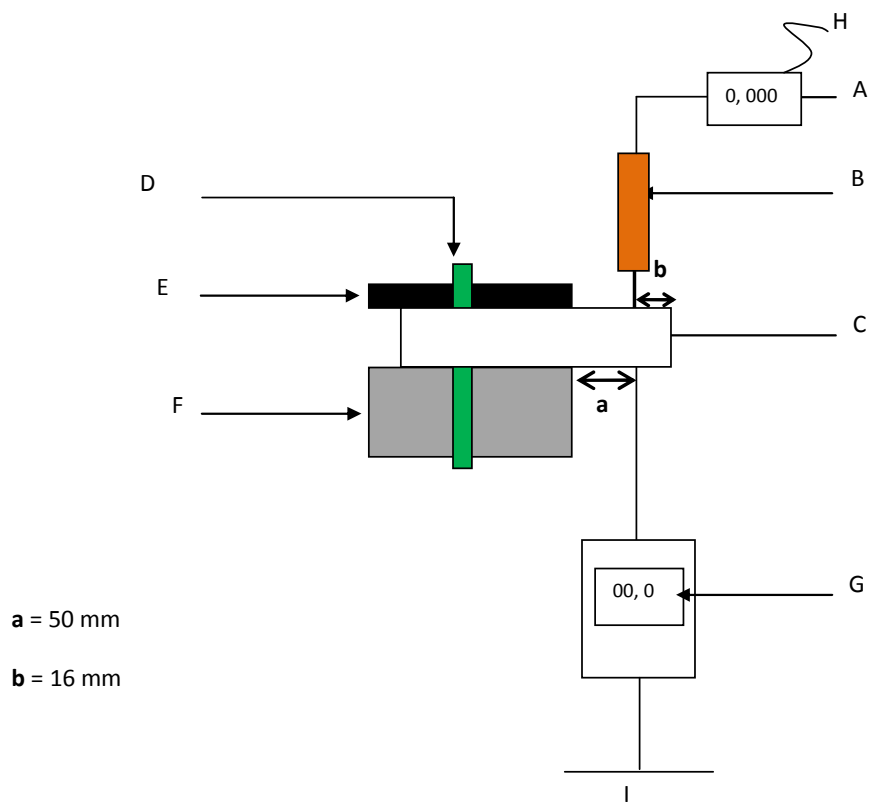


Fig. 1

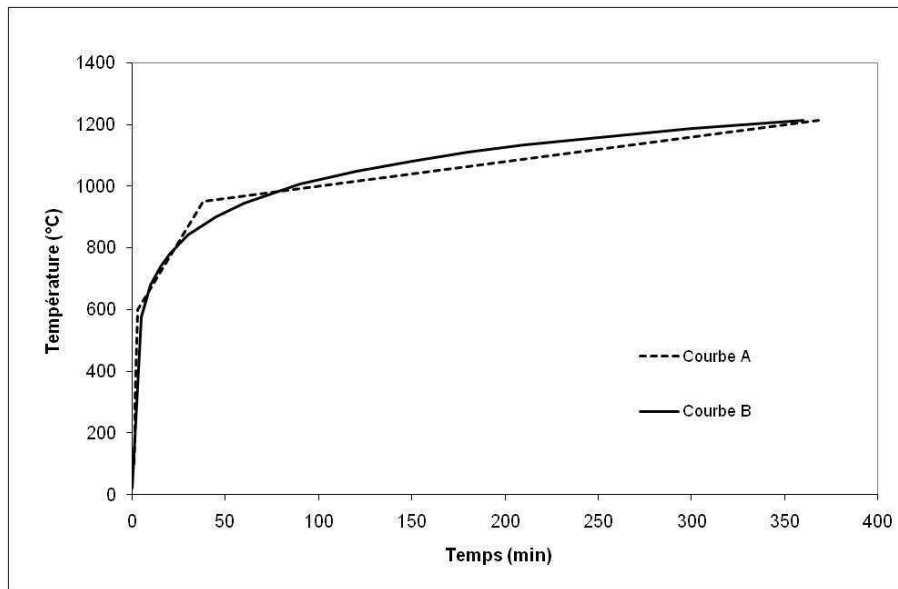
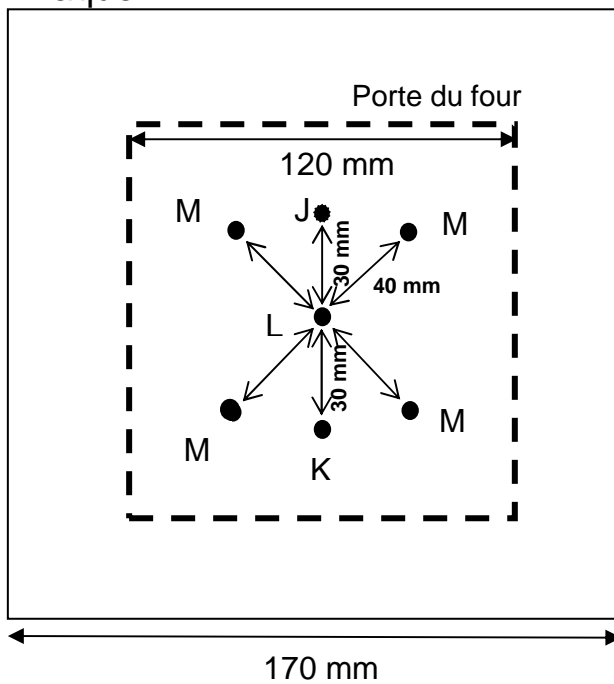


