



HAL
open science

Durabilité d'isolants à base de granulats végétaux

Guillaume Delannoy

► **To cite this version:**

Guillaume Delannoy. Durabilité d'isolants à base de granulats végétaux. Matériaux. Université Paris-Est, 2018. Français. NNT : 2018PESC1039 . tel-02141189

HAL Id: tel-02141189

<https://theses.hal.science/tel-02141189>

Submitted on 27 May 2019

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.



Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Guillaume DELANNOY

**DURABILITE D'ISOLANTS A BASE DE
GRANULATS VEGETAUX**

Soutenance prévue le 18 octobre 2018 devant le jury composé de :

M. Gilles ESCADEILLAS	Professeur des universités	Président du Jury
M. Thibaut LECOMPTE	Maître de conférences	Rapporteur
M. Patrick NAVARD	Directeur de recherche	Rapporteur
M. Pierre BLANCHET	Professeur	Examineur
M. Alexandre GOVIN	Enseignant-chercheur	Examineur
Mme. Fabienne FARCAS	Directrice de recherche	Directrice de thèse
M. Sofiane AMZIANE	Professeur des universités	Co-directeur de thèse
Mme. Sandrine MARCEAU	Chargée de recherche	Encadrante de thèse
M. Philippe GLÉ	Ingénieur de recherche	Invité
M. Etienne GOURLAY	Ingénieur de recherche	Invité
Mme. Marielle GUÉGUEN-MINERBE	Chargée de recherche	Invitée

RESUME

L'utilisation de matériaux isolants à base de granulats végétaux est en plein essor notamment pour la réhabilitation du bâti ancien, améliorant ainsi le confort des habitants. Ces matériaux possèdent des propriétés thermiques, hydriques et acoustiques appréciables. Cependant, leur développement est encore limité par le manque d'information sur l'évolution de leurs performances à long terme. Ainsi, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'évolution des propriétés fonctionnelles du béton de chanvre, en identifiant les mécanismes de vieillissement lorsque le matériau est exposé à différents types d'environnements.

Pour cela, deux bétons de chanvre formulés avec une même chènevotte et deux liants de nature chimique différente sont retenus. L'approche utilisée dans cette étude est pluridisciplinaire (chimique, physico-chimique, microbiologique, microstructurale, acoustique, thermique et mécanique) et multi-échelle. L'étude des propriétés chimiques et microstructurales permet de comprendre les variations des propriétés fonctionnelles.

Dans un premier temps, la caractérisation initiale des deux formulations a permis de mettre en évidence l'absence d'influence de la nature du liant sur les propriétés fonctionnelles des isolants, ce qui peut être en partie expliqué par des microstructures similaires. Une faible résistance mécanique des matériaux, liée à l'inhibition de la prise des liants en raison de leurs interactions avec les molécules extraites de la chènevotte, a également été mise en évidence.

Dans un second temps, les bétons de chanvre ainsi que la chènevotte brute sont soumis à un vieillissement accéléré en imposant des cycles d'humidification/séchage pendant deux ans. Les modifications des performances des matériaux à différentes échéances sont comparées à celles d'échantillons de référence placés à 50 % d'humidité relative et une température constante de 20°C. Dans les conditions de référence, aucune variation de propriétés n'est observée. Pour le vieillissement accéléré, les variations de propriétés mises en évidence sont induites par différents paramètres. Dans le cas de la chènevotte brute, l'action des microorganismes et l'adsorption d'eau entraînent une perte de masse et l'ouverture des porosités, à l'origine des variations des propriétés acoustiques et hydriques. Pour le béton de chanvre, aucun développement fongique n'est observé en surface du matériau. En revanche, l'action de microorganismes est bien visible à l'intérieur des granulats végétaux, et des mécanismes supplémentaires sont identifiés : les réactions d'hydratation et de carbonatation au sein du liant ainsi que la minéralisation de la chènevotte entraînent des variations de propriétés thermiques, acoustiques et hydriques en modifiant la microstructure des bétons de chanvre.

En conclusion, l'absence de variations des propriétés des bétons de chanvre dans les conditions de référence laisse penser que dans un bâtiment réel, leurs propriétés peuvent être stables dans le temps, les pathologies observées étant alors liées à une mise en œuvre défectueuse. Pour aller plus loin, les résultats obtenus lors de ce travail devront être validés par une étude *in situ* qui permettrait d'estimer la durée de vie de ces matériaux.

Mots-clés : Durabilité ; Biosourcé ; Béton de chanvre ; Multi-échelle ; Vieillissement accéléré.

ABSTRACT

The use of insulating materials based on plant aggregates is growing quickly, especially for the rehabilitation of old buildings, thus improving the comfort of residents. These materials have significant thermal, hydric and acoustic properties. However, their development is still limited by the lack of information on the evolution of their long-term performances. Thus, the objective of this study is to evaluate the evolution of the functional properties of hemp concretes, by identifying the aging mechanisms when the material is exposed to different types of environments.

For this aim, two hemp concretes formulated with one type of hemp and two binders with different chemical nature are retained. The approach of this study is multidisciplinary (chemical, physico-chemical, microbiological, microstructural, acoustic, thermal and mechanical) and multi-scale. The study of chemical and microstructural properties allows the understanding of the variations in functional properties.

Firstly, the initial characterization of the both hemp concretes made it possible to demonstrate the absence of impact of the nature of the binder on the functional properties of the insulators, which can be partly explained by their similar microstructure. A weak mechanical resistance of the materials was also highlighted, related to the inhibition of the setting of the binders because of their interactions with the molecules extracted from the shiv.

Secondly, hemp concretes and bulk hemp shiv are subjected to an accelerated aging by imposing cycles of humidification / drying during two years. The modifications of the material performances at different time scales are compared to reference samples stored at 50 % of relative humidity and a constant controlled temperature. Under reference conditions, no variation in properties is observed. For accelerated aging, the variations in properties highlighted are induced by several parameters. In the case of bulk shiv, the action of microorganisms and the adsorption of water lead to a loss of mass and to the opening of porosities, leading to variations in acoustic properties. For hemp concretes, no fungal development is observed on the surface of the material. On the other hand, the action of microorganisms is clearly visible inside the plant aggregates, and additional mechanisms are identified: the hydration and carbonation reactions within the binder as well as the mineralization of the vegetal particles cause variations in thermal, acoustic and hydric properties by modifying the microstructure of hemp concretes.

To conclude, the absence of variation in the properties of hemp concretes in the reference conditions suggests that, in a real building, their properties can be stable over time, the observed pathologies then being due to a faulty implementation. To go further, the results obtained during this work have to be validated by an *in-situ* study to be able to estimate the lifespan of these materials.

Keywords: Durability ; Biobased ; Hemp concrete ; Multiscale ; Accelerated aging.

REMERCIEMENTS

Mes trois années de doctorat réalisées au laboratoire CPDM de l'IFSTTAR de 2015 à 2018 ont abouti à de nombreux résultats sur la durabilité du béton de chanvre. Une partie de ces travaux est présentée dans ce manuscrit. Ce travail est le fruit d'un vrai travail d'équipe tout au long de ces trois ans. Je souhaite donc remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce projet de recherche, et dans une plus large mesure m'ont permis de passer trois excellentes années.

Tout d'abord, je tiens à remercier l'IFSTTAR pour avoir financé ce sujet de thèse, et au laboratoire CPDM dirigé par Loic Divet de m'avoir accueilli. Je remercie aussi le CEREMA de Strasbourg et Polytech' Clermont-Ferrand de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires pour ce partenariat entre ces trois laboratoires.

J'ai eu l'opportunité d'être très entouré pendant cette thèse, avec pas moins de 6 encadrants ! Cela a été pour moi un enrichissement incroyable de pouvoir être conseillé par six spécialistes de six domaines scientifiques différents. J'ai aussi pu découvrir de nombreux domaines comme l'acoustique, la thermique, la mécanique ou la biologie. Au-delà de leurs apports techniques, j'aimerais tous les remercier pour avoir formé une si belle équipe autour de cette thèse. Les moments partagés sont inoubliables. Je vais maintenant les remercier plus individuellement.

Je ne peux commencer que par Sandrine Marceau, qui a été mon encadrante au quotidien, très présente (en plus d'être dans le bureau d'à côté) tout au long de la thèse pour me former, me guider, me booster, etc. Son sens du collectif et ses qualités humaines sont réellement inspirants, j'espère vraiment pouvoir me servir de son exemple pour être le meilleur possible dans ma carrière. Elle a été pour moi une vraie référence à suivre, car elle a toujours su me mettre en valeur, me faire confiance, et avoir le bon ton dans les moments plus compliqués. Un immense merci pour tout ce que tu m'as apporté.

Je remercie aussi Fabienne Farcas, ma directrice de thèse, qui s'est pleinement investie dans ce projet de thèse qu'elle découvrait aussi. Elle a aussi su me motiver et me faire confiance tout au long de ces trois années. Sa rigueur m'a beaucoup apportée dans la construction d'une démarche scientifique, ce qui est une excellente base pour démarrer ma jeune carrière. J'ai eu en tête de nombreuses discussions, sur des sujets très variés, notamment en salle de chromatographie en essayant de démonter et remonter l'appareil. De très bons souvenirs !

Marielle Guéguen-Minerbe a eu l'opportunité de me faire découvrir la microbiologie. Ce n'était pas gagné car ce n'était pas du tout mon domaine préféré. J'ai découvert un monde complexe mais très intéressant ! Cela a été un vrai atout pour cette thèse. Donc déjà bravo pour cela. J'ai surtout beaucoup aimé nos échanges, ta sympathie et les bons moments (dont les quelques heures de trains pour aller en conférence).

Il est difficile pour moi de défaire le duo de choc du CEREMA, Etienne Gourlay et Philippe Glé. Merci pour leur patience lors de mon apprentissage de leurs spécialités, et pour le partage avec la passion qui les anime de leurs connaissances. Merci pour votre soutien et votre investissement sur cette thèse ! Mais avant tout, merci pour le super accueil lors de chacun de mes venues à Strasbourg. J'ai passé de superbes semaines en Alsace, entre match de Ligue des Champions et soirées tartes flambées. Je reviendrai vite pour faire enfin ce fameux marché de Noël !

Enfin, merci à Sofiane Amziane, mon co-directeur de thèse pour son soutien, ses connaissances en mécanique mais surtout sur le monde des matériaux biosourcés. Cela m'a permis de prendre un recul sur mon sujet de thèse et de mieux appréhender le matériau dans le monde économique. J'ai aussi pu m'ouvrir grâce aux événements qu'il organise, comme le Technical Committee de la Rilem et la conférence ICBBM. Il a su me faire confiance pour me demander une présentation supplémentaire en dernière minute lors de cette conférence internationale. Je suis content d'être son premier prix René Houpert, en espérant que ce soit le premier d'une longue série ! Merci beaucoup pour tout.

En plus de ces six encadrants, d'autres personnes m'ont aidé lors de cette thèse. Je pense d'abord à Dinarzed Diafi, qui s'est énormément investie pour m'aider à réaliser certains essais, avec toujours beaucoup de bonne humeur. Nous avons passé de bons moments à discuter au labo et au MEB ! Vivement la dernière saison de GoT ! Merci aussi à Issam Nour, pour l'aide sur les essais de microbiologie mais aussi pour les debriefs de l'actualité footballistique, et pour les quelques sessions de sports ! Merci à Mickael Saillio et à son équipe, Franck Ladouceur, Julien Vincent et Bruno Zitoun pour leurs aides sur les essais, ainsi que pour les bons moments passés, que ce soit au Canada, ou à discuter séries. Merci à Phuong-Linh Nguyen pour son investissement lors de son stage. Elle a abattu un gros travail qui a permis d'ouvrir de nouveaux horizons de recherche au laboratoire. J'espère avoir réussi à lui transmettre le goût de la recherche.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury d'avoir accepté et pris le temps d'évaluer ce manuscrit et ce travail de thèse. Leurs remarques et la discussion lors de la soutenance permettent réellement d'envisager de nombreuses suites à cette thèse.

Enfin, merci à toutes les personnes que j'ai croisé au cours de ces trois années, Thierry Chaussadent, Laetitia Van Schoors, Philippe Touzé, Stéphane Lavaux, Hela Bessaies-Bay, Béatrice Desrue, Sandrine Moscardelli, Nadia Dominique, Agnès Vailhé, Cédric Foy, les membres du TC de la Rilem.

Une énorme pensée pour mes amis doctorants, Anais Grandclerc, Thomas Cadu, Lucy Travailleur, Marion Medevielle, Mehdi Mejdj avec qui j'ai beaucoup échangé, rigolé, débattu, les pauses café vont rester mémorables. Ce fut un vrai plaisir de vous côtoyer au quotidien.

Un grand merci à mes proches, mes amis pour leurs soutiens et pour avoir été présents le jour de la soutenance, cela a été une vraie motivation de les avoir avec moi. Merci aussi à ma famille d'avoir été présente et derrière moi. Petite mention à mes deux oncles qui m'ont poussé à faire une thèse et à qui j'avais répondu « Moi une thèse ? Jamais ! ».

Enfin, un énorme merci à Morgane d'avoir été et d'être à mes côtés. Ce fut un soutien sans faille, surtout dans les moments plus difficiles. Je sais ce que je lui dois. Passer après son excellente soutenance a mis une bonne pression pour être à la hauteur. Nous voilà tous les deux docteurs !

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - ETAT DE L'ART	5
PARTIE A - CONTEXTE DE L'ETUDE	9
1. Contexte environnemental.....	9
2. Le secteur du bâtiment.....	9
3. Matériaux biosourcés pour l'isolation	10
PARTIE B- BETON DE CHANVRE.....	12
1. Composition et mise en œuvre des bétons de chanvre.....	12
1.1. La chènevotte.....	12
1.1.1. Microstructure de la chènevotte	12
1.1.2. Composition chimique.....	13
1.1.3. Hydrophilie des granulats.....	14
1.2. Les liants minéraux.....	15
1.2.1. Les liants hydrauliques	15
1.2.2. Les chaux.....	17
1.2.3. Les liants formulés	17
1.3. Mise en œuvre du béton de chanvre	18
1.3.1. Formulation.....	18
1.3.2. Mise en œuvre et durcissement	19
1.3.3. Conditions de cure	21
2. Propriétés des bétons de chanvre.....	22
2.1. Les propriétés thermiques	22
2.2. Les propriétés hydriques	23
2.2.1. Les isothermes de sorption-désorption.....	23
2.2.2. Autres propriétés hydriques.....	25
2.3. Les propriétés acoustiques	26
2.3.1. Description du comportement acoustique des matériaux.....	26
2.3.2. Comportement acoustique du béton de chanvre	27
2.4. Les propriétés mécaniques	28
2.5. Propriétés microstructurales	29

PARTIE C - DURABILITE DES BETONS VEGETAUX.....	31
1. Introduction.....	31
2. Accelerated aging protocols for bio-based construction materials	33
2.1. Environmental aging	33
2.2. Biological aging	34
2.2.1. Description of the microorganisms.....	34
2.2.2. Mechanisms of biodegradation.....	34
2.2.3. Methods for determination of fungal resistance of construction products.....	35
2.2.4. Proposal of a fungal resistance test development tailored to bio-based insulation materials	35
3. Aging of bio-based concretes	36
3.1. Natural aging of bio-based concretes	36
3.2. Influence of environmental aging on the mechanical properties.....	37
3.2.1. Static conditions	37
3.2.2. Dynamic conditions.....	38
3.3. Microbial aging	43
3.4. Conclusion	45
4. Aging of natural fibres-cement composites.....	45
4.1. Mineralisation of the vegetal fibres.....	46
4.2. Degradation mechanisms of vegetal fibres.....	46
5. Concluding remarks	47
6. Vieillissement en conditions réelles	47
CONCLUSION DU CHAPITRE	51
CHAPITRE II – METHODOLOGIE DE L’ETUDE.....	53
1. Objectifs de l’étude.....	57
2. Méthodologie de l’étude.....	57
3. Choix des protocoles de vieillissement.....	59
3.1. Vieillissement accéléré.....	60
3.2. Vieillissement extérieur	62
3.3. Vieillissement de référence	60
CONCLUSION DU CHAPITRE	63
CHAPITRE III – MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	65
1. Matériaux et fabrication du béton de chanvre.....	69
1.1. Matériaux	69
1.1.1. Chènevotte.....	69
1.1.2. Liants minéraux.....	70
1.2. Fabrication des éprouvettes de bétons de chanvre	71
1.3. Période de cure	71
1.4. Protocoles de vieillissement.....	72
2. Techniques expérimentales	73
2.1. Propriétés fonctionnelles	73
2.1.1. Résistance en compression.....	73
2.1.2. Propriétés hygriques	73
2.1.3. Propriétés acoustiques.....	75

2.1.4.	Propriétés thermiques.....	76
2.2.	Propriétés microstructurales	77
2.2.1.	Porosimétrie à l'air	77
2.2.2.	Pycnométrie à hélium.....	78
2.2.3.	Microscopie électronique à balayage.....	79
2.3.	Caractérisations chimiques.....	79
2.3.1.	Composition chimique de la chènevotte.....	79
2.3.2.	Teneur en composés extractibles de la chènevotte dans des solutions aqueuses	80
2.3.3.	Teneurs en sucres	81
2.3.4.	Analyse des phases minérales par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse.....	83
2.3.5.	Analyses des phases minérales par diffraction des rayons X.....	84
2.3.6.	Suivi de l'hydratation des liants par calorimétrie isotherme.....	85
2.4.	Caractérisations microbiologiques.....	85
2.4.1.	Quantification des cellules fongiques.....	85
2.4.2.	Quantification des cellules fongiques en surface et à cœur du béton de chanvre	86
3.	Synthèse	88
CHAPITRE IV – INTERACTIONS MINERAL/VEGETAL ET VEGETAL/MINERAL DE BETONS DE CHANVRE.....		91
INTRODUCTION.....		95
PARTIE A. INFLUENCE DU LIANT SUR LES PROPRIETES DE BETONS DE CHANVRE		97
1.	Introduction.....	97
2.	Materials and methods.....	98
2.1.	Raw materials.....	98
2.1.1.	Hemp shiv	98
2.1.2.	Mineral binders.....	99
2.2.	Hemp concretes and mortar manufacturing and curing conditions.....	100
2.3.	Functional properties	101
2.3.1.	Thermal conductivity	101
2.3.2.	Acoustical behaviour.....	101
2.3.3.	Sorption isotherms	102
2.3.4.	Compression test	103
2.4.	Microstructure.....	103
2.5.	X ray diffraction (XRD).....	104
3.	Results.....	104
3.1.	Functional properties	104
3.1.1.	Thermal conductivity	104
3.1.2.	Acoustical behaviour.....	105
3.1.3.	Hydric property.....	106
3.1.4.	Compressive strength.....	107
3.2.	Density, microstructure and porosity.....	107

3.2.1.	Density	107
3.2.2.	Microstructure observations.....	108
3.2.3.	Porosity.....	109
3.2.4.	Microstructure parameters	109
3.3.	Chemical analyses.....	110
4.	Discussion.....	111
4.1.	Impact of the presence of a mineral binder with shiv	111
4.2.	Impact of the nature of the binder on hemp concretes properties.....	112
4.3.	Impact of the shiv in hydration and mechanical properties	113
5.	Conclusion.....	114
PARTIE B. INFLUENCE DE LA CHENEVOTTE SUR L'HYDRATATION DES LIANTS MINERAUX		115
1.	Introduction.....	116
2.	Matériaux et méthodes	120
2.1.	Matériaux	120
2.1.1.	Chènevottes.....	120
2.1.2.	Sucres étalons	121
2.1.3.	Ciment Portland.....	121
2.2.	Méthodes	121
2.2.1.	Calorimétrie	121
2.2.2.	Dosage des sucres réducteurs en solution	122
2.2.3.	Dosage de saccharides totaux extraits.....	123
2.2.4.	Analyses statistiques des résultats de dosage des sucres	124
2.2.5.	Colorimétrie.....	124
3.	Résultats et discussion.....	125
3.1.	Effet retardateur d'hydratation de la chènevotte.....	125
3.1.1.	Effet du taux de chènevotte	125
3.1.2.	Effet du type de chènevotte.....	127
3.2.	Optimisation des conditions d'extraction.....	128
3.2.1.	Temps d'immersion.....	128
3.2.2.	Influence du rapport eau sur chènevotte	129
3.2.3.	Influence de l'alcalin pour les extractions en milieux basiques.....	129
3.2.4.	Protocole d'extraction retenu pour quantifier les molécules extractibles.....	130
3.3.	Quantification des extractibles des chènevottes	131
3.3.1.	Teneur en molécules extractibles.....	131
3.3.2.	Dosages des saccharides.....	132
3.4.	Influence des saccharides sur l'hydratation du ciment	134
3.5.	Autres composés extractibles	136
4.	Conclusion.....	137
5.	Résultats complémentaires : Hydratation du liant formulé à la chaux et du ciment naturel en présence de chènevotte	139
5.1.	Hydratation des pâtes de liants NC et FL.....	139
5.2.	Hydratation des liants NC et FL en présence de chènevotte	140
CONCLUSION DU CHAPITRE		143

CHAPITRE V – COMPORTEMENT DE LA CHENEVOTTE SOUMISE A DES VIEILLISSEMENTS ENVIRONNEMENTAUX.....	145
INTRODUCTION DU CHAPITRE.....	149
1. Introduction.....	151
2. Materials and methods.....	153
2.1. Materials.....	153
2.2. Aging protocols.....	154
2.3. Functional properties.....	155
2.4. Microstructure characterisation.....	155
2.5. Chemical analysis.....	158
3. Results.....	158
3.1. Functional properties of shiv.....	158
3.2. Microstructure of the hemp shiv.....	160
3.2.1. Mass and bulk density.....	160
3.2.2. Density of the vegetal cell walls.....	161
3.2.3. Skeleton density.....	162
3.2.4. Microstructural parameters obtained from acoustic analyses.....	162
3.2.5. Observation of hemp shiv during aging.....	163
3.3. Chemical composition.....	165
4. Discussion.....	166
5. Conclusion.....	169
CONCLUSION DU CHAPITRE.....	172
CHAPITRE VI – COMPORTEMENT DES BETONS DE CHANVRE SOUMIS A DES VIEILLISSEMENTS ENVIRONNEMENTAUX.....	174
INTRODUCTION.....	178
PARTIE A CONTROLE DU DEVELOPPEMENT FONGIQUE SUR BETONS DE CHANVRE.....	180
1. Introduction.....	180
2. Materials and methods.....	182
2.1. Materials.....	182
2.1.1. Manufacturing and curing of hemp concretes.....	182
2.1.2. Protocols of ageing.....	182
2.2. Methods.....	182
2.2.1. Quantification of viable fungal cells.....	182
2.2.2. Analysis of fungal growth.....	183
2.2.3. pH analysis.....	183
2.2.4. Microstructure observations and identification of fungi.....	183
3. Results and discussion.....	183
3.1. Fungi present in hemp shiv and at fresh state in hemp concrete.....	183
3.2. Monitoring of the fungi development in and on hemp concretes during ageing.....	184
4. Conclusions.....	186
5. Résultats complémentaires : suivi du développement fongique pour le vieillissement extérieur et pour NC-HC.....	187
5.1. Vieillissement en extérieur de FL-HC.....	187

5.2.	Développement fongique en surface et à cœur de BC-CN.....	188
6.	Conclusions.....	191
PARTIE B DURABILITE DU BETON DE CHANVRE SOUMIS A UN VIEILLISSEMENT ACCELERE.....		192
1.	Introduction.....	192
2.	Matériaux et méthodes.....	194
2.1.	Matériaux.....	194
2.1.1.	Chènevotte.....	194
2.1.2.	Liants minéraux.....	195
2.2.	Fabrication des bétons de chanvre et période de cure.....	196
2.3.	Protocoles de vieillissement du béton de chanvre.....	196
2.4.	Propriétés fonctionnelles.....	197
2.4.1.	Conductivité thermique.....	197
2.4.2.	Coefficient d'absorption acoustique et indice d'affaiblissement.....	197
2.4.3.	Isothermes de sorption.....	197
2.4.4.	Résistance mécanique.....	197
2.5.	Microstructure.....	198
2.6.	Analyses chimiques du liant.....	199
2.7.	Traitement statistique des données.....	200
3.	Résultats.....	200
3.1.	Propriétés fonctionnelles.....	200
3.1.1.	Propriétés thermiques.....	200
3.1.2.	Propriétés acoustiques.....	201
3.1.3.	Propriétés hydriques.....	202
3.1.4.	Propriétés mécaniques.....	203
3.2.	Composition chimique des liants.....	203
3.3.	Propriétés microstructurales.....	205
3.3.1.	Variation de masse volumique.....	205
3.3.2.	Porosité.....	205
3.3.3.	Microscopie électronique.....	206
3.3.4.	Paramètres acoustiques.....	209
4.	Discussion.....	211
4.1.	Bétons de chanvre soumis au vieillissement de référence.....	211
4.2.	Bétons de chanvre soumis au vieillissement accéléré.....	211
4.2.1.	Evolution des matrices minérales.....	211
4.2.2.	Minéralisation de la porosité de la chènevotte.....	213
4.2.3.	Dégradation des parois végétales.....	213
4.3.	Durabilité du béton de chanvre à l'échelle du bâtiment.....	215
5.	Conclusion.....	216
CONCLUSION DU CHAPITRE.....		218
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		220
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		226