Fig. 2

Plaque



- J : Thermocouple placé à 15 mm de profondeur
- K : Thermocouple placé à 25 mm de profondeur
- L : Thermocouple placé à 45 mm de profondeur
- M : Thermocouples placés en surface

Fig. 3

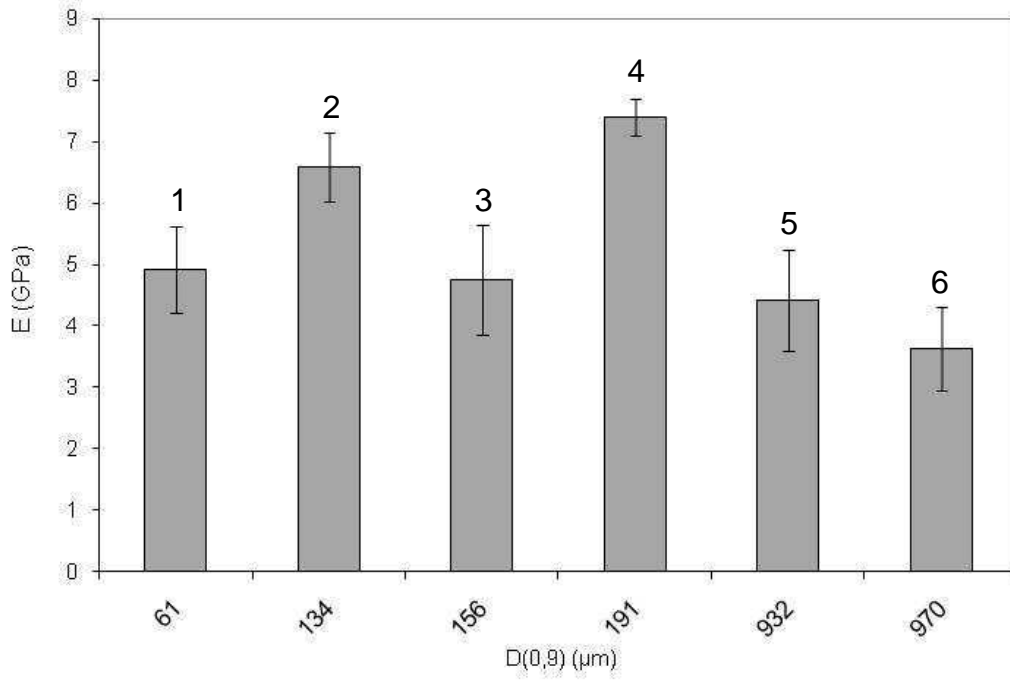


Fig. 4

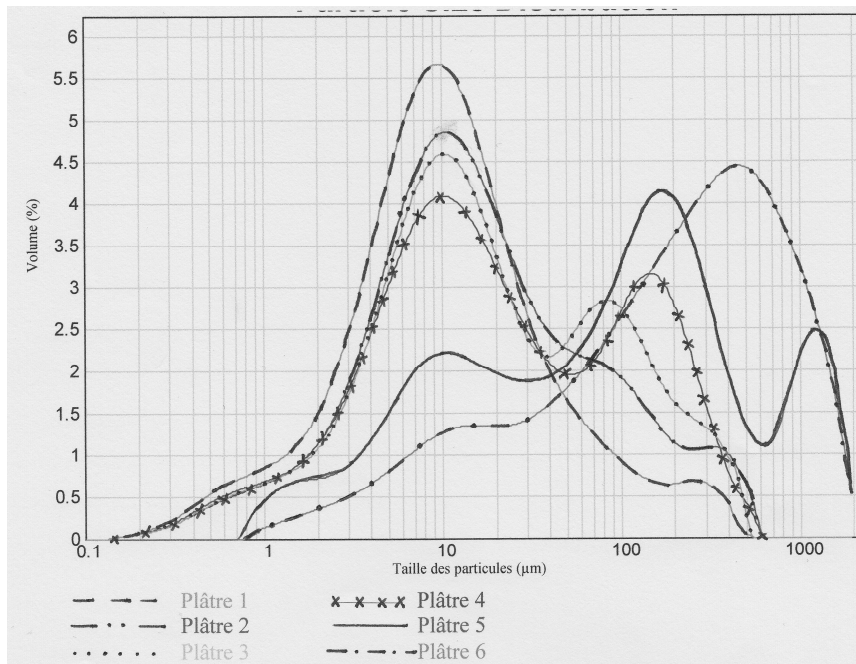


Fig. 5

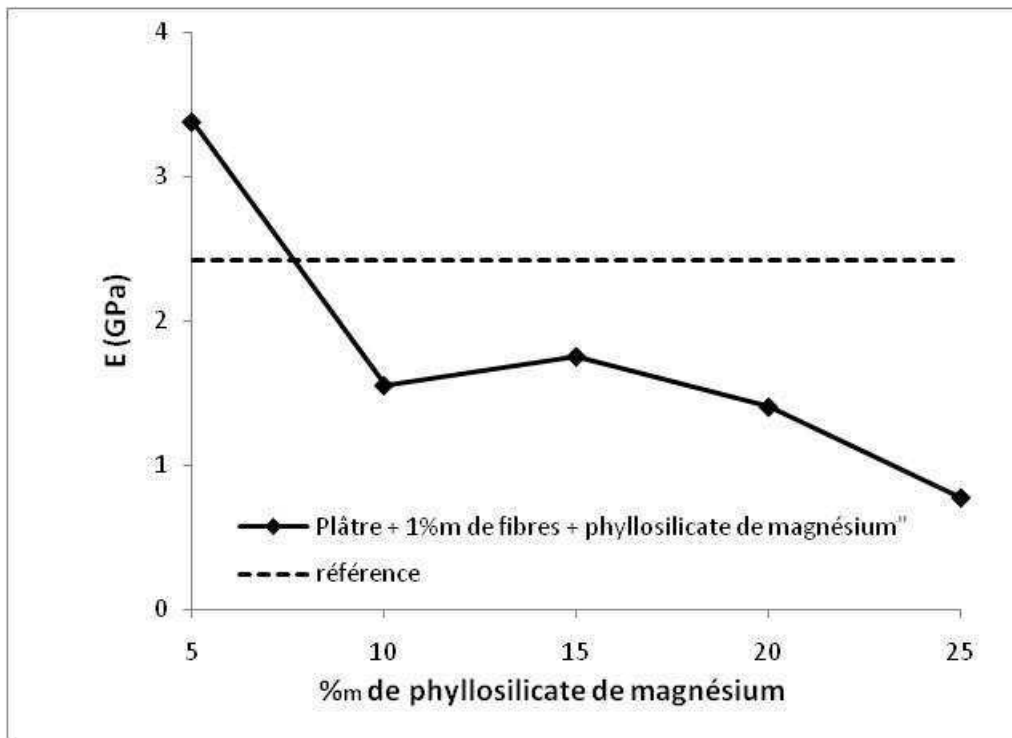


Fig. 6

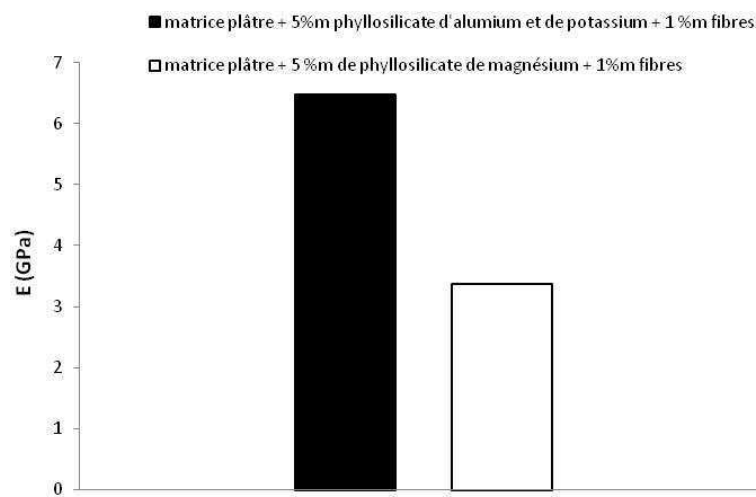


Fig. 7

REVENDICATIONS

1. Matériau pour plâtre caractérisé en ce qu'il comprend, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche dudit matériau :
 - i. entre 3 %_m et 7 %_m de grains de sulfate de calcium dihydrate,
 - ii. entre 63 %_m et 90 %_m de grains de sulfate de calcium semihydrate,
 - iii. entre 5 et 20 %_m de grains de sulfate de calcium anhydre,et dans lequel 90 % desdits grains ont un diamètre inférieur à 220 µm, 50 % desdits grains ont un diamètre inférieur à 25 µm, et 10 % desdits grains ont un diamètre inférieur à 5 µm.

2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel la répartition en volume de la taille desdits grains est la suivante :
 - a. 10 à 30 %_v desdits grains ont un diamètre strictement inférieur à 5 µm,
 - b. 35 à 55 %_v desdits grains ont un diamètre supérieur ou égal à 5 µm et strictement inférieur à 50 µm,