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Energie grise et énergie d'usage des bâtiments [CAU13].....	10
Figure I-2. Classes de performances énergétiques des bâtiments	10
Figure I-3. Bilan "énergie grise" de différents isolants (Unité fonctionnelle : 1 m ² d'une épaisseur correspondant à une résistance thermique de 5 m ² .K.W ⁻¹).....	11
Figure I-4. Coupe transversale a) et longitudinale b) d'une chènevotte avec différentes tailles de pores visibles (1 et 2) [BAL15]	13
Figure I-5. a) Schématisation de la structure de la paroi cellulaire de matériaux celluloseux (à partir de [YIN17]) et b) Images Raman d'une coupe de bois avec une échelle d'intensité pour la cellulose (haut) et pour la lignine (bas) [GIE07].....	14
Figure I-6. a) Absorption d'eau de 13 types chènevottes pendant 48 h [NIY16] – b) absorption d'eau d'une particule de chènevotte au cours du temps observée par IRM [FOU15]	14
Figure I-7. Différents types de liants (chaux et ciment Portland et naturel prompt) en fonction de leur composition en argile et de la température de cuisson [VIC06].....	15
Figure I-8. Mécanismes de la carbonatation [MOR13]	16
Figure I-9. Différentes applications des bétons de chanvre [AMZ13].....	18
Figure I-10. Différentes techniques de mise en œuvre [THO15]	19
Figure I-11. Interactions entre le liant, l'eau et les granulats lors de la fabrication des bétons de chanvre [NOZ12].....	20
Figure I-12. Formation d'un halo autour a) d'une particule de chanvre ou b) d'une pastille de poudre de chènevotte dans une matrice de ciment [DIQ15].....	20
Figure I-13. a) Formation de la forme ouverte du glucose et interactions avec des cations [DOU17] – b) adsorption de sucrose sur phases hydratés [SMI12] – c) formation de phases aluminates hydratés imperméable à la diffusion de l'eau à partir des C ₄ AF (symboles orange et violet) [DOU17] – d) capture d'ions calcium par la pectine [SED07]	21
Figure I-14. Influence des conditions de cure de bétons de chanvre sur le durcissement des éprouvettes [CHA15]	22
Figure I-15. Influence de la masse volumique et de l'humidité relative sur la conductivité thermique de béton de chanvre [COL14].....	23
Figure I-16. a) Isothermes de sorption de type II selon IUPAC et b-d) types d'adsorption selon l'humidité relative appliquée [CHA13]	24
Figure I-17. Comparaison par RMN de l'adsorption d'eau pendant une humidification à 97 % HR dans a) le liant seul, b) la chènevotte et dans le béton de chanvre [FOU15] ...	24
Figure I-18. Isotherme de sorption et de désorption pour un béton de chanvre et modèles BET et GAB [COL08]	25
Figure I-19. Comportement d'une onde incidente (p _i) sur un matériau poreux avec production d'une onde réfléchie (p _r) et d'une onde transmise (p _t) [GLE09]	26
Figure I-20. Absorption acoustique pour différents matériaux de construction [GLE09]	27
Figure I-21. a) Absorption acoustique et b) indice d'affaiblissement pour des formulations de bétons de chanvre variant de 200 kg.m ⁻³ (R1) à 950 kg.m ⁻³ (R8) [GLE13]	27

Figure I-22. Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes de béton de chanvre conservées entre 28 et 90 jours à 50 % HR et 20°C [GOU14]	28
Figure I-23. Schématisation de la microstructure du béton de chanvre (adaptée de [NOZ12][NGU10])	29
Figure I-24. Fraction volumique de bétons de chanvre à l'état frais et après durcissement avec une masse volumique sèche comprise entre 280 (C1) et 440 (C6) kg.m ⁻³ [GLE13]	29
Figure I-25. Concepts of performance and service life [TAL06]	32
Figure I-26. Evolution of the compression strength a) for hemp concretes stored in controlled atmosphere and outdoor conditions [MAG10] and b) for hemp concretes (LHC) and rice husk concretes (LRC) stored outdoor (OC: outdoor conditions) and in indoor standard conditions (ISC) [CHA15b].....	36
Figure I-27. Evolution of compressive strength of the pure binder paste and hemp concrete with time [MAG12]	37
Figure I-28. SEM observations and Ca EDS mapping of cross sections of hemp shiv extracted from a 2.5 years concrete [MAG12]	38
Figure I-29. Variation of the density and of the compressive strength of hemp concretes [HEL13].....	39
Figure I-30. Variation of weight and of compressive strength after 10 cycles of full immersion and drying [SON15].....	40
Figure I-31. Length variation of the samples during immersion and drying cycles [CAS16].....	40
Figure I-32. a) Average conditions of temperature, b) relative humidity and rainfall recorded in a whole year in the Mediterranean zone and corresponding test conditions of temperature and relative humidity [ARI16]	41
Figure I-33. a) Compressive strength of hemp concretes (LHC) and rice husk concretes (LRC) after accelerated carbonation curing (ACC) compared to natural conditions (ISC: indoor standard conditions, OC: outdoor conditions), b) comparison of the cross sectional views of the samples after spraying with phenolphthalein [CHA15b]....	43
Figure I-34. Presence of fungi after conservation of hemp concrete at 30°C and 98 % RH [HEL13b]	44
Figure I-35. Typical load-deflection curves of kraft pulp fibre-cement composites exposed to wetting and drying cycles [MOH05]	45
Figure I-36. Initial structural fibre geometry and mineralized fibre inside the composite [TOL09]	46
Figure I-37. Diagrammatic description of vegetal fibre's alkaline degradation mechanism [WEI15]	46
Figure I-38. Humidité relative en extérieur et au sein d'un mur de béton de chanvre dans un bâtiment habité [MOU18]	48
Figure I-39. Humidité relative au milieu d'un mur en béton de chanvre d'une cellule test [PIO17]	48
Figure I-40. Humidité relative des différents isolants d'un bâtiment dont un mur isolé en béton de chanvre [BIT18].....	49
Figure I-41. a) Différences de quantité de microorganismes dans un mur de béton de chanvre avec un enduit perméable à la vapeur d'eau et imperméable à l'eau liquide	

(enduit 1) et d'un mur avec un enduit perméable à la vapeur et à l'eau liquide (enduit 2) [PIO17] – b) Développement de moisissures en présence d'un enduit extérieur imperméable à la vapeur d'eau [AQC16] – c) détérioration de la peinture intérieure imperméable à la vapeur d'eau [AQC16]	49
Figure II-1. Démarche globale de l'étude et lien avec le plan du manuscrit de thèse	58
Figure II-2. a) prise de masse du béton de chanvre à 98% HR et 30°C - b) Variation massique de béton de chanvre selon les cycles d'humidification séchage	61
Figure II-3. a) Eprouvettes conservées plusieurs années sur le sol en extérieur – b) Eprouvettes pour vieillissement extérieur sur grille métallique.....	62
Figure III-1. Granulométrie de la chènevotte.....	69
Figure III-2. Courbes d'absorption d'eau de la chènevotte en fonction a) du temps et b) du logarithme du temps	70
Figure III-3. Fabrication des bétons de chanvre : a) insertion de la chènevotte dans le malaxeur – b) malaxage du béton de chanvre – c) remplissage et compactage du béton dans les moules - période de cure dans les moules d) et e) dans une salle à humidité relative et température contrôlées	71
Figure III-4. Enceinte climatique et cycles d'humidification-séchage	72
Figure III-5. Exemple de courbe contrainte-déformation pour un béton de chanvre et exemple de rupture.....	73
Figure III-6. Paliers d'humidités relatives et de températures pour la détermination des isothermes de sorption.....	74
Figure III-7. Tube de Kundt.....	75
Figure III-8. La sonde du dispositif Hot Disk a) placée entre deux éprouvettes b) puis le dispositif est recouvert d'une cloche c).....	77
Figure III-9. Porosimètre à air a) avec la cellule de référence (bleu), le tube en U (vert), et la cellule de l'échantillon (orange) et b) porte-échantillon.....	78
Figure III-10. Pycnomètre à hélium et schématisation des étapes de mesures [MIC18]	78
Figure III-11. Méthode Van Soest de détermination du taux de cellulose, d'hémicellulose, et de lignine [CAR11]	80
Figure III-12. Déterminations après extraction en solution, de la quantité de molécules extractibles, de la quantité de sucres réducteurs et la quantité totale de saccharides	81
Figure III-13. Réaction du DNS avec les sucres réducteurs	81
Figure III-14. Courbe d'étalonnage du dosage de monosaccharides par le DNS	82
Figure III-15. Perte de masse par déshydratation et décarbonatation et suivi du courant d'ions de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone	84
Figure III-16. Diffractogramme d'une poudre de liant minéral.....	84
Figure III-17. Protocole de quantification de cellules fongiques viables pour la chènevotte et le béton de chanvre à l'état frais.....	86
Figure III-18. Protocole de quantification de cellules fongiques au cours des vieillissements du béton de chanvre.....	87

Figure IV-1. Schéma représentant les liens entre les propriétés étudiées dans la partie A du chapitre IV.....	95
Figure IV-2. Schéma représentant les propriétés étudiées dans la partie B.....	96
Figure IV-3. a) Size distribution of hemp shiv obtained by image analysis - b) Water absorption of hemp shiv	99
Figure IV-4. Density of hemp concretes during curing.....	101
Figure IV-5. Hot Disk system with specimens of hemp concretes	101
Figure IV-6. a) Illustration of the microstructure of hemp concrete - b) Interparticle porosity - c) Intra-porosity.....	103
Figure IV-7. Acoustical properties for NC-HC, FL-HC and shiv: a) Sound absorption coefficient - b) Transmission loss.....	105
Figure IV-8. Modelling of sound absorption behaviour for FL-HC and NC-HC with a thickness of 4 cm and 25 cm.....	105
Figure IV-9. Sorption isotherms of NC-HC, FL-HC and shiv and modelling with GAB model (lines)	106
Figure IV-10. Strain–stress curves for a) NC-HC – b) FL-HC.....	107
Figure IV-11. SEM pictures of hemp concretes a) NC-HC sample (SE mode) - b) FL-HC cross-section (BSE mode) - c) NC-HC cross-section (BSE mode) - d) FL-HC cross-section (BSE mode) with EDAX analysis	108
Figure IV-12. ϕ , ϕ_{inter} and ϕ_{intra} for NC-HC, FL-HC and shiv and ϕ_w porosity for NC-Mo and FL-Mo	109
Figure IV-13. Acoustical parameters for NC-HC, FL-HC and shiv a) Resistivity - b) Tortuosity - c) Characteristic viscous length	110
Figure IV-14. XRD patterns for FL anhydrous powder, FL-HC, FL-Mo, NC anhydrous powder, NC-HC and NC-Mo. P: Portlandite; A: hydrate aluminates; C: calcite; CS: calcium silicate ($C_3S + C_2S$); Qz: quartz from sand used in mortars	110
Figure IV-15. Compressive strength of NC-HC, FL-HC, PF70-HC (70% of pure lime), and NHL-HC (NHL5) [NIY16b][GOU14][CER05]	113
Figure IV-16. a) Ring form - b) chain form - c) enolate of glucose	118
Figure IV-17. a) Photographs showing the different shiv - b) their size distribution - c) their water absorption	121
Figure IV-18. Oxydo-reduction reaction between glucose and DNS (a) and picture of test tubes after reaction without glucose and an increase of sugar concentration (b)	122
Figure IV-19. Calibration curve for determination of reducing sugars content by DNS	123
Figure IV-20. Heat flow for pastes of CEMI, CEMI mixed with hemp shiv powder and hemp concrete.....	125
Figure IV-21. Cumulated heat for pastes of CEMI, CEMI with hemp shiv powder and hemp concrete.....	126
Figure IV-22. Heat flow for pastes of CEMI, CEMI with HP1, HP2 and HP3 (C/HP=50).....	127
Figure IV-23. Amount of reducing sugars extracted in water (W/HS ratio of 30) from HS1 as function of immersion time.....	128
Figure IV-24. Influence of water to hemp shiv mass ratio on the extraction of reducing sugars in distilled water for 4 h.....	129

Figure IV-25. Analyses of solutions containing extractives compounds from shiv: weight of extractible, amount of reducing sugars, total amount of monosaccharides	131
Figure IV-26. Content of extractible molecules for HP1, HP2 and HP3 after 1 h in water at 20°C, water at 100°C and in soda solution at 20°C.....	131
Figure IV-27. Content of reducing sugars and of monosaccharides after hydrolysis per gram of shiv in extractive solution after 1 h in water at 20°C, water at 100°C and in soda solution at 20°C	132
Figure IV-28. Heat flow for pastes of CEMI, CEMI with HP1 and HP3 (C/HP=50) and with equivalent in sugars solutions with glucose and sucrose.....	135
Figure IV-29. Pictures of extractive solutions in water at 20°C for HS1, HS2 and HS3 – UV-Visible spectra for extractive solutions in water at 20°C for HS1, HS2 and HS3	137
Figure IV-30. Flux de chaleur a) et chaleur cumulée b) pour des pâtes de CEMI, de liant formulé à la chaux FL et de ciment naturel NC	139
Figure IV-31. Chaleur cumulée de pâte de liant seul et en présence de poudre de chènevotte HP1 et HP2 (liant/HP=2) pour a) FL et b) NC	140
Figure V-1. Schéma représentant les liens entre les propriétés fonctionnelles, les propriétés microscopiques et le développement fongique de la chènevotte étudiés dans le chapitre V.....	149
Figure V-2. a) PSD of hemp shiv obtained by image analysis - b) Water absorption of hemp shiv	154
Figure V-3. Sample of hemp shiv aged during two years in A_{Ext} conditions.....	154
Figure V-4. Representation of the different types of volume fractions for shiv in bulk, porosity open to the air and pore sizes	156
Figure V-5. a) Acoustic absorption coefficient and b) transmission loss over a frequency range from 250 to 2000 Hz for hemp shiv over time and as a function of the aging processes	159
Figure V-6. Sorption isotherms for hemp shiv A_0 , aged for 18 months by A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext} , with curves generated by the GAB model.....	160
Figure V-7. Evolution of a batch of hemp shiv during A_{HD} and A_{Ext} agings: a) mass of shiv - b) Bulk density (full symbols) and apparent volume variation (empty symbols). 161	161
Figure V-8. Skeleton density of hemp shiv by air porosimetry for hemp shiv under A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext} aging	162
Figure V-9. Variation of the acoustical parameters during aging: a) Acoustical porosity Φ_{acou} - b) tortuosity α_∞ - c) resistivity σ - d) characteristic viscous length Λ for A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext}	163
Figure V-10. SEM pictures of hemp shiv: a) transverse cross-section - b) transverse cross-section with tracheids and vessels - c) longitudinal cross-section - d) pits in longitudinal cross-section.....	164
Figure V-11. SEM pictures of hemp shiv after 15 months in HD aging: a) transversal cross-section - b) hyphae on the surface of a particle - c) hyphae and holes in the cell wall on the surface of a particle - d) hyphae and decohesion of cells in transversal cross-section - e) pits and torn pit in longitudinal cross-section.....	164

Figure V-12. SEM pictures of hemp shiv after 15 months of exterior aging: a) fungi on a particle with picture - b) sporiferous saccules on the surface of a particle - c) spores and hyphae inside saccule - d) hyphae and holes in cell walls viewed in longitudinal cross-section - e) hyphae in a cell in transversal cross-section - f) hyphae and decohesion of cells in transversal cross-section.....	165
Figure V-13. Chemical composition of hemp shiv (cellulose, hemicelluloses and lignin) at A_0 , and after 24 months in A_{HD} and A_{Ext}	166
Figure V-14. Volume fraction of hemp shiv in bulk for: a) reference conditions - b) A_{HD} aging - c) A_{Ext} aging	167
Figure VI-1. Schéma représentant les liens entre les propriétés étudiées dans la partie A du chapitre VI après les vieillissements A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext} des bétons de chanvre	179
Figure VI-2. Schéma représentant les liens entre les propriétés étudiées dans la partie B du chapitre VI pour les vieillissements A_{Ref} et A_{HD} des bétons de chanvre.....	179
Figure VI-3. Picture of a hemp shiv Petri dish and SEM pictures of fungi.....	183
Figure VI-4. Amount of viable cells on surface and in core of HC with time (at A_0 and at 1, 3, 6, 12 and 18 months of ageing) under different ageing conditions (A_{Ref} in blue and A_{HD} in red) compared to viable cells counted on hemp shiv in bulk (green).....	185
Figure VI-5. a) Pictures of HC tested with phenolphthalein at A_0 , 18 months after A_{Ref} and A_{HD} ageing - b) SEM picture of hemp concrete cross-section	185
Figure VI-6. Quantité de cellules viables par cm^2 de chènevotte en vrac et de béton de chanvre FL-HC en surface et à cœur d'éprouvettes pour A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext}	187
Figure VI-7. Photos des boîtes de Petri des prélèvements en surface de a) FL-HC et b) NC-HC dilution 4, et à cœur de c) FL-HC et d) NC-HC dilution 2 à 12 mois de vieillissement A_{Ext}	188
Figure VI-8. Taux d'unité formant colonies en surface et à cœur des éprouvettes de NC-HC au cours des vieillissements A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext}	189
Figure VI-9. Essais à la phénolphtaléine sur NC-HC à A_0 , 18m A_{Ref} , 18m A_{HD} et 18m A_{Ext}	190
Figure VI-10. Minéralisation de NC-HC (a) et de FL-HC (b) après 12 mois en A_{Ext}	191
Figure VI-11. (a) Granulométrie de la chènevotte par analyse d'images - (b) Courbe d'absorption d'eau.....	194
Figure VI-12. Schématisation des fractions volumiques du béton de chanvre.....	198
Figure VI-13. Conductivité thermique de FL-HC (a) et NC-HC (b) en fonction du vieillissement A_{Ref} et A_{HD}	200
Figure VI-14. Coefficient d'absorption acoustique et indice d'affaiblissement pour FL-HC (a-c) et pour NC-HC (b-d) en fonction du temps et des vieillissements A_{Ref} et A_{HD}	201
Figure VI-15. Isothermes de sorption pour FL-HC (a) et NC-HC (b) à A_0 , 12m et 18m de vieillissement A_{HD}	202
Figure VI-16. Résistance en compression pour FL-HC (a) et NC-HC (b) en fonction du temps et des vieillissements A_{Ref} et A_{HD}	203
Figure VI-17. Composition chimique du liant anhydre, du liant extrait des bétons de chanvre FL-HC et NC-HC prélevé au cœur et en surface des éprouvettes en fonction du temps et des vieillissement A_{Ref} et A_{HD}	204

Figure VI-18. Evolution de la masse volumique de FL-HC et de NC-HC en fonction du temps dans les conditions A_{Ref} et A_{HD}	205
Figure VI-19. Masse volumique de squelette de FL-HC (a) et de NC-HC (b) en fonction du temps selon les conditions A_{Ref} et A_{HD}	206
Figure VI-20. Porosité ouverte à l'air de FL-HC (a) et de NC-HC (b) en fonction du temps selon les conditions A_{Ref} et A_{HD}	206
Figure VI-21. Images MEB du béton de chanvre FL-HC (a) après les trois mois de cure et (c) après 24 mois d'environnement A_{Ref} , du béton de chanvre NC-HC (b) après la cure et (d) après 24 mois de A_{Ref}	207
Figure VI-22. Images MEB des bétons pendant le vieillissement accéléré A_{HD} (a) NC-HC peu minéralisé après 18 mois – (b) FL-HC minéralisé après 24 mois – (c) NC-HC après 24 mois avec cartographie EDX du calcium – (d) FL-HC après 24 mois avec cartographie en calcium	207
Figure VI-23. Images MEB des granulats végétaux dans les bétons de chanvre pendant le vieillissement accéléré A_{HD} (a) fissure dans la chènevotte de NC-HC (flèche) après 12 mois A_{HD} – (b) double fissure de la chènevotte de FL-HC après 18 mois A_{HD} ..	208
Figure VI-24. Images MEB des granulats de chanvre extraits des bétons pendant le vieillissement accéléré A_{HD} (a) hyphes (flèches) présentes à l'intérieur des particules dans NC-HC après 24 mois – (b) décohésion (flèches) des cellules végétales dans NC-HC après 24 mois – (c) érosion de la paroi cellulaire de la chènevotte (flèches) dans NC-HC après 18 mois – (d) réduction de l'épaisseur de la paroi végétale de la chènevotte (délimité en bas à gauche) dans FL-HC après 24 mois	209
Figure VI-25. Porosité acoustique, résistance au passage à l'air, tortuosité et longueur caractéristique visqueuse pour FL-HC et NC-HC après pendant les vieillissements A_{Ref} et A_{HD}	210
Figure VI-26. Conductivité thermique de FL-HC et de NC-HC en fonction de la masse volumique des bétons pendant le vieillissement A_{HD}	212

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Composition de différentes chènevottes [CAPO1]	14
Tableau I-2. Composition, masse volumique, résistance mécanique et conductivité thermique données dans les règles de construction pour une formulation Toit, Mur, Sol et Enduit [CeC12].....	18
Tableau I-3. Different types of aging tests used for vegetal concretes	33
Tableau I-4. Variation of the thermal conductivity of two hemp concretes before and after 75 days of wetting and drying cycles [ABD14][MAR15].....	39
Tableau I-5. Influence of the material pH on fungal growth [ABD14]	44
Tableau III-1. Masse volumique apparente, coefficient d'absorption d'eau et taux initial d'absorption d'eau de la chènevotte étudiée	69
Tableau III-2. Analyses élémentaires par ICP-AES et analyses thermogravimétriques du ciment naturel et du liant formulé à base de chaux	70
Tableau III-3. Proportions massiques des constituants pour une formulation mur de béton de chanvre.....	71
Tableau III-4. Protocole de polissage	79
Tableau III-5. Liste des paramètres ou expérimentations réalisées pour la chènevotte (Ch), le liant (Li) et/ou le béton de chanvre (BC)	88
Table IV-1. Physical parameters of hemp shiv	99
Table IV-2. Mineral composition (ICP-AES), Portlandite and calcium carbonates levels (TGA) and apparent density (suppliers' data) for NC and FL.....	99
Table IV-3. Dry density, skeleton density of NC-HC, FL-HC and hemp shiv - water/binder ratio after drying and thermal conductivity of NC-HC and FL-HC	104
Table IV-4. Fitting parameters from the GAB model and the specific surface modeled for hemp shiv, NC-HC and FL-HC	106
Table IV-5. Compressive strength for NC-HC, FL-HC, NC-Mo and FL-Mo.....	107
Table IV-6. Synthesis of extraction protocols of vegetal fibres or aggregates depending on the solution, heating of the solution, the time of extraction, the liquid to vegetal mass ratio (L/V), and the quantification of total amount of extractives, of sugars and acids	119
Table IV-7. Chemical composition of hemp shiv determined by Van Soest method.....	120
Table IV-8. Mineral phases of cement	121
Table IV-9. Formulations of cement pastes and hemp concrete	122
Table IV-10. Reducing sugars per gram of shiv in solution of distilled water, soda and lime solutions after 4 h of immersion and with a W/HS ratio of 30	130
Table IV-11. ANOVA results for reducing sugars and monosaccharides after hydrolysis content determination: influence of extraction solution.....	133
Table IV-12. ANOVA results for reducing sugars and monosaccharides after hydrolysis content determination: influence of the nature of hemp shiv	133
Table IV-13. Chromatic characterization of extractive solutions.....	136

Table V-1. Physical properties of hemp shiv	154
Table V-2. Parameters of the GAB model corresponding to the sorption isotherms of A_0 , and 18 months of A_{REF} , A_{HD} and A_{EXT}	159
Table V-3. Skeleton density of hemp shiv determined by helium pycnometer measurements in powder at A_0 and after 24 months in A_{HD} and A_{EXT}	162
Table VI-1. Viable fungal cells in hemp shiv and in sample of hemp concrete taken 2 h and 48 h after manufacturing	184
Table VI-2. Paramètres physiques et composition chimique de la chènevotte.....	194
Table VI-3. Composition minérale (ICP-AES), teneur en portlandite et en carbonates de calcium (ATG) et masse volumique apparente (données fournisseurs) pour NC et FL.....	195
Table VI-4. Paramètres du modèle GAB et surfaces spécifiques de sorption de vapeur d'eau pour les bétons de chanvre FL-HC et FL-HC à A_0 , 12 et 18 m de A_{HD}	202

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le secteur du bâtiment représente 44 % de l'énergie consommée soit plus de 120 millions de tonnes de CO₂ chaque année en France. De plus, la facture énergétique constitue le deuxième poste de dépense pour les ménages. Le domaine du bâtiment est donc un secteur clé pour améliorer l'indépendance énergétique, diminuer les factures des Français tout en luttant contre le réchauffement climatique et en promouvant la transition énergétique. Pour cela, il est nécessaire de rénover massivement le parc immobilier existant et de mettre en place des normes plus strictes pour la construction de nouveaux bâtis. Ces mesures permettent également d'assurer une meilleure qualité de vie aux Français.

Le béton de chanvre est l'un des matériaux biosourcés qui peut être utilisé pour l'isolation dans la construction neuve et pour la rénovation. Il est composé (i) de granulats végétaux appelés chènevotte, issus de la tige de chanvre et coproduits de l'industrie des fibres ou de l'alimentaire, et (ii) d'un liant minéral, souvent à base de chaux, permettant d'assurer la cohésion du matériau. Le béton de chanvre permet d'isoler à la fois les toitures, les murs et les sols. Ce n'est pas un matériau porteur et il est généralement utilisé en remplissage dans une structure porteuse. Ses performances thermiques, hygrothermiques et acoustiques en font un matériau particulièrement adapté pour l'isolation de l'habitat, notamment du bâti ancien.

Pourtant, bien que le béton de chanvre soit utilisé depuis près de 30 ans, des inquiétudes persistent quant à son utilisation. Les professionnels ainsi que les particuliers demandent des informations supplémentaires sur les performances des matériaux biosourcés par rapport aux matériaux traditionnels. Comme pour tous les matériaux de construction, dans les premières années d'utilisation de cet isolant, une mise en œuvre inadaptée a pu entraîner des désordres, mais la mise en place de règles de construction a permis de résoudre ces difficultés. Ces dernières années, de nombreuses études ont porté sur la caractérisation des performances initiales des bétons de chanvre, permettant d'enrichir les connaissances sur les propriétés intrinsèques du matériau, mais très peu d'études traitent du vieillissement de ces bétons et il manque aujourd'hui des données sur leur durabilité.

Les premiers travaux sur la durabilité du béton de chanvre ont permis d'observer certaines évolutions de propriétés fonctionnelles en les exposant à des conditions hydriques sévères ou en les soumettant à des vieillissements accélérés en enceinte climatique. Néanmoins, ces vieillissements sont souvent trop courts ou trop sévères pour appréhender le comportement à long terme du béton de chanvre dans son utilisation usuelle.

Dans ce contexte, cette thèse se focalise sur le suivi des propriétés thermiques, hydriques, acoustiques et mécaniques de bétons de chanvre soumis à différentes conditions environnementales pendant deux ans, dans le but d'identifier les mécanismes de vieillissement du matériau. Pour cela, deux bétons de chanvre de type « mur », formulés avec une chènevotte et deux liants certifiés pour la construction, sont utilisés. Les évolutions potentielles de propriétés fonctionnelles sont expliquées grâce à une approche

pluridisciplinaire et multi-échelle permettant de caractériser les propriétés chimiques, microstructurales et microbiologiques. Une meilleure compréhension du comportement du matériau soumis à différentes conditions permettra d'identifier ses points sensibles, ainsi que des paramètres pouvant servir d'indicateur de durabilité.

Le manuscrit est structuré en six chapitres. Les trois derniers chapitres sont rédigés sous forme d'articles scientifiques, qui sont publiés, soumis, ou en état de l'être.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique rappelant le contexte environnemental du secteur du bâtiment, ainsi que de la problématique de l'isolation des bâtiments. Un état de l'art sur les constituants du béton de chanvre, leurs interactions ainsi que leur performances est aussi exposé. Enfin, les premières études portant sur la durabilité du béton de chanvre sont détaillées.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des objectifs et de la méthodologie mise en place dans cette étude. Le choix des protocoles de vieillissement est détaillé.

Le troisième chapitre décrit les matériaux étudiés et les protocoles de vieillissement. Ensuite, les techniques expérimentales utilisées pour suivre les propriétés fonctionnelles, microstructurales, chimiques et biologiques des bétons de chanvre sont précisées.

Le quatrième chapitre se concentre sur la caractérisation initiale des bétons de chanvre. Il se décompose en deux grandes parties. Dans la première partie, l'influence de la nature du liant sur les propriétés fonctionnelles des bétons de chanvre est abordée à l'aide d'une caractérisation multi-échelle. Dans la deuxième partie, l'impact des interactions entre les particules végétales et le liant minéral est évalué tout en analysant les molécules extractibles de la chènevotte.

Le cinquième chapitre se focalise sur le comportement de la chènevotte brute soumise aux différentes conditions environnementales. La connaissance du comportement des granulats végétaux dans les mêmes conditions de vieillissement que celles des bétons de chanvre est une première étape pour comprendre les phénomènes pouvant se produire en présence d'un liant minéral. Des mécanismes de vieillissement sont proposés en reliant les évolutions de propriétés fonctionnelles avec les propriétés microstructurales, chimiques et biologiques.

Le sixième chapitre de cette thèse traite du vieillissement des bétons de chanvre soumis aux différentes conditions environnementales. Deux parties composent ce chapitre. Tout d'abord, le suivi du risque de développement fongique est réalisé au cours des vieillissements, en prenant en considération les microorganismes initialement présents dans la chènevotte. Ensuite, les propriétés des bétons de chanvre sont caractérisées au cours des vieillissements, les évolutions de propriétés fonctionnelles sont analysées et leurs origines identifiées par une étude à l'échelle microscopique. Grâce à ces résultats, des mécanismes de vieillissement sont identifiés et permettent de mettre en évidence les points sensibles du matériau.

- CHAPITRE I -
Etat de l'art

Sommaire

PARTIE A - CONTEXTE DE L'ETUDE	9
1. CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL.....	9
2. LE SECTEUR DU BATIMENT	9
3. MATERIAUX BIOSOURCES POUR L'ISOLATION	10
PARTIE B - BETON DE CHANVRE	12
1. COMPOSITION ET MISE EN ŒUVRE DES BETONS DE CHANVRE.....	12
1. 1. La chènevotte	12
1. 2. Les liants minéraux	15
1. 3. Mise en œuvre du béton de chanvre	18
2. PROPRIETES DES BETONS DE CHANVRE	22
2. 1. Les propriétés thermiques.....	22
2. 2. Les propriétés hydriques	23
2. 3. Les propriétés acoustiques	26
2. 4. Les propriétés mécaniques	28
2. 5. Propriétés microstructurales	29
PARTIE C - DURABILITE DES BETONS VEGETAUX.....	31
1. INTRODUCTION.....	31
2. ACCELERATED AGING PROTOCOLS FOR BIO-BASED CONSTRUCTION MATERIALS	33
2. 1. Environmental aging	33
2. 2. Biological aging	34
3. AGING OF BIO-BASED CONCRETES	36
3. 1. Natural aging of bio-based concretes.....	36
3. 2. Influence of environmental aging on the mechanical properties	37
3. 3. Microbial aging	43
3. 4. Conclusion.....	45
4. AGING OF NATURAL FIBRES-CEMENT COMPOSITES.....	45
4. 1. Mineralisation of the vegetal fibres.....	46
4. 2. Degradation mechanisms of vegetal fibres	46
5. CONCLUDING REMARKS	47
6. VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS RÉELLES	47
CONCLUSION DU CHAPITRE	51

PARTIE A - CONTEXTE DE L'ETUDE

1. CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL

Depuis les années 1990, l'impact des activités humaines est mis en relation avec les changements climatiques relevés depuis le début de l'ère industrielle et qui s'accroissent depuis la seconde moitié du XXe siècle [GIE14]. Ces changements climatiques se manifestent notamment par une augmentation de la température globale de la planète ou des phénomènes météorologiques exceptionnels plus fréquents, entraînant des mouvements de populations ou par exemple la disparition de certaines espèces animales et végétales.

La prise de conscience de l'impact des activités humaines sur le climat a abouti en 1997 aux accords de Kyoto [NAT98], dans lequel 83 pays se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre (GES) d'au moins 5 % entre 2008 et 2012 par rapport au niveau de 1990. Malgré ces engagements, les dernières prévisions d'augmentation de la température globale de la planète pour 2100 sont de l'ordre de 3 à 4°C. Les accords de Paris en 2015 [NAT15] ont permis d'augmenter les engagements de réduction de GES. Ils sont juridiquement plus contraignants et regroupent quasiment l'ensemble des pays de la planète. Différentes solutions pour réduire ces émissions de GES sont à mettre en place en fonction des secteurs d'activité.

2. LE SECTEUR DU BATIMENT

L'industrie du bâtiment est un secteur qui a un impact important sur le changement climatique. Il représente 19 % des émissions de GES à l'échelle mondiale [LUC14]. Ces émissions sont notamment dues à l'utilisation d'énergie pour le bâtiment. 44 % de l'énergie consommée en France l'est par le secteur du bâtiment [ADE13]. On distingue deux types d'énergie, l'énergie grise et l'énergie d'usage (Figure I-1). L'énergie grise est l'énergie nécessaire à la fabrication des matériaux, à leur transport, à la construction du bâtiment, à son entretien, à sa déconstruction et son recyclage. L'énergie d'usage est celle utilisée directement par l'utilisateur du bâtiment pour l'éclairage, la cuisine, le fonctionnement des appareils, pour le chauffage et la climatisation des bâtiments.

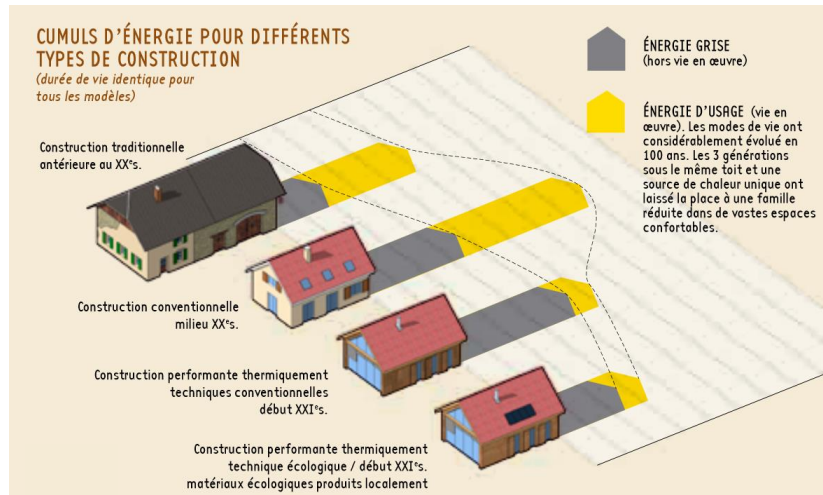


Figure I-1. Energie grise et énergie d'usage des bâtiments [CAU13]

Pour le bâti neuf, l’amélioration de l’isolation des bâtiments entre le milieu du XXe siècle et le début du XXIe siècle a permis de réduire fortement l’énergie d’usage (Figure I-1). Ainsi, l’application de la réglementation thermique RT 2012 impose une consommation d’énergie primaire inférieure à 50 kWhEP.m⁻².an⁻¹ (Figure I-2), en mettant l’accent sur le besoin d’une isolation thermique efficace. Dans les prochaines années, on tend à la construction de bâtiments à énergie passive voire à énergie positive (BEPOS).

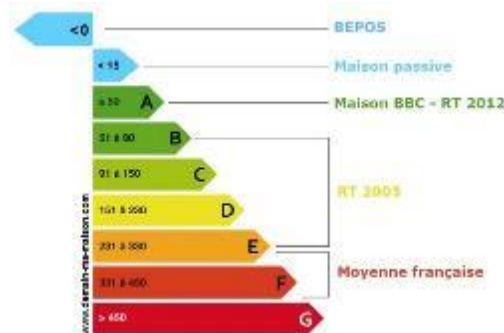


Figure I-2. Classes de performances énergétiques des bâtiments

Pendant, les réglementations s’appliquant aux constructions neuves n’incluent pas le parc immobilier déjà bâti. Ce parc est vieillissant, avec un faible taux de renouvellement (1 %.an⁻¹ en France). L’importance de la rénovation thermique des bâtiments doit alors être prise en considération pour réduire l’énergie d’usage de manière efficace sur l’ensemble du bâti.

3. MATERIAUX BIOSOURCES POUR L’ISOLATION

La réduction de l’énergie d’usage n’est pas le seul levier de réduction de GES pour le secteur du bâtiment. En effet, le choix des matériaux de construction permet également de réduire l’énergie grise des bâtiments (Figure I-1). L’énergie grise des matériaux va dépendre de la nature des matières premières (végétales, pétrosourcées, minérales), ainsi que de leur transformation. Plus le matériau est transformé, plus l’énergie grise augmente. On observe

Figure I-3 que les matériaux avec les plus faibles énergies grises sont des matériaux biosourcés et renouvelables.

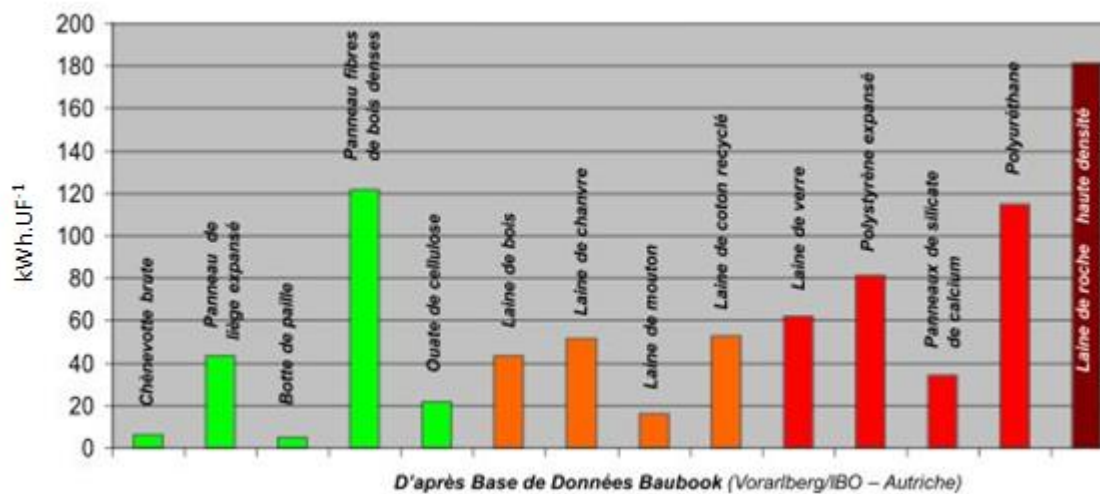


Figure I-3. Bilan "énergie grise" de différents isolants (Unité fonctionnelle : 1 m² d'une épaisseur correspondant à une résistance thermique de 5 m².K.W⁻¹)

Les matériaux biosourcés sont des matériaux issus de la biomasse (végétale ou animale). Ces matériaux peuvent être transformés, ou contenir une partie de matériaux non biosourcés. L'utilisation de ressources locales renouvelables permet aussi de diminuer l'impact du transport et ainsi de diminuer l'énergie grise du matériau [LEC17]. Ils peuvent être aussi considérés comme des puits de carbone avec la consommation de CO₂ durant la vie de la plante, notamment dans le bilan global d'émission de GES.

Les matériaux biosourcés sont intéressants pour la rénovation par plusieurs aspects. Tout d'abord, en plus de l'isolation thermique, ces matériaux ont de bonnes propriétés acoustiques et/ou hygrothermiques. Cela limite l'utilisation d'une succession de couches de matériaux pour atteindre un confort dans l'habitat. De plus, de par ses propriétés hygrothermiques, un certain nombre de ces isolants est adapté à l'isolation de parois perméables à la vapeur d'eau, comme les parois de bâtiments anciens.

Aujourd'hui, différents matériaux isolants biosourcés existent sur le marché. Il est possible d'utiliser les fibres pour la confection de laines végétales (bois, lin, chanvre, etc.) ou animales (mouton). Des produits peuvent aussi provenir du recyclage de papier ou de textile avec des panneaux de ouate de cellulose ou de coton. Enfin, les tiges des plantes peuvent aussi servir d'isolant, que ce soit sans transformation comme pour la paille de blé, ou après broyage des tiges pour formuler des granulats dans le cas des anas de lin ou de la chènevotte. Ces granulats peuvent être utilisés en vrac ou enrobés par un liant d'origine minérale qui assure leur cohésion. On parle alors de bétons végétaux. L'un des plus communs en France est le béton de chanvre qui fait l'objet des travaux de cette thèse.

PARTIE B- BETON DE CHANVRE

Les bétons de chanvre sont constitués de granulats végétaux et de liants minéraux. Dans cette partie, les constituants de base sont décrits, ainsi que les interactions entre ces composants. Dans un deuxième temps, les propriétés des bétons de chanvre sont décrites à partir d’études antérieures.

1. COMPOSITION ET MISE EN ŒUVRE DES BETONS DE CHANVRE

1.1. La chènevotte

Le chanvre (*Cannabis sativa L.*) est une plante cultivée principalement en Asie, en Europe et en Amérique. Elle a l’avantage d’avoir une croissance rapide (4-6 mois), de consommer peu d’eau et de ne nécessiter aucun produit phytosanitaire. On observe une forte augmentation de la culture du chanvre en Europe, passant de 15 000 ha en 2013 à plus de 40 000 ha en 2017 [EUR18]. La France est le premier producteur européen de chanvre avec près de la moitié de la production européenne.

Différentes parties de la plante sont valorisables [CAR17]. Les graines appelées chènevis (12 % de la masse de la plante) servent notamment dans l’alimentation humaine et animale ou en cosmétiques. Les fibres (26 %) sont utilisées pour la production de textile, de composites ou de laines végétales. La chènevotte (44 %) est quant à elle valorisée en paillage pour animaux, en horticulture et dans les matériaux de construction. L’utilisation de chènevotte dans le secteur de la construction, notamment pour la fabrication de béton de chanvre, représente 20 % de ses débouchés [THO15].

1.1.1. Microstructure de la chènevotte

Le bois de la plante permet à la sève de s’écouler durant la vie de la plante. Il est donc composé de multiples cellules qui sont remplies d’air après le séchage du chanvre. Cette porosité de la chènevotte est visible sur les images obtenues au microscope électronique à balayage (Figure I-4). Deux tailles de cellules sont visibles. Les plus grandes cellules sont appelées vaisseaux (1) et ont une taille de 45 à 85 μm . Les trachéides (2) sont les plus nombreuses et les plus petites cellules, avec un diamètre de 10 à 30 μm [BAL15]. Il est aussi possible d’observer la microstructure par tomographie des rayons X, microscopie optique, et microscopie à fluorescence [JIA18].

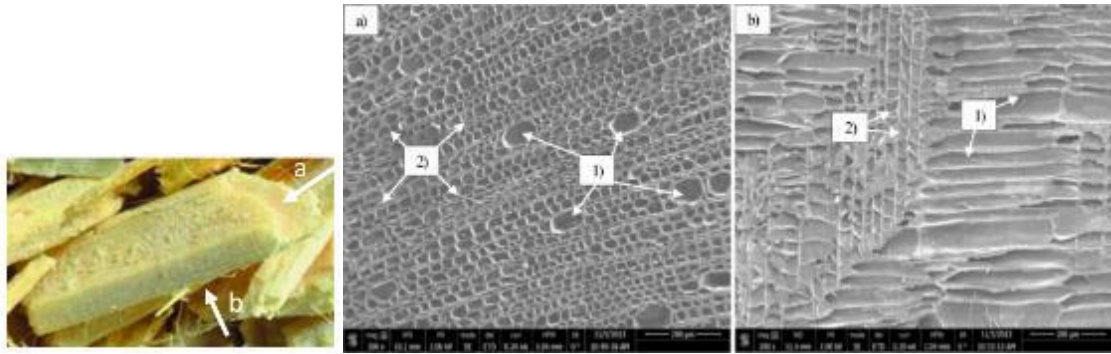


Figure I-4. Coupe transversale a) et longitudinale b) d'une chènevotte avec différentes tailles de pores visibles (1 et 2) [BAL15]

1.1.2. Composition chimique

La paroi végétale de la chènevotte est composée principalement de cellulose, d'hémicellulose, et de lignine.

La cellulose est le composé le plus présent dans la chènevotte. Il s'agit d'un polysaccharide composé de monomère de glucose. Les chaînes de cellulose s'arrangent en zone cristalline et forment des microfibrilles. Elles sont insolubles dans l'eau mais hydrophiles grâce aux nombreuses fonctions hydroxyles présentes sur la chaîne (entourées en pointillés rouges sur la Figure I-5.a).

L'hémicellulose est aussi un polysaccharide mais composé de plusieurs monosaccharides, comme le fructose, le mannose ou le glucose, mais aussi d'acides uroniques. L'hémicellulose entoure les microfibrilles et les lie entre elles. Elle est insoluble dans l'eau à pH neutre mais soluble à pH basique. La cellulose et l'hémicellulose sont majoritairement présentes dans les parois primaires et secondaires pour former une cellule, visible sur la première image de la Figure I-5.b.

La lignine est un polymère amorphe composé de monomères phénoliques (présentés Figure I-5.a). La lignine sert à faire le lien entre les différentes cellules, comme le montre la concentration en lignine dans la seconde image de la Figure I-5.b. Elle aussi est insoluble dans l'eau mais hydrophobe.

La pectine est un autre composé pariétal. Elle est composée d'acides uroniques. On la retrouve principalement autour des fibres, mais peut aussi être présente dans la chènevotte. Elle est soluble dans l'eau.

Enfin, en plus de la pectine, des molécules non pariétales contenues dans la chènevotte peuvent être extraites dans l'eau. On trouve des composés aromatiques comme les tannins, des composés aliphatiques comme les terpènes, des protéines, des cires, ainsi que des oligomères ou des monomères des composés pariétaux [GAN13].

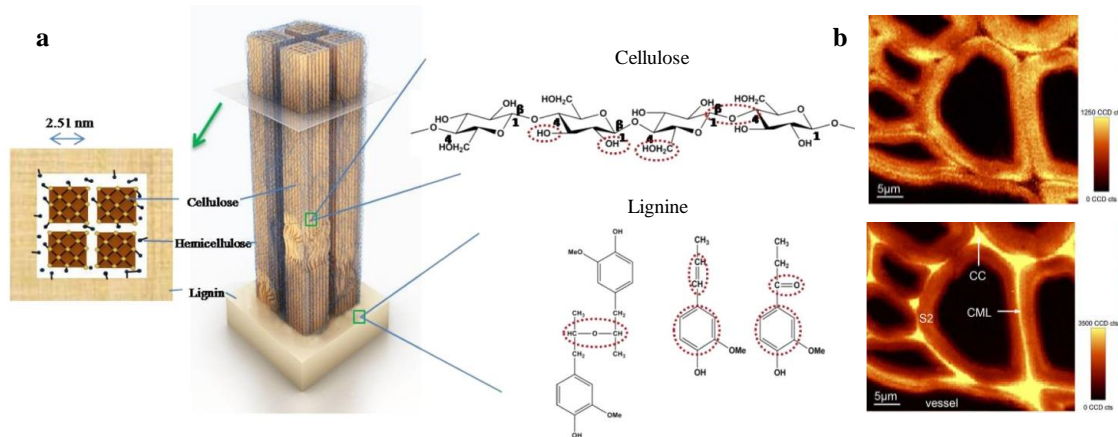


Figure I-5. a) Schématisation de la structure de la paroi cellulaire de matériaux celluloseux (à partir de [YIN17]) et b) Images Raman d'une coupe de bois avec une échelle d'intensité pour la cellulose (haut) et pour la lignine (bas) [GIE07]

La composition chimique de la chènevotte est donc complexe au vu de la quantité de molécules en présence. Elle peut varier en fonction des conditions climatiques ou du sol lors de la croissance de la plante, mais aussi du temps ou de la qualité du rouissage (procédé industriel se servant de l’action de microorganismes pour faciliter le défilage). La composition chimique du chanvre est donnée dans le Tableau I-1, basée sur les résultats de 9 chènevottes différentes [CAP01] provenant de France et d’Italie.

Tableau I-1. Composition de différentes chènevottes [CAP01]

Méthode	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Cendres(%)	Autres (%)
Van Soest	50,2 ± 1,8	24,1 ± 1,8	12,4 ± 1,0	5,9 ± 0,6	13,2 ± 1,4

1.1.3. Hydrophilie des granulats

Les granulats sont très hydrophiles, ils sont capables d’absorber en quelques minutes près de 200 % de leur masse en eau (Figure I-6.a) [NIY16]. Après 48 h, leur teneur en eau peut dépasser 400 %. La Figure I-6.b montre que l’eau pénètre d’abord dans les vaisseaux et dans la partie centrale de la tige, puis après quelques heures, dans les trachéides de la chènevotte.