 - c. 15 à 55 %_v desdits grains ont un diamètre supérieur ou égal à 50 µm et strictement inférieur à 600 µm.

3. Composition pour plaque de plâtre caractérisée en ce qu'elle comprend, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la matière sèche de ladite composition :
 - a. entre 75 %_m et 96 %_m du matériau pour plâtre tel que défini dans l'une des revendications 1 ou 2,
 - b. entre 2 %_m et 10 %_m de phyllosilicate de magnésium,
 - c. entre 1 %_m et 10 %_m de phyllosilicate d'aluminium et de potassium,
 - d. entre 0,5 %_m et 3 %_m de fibres de verre,
 - e. entre 0,5 %_m et 1,5 %_m de fluidifiant.

4. Composition selon la revendication 3, comprenant environ 88 %_m de matériau pour plâtre.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, comprenant environ 5 %_m de phyllosilicate de magnésium.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, comprenant environ 5 %_m de phyllosilicate d'aluminium et de potassium.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, comprenant environ 1 %_m de fibres de verre.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, comprenant un retardant.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, comprenant environ 0,9 %_m de fluidifiant.
10. Plaque de plâtre, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau pour plâtre selon l'une des revendications 1 ou 2, ou une composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 9.
11. Plaque selon la revendication 10, comprenant, en pourcentage massique par rapport à la masse totale de ladite composition pour plaque de plâtre, une quantité d'eau comprise entre 40 %_m et 70 %_m.
12. Plaque selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, dont le taux de porosité est compris entre 40 % et 60 %.
13. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce qu'on mélange entre eux les composants de ladite composition, dans un ordre quelconque.
14. Procédé de fabrication d'une plaque de plâtre telle que définie dans l'une quelconque des revendications 3 à 9, comprenant les étapes suivantes :
 - a. obtention de d'une composition pour plaque de plâtre telle que définie dans l'une quelconque des revendications 3 à 9, par mélange du

matériau pour plâtre, des phyllosilicates de magnésium, des phyllosilicates d'aluminium et de potassium, des fibres de verre, du retardant et du fluidifiant,

- b. versement de ladite composition dans une quantité d'eau comprise entre 40 %_m et 70 %_m par rapport à la masse de ladite composition pour plaque de plâtre,
- c. mélange de ladite composition et de ladite quantité d'eau,
- d. coulage de ladite plaque de plâtre sur un support de forme adaptée.