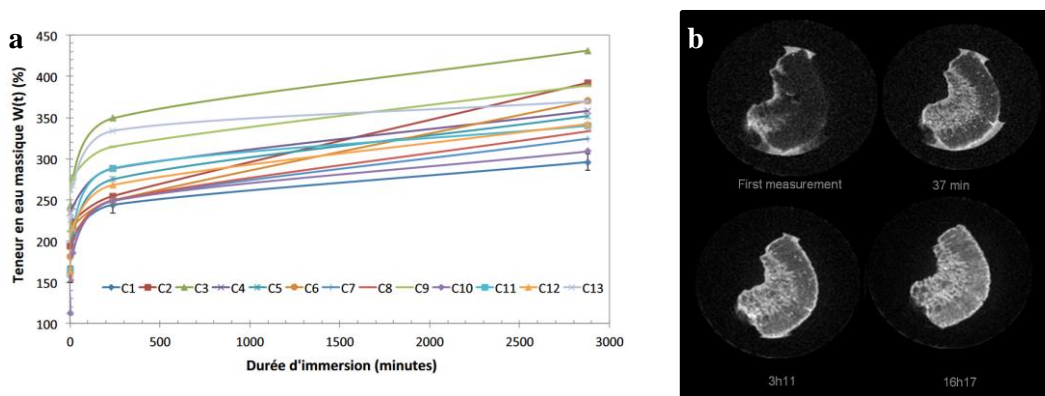


Figure I-6. a) Absorption d’eau de 13 types chènevottes pendant 48 h [NIY16] – b) absorption d’eau d’une particule de chènevotte au cours du temps observée par IRM [FOU15]

1.2. Les liants minéraux

La cohésion des granulats est assurée par des liants minéraux pour former des bétons de chanvre. Pour cela, des liants à base de ciment et de chaux sont principalement utilisés.

1.2.1. Les liants hydrauliques

1.2.1.1. Le ciment Portland

Le ciment Portland est le liant minéral le plus courant dans la construction. Sa fabrication résulte de la cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile à 1450°C pour former le clinker, auquel est ajouté du gypse (Figure I-7).

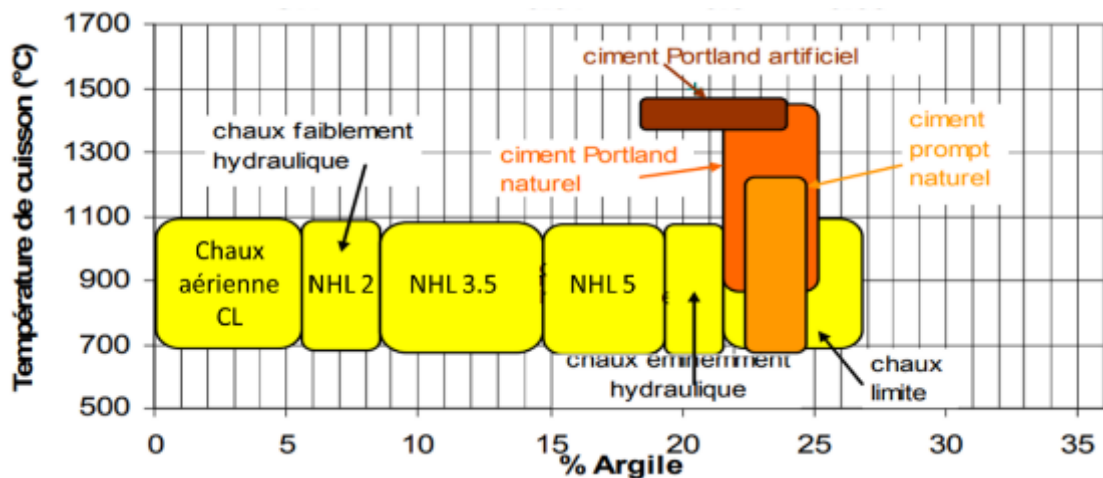
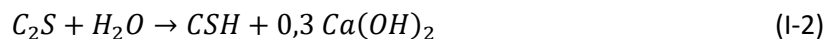
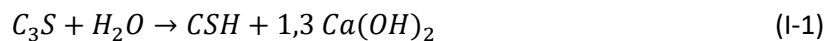


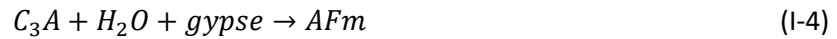
Figure I-7. Différents types de liants (chaux et ciment Portland et naturel prompt) en fonction de leur composition en argile et de la température de cuisson [VIC06]

C'est un liant hydraulique, car son durcissement est dû aux réactions de phases anhydres avec de l'eau pour former des hydrates. Les principales réactions d'hydratation d'un ciment portland sont les suivantes :

- Les réactions des phases C_3S (silicate tricalcique) et C_2S (silicate bicalcique) qui forment des CSH (silicates de calcium hydratés) et de la portlandite ($Ca(OH)_2$) (Eq. I-1 et I-2 – stœchiométrie non respectée). Moins riches en calcium, les phases C_2S produisent quatre fois moins de portlandite que les phases C_3S [MOR13].



- Les réactions des phases aluminates comme le C_3A se produisent très rapidement avec l'eau pour former des hydroaluminates de calcium en quelques minutes (Eq. I-3). Elles peuvent entraîner une prise éclair, limitant la mise en œuvre du matériau. L'ajout de gypse au clinker pour former le ciment sert à retarder ces réactions avec les aluminates en formant de l'ettringite qui n'entraîne pas de phénomènes de prise (Eq. I-4). Une fois le gypse consommé, l'ettringite réagit avec le C_3A résiduel pour former des monosulfoaluminates de calcium (Eq. I-5).



La portlandite qui est formée par l’hydratation des phases C_3S et C_2S est capable de réagir avec le CO_2 de l’air pour former des carbonates de calcium (Figure I-8) (Eq. I-6). Cette réaction est appelée carbonatation. Le CO_2 peut pénétrer au sein de la structure par la porosité du matériau cimentaire et se dissoudre dans la solution interstitielle. Il existe une plage optimale pour la carbonatation entre 50 et 90 % HR. Pour une humidité relative plus faible, il n’y a pas assez d’eau pour dissoudre le CO_2 , et pour une humidité plus élevée, l’eau bouche les pores et la diffusion du dioxyde de carbone est alors moins efficace que dans l’air [CIZ12][BER15][FER04]. Les phases CSH sont aussi capables de carbonater pour former des carbonates de calcium et un gel de silice (Eq. I-7).

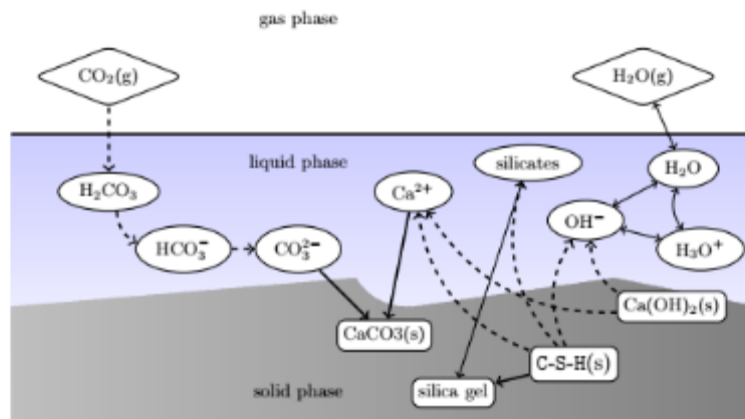
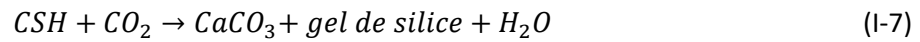
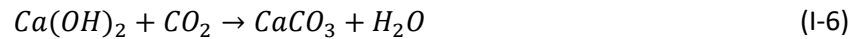


Figure I-8. Mécanismes de la carbonatation [MOR13]

1.2.1.2. Le ciment prompt naturel

Parmi les liants hydrauliques, le ciment prompt naturel est un liant couramment utilisé pour la fabrication des bétons de chanvre. Il résulte de la cuisson à température modérée, d'un calcaire argileux de composition régulière, extrait de bancs homogènes, suivie d'un broyage très fin (NF P15-314). Une seule roche calcaire argileuse (d'où le terme de naturel) va subir la cuisson à une température maximale de $1200^\circ C$ (Figure I-7). La cuisson inférieure à celle du ciment portland entraîne une faible proportion de phases C_3S . Le liant est donc majoritairement composé de C_2S , d'aluminates, et de calcaire résiduel. L'absence d'ajout de gypse entraîne la prise et un durcissement rapide des aluminates (Eq. I-3), d'où le terme de prompt. La carbonatation s'opère aussi avec le ciment naturel (Eq. I-6 et Eq. I-7).

1.2.2. Les chaux

Les chaux sont des oxydes et/ou hydroxydes de calcium produit par calcination entre 800 et 1100°C de carbonate de calcium d'origine naturelle (calcaire, craie, etc.) (NF EN 459-1). La cuisson peut se faire avec un calcaire pur ou en présence d'argiles (Figure I-7). Pour un calcaire pur, on obtient après extinction une chaux aérienne (CL), composée essentiellement de portlandite. En présence d'argiles, on parle de chaux hydraulique (NHL) en raison de la présence de phases silicatées. La composition en argile détermine indirectement la classe de chaux (Figure I-7).

1.2.2.1. La chaux aérienne

La cuisson d'un calcaire pur (sans argile) autour de 1000°C (Figure I-7) aboutit à la formation de chaux vive (CaO), qui sera ensuite éteinte par ajout d'eau pour former la chaux éteinte ou portlandite (Ca(OH)₂). Le durcissement de ce liant résulte exclusivement de la prise dite aérienne par carbonatation en formant du CaCO₃.

1.2.2.2. La chaux hydraulique

Dans le cas de la chaux hydraulique, la présence d'argile lors de la cuisson entraîne la formation de C₂S et en moindre quantité de C₃S. La proportion de C₂S varie entre 5 et 40 % selon la quantité d'argile présente. L'hydratation des C₃S est responsable de la prise hydraulique à court terme (quelques heures). L'hydratation des C₂S quant à elle contribue au renfort mécanique principalement après 28 jours [LAN04]. L'ensemble de ces réactions continue pendant plus d'un an.

1.2.3. Les liants formulés

Dans le cas des bétons de chanvre, il est courant d'utiliser des liants formulés. Il s'agit souvent de mélange de chaux (aérienne et hydraulique), de ciment Portland et de liants pouzzaloniques [MAG10].

Ces liants pouzzaloniques peuvent être d'origine naturelle (roche volcanique, métakaolin) ou artificielle (cendres volantes, laitiers de hauts-fourneaux). Ils sont composés de silice et d'alumine qui permettent la formation de silicates de calcium hydratés et de silico-aluminates de calcium hydratés à partir de la portlandite. L'ajout de ces composés permet d'augmenter les performances mécaniques des matériaux durcis. Ainsi l'ajout de métakaolin dans des mortiers de chaux aérienne permet de multiplier jusqu'à 5 la résistance à la compression par rapport au mortier de chaux aérienne [VEL09].

1.3. Mise en œuvre du béton de chanvre

1.3.1. Formulation

Le béton de chanvre permet d’isoler à la fois des toits, des murs ou des sols (Figure I-9). Les formulations sont à adapter en fonction de ces différentes applications. Des enduits contenant de la chènevotte peuvent aussi être formulés. Des règles de construction et de mise en œuvre établies par l’association Construire en Chanvre [CeC12] permettent de donner un cadre à ces formulations. Les exemples de formulations sont donnés dans le Tableau I-2.

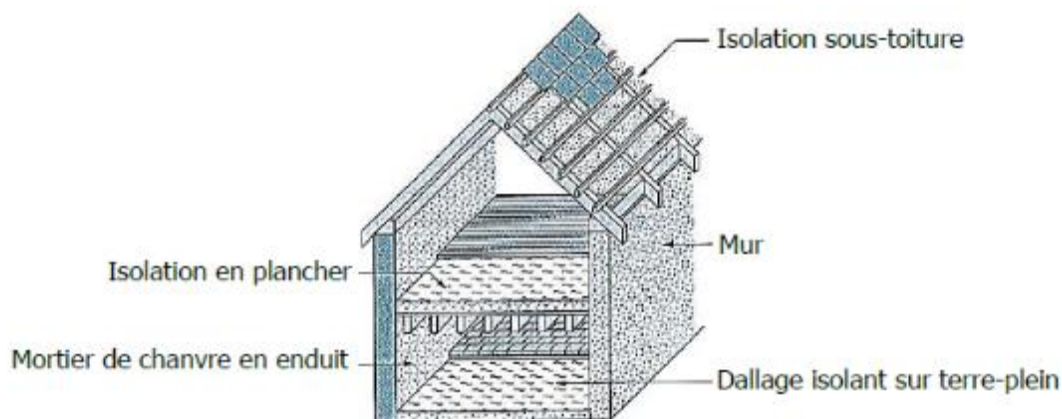


Figure I-9. Différentes applications des bétons de chanvre [AMZ13]

La formulation toit contient le moins de liant, le coffrage supportant une partie de l’effort mécanique. La masse volumique est ainsi la plus faible. Pour la formulation mur, le matériau doit supporter son propre poids, une plus grande proportion de liant est alors nécessaire, entraînant une augmentation de la masse volumique. Dans le cas d’une formulation sol, la quantité de liant augmente encore car une plus grande résistance mécanique est nécessaire. Enfin, la formulation enduit, utilisée pour la protection au béton de chanvre, présente la masse volumique la plus élevée.

Tableau I-2. Composition, masse volumique, résistance mécanique et conductivité thermique données dans les règles de construction pour une formulation Toit, Mur, Sol et Enduit [CeC12]

	Composition pour 1 m ³ (kg)			Masse volumique sèche (kg.m ⁻³)	Résistance mécanique minimum (MPa)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .k ⁻¹)
	Chanvre	Liant	Eau			
Toit	100	100	200	250	> 0,05	≈ 0,06
Mur	100	220	350	420	> 0,2	≈ 0,1
Sol	100	275	500	500	> 0,3	≈ 0,1
Enduit	100	800	500	800	> 0,3	≈ 0,17

1.3.2. Mise en œuvre et durcissement

1.3.2.1. Mise en œuvre

Différentes techniques sont utilisées pour fabriquer le béton de chanvre (Figure I-10).



Figure I-10. Différentes techniques de mise en œuvre [THO15]

Pour la fabrication du béton de chanvre banché, les différents constituants sont mélangés dans une bétonnière ou un malaxeur sur site [CeC12]. Le béton frais est ensuite mis en place et compacté manuellement dans un coffrage ou des banches. Pour cette technique, une quantité d'eau importante est nécessaire pour éviter que la chènevotte n'absorbe l'eau utilisée pour l'hydratation du liant. Un séchage est ensuite nécessaire avant de mettre un enduit. Celui-ci peut prendre plusieurs mois.

Le béton de chanvre projeté utilise moins d'eau, le séchage est donc plus rapide [COL12]. La technique consiste dans un premier temps à mélanger la chènevotte et le liant. Dans un second temps, ce mélange et l'eau sont pulvérisés. Le compactage se fait par la puissance de la projection.

Des blocs de bétons de chanvre préfabriqués sont aussi disponibles [PIO17]. Les blocs ne nécessitent pas de séchage et les enduits peuvent être directement appliqués après la mise en place des parois. De plus la préfabrication permet de garantir une qualité et une constance des propriétés grâce à un contrôle qualité des blocs.

En fonction de l'application, différentes étapes de mise en œuvre doivent être respectées d'après les règles de construction, notamment afin de limiter la quantité d'eau dans le matériau. Ainsi par exemple, un mur de soubassement doit être présent dans le cas d'une isolation d'un mur par l'extérieur, un système d'évacuation d'eau doit être installé pour une formulation sol en contact avec de la terre, aucun matériau imperméable à la vapeur ne doit être utilisé et une période de séchage doit précéder l'application de l'enduit.

1.3.2.2. Interactions entre les granulats et les liants

De nombreuses interactions existent entre le liant, l'eau et la chènevotte lors de la fabrication des bétons (Figure I-11) [NOZ12]. De l'eau, sous forme liquide (a) ou vapeur (f), et les particules les plus fines du liant (b) peuvent pénétrer dans les cellules du végétales. Le caractère hydrophile de la chènevotte peut amener à une diminution de la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du liant, aboutissant à une faible résistance mécanique. C'est

pour cela qu’une plus grande quantité d’eau est utilisée dans les formulations par rapport aux bétons contenant des granulats minéraux, notamment dans le cas de béton coulé sur place.

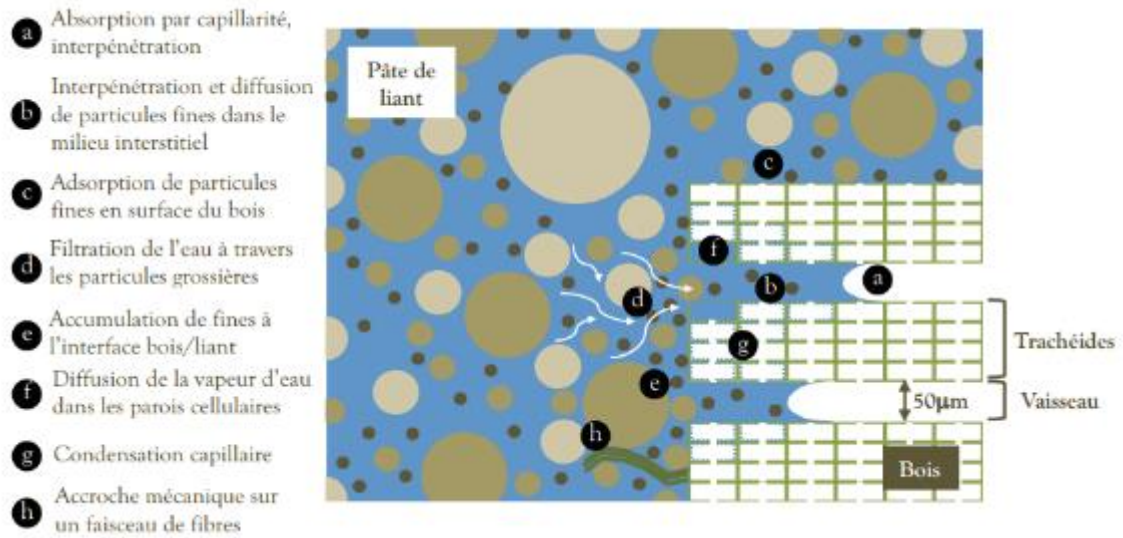


Figure I-11. Interactions entre le liant, l’eau et les granulats lors de la fabrication des bétons de chanvre [NOZ12]

Cette plus grande quantité d’eau entraîne aussi une modification des interactions entre les granulats végétaux et les liants [LOA16]. En effet, si de l’eau pénètre dans les granulats, elle peut solubiliser certaines molécules extractibles de la chènevotte, comme les sucres, les pectines, les tannins, ou les cires. Certaines de ces molécules sont capables de réagir avec le liant, modifiant le durcissement des matériaux. Un défaut d’hydratation est ainsi relevé par Diquelou *et al.* [DIQ15], visible par un halo autour des particules de chanvre dans une pâte de ciment (Figure I-12).

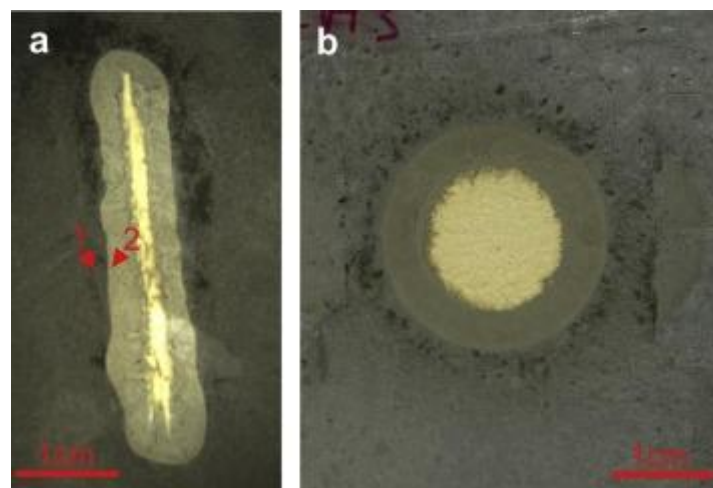


Figure I-12. Formation d’un halo autour a) d’une particule de chanvre ou b) d’une pastille de poudre de chènevotte dans une matrice de ciment [DIQ15]

De plus, un pH élevé est apporté par le liant lorsque les particules minérales se dissolvent sur et dans les granulats (Figure I-11 b-c-e). Ce pH alcalin entraîne des dégradations des molécules issues du végétal, augmentant la quantité de composés pouvant agir sur l'hydratation du liant. Différents mécanismes ont été identifiés, comme :

- L'adsorption de molécules, comme les formes ouvertes de monosaccharides (Figure I-13.a), en surface de grains de liant par liaisons électrostatiques limitant l'accès de l'eau jusqu'aux grains [THO83][NA14] ;
- Le blocage de sites de nucléation par précipitation de molécules comme le sucrose sur les phases anhydres (Figure I-13.b) [GAR02][KOC17] ;
- La formation d'hydrates imperméables à la diffusion de l'eau sur les grains de liant à partir de l'hydratation des C_4AF favorisée en présence de sucres (Figure I-13.c) [BIS06][DOU17] ;
- La capture d'ions calcium par la pectine (Figure I-13.d), les acides uroniques ou des composés phénoliques, limitant ainsi la quantité de calcium nécessaire à la précipitation des hydrates [SED07][GOV04].

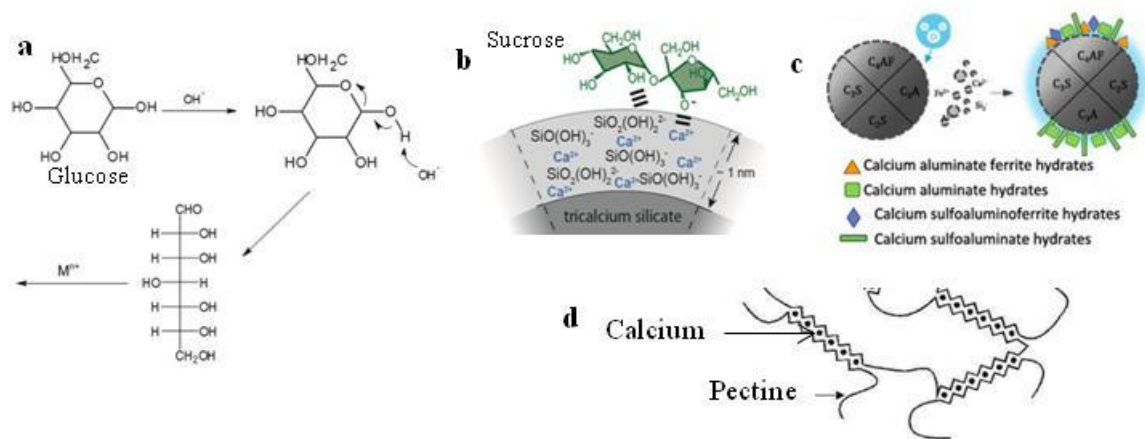


Figure I-13. a) Formation de la forme ouverte du glucose et interactions avec des cations [DOU17] – b) adsorption de sucrose sur phases hydratés [SMI12] – c) formation de phases aluminates hydratés imperméable à la diffusion de l'eau à partir des C_4AF (symboles orange et violet) [DOU17] – d) capture d'ions calcium par la pectine [SED07]

1.3.3. Conditions de cure

Une période de cure est imposée après la mise en œuvre du béton de chanvre pour permettre l'hydratation des liants minéraux et le séchage du matériau. En fonction des formulations, la perte de masse peut varier de 10 % à plus de 30 % en 3 mois (75 % HR – 20°C) [NGU10]. Si la majeure partie des réactions d'hydratation de liants comme le ciment prend quelques jours, le durcissement par carbonatation est plus long. De plus, les conditions de cure vont influencer les réactions d'hydratation et de carbonatation, et donc les propriétés mécaniques. L'humidité relative est notamment un paramètre important. Si elle est trop faible (30 % HR), les réactions d'hydratation et de carbonatation sont ralenties [ARN12]. Si l'humidité relative est trop élevée (> 90 % HR), les propriétés mécaniques ne sont pas optimales [CHA16][ARN12]. A 50 % HR, le durcissement des éprouvettes se poursuivent toujours après un an [BAL18].

D’après Chabannes, la plage optimale d’humidité relative est comprise entre 50 et 75 % HR pour atteindre une résistance mécanique maximale (Figure I-14) [CHA15].

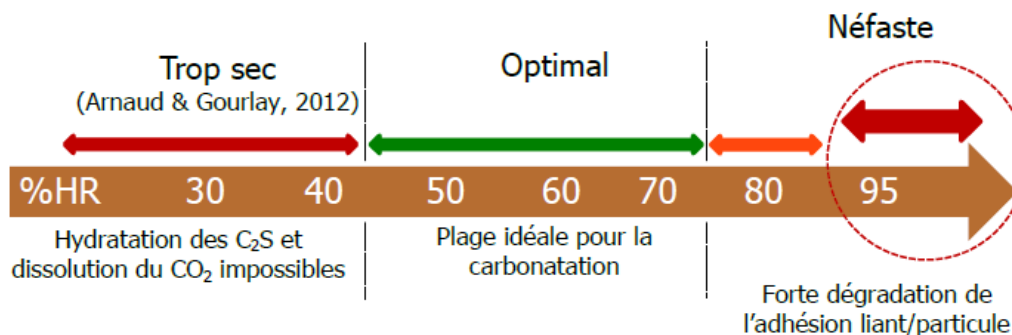


Figure I-14. Influence des conditions de cure de bétons de chanvre sur le durcissement des éprouvettes [CHA15]

2. PROPRIETES DES BETONS DE CHANVRE

Cette partie décrit les principales propriétés des bétons de chanvre, de leurs propriétés fonctionnelles (conductivité thermique, comportement hygrothermique et acoustique, résistance mécanique) aux propriétés physico-chimiques et microstructurales.

2.1. Les propriétés thermiques

Pour caractériser un isolant, la valeur la plus utilisée est la conductivité thermique λ (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Elle caractérise la capacité d’un matériau à conduire la chaleur. Plus la valeur est basse, plus le matériau est isolant. La chènevotte a une conductivité thermique entre 0,05 et 0,06 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des masses volumiques comprise entre 88 et 155 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [CER05][BAL16][RAH16][VIE18]. Pour le béton de chanvre, la présence de liants minéraux augmente la conductivité thermique. Les valeurs dépendent de la proportion de liant dans le béton et de la masse volumique des matériaux [CER05][NGU10b][GOU14]. Les résultats présentés sur la Figure I-15 montrent une conductivité thermique des bétons secs comprise entre 0,08 et 0,18 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des masses volumiques entre 250 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et 600 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [COL14]. La conductivité thermique augmente aussi quand la quantité d’eau contenue dans le matériau augmente (Figure I-15) [COL14][GOU17].

L’aspect hydrique est donc important à prendre en considération pour évaluer les performances thermiques du béton de chanvre.

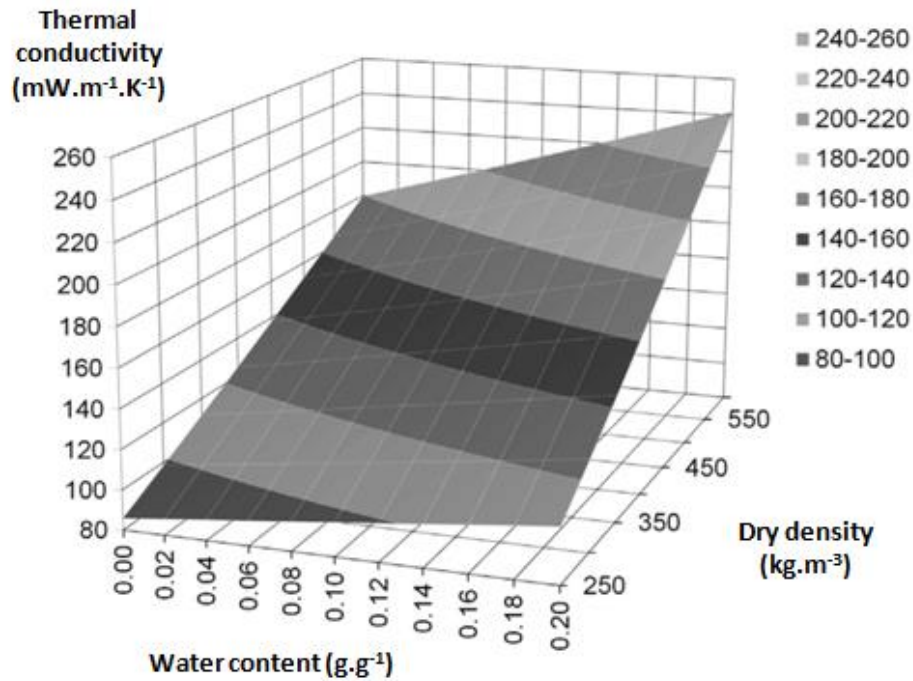


Figure I-15. Influence de la masse volumique et de l'humidité relative sur la conductivité thermique de béton de chanvre [COL14]

2.2. Les propriétés hydriques

Le béton de chanvre a une grande capacité à absorber la vapeur d'eau en raison de l'hydrophilie de la chènevotte et de la porosité ouverte élevée du matériau. Différentes méthodes sont utilisées pour mesurer les performances hydriques.

2.2.1. Les isothermes de sorption-désorption

Les isothermes de sorption-désorption permettent de décrire la quantité de vapeur adsorbée à l'équilibre dans un matériau à une humidité relative et à une température donnée. Différents types d'isothermes peuvent être obtenus en fonction de la taille des pores du matériau. Dans le cas du béton de chanvre ou de la chènevotte, le comportement des isothermes est de type II selon la classification de l'IUPAC [COL08][IUP85] (Figure I-16.a). On peut identifier trois phases pour ces isothermes. Dans un premier temps, les molécules de vapeur s'adsorbent à la surface de la phase solide et forment une couche monomoléculaire (Figure I-16.b). Le premier changement de pente (Figure I-16.a) correspond au début d'adsorption de nouvelles molécules de gaz sur la couche de molécules déjà adsorbée sans que cette dernière ne soit obligatoirement complète (Figure I-16.c). On parle alors d'adsorption polymoléculaire. Enfin, en fonction de la taille des pores, les couches, de part et d'autre d'une porosité, vont former un pont et condenser la vapeur d'eau en eau liquide (Figure I-16.d). La quantité de gaz adsorbée augmente alors, caractérisée par le dernier changement de pente sur les isothermes (Figure I-16.a).

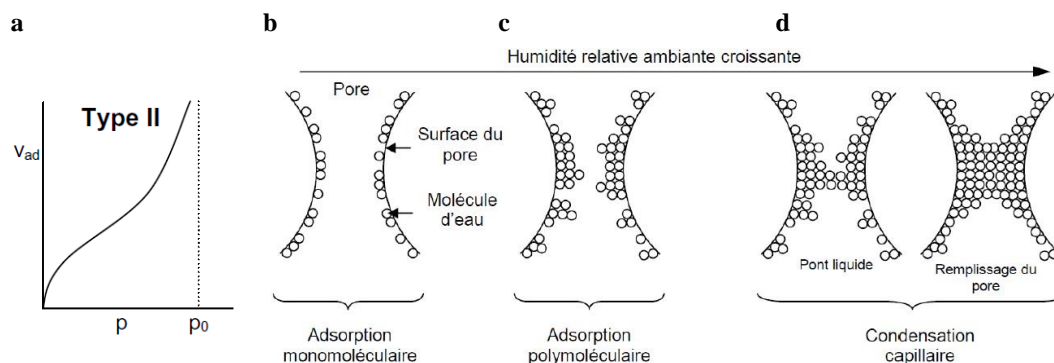


Figure I-16. a) Isothermes de sorption de type II selon IUPAC et b-d) types d'adsorption selon l'humidité relative appliquée [CHA13]

La comparaison de l'adsorption d'eau, mesurée par RMN dans un béton de chanvre et dans le liant seul (Figure I-17.a) et dans le béton de chanvre et la chènevotte (Figure I-17.b), montre que le béton de chanvre a un comportement similaire à la chènevotte dans les 5 premiers jours d'humidification des matériaux de 0 % HR à 97 % HR [FOU15]. L'eau s'adsorbe alors préférentiellement dans les granulats végétaux. En raison de sa porosité élevée, la chènevotte peut adsorber une plus grande quantité d'eau que le liant.

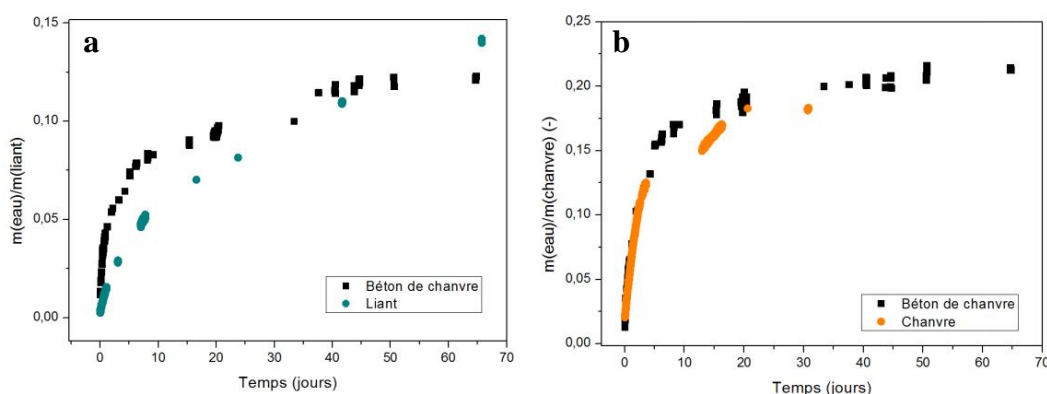


Figure I-17. Comparaison par RMN de l'adsorption d'eau du béton de chanvre pendant une humidification à 97 % HR avec a) le liant seul, b) la chènevotte [FOU15]

Il est possible de modéliser les isothermes de sorption par différents modèles [RUD17]. Les modèles les plus utilisés sont les modèles BET et GAB. Ils permettent de calculer la surface spécifique de sorption [CHA13][COL11][MAZ16]. Le modèle GAB a l'avantage d'être un bon outil de lissage mathématique des isothermes sur la quasi-totalité du domaine d'humidité relative (Figure I-18).

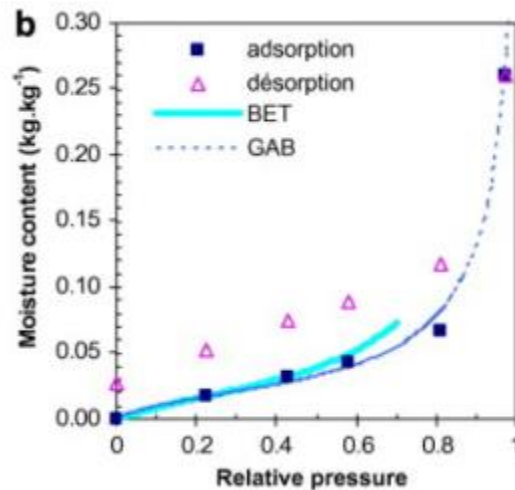


Figure I-18. Isotherme de sorption et de désorption pour un béton de chanvre et modèles BET et GAB [COL08]

2.2.2. Autres propriétés hydriques

D'autres propriétés hydriques peuvent aussi être déterminées et permettent de décrire ou de simuler le comportement hygrothermique du béton de chanvre.

L'eau présente dans un milieu poreux est susceptible de se déplacer sous ses phases vapeur et liquide. La perméabilité à la vapeur d'eau π d'un matériau est la somme de trois termes relatifs aux transports de la vapeur par diffusion, de la vapeur par effusion et du liquide par capillarité. La grande perméabilité à la vapeur d'eau mesurée par Le Tran [TRA10] ($2,3 \times 10^{-11} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), dix fois plus élevée que pour un béton classique, explique la prise de masse rapide du béton de chanvre quand l'humidité relative augmente. Le comportement du béton de chanvre est similaire à celui d'un béton cellulaire [COL04].

La valeur tampon hydrique (MBV : Moisture Buffer Value) permet de déterminer en fonction de variations d'humidité relative d'un côté d'une paroi la capacité du matériau à modérer les variations d'hygrométrie. Le principe du protocole d'essai est de soumettre les échantillons à différents cycles d'humidité relative journaliers afin d'être représentatif des cycles rencontrés dans les bâtiments. D'après la classification du Nordtest Project, le béton de chanvre se place parmi les excellents régulateurs hydriques ($> 2 \text{ g.m}^{-2}.\%RH^{-1}$) avec une valeur de $2,1 \text{ g.m}^{-2}.\%RH^{-1}$ pour un béton de chanvre moulé ou projeté. Un choix d'enduit non approprié entraîne néanmoins une diminution du MBV [ROD05][COL13].

Les propriétés hygrothermiques dépendent à la fois des propriétés thermiques et hydriques. Les variations dynamiques de température ou d'humidité relative rendent ces phénomènes complexes. De nombreuses études sont consacrées à la compréhension et à la modélisation du comportement hygrothermique du béton de chanvre [SAM08][EVR08][GOU09][GOU14][MAA14][DHA17][COS18][LAT18].

2.3. Les propriétés acoustiques

Le comportement acoustique du béton de chanvre, comme ses propriétés thermiques, est lié à sa porosité.

2.3.1. Description du comportement acoustique des matériaux

Différentes performances acoustiques sont mesurées et permettent de décrire le comportement d’une onde acoustique lorsqu’elle atteint le béton de chanvre. Lorsqu’une onde acoustique arrive sur le matériau, trois comportements différents peuvent se produire (Figure I-19). L’onde peut être réfléchie dans une direction qui dépend de l’angle incident. L’onde acoustique peut aussi pénétrer et se propager dans la porosité du matériau. Dans ce cas, elle peut être en partie dissipée en fonction des caractéristiques du matériau. Les dissipations se produisent par des effets visco-inertiels et par des effets thermiques. Dans le cas des effets visco-inertiels, l’air se comporte comme un fluide saturant caractérisé par une viscosité qui dépend de la température et de la pression. Jusqu’à une certaine fréquence, dépendant notamment des rayons des pores du matériau, le régime d’écoulement du fluide suit un régime visqueux, une dissipation de l’onde acoustique se produit par frottements visqueux de l’air sur les parois des pores (squelette). A plus hautes fréquences l’écoulement devient uniquement inertiel. Dans le cas de la dissipation par effets thermiques, la température de l’air dans le matériau est liée à la pression acoustique. Des différences de pression se produisent au niveau des changements de section des pores, entraînant des phénomènes de compression et de détente. Si la partie de l’onde acoustique ayant pénétré dans le matériau n’est pas totalement dissipée, alors une onde sera aussi transmise de l’autre côté du matériau.

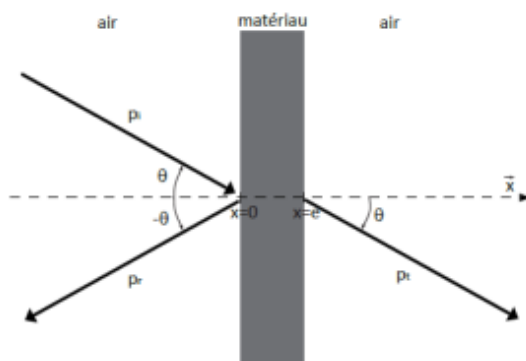


Figure I-19. Comportement d’une onde incidente (p_i) sur un matériau poreux avec production d’une onde réfléchie (p_r) et d’une onde transmise (p_t) [GLE09]

Deux performances acoustiques sont caractérisées : le coefficient d’absorption acoustique α et l’indice d’affaiblissement TL. Le coefficient d’absorption acoustique α a des valeurs comprises entre 0 (totale réflexion, aucune absorption) et 1 (aucune réflexion, totale absorption). L’indice d’affaiblissement TL, exprimé en décibel, quantifie l’isolation acoustique entre deux côtés d’un matériau.

2.3.2. Comportement acoustique du béton de chanvre

La variation du coefficient d'absorption acoustique de différents matériaux en fonction de la fréquence est représentée sur la Figure I-20 [GLE09]. Le béton de chanvre a un coefficient d'absorption élevé sur une large plage de fréquence, contrairement à d'autres matériaux comme le bois, le liège ou le béton cellulaire. L'indice d'affaiblissement d'un mur de 30 cm d'épaisseur recouvert d'un enduit est de l'ordre de 50 dB [BUT04].

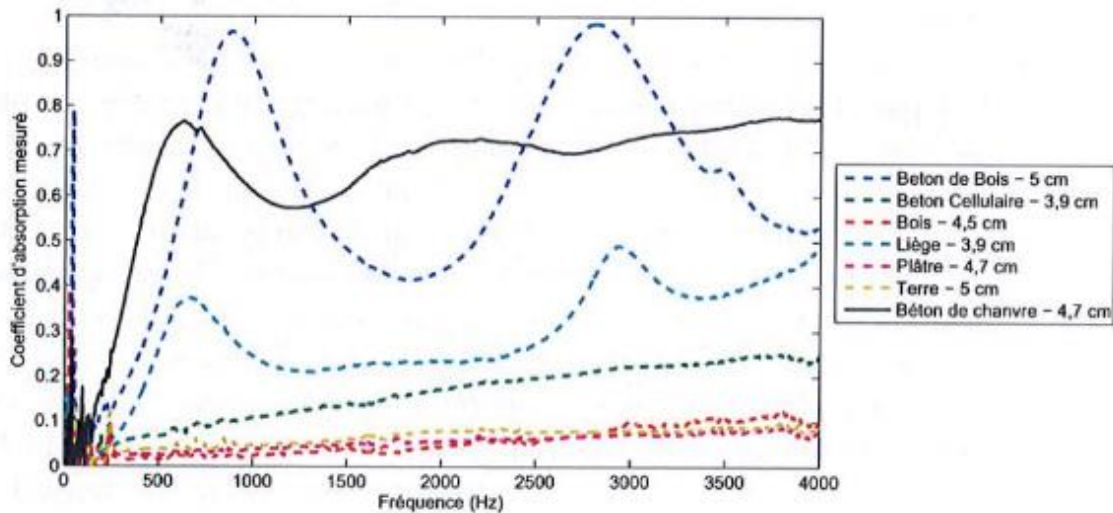


Figure I-20. Absorption acoustique pour différents matériaux de construction [GLE09]

Comme pour les performances thermiques, les propriétés acoustiques dépendent de la proportion de liant dans la formulation et de la masse volumique des bétons de chanvre. Lorsque la masse volumique augmente, l'absorption acoustique diminue, mais l'isolation phonique est plus importante (Figure I-21) [GLE13].

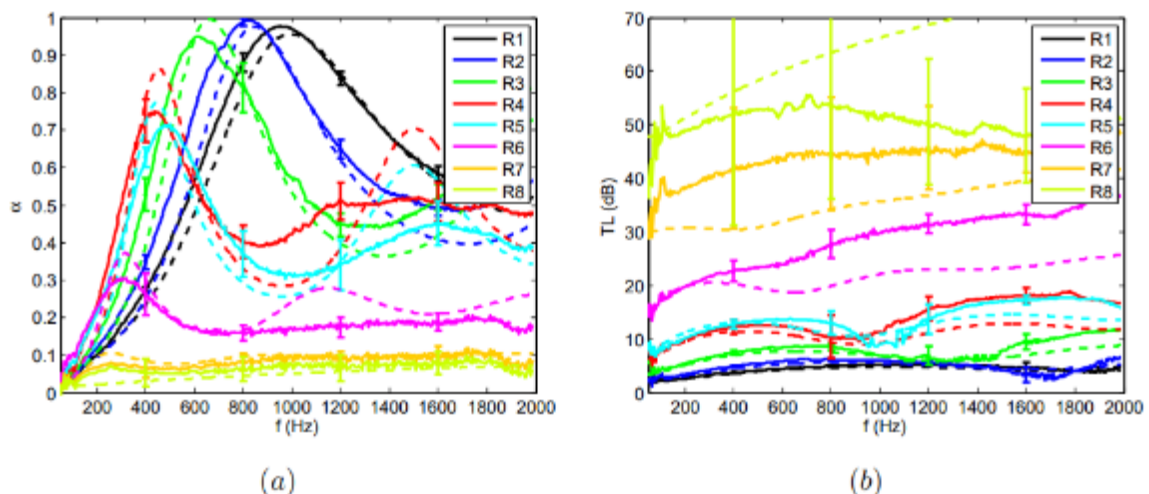


Figure I-21. a) Absorption acoustique et b) indice d'affaiblissement pour des formulations de bétons de chanvre variant de 200 kg.m^{-3} (R1) à 950 kg.m^{-3} (R8) [GLE13]

Enfin dans un bâtiment, l'ajout d'une couche d'enduit, fortement dosé en liant, diminue de manière conséquente l'absorption acoustique et augmente l'indice d'affaiblissement [ARN01][CER05] [GLE11].

2.4. Les propriétés mécaniques

De nombreuses recherches sont consacrées à l'étude des propriétés mécaniques du béton de chanvre, en mesurant notamment leur résistance à la compression. Les courbes de contrainte-déformation d'un béton de chanvre mesurées après différents temps de séchage à différentes échéances sont présentées Figure I-22 [GOU14].

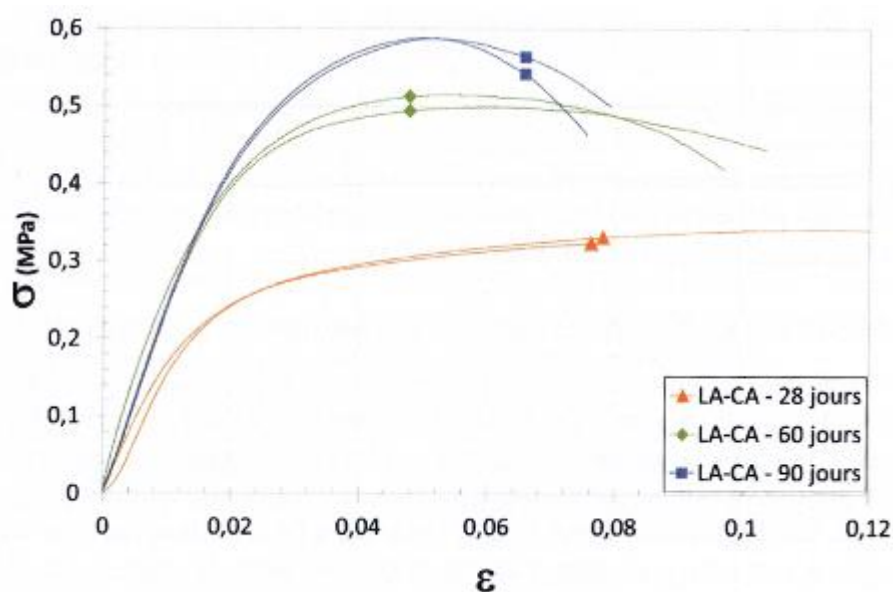


Figure I-22. Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes de béton de chanvre conservées entre 28 et 90 jours à 50 % HR et 20°C [GOU14]

Aux faibles déformations, le béton de chanvre a un comportement élastique linéaire. La déformation est faible alors que la contrainte augmente rapidement. C'est le liant qui subit l'effort. Dans un second temps, la pente diminue petit à petit, il n'y a plus de linéarité. Le matériau a alors un comportement élastoplastique. Le liant se fissure, une décohésion des particules de chanvre est possible. Cette zone se termine au maximum de contrainte σ_{max} , qui correspond à la résistance maximale à la compression.

On observe que la résistance en compression augmente quand le temps de séchage augmente, car les réactions d'hydratation et de carbonatation se poursuivent pendant plusieurs mois après la fabrication des bétons de chanvre.

Différents paramètres influencent les propriétés mécaniques de béton de chanvre, comme le comportement des granulats (propriétés physiques [NIY16] ou chimiques [DIQ15]), le choix du liant [GOU14][DIQ16], le compactage des éprouvettes [TRO16][NGU10] ou les conditions de cure [CHA15].

2.5. Propriétés microstructurales

La microstructure du béton de chanvre est complexe, car elle est composée de l'assemblage d'un squelette de liant, de chènevotte, et de différents types de porosité (Figure I-23). Une première porosité de l'ordre du millimètre est observée entre les particules en raison de l'arrangement non optimal des granulats. Le deuxième type de porosité est la porosité intraparticulaire, dont le diamètre des cellules varie entre 10 et 80 μm . Enfin, il existe aussi une porosité dans le liant, qui a une taille de pore allant de l'échelle nanométrique entre les hydrates à quelques dizaines de micromètres.

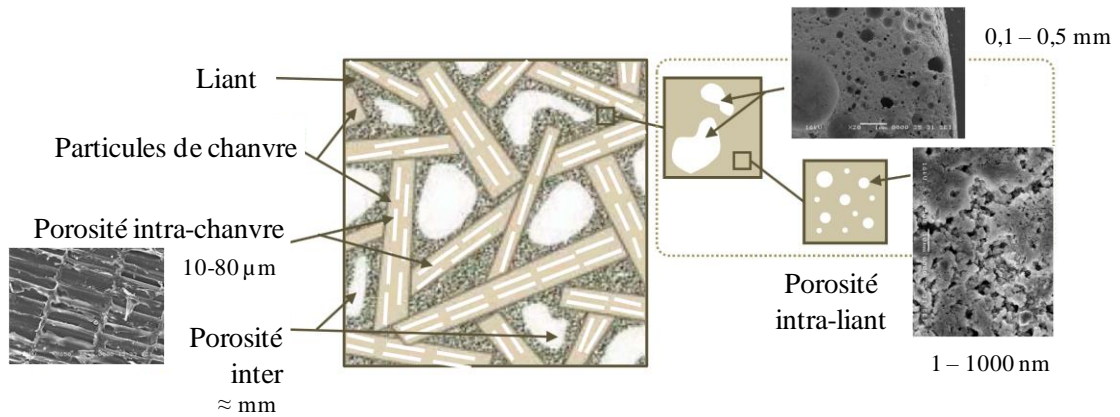


Figure I-23. Schématisation de la microstructure du béton de chanvre (adaptée de [NOZ12][NGU10])

La répartition volumique des différentes phases du béton de chanvre est présentée sur la Figure I-24 pour différentes formulations avec une masse volumique croissante. Pour chaque formulation, les fractions volumiques sont présentées à l'état frais et après durcissement des bétons de chanvre.

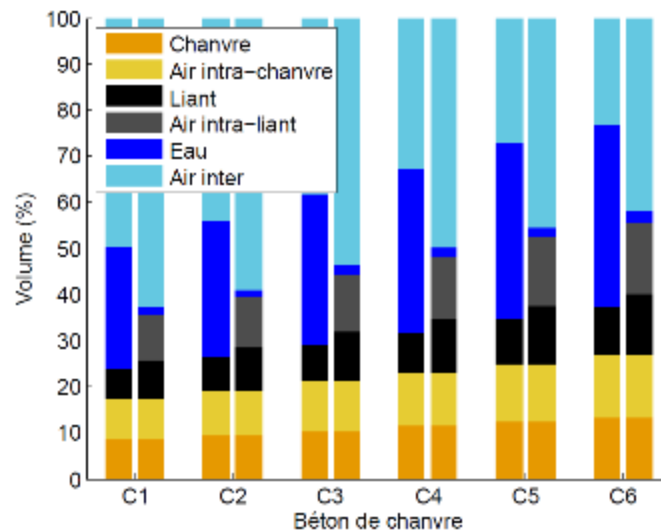


Figure I-24. Fraction volumique de bétons de chanvre à l'état frais et après durcissement avec une masse volumique sèche comprise entre 280 (C1) et 440 (C6) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [GLE13]

Sur cette figure, les fractions volumiques d’eau correspondent à l’eau ajoutée lors du gâchage à l’état frais, et à l’eau résiduelle après séchage. De plus, les fractions volumiques de squelette de la chènevotte et du liant sont également représentées. On observe que pour le matériau sec, une fraction d’air élevée est contenue dans le matériau, allant de 80 à 70 % de porosité en fonction de la masse volumique des formulations. Des valeurs similaires sont mesurées dans d’autres études [COL08][NGU09]. Cette porosité est globalement ouverte et interconnectée [GOY07][EVR08]. Il y a donc une majorité d’air au sein du matériau ce qui lui procure de bonnes capacités isolantes. La forte porosité ouverte permet aussi à la vapeur d’eau de pénétrer au sein de la structure, expliquant les propriétés hydriques du béton de chanvre. Enfin, ces différentes échelles de porosité interviennent aussi en acoustique.

PARTIE C - DURABILITE DES BETONS VEGETAUX

Les études présentées dans la partie B ont porté sur la description des constituants du béton de chanvre et leurs interactions, sa mise en œuvre et ses propriétés intrinsèques (fonctionnelles, microstructurales ou chimiques). Depuis plusieurs années, des questions sur la durabilité du béton de chanvre commencent à être posées, et des premières études sont réalisées. Cette partie résume les travaux publiés sur la durabilité des bétons végétaux et a été publiée en 2017 dans l'ouvrage « Bio-aggregates Based Building Materials – State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 236-BBM » [MAR17].

Bio-aggregates Based Building Materials Chap. 8. Durability of bio-based concretes

Sandrine Marceau & Guillaume Delannoy

Abstract.

Used for several decades for building insulation, concretes containing plant aggregates have thermal, acoustic and hygrothermal properties that greatly improve the comfort of homes [AMZ13]. Nevertheless, during their life time, they are submitted to a hydrothermal environment (humidity and temperature variations) that can change these functional properties and / or induce the development of microorganisms on their surface. The objective of this chapter is to present the state of the art on the evolution of the properties of these vegetal concretes after different types of aging in laboratory.

1. INTRODUCTION

The assessment of the durability of buildings is an activity for sustainable development, which results in requirements of the long term-performance of the structures in the whole life of structure. This is defined by the overall behaviour of the functions required by the product. This performance is studied for the product lifetime, from its commissioning to its failure.

Different terms can be used to characterize the lifetime of the construction materials [TAL06]:

- The durability is the ability to perform a function until a limit state is reached.
- Aging refers to the functional changes decreasing the ability of a product to perform a function.
- The evolution of the properties refers to positive or negative changes of the characteristics of the material according to its expected performance.
- The effective life of a material is the time between commissioning and the moment when its performance level becomes lower than a failure threshold (Figure I-25).

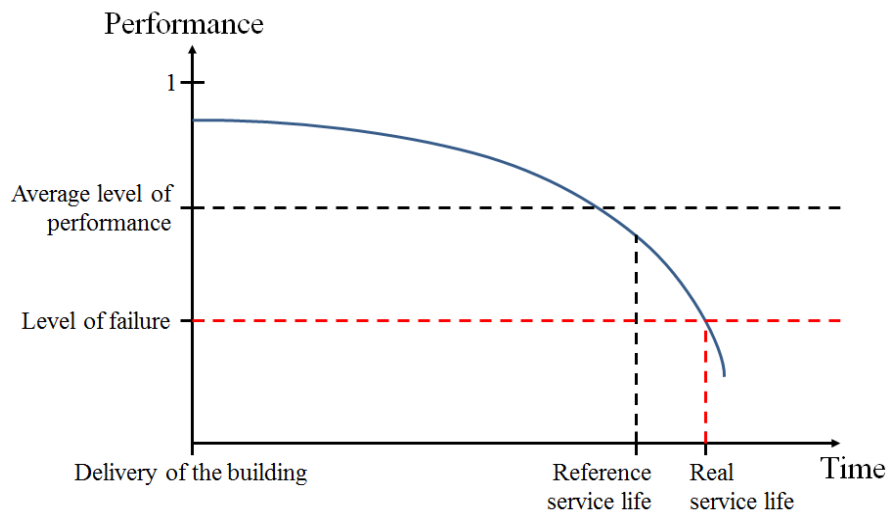


Figure I-25. Concepts of performance and service life [TAL06]

The evolution of the properties of construction materials in a building is related to several parameters: the initial properties of the material, its environment and its conditions of use. Based on the previously described properties of vegetal concretes, several factors can influence their performances: concerning environmental and use conditions, relative humidity, temperature, or exposure to liquid water can play a role. The alkaline character of the binder and the presence of ions may also be responsible of properties modifications. Finally, because of the nature of the plant aggregates, microorganisms' growth is possible. It also depends on the environment in which the material is used.

These factors play a role in modifying microstructural properties of materials. Their thermal, acoustic and mechanical performance, highly dependent on their microstructure, can also be modified over time.

A common method to study the durability of building materials is to achieve accelerated aging tests in laboratories, according to the specific properties of materials and their environment of use. The comparison of the characteristics of materials after these accelerated aging and in natural conditions is then used to model the evolution of their performance and determine their lifetime. In the case of vegetal concretes, few studies exist and they are based on previous works performed on concrete durability. These studies aim to analyse the impact of humidity, of immersion in water, immersion and drying, wetting and drying or freeze/thaw cycles, accelerated carbonation on material properties. Protocols have also been developed to observe the potential development of microorganisms on the surface of the bio-based building materials.

In this chapter the different accelerated aging protocols used in laboratory to assess the durability of bio-based construction materials are firstly described. The behaviour of plant-based concrete submitted to these tests is then presented. To better understand these performances, the state-of-the art is expanded to several investigations of aging of vegetal fibres and composites containing vegetal fibres embedded in a mineral matrix.

2. ACCELERATED AGING PROTOCOLS FOR BIO-BASED CONSTRUCTION MATERIALS

Various types of aging protocols were used to accelerate the evolution of the properties of plant-based concretes in laboratory: environmental aging, based on temperature and/or humidity variations in static or dynamic mode and biological aging. These experiments were performed essentially on hemp concretes. The main parameters of these studies are reported in Tableau I-3.

2.1. Environmental aging

The protocols used to study the durability of bio-based concretes subjected to environmental constraints are varied: cyclic variations of humidity at constant temperature [HEL13][MAR15], simultaneous variations of temperature and humidity [ARI15][ARI16], freeze/thaw cycles [WAL14], immersion and drying cycles [HEL13][SON15][CAS16] or storage in static conditions of temperature and humidity, accelerated carbonation [CHA15b]. Moreover, the properties of the plant-based concretes measured before and after these aging protocols are also very different. Therefore, the comparison of the results of the different studies is very difficult.

Tableau I-3. Different types of aging tests used for vegetal concretes

Reference	Material	Description	Duration
[ARI16]	Hemp concrete	- Dynamic: 3 Climatic simulations: variation of temperature, humidity, rainfall, influence of salts	12 days
[WAL14]	Hemp-lime concretes	- Freeze/thaw cycles - Exposition to salts (NaCl) during 12 hours and drying during 12 hours - Biological aging	10 cycles between -15 and 20°C 20°C during two weeks and 40°C during the next two weeks Inoculation and storage at 30°C and 80 % HR during 7 months
[HEL13] [HEL13b]	Hemp concrete	- Wetting and drying cycles - Immersion and drying cycles - Biological aging	30°C, 40 and 90 % RH 20°C, 2 cycles, 41 days, Drying at 40°C 3 months at 30°C and 98 % RH
[ABD14] [MAR15]	Hemp concrete	- Wetting and drying cycles - Biological aging	30°C, 40 and 98 % RH 3 months at 30°C and 98 % RH
[SON15] [CAS16]	Hemp concrete	- Full Immersion in water and drying cycles	Immersion at 20°C, drying at 50°C during 48 hours
[MAG12]	Hemp concrete	- Storage at 25°C and RH > 95%	Until 2.5 years
[BES15]	Precast hemp concrete	- Storage in inside climate - Storage in external climate	90 days One year
[BAY15]	Different bio-based construction materials	- Development of a mould test method	

On the other hand, when the conditions of aging are cyclic, the duration of the test is often short, up to three months. This aging time is probably too short to highlight significant variations in the properties of the materials by keeping aging mechanisms similar to those that occur naturally in a building.

2.2. Biological aging

Plants, either in the form of aggregates or fibres, naturally contain microorganisms. Their proliferation can affect the indoor air quality in buildings where bio-based construction materials are used. Moreover, it may also modify the intrinsic properties of the materials. It is therefore useful to identify the necessary conditions for their growth and their impact on the performances of plant concretes.

2.2.1. Description of the microorganisms

Different kinds of microorganisms are able to grow on the surface of materials: moulds and bacteria [CSH06][DEH97]. Bacteria may form colonies with agglutinated cells remaining in an aqueous gel (biofilm).

Moulds have to draw into their environment the water and organic and inorganic substances necessary for their development. Their vegetative system consists of filaments or hyphae which constitute a network called mycelium. Fungi are propagated by spores formed from the mycelium. Spores are kinds of microscopic seeds which are dispersed by air currents, runoff water or by sticking on objects. Under favourable conditions of temperature and moisture, spores can germinate and create mycelium again that can, in turn, resporulate and recontaminate.

Fungi need humidity to develop and the presence of different genera depends on the water activity A_w in the materials: for low water activity ($A_w < 0.8$), *Penicillium* and *Aspergillus* will colonize the substrate. *Clostridium* will appear when the humidity increases ($0.8 < A_w < 0.9$) and for wet surfaces ($A_w > 0.9$), *Strachybotrys* can be observed [GUE15][PAS92]. The nature of the support may also influence the installation of adapted species.

Their presence is not always dangerous for inhabitants. However, they may present risks to human health: allergies, infections...

2.2.2. Mechanisms of biodegradation

Colonization of materials by moulds generally induces their biodegradation and results from two mechanisms:

- A physical action, linked to the development of hyphae in the material, which can lead to its breakage,
- A chemical action, due to the production of various metabolites, which act by assimilation or dissimilation.

During the assimilation process, the constituents of the material are used as nutrients after their reduction by different extracellular enzymes that facilitate penetration of the hyphae in the material. The dissimilation processes are related to the production of organic acids and pigments. Organic acids (such as gluconic, citric, oxalic acids...) are produced in varying amounts during the metabolic activity and can react with the substrate. In addition to the direct action of these acids, their production promotes the growth of acidophilic fungal species that can continue the degradation of the support.

2.2.3. Methods for determination of fungal resistance of construction products

Several standards of various origins exist to determine the performance of construction products against a fungal contamination. The assessment procedures proposed include three recurring phases:

- Product contamination, by spraying a liquid suspension, or by deposition of microorganisms from a liquid inoculum ;
- Incubation of the contaminated material in static conditions: samples are generally incubated between 25 and 32°C, with relative humidity close to saturation for periods during several weeks ;
- Evaluation of microbial growth: the evaluation techniques consist in determining, quantitatively, by measuring the fungal biomass, or semi-quantitatively, the level of development of fungi. Less common techniques rely on mass variation or modification of various physical properties.

2.2.4. Proposal of a fungal resistance test development tailored to bio-based insulation materials

A laboratory test method has been developed in order to assess the resistance of bio-based insulation materials against moulds [BAY15]. According to this study, the parameters having the highest impact on fungal growth are humidity, the composition of bio-based material and the additives it contains.

The parameters of the mould test take into account the climatic conditions of insulation materials used in buildings. The test is performed at 85 % RH and 26°C. The samples are inoculated with a fungal solution containing three fungal strains (*Aspergillus Niger*, *Penicillium Brevicompactum*, *Cladosporium Sphaerospernum*). The mould growth is visually assessed and quantified by measuring the number of cultivable fungal units.

3. AGING OF BIO-BASED CONCRETES

The evaluation of the lifetime of construction materials requires to characterize the evolution of their properties by subjecting them to accelerated aging protocols in laboratory. The results obtained are then compared to those measured after aging under natural exposure conditions in a building.

In this section, the results published about the impact of natural aging are firstly presented. Then, the results concerning different types of laboratory aging tests are then detailed.

3.1. Natural aging of bio-based concretes

There are limited results published regarding the evolution of the properties of bio-based concretes under natural conditions. Three investigations on hemp concretes were reported.

In the first study, [MAG10] the compression strength of hemp concretes stored until one year in different environments: controlled atmosphere (20°C and relative humidity above 95 %) and outdoor conditions without protection were measured (Figure I-26.a).

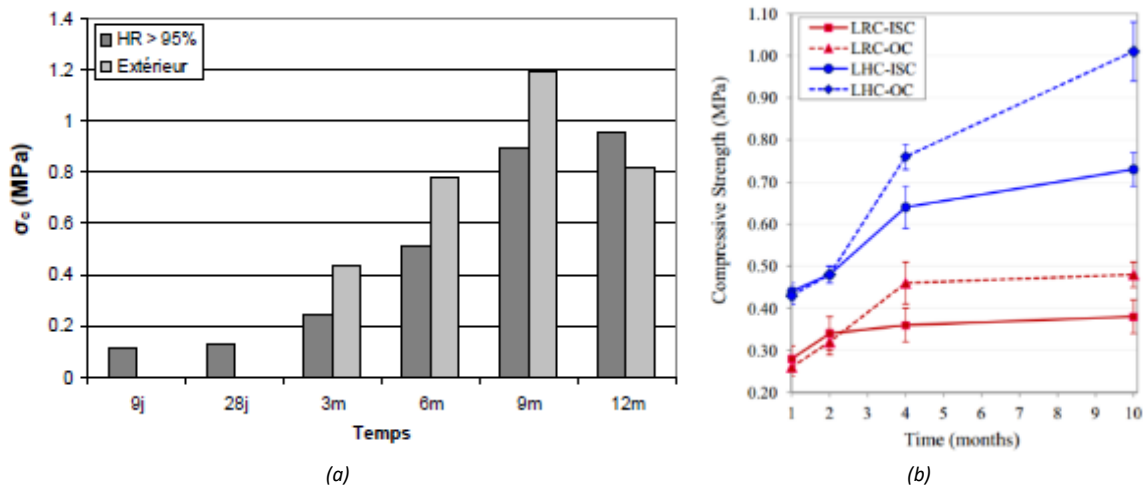


Figure I-26. Evolution of the compression strength a) for hemp concretes stored in controlled atmosphere and outdoor conditions [MAG10] and b) for hemp concretes (LHC) and rice husk concretes (LRC) stored outdoor (OC: outdoor conditions) and in indoor standard conditions (ISC) [CHA15b]

Figure I-26.a indicates that the compression strength increases up to 12 months for samples stored in controlled conditions. For samples stored in outdoor conditions, it increases until 9 months, and after it drops at 12 months. This reduction of compressive strength could be attributed to the experimental dispersion of the results or to the high water content of the specimens at the time of the test. This result can also result from long-term degradation mechanisms under conditions of outdoor exposure, like leaching phenomena of the mineral binder.

The same type of study has been performed on hemp concretes (LRC) and rice husk concretes (LHC) [CHA15b]: samples were stored outdoor (OC: outdoor conditions) and in indoor standard conditions (ISC) 24 hours after mixing. The evolution of the compressive

strength of the concretes is reported on Figure I-26.b. It can be observed that the compressive strength of both concretes increased as a function of the time, but this increase is limited after four months for rice husk concretes. These evolutions of compressive strength are in agreement with the previous study [MAG10].

Another result is the difference between the two curing conditions: the strength enhancement was higher for specimens exposed outdoors whether the type of concrete. This was explained by favourable conditions to the carbonation process in the outdoor conditions. Indeed, in this environment, the relative humidity varied from 45 to 75 % and these conditions were beneficial for CO₂ diffusion and dissolution.

The third investigation [BES15] focussed on the development of mould on hemp concrete walls coated with two different renders and exposed to external conditions during one year. The first render used was permeable to vapour water but not to liquid water, whereas the second was permeable to both liquid and vapour water. After one year, the results showed that the presence of a render impermeable to liquid water limited the presence of microorganisms whereas a permeable render could not prevent their proliferation. Thus, the choice of the render was essential to protect hemp concrete walls from microorganisms development.

3.2. Influence of environmental aging on the mechanical properties

Several studies have focussed in laboratory on the influence of different environments on the properties of bio-based concretes.

3.2.1. Static conditions

In order to study the long-term performances of hemp concretes, Magniont *et al.* [MAG12] stored hemp concretes in a humid room with relative humidity higher than 95 % during one year. The evolution of the compressive strength of hemp concrete and of the pure binder paste is presented on Figure I-27.

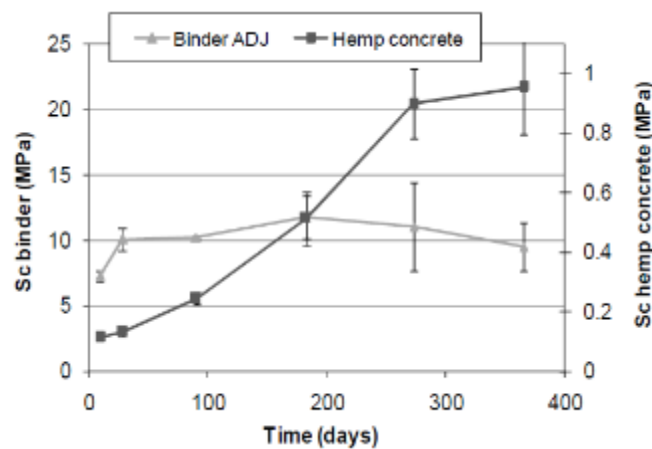


Figure I-27. Evolution of compressive strength of the pure binder paste and hemp concrete with time [MAG12]

It can be observed that the evolutions of the compressive strength of the pure binder paste and of the concrete are decoupled. The maximum compressive strength is constant after about 50 days for the binder paste, whereas it increases continuously until one year for the hemp concrete. This decoupling may be explained by a setting delay due to the presence of vegetal aggregates [SED07]. However, other studies mentioned delays of about several minutes to several hours and therefore, this statement cannot be used to support the shift of several months observed here.

Another phenomenon could explain the increase of the strength of the hemp concrete: the mineralization of plant aggregate. This was demonstrated by SEM on hemp shiv extracted from a 2.5 years concrete (Figure I-28). Mineral products are visible in the walls of the pores of the hemp shiv. During the storage in a wet chamber, calcic phases of the binder dissolved and calcium species could diffuse into the pores of hemp shiv, where they could re-precipitate as calcite. This mineralization of the vegetal aggregate could explain the enhancement of the compressive strength of concretes and the stiffening of hemp aggregates.

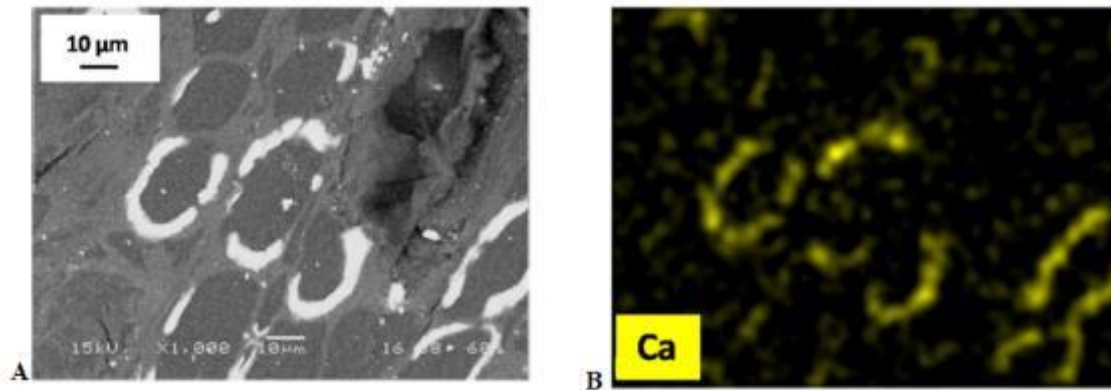


Figure I-28. SEM observations and Ca EDS mapping of cross sections of hemp shiv extracted from a 2.5 years concrete [MAG12]

3.2.2. *Dynamic conditions*

More complex aging protocols have also been set up to simulate actual use conditions of bio-based concretes used in buildings.

3.2.2.1. *Wetting and drying cycles*

In several studies [ABD14][MAR15], the aging of hemp concretes has been simulated in laboratory with humidity cycles. The temperature was fixed at 30°C for both investigations. It corresponds to the temperature range where fungal growth is possible. The humidity was varied from 40 % to 90 and 98 %. The duration of the cycles in these investigations varied from one to two weeks.

The variation of density and of compressive strength was small after the wetting and drying cycles (Figure I-29). In this study [HEL13], three different binders and two type of shiv have been used. It can be observed that the density and the compressive strength of the concretes depended on both the type of binder and shiv. The variation of these properties after wetting and drying cycles (duration: 45 days) was also different depending on the composition of the

material. The variation of compressive strength was linked to the variation of density of the concretes after the cycles. Without any further experiment, no explanation of these results can be obtained.

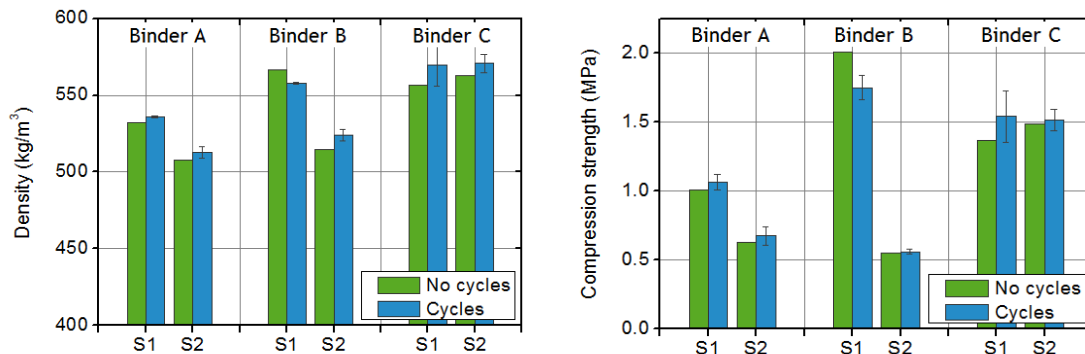


Figure I-29. Variation of the density and of the compressive strength of hemp concretes [HEL13]

In the second study [ABD14][MAR15], a slight increase of the density of the two hemp concretes was observed after 75 days of cycles, corresponding to a weak reduction of the porosity of the material. However, none of these studies have shown significant variations of the insulation properties of the hemp concretes (Tableau I-4): no evolution of the thermal conductivity and of the acoustic behaviour has been observed.

Tableau I-4. Variation of the thermal conductivity of two hemp concretes before and after 75 days of wetting and drying cycles [ABD14][MAR15]

Thermal conductivity (W/(m.K))	PNC – shiv A	PNC – shiv B
100 days	0.102 ± 0.006	0.105 ± 0.005
After aging	0.103 ± 0.003	0.112 ± 0.008

3.2.2.2. Full immersion in water and drying cycles

Full immersion in water and drying cycles of hemp concrete were reported in 3 investigations [HEL13b][SON15][CAS16]:

- Long cycles (2 cycles of 22 days) have been applied on hemp concretes until a saturation state is obtained for water absorption and desorption [HEL13]. These tests show that hemp concretes can absorb their weight of liquid water and that this absorption is rapid (80 % of weight increase in 100 hours). As in the case of wetting and drying cycles, the density variations after two immersions depend on the type of binder and aggregate. The compressive strength of the concretes was then linked to their density variations. In the case of prompt natural cement, a hydraulic binder, the increase of density and compression strength may suggest that hydration of the binder continued during the immersions. This result is not observed when the binder contains lime. Leaching of the binder was also observed, especially for the first immersion, wherein the pH of the solution increases up to 12 in a few hours.

- Sonebi *et al.* [SON15] submitted hemp concrete specimens to 10 cycles of full immersion in water and drying in oven. The samples are successively immersed in a water bath at 20°C during 48 hours and then placed in a ventilated oven to dry at 40°C for 48 hours. Figure I-29 presents the variation of mass after 10 cycles. The masses of hemp concrete are reduced after the cycles. Depending on the mix, the reduction of compressive strength varies from 53% to 81% (Figure I-30). The weathering affected significantly the compressive strength after only 10 cycles. This reduction after immersion and drying cycles can be attributed to the softening of the hemp concrete and the weakening of the interface zone between hemp shiv and binder, which can also led to an increase in the porosity. It was also observed after cycles that the water colour changed. This may result from leaching of materials.

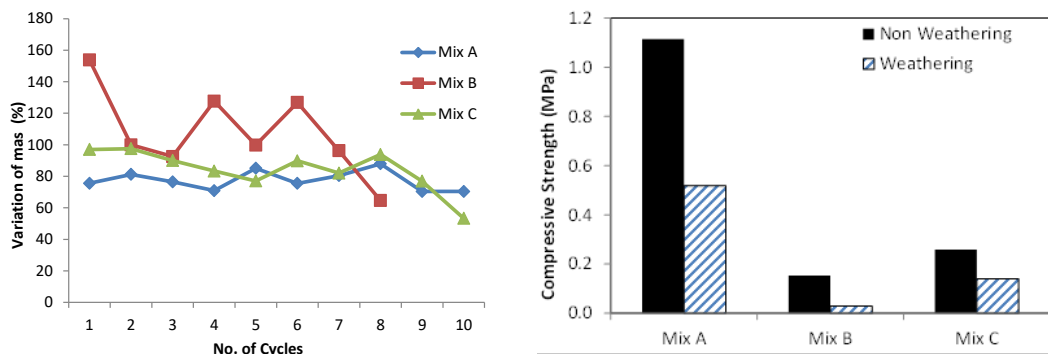


Figure I-30. Variation of weight and of compressive strength after 10 cycles of full immersion and drying [SON15]

- Short cycles (13 cycles) was also carried out in another study [CAS16] on hemp shiv concretes. During these cycles, the weight and the length (Figure I-31) of the samples have been measured after each absorption and desorption. Different behaviours were observed for A and A' concretes, corresponding to render formulations, the length of the specimen increases as a function of cycles, whereas for concrete C (floor formulation), the length of the sample was constant. In these last samples, the porosity was high enough to compensate the swelling of the vegetal aggregates during the water immersion. After these cycles, the compressive strength decreased for all the concretes, whatever their composition.

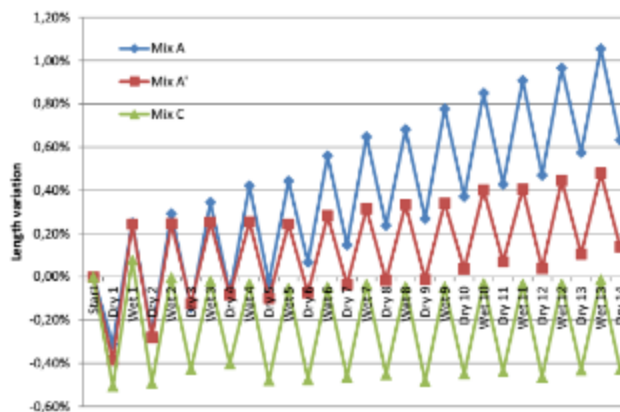


Figure I-31. Length variation of the samples during immersion and drying cycles [CAS16]

3.2.2.3. Climatic simulations

Real climatic conditions have been simulated to study the long-term durability of hemp concretes [ARI15][ARI16]. Three types of climate were selected: mediterranean, tropical and semi-arid climates (Figure I-32).

The mean values of temperature, relative humidity and rainfall for one month are applied during one day in the accelerated aging test. Thus, the total duration of the aging in laboratory is 12 days, corresponding to one year. The effect of airborne salt in coastal areas has also been taken into account, by soaking a part of the samples in a NaCl solution before the aging test.

During the cycles, the weight of the samples remained constant, except for rainfall events that cause a massive increase proportional to the spraying duration and to the amount of sprayed water.

At the end of each weathering simulation, the microbial colonisation of the samples is observed and identified. To do this, adhesive tape samples were collected to analyse the microbial community present on the materials. After inoculation on Petri plates and incubation at 28°C during one week, the different colonies were separated and identified. In both control and test samples, different common bacteria have been detected. Some fungi were also isolated.

Due to the higher temperature and relative humidity in the tropical climate, microbial colonisation was more intense in these conditions. The colonisation was less important for the arid climate. However, no predominance of one type of microorganism over another has been observed in this study and most of the detected microorganisms were often present under a large range of environmental conditions.

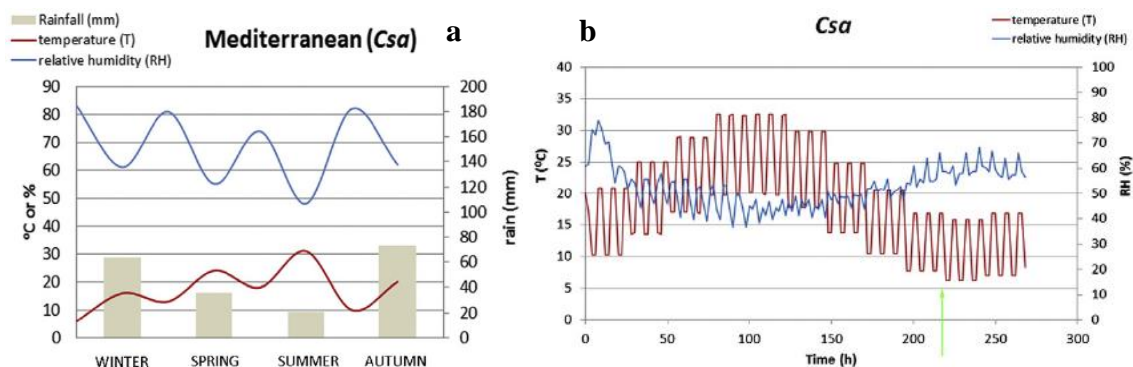


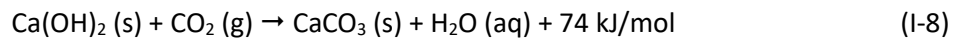
Figure I-32. a) Average conditions of temperature, b) relative humidity and rainfall recorded in a whole year in the Mediterranean zone and corresponding test conditions of temperature and relative humidity [ARI16]

The presence of a biofilm of bacteria in the surface of specimen was also visible by ESEM. It could have an impact on the properties of the materials by closing the porosity and decreasing the water permeability of the concretes.

The characterisation of the sample mineralogy after the different weathering tests has shown the presence of vaterite at the surface of the samples. This component can be produced by *bacilli*, that may precipitate carbonates, and by fungi, which have the capacity to transform and precipitate minerals. The presence of vaterite was higher after the mediterranean and the tropical simulations, where the biological activity was the more important.

3.2.2.4. Accelerated carbonation test

The carbonation reaction is a natural reaction taking place between the CO₂ of the surrounding air and hydrated lime or portlandite Ca(OH)₂ [CIZ12]. It proceeds from the surface to the core of the concretes by diffusion of gaseous CO₂ in the open pores. The overall carbonation reaction is:



The reaction is very slow, due to the low concentration of CO₂ in the atmosphere. It depends on the nature of the binder phase, to the pore network and to the relative humidity. The formation of CaCO₃ induces an increase of the bulk density of the material and a decrease of its porosity and its alkalinity. Thus, these variations of microstructure can have an influence on the functional properties of the materials, such as mechanical, thermal or acoustical behaviour.

During 10 months of aging in outdoor conditions, Chabannes [CHA15b] showed that this environment enhanced the compressive strength of bio-based concretes by increasing the carbonation of the binder (Figure I-26.b).

In the same study, the influence of accelerated carbonation curing (ACC) during one month is also investigated: after 40 days of drying at 20°C and 50 % RH, the concrete specimens were exposed to CO₂ curing. The conditions in the enclosure are fixed to 20°C and 65 % RH. CO₂ was injected with an initial concentration of 50 % v/v and regular injections are performed when the CO₂ is entirely consumed by the carbonation reaction. The compressive strength of the concretes was measured after the initial curing and after one month of accelerated carbonation curing (Figure I-33.a).

These results showed that the compressive strength after ACC is almost equivalent to that observed after 10 months of outdoor exposure. It was doubled if it is compared to that measured after two months of natural exposure.

The carbonation profiles of these samples (Figure I-33.b) show that:

- For samples stored in indoor standard conditions (ISC), the binder was uncarbonated,
- A carbonation front was visible for samples stored 10 months in outdoor conditions (OC), varying from 0.8 to 1.5 cm depending on the plant aggregate,
- After one month of ACC, the carbonation front was almost the same as that observed after 10 months of outdoor exposure. Moreover, the core of the hemp concretes appeared more carbonated and was coloured in pale pink.

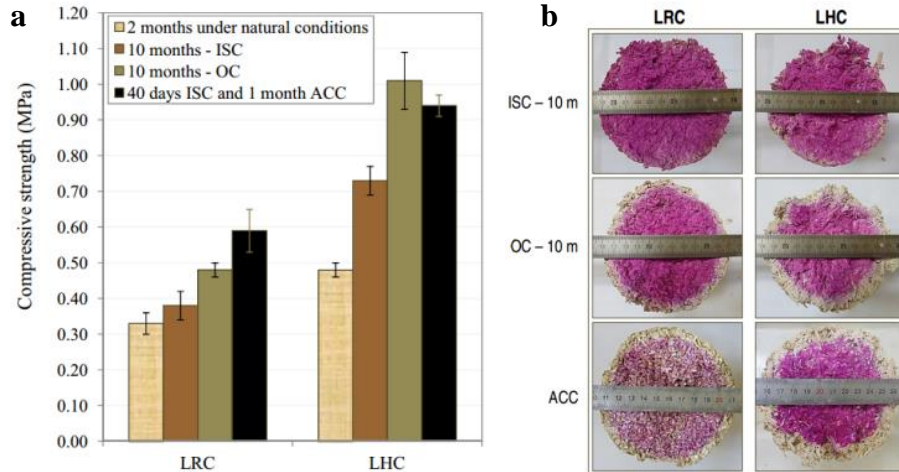


Figure I-33. a) Compressive strength of hemp concretes (LHC) and rice husk concretes (LRC) after accelerated carbonation curing (ACC) compared to natural conditions (ISC: indoor standard conditions, OC: outdoor conditions), b) comparison of the cross sectional views of the samples after spraying with phenolphthalein [CHA15b]

These results are confirmed by the measurements of the CaCO_3 contents in the core of the samples. Moreover, this work showed that the slow C_2S hydration is linked to the carbonation of the hydrated lime of the binder. Indeed the water released by the carbonation reaction enables the C_2S hydration.

3.2.2.5. Other aging tests

Other aging tests, based on those performed on civil engineering concretes, have also been applied to hemp concretes, such as freeze/thaw cycles and salt exposure [WAL14].

Freeze/thaw cycles didn't create any cracks in the materials, and no visible variations of the microstructure can be observed by SEM. Similarly, sodium chloride exposure during one month does not modify the compressive strength of the samples. This can be explained by the high ductility of the plant aggregates that can accommodate expansive salt crystallisation pressures.

3.3. Microbial aging

The development of microorganisms creates a real obstacle to wide spreading of bio-based materials in buildings. Due to the hydrophilicity of the materials and the presence of vegetal aggregates, the microorganisms find conditions very favourable to their proliferation.

In the last section, results regarding the microorganisms' growth after weathering tests are presented. It has reported that their presence has, among other things, an impact on the mineralogical composition of the concretes with the formation of vaterite [ARI16].

Before the definition of a fungal resistance test developed for bio-based construction materials (section I.2.3), several studies have been performed in order to analyse specifically this type of aging on hemp concretes. Most of these studies consist in storing hemp shiv or hemp concretes in conditions favourable to the growth of bacteria and fungi (temperature

between 22 and 35°C, high relative humidity). This can be done with microorganisms naturally present in the material or after inoculation with a stain solution [MAR15].

After 7 months of storage in a humidity chamber at 30°C and 80 % RH, for hemp concretes inoculated with a culture of microorganisms, no microbial development has been observed [WAL14].

The natural microbial growth has also been studied on different hemp concretes after 3 months of storage at 30°C and a relative humidity higher than 95 % [HEL13]. Fungal growth is visible on the concretes, whatever their composition (Figure I-34).

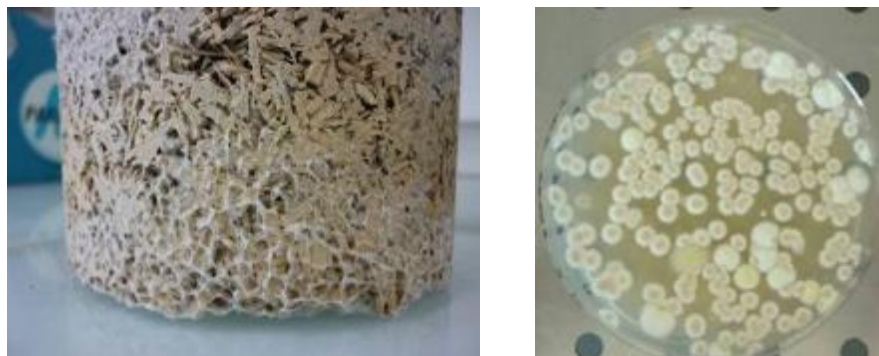


Figure I-34. Presence of fungi after conservation of hemp concrete at 30°C and 98 % RH [HEL13b]

These fungi were collected, cultivated and used to inoculate new samples of hemp concretes [ABD14][MAR15]. At the time of their inoculation, the concretes were aged of 14 and 120 days. They were then incubated in environmental conditions favourable to microorganisms' development (30°C, 98 % RH) and the presence of moulds was observed 100 days after (Tableau I-5). The surface pH of the concretes has also been measured at the same time.

In Tableau I-5, it can be observed that the presence of moulds is only visible for samples inoculated 120 days after their manufacturing and the surface pH of the material is about 9. For samples inoculated 14 days after their manufacturing, no fungal growth is observed and the pH surface is around 10.5. The pH value is reduced, due to the natural carbonation reaction of the binder. This lower value of pH allowed the microorganisms to grow at the surface of the hemp concretes. The pH value seems to be one of the factors to take into account to assess the risk of mould growth in plan concretes.

Tableau I-5. Influence of the material pH on fungal growth [ABD14]

Age of the concrete Type of shiv	14 days		120 days	
	A	B	A	B
Surface pH	10.5	10.4	8.7	9.2
Presence of moulds?	No	No	Yes	Yes

3.4. Conclusion

Because of their recent development, few studies have focused on the assessment of the durability of hemp concretes. The protocols used in laboratory and the measured properties were very different. Therefore, it is still difficult to identify precisely the main degradation mechanisms of these materials. However, many others studies have focused on the durability of composites containing a mineral matrix reinforced with vegetal fibres, used for their mechanical properties. The main results of these investigations, in connection with the bio-based concretes, are presented in the next section.

4. AGING OF NATURAL FIBRES-CEMENT COMPOSITES

Composites containing natural fibres reinforcements in a mineral matrix are promising structural materials for construction. Several studies gave results about the evolution of their mechanical properties when they are exposed to different kinds of environments, especially humidity.

The aging protocols are generally immersion and drying cycles and the mechanical properties of the composites are measured as a function of time [MEL13][MOH05][MOH06][RAM05][SIV10][MAC99][JUA07][FER15][TOL09]. A reduction of mechanical strength of the composites, accompanied by a decrease of their ductility was observed in the early aging cycles (Figure I-35). Physicochemical and microstructural analyses were performed to understand these results. Two explanations are proposed to understand these results: the mineralisation of the fibres and their degradation in the alkaline binder.

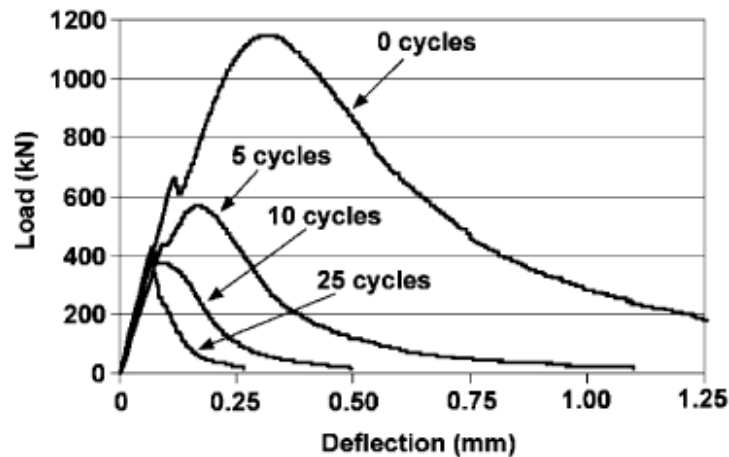


Figure I-35. Typical load-deflection curves of kraft pulp fibre-cement composites exposed to wetting and drying cycles [MOH05]

4.1. Mineralisation of the vegetal fibres

Hydrated mineral binders contain portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This compound is soluble in the interstitial solution located in the pores of the material. By diffusion, calcium and hydroxide ions migrate into the pores of the elementary fibres of the plant. When the water content decreases, portlandite can re-precipitate on the fibres and within the lumen (Figure I-36). This results in a reduction of the porosity of the plant and of the tensile strength of fibres.

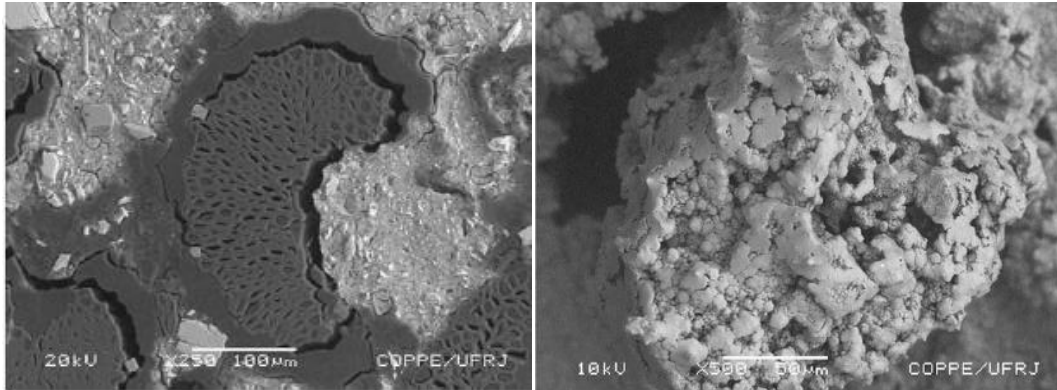


Figure I-36. Initial structural fibre geometry and mineralized fibre inside the composite [TOL09]

These phenomena of mineralization of natural fibres are consistent with observations of Magniont *et al.* [MAG12] on hemp shiv in a mineral matrix presented Figure I-28.

4.2. Degradation mechanisms of vegetal fibres

The degradation of natural fibres in an alkaline medium is described by Wei & Meyer [WEI14][WEI15] in four steps (Figure I-37). Lignin plays the role of glue in the cell wall and protects the fibre against microbial and chemical degradation of polysaccharides, whereas hemicelluloses bind the cellulose micro-fibrils. These two components are amorphous and sensitive to the alkaline environment of the cement matrix. Therefore, the first step of the mechanism corresponds to the degradation of lignin and of a part of hemicellulose, leading to the exposure of holocellulose. Then, the degradation of the hemicellulose induces the decreasing of the integrity and of the stability of the vegetal cell walls. The third step is the destruction of the intra-molecular hydrogen bonding, leading to the dispersion of the cellulose micro-fibrils. Then, the amorphous regions of cellulose are hydrolysed, inducing the complete degradation of cellulose micro-fibrils.

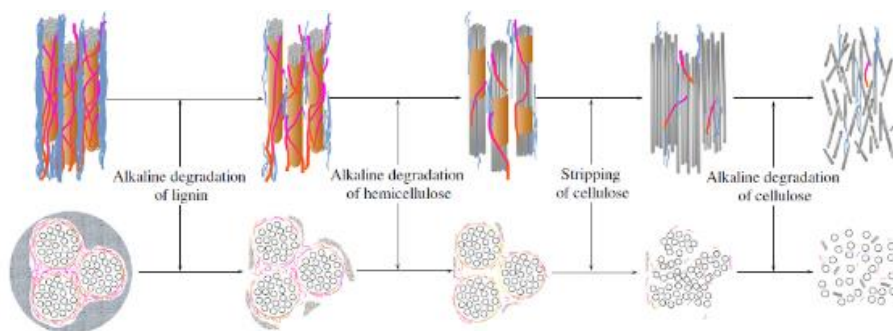


Figure I-37. Diagrammatic description of vegetal fibre's alkaline degradation mechanism [WEI15]

During this degradation process, the hydration products of the binder, such as C-S-H and soluble portlandite, can diffuse in the cell wall, leading to a faster mineralization and embrittlement of natural fibres.

After the first step of the alkaline degradation, Pejic *et al.* [PEJ08] observed that the degradation of lignin and hemicellulose hemp fibre led to a reduction of the water vapour permeability.

5. CONCLUDING REMARKS

Because of their relatively recent development, few studies have focused on the durability of plant concrete until now. The aging protocols applied in laboratory and the analysed properties are diverse, making the comparison of obtained results very complex. In addition, the aging times used are rather short, and significant variations of the material properties are perhaps not visible for these aging durations. The protocols implemented until now are focused on similar factors that could influence the material properties: temperature, relative humidity and potential microbiological growth. These can lead to physicochemical and microstructural modifications of the materials and therefore impact the performances of materials in a building.

The understanding of aging mechanisms of plant concretes and the prediction of their lifetime requires comprehensive studies, including multidisciplinary and multi-scale analysis, which take into account the variability of the formulations and of the final properties of the materials. Data on the evolution of their performances in real conditions are also needed. Finally, the construction systems in which plant concretes are integrated into a building, such as the bearing structure and the interior and exterior plasters, have also to be taken into account.

Available data on composites containing vegetal fibres in a mineral matrix, used for their structural properties, allow to understanding the chemical interactions between plants components and a cement matrix. They can be transposed to the plant aggregates used in the bio-based insulation.

6. VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS REELLES

Les vieillissements en laboratoire présentés dans la partie précédente permettent d'identifier des évolutions de propriétés du béton de chanvre, notamment en faisant varier l'humidité relative. Des études en conditions réelles ont permis de suivre à l'échelle du mur de béton de chanvre recouvert d'enduits, le taux d'humidité relative dans des bâtiments réels [MOU18][BIT18] ou dans des cellules tests [PIO17].

Dans l’étude de Moujalled *et al.* [MOU18], le béton de chanvre est projeté et immédiatement enduit. Le séchage du matériau est alors fortement ralenti, et on observe que l’humidité dans le mur est supérieure à 90 % HR pendant les 7 premiers mois (Figure I-38). Pendant les quatre ans de l’étude, l’humidité relative moyenne au sein du mur diminue au cours du temps, ce qui montre que le matériau continue de sécher pendant toute cette période.

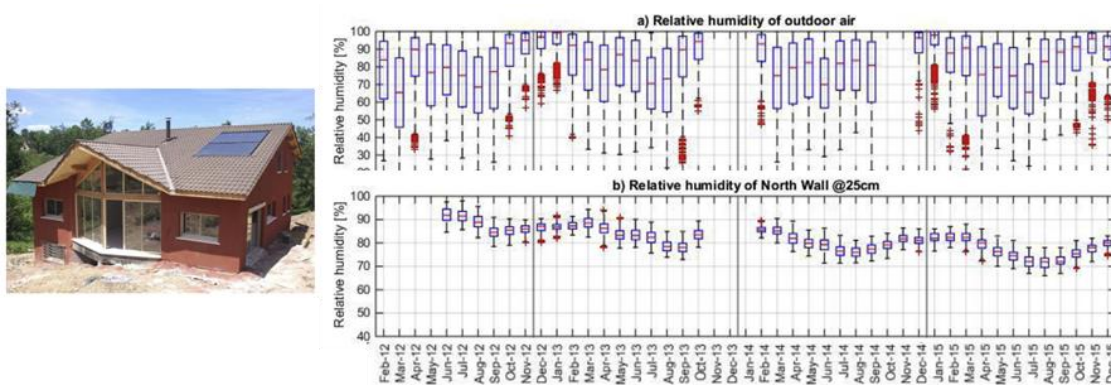


Figure I-38. Humidité relative en extérieur et au sein d’un mur de béton de chanvre dans un bâtiment habité [MOU18]

Dans l’étude de Piot *et al.* [PIO17], deux cellules expérimentales de 116 m³ sont fermées par un mur de béton de chanvre construit à partir de blocs préfabriqués, et recouvert de deux enduits extérieurs différents, l’un perméable à la vapeur d’eau mais imperméable à l’eau liquide et l’autre imperméable à la vapeur d’eau et à l’eau liquide (Figure I-39). L’utilisation de blocs permet d’avoir une humidité relative initiale inférieure à 90 % HR. Dans le cas de l’enduit imperméable à l’eau liquide, un séchage du mur à lieu au cours des premiers mois, puis un taux d’humidité relative est mesuré inférieure à 70 % HR pour le reste de la première année.

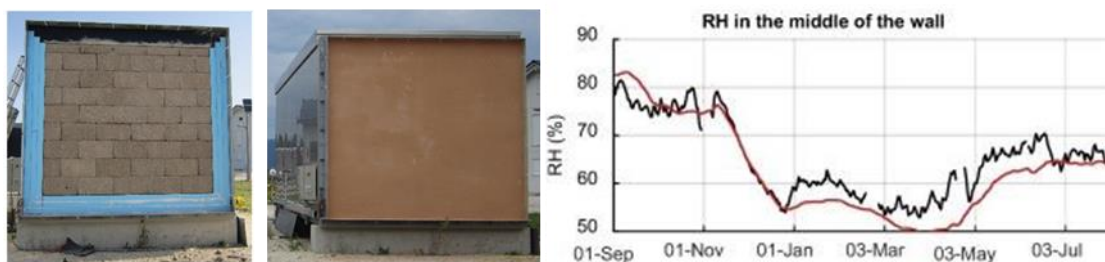


Figure I-39. Humidité relative au milieu d’un mur en béton de chanvre d’une cellule test [PIO17]

Dans le cas de l’étude de Biteau [BIT18], l’utilisation de blocs préfabriqués en isolation intérieure contre un mur de briques permet aussi d’avoir une humidité relative initiale inférieure à 90 %. (Figure I-40). L’humidité relative à la fin de l’année est aussi inférieure à 70 % HR.

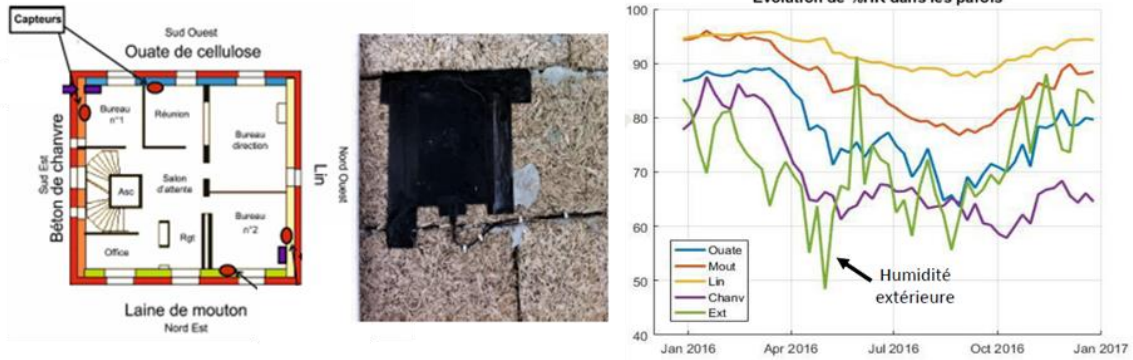


Figure I-40. Humidité relative des différents isolants d'un bâtiment dont un mur isolé en béton de chanvre [BIT18]

Avec un temps de séchage trop court avant l'application d'un enduit, des désordres peuvent apparaître, comme un développement fongique ou des fissurations des enduits qui peuvent entraîner une infiltration d'eau [AQC16]. Des propriétés mécaniques plus faibles sont aussi relevées par Arizzi *et al.*, ainsi qu'une pigmentation de l'enduit [ARI18]. Un choix inadapté du système constructif, que ce soit un enduit perméable à l'eau liquide ou l'application de matériau imperméable à la vapeur d'eau peut aussi entraîner un développement fongique ou une détérioration des matériaux par fissuration par exemple (Figure I-41) [PIO17][AQC16].

Il apparaît ici que la teneur en eau est bien un facteur ayant un rôle sur les propriétés du béton de chanvre. Le contrôle de cette teneur en eau, par une mise en œuvre adaptée est essentiel pour éviter des phénomènes comme un développement fongique, des propriétés mécaniques faibles mais aussi une hausse de la conductivité thermique comme évoquée dans le paragraphe 2.1. de la partie B de ce chapitre.

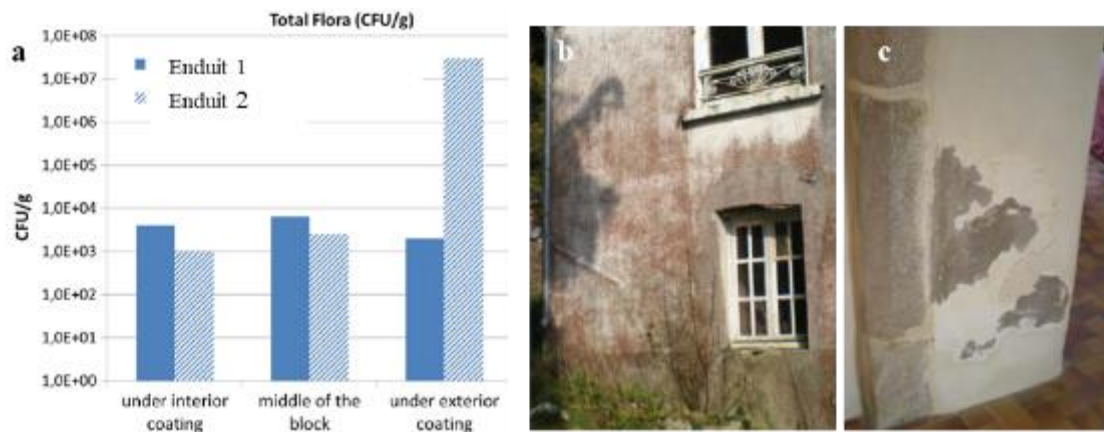


Figure I-41. a) Différences de quantité de microorganismes dans un mur de béton de chanvre avec un enduit perméable à la vapeur d'eau et imperméable à l'eau liquide (enduit 1) et d'un mur avec un enduit perméable à la vapeur et à l'eau liquide (enduit 2) [PIO17] – b) Développement de moisissures en présence d'un enduit extérieur imperméable à la vapeur d'eau [AQC16] – c) détérioration de la peinture intérieure imperméable à la vapeur d'eau [AQC16]

CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre présentant l’état de l’art, il est d’abord montré dans une première partie l’intérêt d’utiliser des matériaux biosourcés comme le béton de chanvre, permettant une meilleure isolation thermique des bâtiments, une réduction de l’impact environnemental du secteur et dans le même temps une amélioration du confort de vie des habitants.

Après avoir présenté les granulats végétaux et les liants minéraux nécessaires à la fabrication de ce béton de chanvre, les propriétés fonctionnelles (thermiques, hydriques, acoustiques et mécaniques) et microstructurales ont été décrites dans la seconde partie.

Enfin, dans une dernière partie, les différentes études portant sur la durabilité des bétons de chanvre en laboratoire sont discutées. Il apparaît notamment qu’une teneur en eau élevée dans le matériau est un facteur pouvant entraîner un développement fongique, des modifications de propriétés fonctionnelles, microstructurales ou chimiques. Néanmoins, les études de vieillissement accéléré sont soit trop courtes, soit trop sévères pour pouvoir appréhender le comportement du béton de chanvre dans des conditions réelles d’utilisation.

**- CHAPITRE II -
Méthodologie de l'étude**

SOMMAIRE

1. OBJECTIFS DE L'ETUDE	57
2. METHODOLOGIE DE L'ETUDE.....	57
3. CHOIX DES PROTOCOLES DE VIEILLISSEMENT	59
3.1. Vieillissement accéléré	60
3.2. Vieillissement extérieur	62
3.3. Vieillissement de référence	60
CONCLUSION DU CHAPITRE	63

1. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Le chapitre I a montré que de nombreuses études ont porté sur la caractérisation des propriétés intrinsèques du béton de chanvre, que ce soit sur les propriétés fonctionnelles depuis le début des années 2000, les propriétés thermiques, hygrothermiques, acoustiques et mécaniques ou les propriétés microstructurales. De plus un travail sur les formulations a largement été conduit, traitant à la fois des liants minéraux utilisés ou des formulations des bétons.

En revanche peu de travaux ont porté sur la durabilité du matériau. Le manque de connaissance sur les propriétés à long terme du béton de chanvre est un frein au développement de ce type d'isolant, faisant face à une appréhension vis-à-vis de produits non traditionnels et biosourcés. En l'absence de retour de terrain sur la durabilité de bétons de chanvre ayant passé plusieurs années dans un bâtiment dans des conditions standards d'utilisation, des vieillissements accélérés en laboratoire sont mis en œuvre dans différentes études pour observer des évolutions de propriétés du matériau. Ces résultats sont obtenus en utilisant différents protocoles de vieillissements, et en caractérisant différentes propriétés du béton de chanvre. De plus, les protocoles choisis sont trop violents et/ou trop courts pour reproduire les phénomènes réels qui ont lieu dans le matériau après plusieurs années de service.

L'objectif de cette étude est de pouvoir identifier les mécanismes de vieillissement du béton de chanvre à partir d'un vieillissement accéléré en laboratoire. La compréhension des phénomènes se produisant au cours du temps permettra de mettre en évidence les points sensibles du matériau vis-à-vis de sa durabilité. Il sera alors possible non seulement d'améliorer les formulations ou le système constructif pour limiter le vieillissement du béton de chanvre, mais aussi d'identifier des paramètres clés à caractériser lorsqu'un prélèvement du matériau sera extrait d'un bâtiment réel. Le recoupement des résultats obtenus pour des matériaux vieillis en conditions naturelles et accélérées en laboratoire permettra d'estimer, à terme, la durée de vie du matériau.

Afin d'atteindre cet objectif, une méthodologie basée sur une approche multi-échelle et pluridisciplinaire est mise en place.

2. METHODOLOGIE DE L'ETUDE

La démarche globale de l'étude est de soumettre des bétons de chanvre à un vieillissement accéléré pendant deux ans pour identifier les mécanismes de vieillissement du matériau et les paramètres ayant le plus d'influence sur les évolutions de propriétés du béton de chanvre. Cette démarche est schématisée sur la Figure II-1.

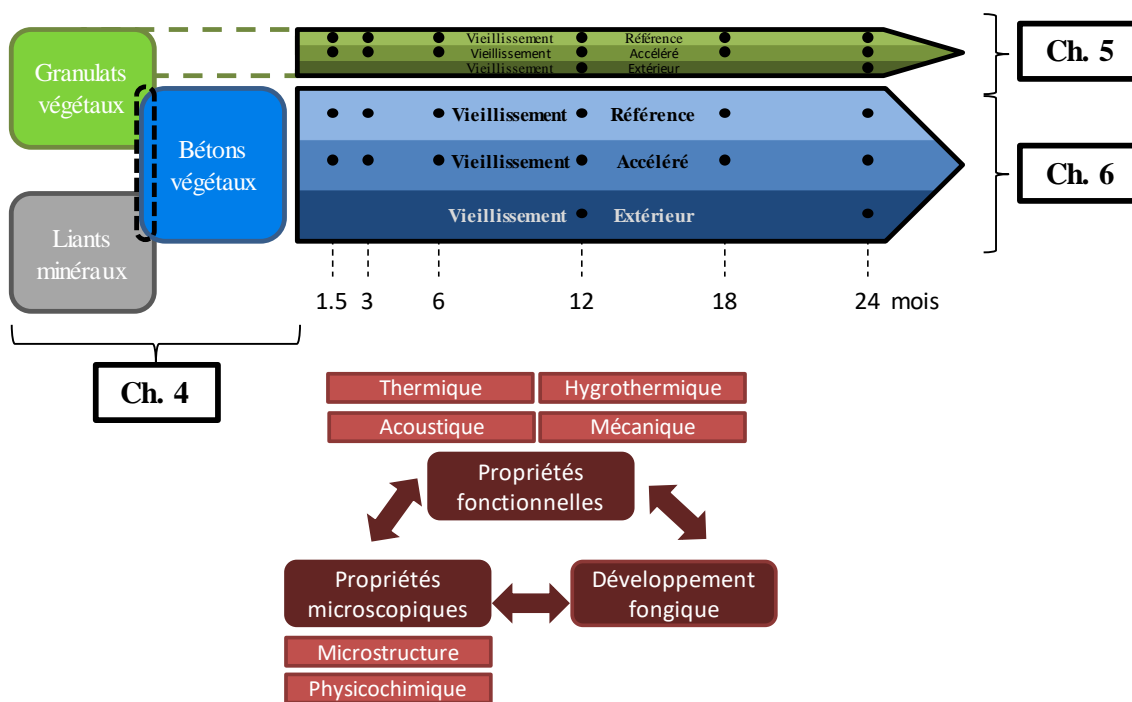


Figure II-1. Démarche globale de l'étude et plan du manuscrit de thèse

Tout d'abord, les matières premières, le liant et la chènevotte, sont sélectionnées et le béton de chanvre est fabriqué. Souhaitant se placer dans les conditions les plus proches des matériaux utilisés dans des bâtiments réels, les matières premières choisies sont certifiées et commercialisées pour la fabrication de béton de chanvre. Les règles de construction de Construire en Chanvre sont appliquées [CeC12]. Une seule chènevotte est utilisée pour fabriquer deux formulations de bétons de chanvre contenant deux liants différents. Le premier liant est un produit commercial formulé à base de chaux, majoritairement utilisé pour la fabrication de bétons de chanvre. Il est composé de 70 % de chaux naturelle et de 30 % de liants pouzzolaniques et hydrauliques. Pour observer l'influence de la composition chimique du liant sur la durabilité du matériau, un second liant est utilisé, un ciment prompt naturel.

La fabrication des bétons de chanvre suit les caractéristiques d'une formulation « Mur ». D'après les règles de construction, une période de séchage doit être appliquée après fabrication. Une période de cure est donc appliquée pour notre étude pour se placer dans des conditions similaires à celles rencontrées lors de la fabrication d'un bâtiment.

A l'issue de cette cure, les propriétés initiales des matériaux sont caractérisées (Chapitre 4). Cette caractérisation est multi-échelle et pluridisciplinaire. Les propriétés fonctionnelles du matériau (thermiques, hygrothermiques, acoustiques et mécaniques) sont, par nature, liées à ses propriétés microscopiques (physicochimiques, microstructurales) et chimiques (Figure II-1). La compréhension de ce lien inter-échelle est essentielle pour comprendre les phénomènes qui seront observés lors du vieillissement du matériau dans différentes conditions.

Trois conditions environnementales sont appliquées pour cette étude. La première est un vieillissement de référence (A_{Ref}), dans des conditions statiques de température et d'humidité

relative à 20°C et 50 % HR. La seconde est le vieillissement accéléré en laboratoire (A_{HD}), où des cycles d'humidification-séchage sont appliqués, en faisant varier l'humidité relative de 98 % HR pendant 5 jours à 40 % pendant 2 jours. Une température statique de 30°C est fixée. Le choix de ce protocole est décrit dans le paragraphe suivant. Un vieillissement sévère est aussi imposé (A_{Ext}), dans les conditions climatiques locales (variations de température et d'humidité, précipitations, gels, UV, ...). La présence d'eau liquide ou l'exposition aux UV ne se produira pas dans des conditions normales d'utilisation du matériau, le béton de chanvre étant généralement au moins recouvert d'un enduit extérieur dans un bâtiment. En revanche, ils présentent l'intérêt d'accélérer certains mécanismes de vieillissement et de les rendre plus facilement observables. Dans ce manuscrit, les résultats du vieillissement en extérieur ne sont ainsi traités que pour le suivi du risque de développement fongique sur le béton de chanvre et pour le vieillissement de la chènevotte.

Dans un premier temps, l'étude du comportement de la chènevotte brute permet d'identifier les mécanismes de vieillissement propres aux granulats végétaux (Chapitre 5). Ensuite, l'étude du vieillissement du béton de chanvre est réalisée (Chapitre 6). Les phénomènes observés pour la chènevotte brute peuvent être également présents lors du vieillissement du béton de chanvre, ou peuvent être atténués par la présence du liant, voire ne pas avoir lieu. Que ce soit pour la chènevotte ou pour le béton de chanvre, l'approche multi-échelle et pluridisciplinaire est toujours utilisée, afin de comprendre les éventuelles évolutions des propriétés fonctionnelles par les évolutions des propriétés observées à l'échelle microscopique. Le risque de développement fongique est souvent une crainte lors de l'utilisation de matériaux biosourcés. Cette composante est aussi prise en considération. En effet, un éventuel développement fongique peut impacter les propriétés microscopiques et fonctionnelles et être favorisé par les propriétés microscopiques.

3. CHOIX DES PROTOCOLES DE VIEILLISSEMENT

Au vu des résultats bibliographiques présentés dans le chapitre I, il a été identifié que la présence d'eau, sous forme de vapeur ou liquide, peut entraîner des modifications de propriétés des bétons de chanvre. En effet, le béton de chanvre peut contenir une quantité importante d'eau, avec une capacité de sorption de vapeur d'eau allant jusqu'à 30 % [COL04] et une capacité d'absorption d'eau entre 80 % et plus de 100 % de sa masse initiale [HEL13b]. Cette quantité d'eau dans le matériau va pouvoir influencer de différentes manières les propriétés physico-chimiques et microstructurales du béton de chanvre. Une teneur en eau élevée entraîne des variations dimensionnelles par effets de gonflement/retrait des granulats [CAS15], qui peuvent modifier la zone interfaciale entre les granulats et le liant [NOZ12]. La présence d'eau va aussi intervenir dans l'extraction de molécules de la chènevotte pouvant impacter l'hydratation du liant [DIQ13]. Ce même liant va se carbonater différemment en fonction de la quantité d'eau présente dans le matériau [CHA15]. Une minéralisation de la porosité de la chènevotte est obtenue par migration de phases minérales de la couche de liant vers les granulats [MAG10]. De plus, une dégradation alcaline du végétal est possible lorsque des composés comme la portlandite passent dans la solution interstitielle [GOV04]. Enfin, en

présence d'une quantité suffisante d'eau, un développement de microorganismes peut être observé [ARI18].

Le facteur de vieillissement retenu est donc la présence d'eau en quantité suffisante pour entraîner des variations de propriétés chimiques et microstructurales, impactant ensuite les propriétés fonctionnelles du matériau. Trois conditions environnementales sont choisies et appliquées à trois lots d'éprouvettes pendant deux ans. Ces trois types de vieillissement peuvent être considérés comme un vieillissement de référence, un vieillissement accéléré et un vieillissement sévère. Le choix des conditions environnementales appliquées est expliqué dans les paragraphes suivants.

3.1. Vieillissement de référence A_{Ref}

Les propriétés du béton de chanvre peuvent potentiellement évoluer dans des conditions environnementales stables et sans contrainte particulière. Au-delà de suivre l'évolution des propriétés du matériau pendant les vieillissements accélérés, il faut également prendre en considération cette possibilité d'évolution naturelle du matériau. Les éprouvettes sont donc conservées dans une salle à température et humidité relative contrôlées. La température est fixée à une température ambiante de 20°C et l'humidité relative à 50 %. Cela correspond à l'humidité relative recommandée dans un bâtiment [BAR15].

Les éprouvettes reposent sur des étagères composées de grilles métalliques. L'air peut donc circuler sur l'ensemble des faces du matériau. La caractérisation des propriétés se fait à 3 mois, 6 mois, 12 mois, 18 mois et 24 mois dans ces conditions.

3.2. Vieillissement accéléré A_{HD}

Pour ce vieillissement accéléré, le choix a été fait d'imposer des cycles d'humidification séchage dans une enceinte climatique (Figure II-2). Si de fortes variations d'humidité peuvent se produire durant la vie du béton de chanvre (climat, saisons, géographie, activités des occupants, etc.), la présence d'eau liquide dans le matériau n'est normalement pas observée dans des conditions normales d'utilisation. En effet, l'utilisation d'un enduit approprié protège le béton de chanvre d'un contact direct avec l'eau de pluie par exemple. De plus, les règles de construction stipulent la nécessité de placer un mur de soubassement sous le béton de chanvre pour éviter toute remontée capillaire. La présence d'eau liquide pour ce vieillissement n'apparaît donc pas comme appropriée. Les conditions environnementales fixées sont donc déterminées à partir des études précédemment réalisées au laboratoire [HEL13b][ABD14] et par des essais complémentaires.

Afin de prendre en compte le risque de développement fongique sur le matériau, la température d'exposition est fixée à 30°C. Cette température est favorable à l'apparition de moisissures, sans être une condition suffisante. Cette température est maintenue constante pour l'ensemble des deux ans, afin de ne pas ajouter une trop grande variabilité des conditions environnementales en plus des variations d'humidité relative.

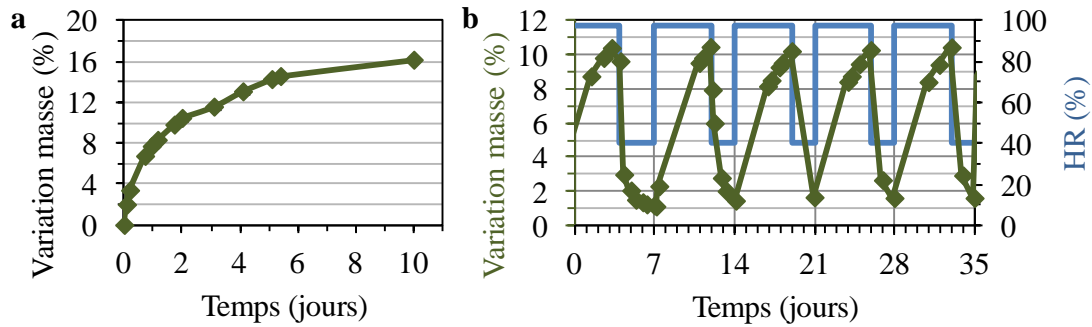


Figure II-2. a) Prise de masse du béton de chanvre à 98 % HR et 30°C - b) Variation massique de béton de chanvre selon les cycles d'humidification séchage

Concernant la phase d'humidification, il est nécessaire d'avoir une quantité de vapeur d'eau suffisamment importante pour modifier les propriétés du béton. D'après Abdellaoui [ABD14], une valeur de 98 % HR semble nécessaire pour obtenir des variations de propriétés lors d'une courte durée de vieillissement. La durée de la phase d'humidification est déterminée à partir d'un suivi de masse d'une éprouvette placée seule dans une enceinte climatique. L'éprouvette est préalablement séchée à 0 % HR et à 40°C. Ensuite, les conditions dans l'enceinte sont fixées à 98 % HR et 30°C pendant 10 jours. La Figure II-2.a montre la prise de masse de l'éprouvette lors de cet essai. On observe que la variation massique est rapide dans les premières heures d'humidification, avec une prise de masse de 5 % en une demi-journée et de 10 % en deux jours. Ensuite la cinétique de sorption est plus lente. Une variation massique inférieure à 2 % est mesurée entre 5 et 10 jours. Afin de maximiser le nombre de cycles, le choix est donc fait de retenir 5 jours d'humidification.

Une humidité de 40 % HR est fixée pour la phase de séchage. Les isothermes de sorption (Figure I-18 [COL08]) montrent que les variations de teneur en vapeur d'eau n'évoluent que peu sur une plage d'humidité entre 20 % et 60 % HR (moins de 3 % d'absorption de vapeur comparés à plus de 20 % entre 60 % HR et 98 % HR). Afin d'augmenter le nombre de cycles, un compromis est fait entre la durée du séchage et la teneur en eau résiduelle au terme du séchage. Les variations massiques d'une éprouvette lors de 5 cycles sont présentés Figure II-2.b. Une période de séchage de 4 jours est réalisée lors du premier cycle. Ensuite pour le cycle suivant, une période de 2 jours de séchage est appliquée. Les variations massiques entre 2 et 4 jours étant considérées comme faibles (< 0,5 %), la période de deux jours de séchage est retenue. On observe, sur les cycles suivants, une quantité d'eau similaire absorbée que ce soit en fin d'humidification ou en fin de séchage.

Dans ces conditions de vieillissement accéléré, le suivi des propriétés est réalisé à 3 mois, 6 mois, 12 mois, 18 mois et 24 mois.

3.3. Vieillessement extérieur A_{Ext}

Afin d'observer l'effet d'un vieillissement plus sévère, des éprouvettes sont exposées aux conditions climatiques à l'extérieur du laboratoire. Les éprouvettes sont exposées aux variations de température et d'humidité, au soleil, à la pluie ou à la neige. Ce vieillissement permet de comparer les évolutions de propriétés avec le vieillissement accéléré. Les résultats obtenus pendant ce vieillissement sont donc plus complexes à interpréter, les facteurs de dégradation multiples et non contrôlés, comme l'eau liquide ou les UV, pouvant entraîner des mécanismes de vieillissements différents de ceux obtenus pendant le vieillissement accéléré

Il a été observé que des éprouvettes conservées à l'extérieur, à même le sol, pendant plusieurs années à la suite des travaux d'Abdellaoui [ABD14] montrent des traces de remontée capillaire (Figure II-3.a). De plus, de la mousse apparaît aussi à la base des éprouvettes. Afin de limiter les remontées capillaires, dans le cadre des travaux de cette thèse, les éprouvettes sont déposées sur une grille métallique et ne sont pas en contact avec le sol (Figure II-3.b).

Au vu de la variabilité de la météo, les éprouvettes de béton de chanvre et la chènevotte sont seulement caractérisées après 12 mois et 24 mois d'exposition.

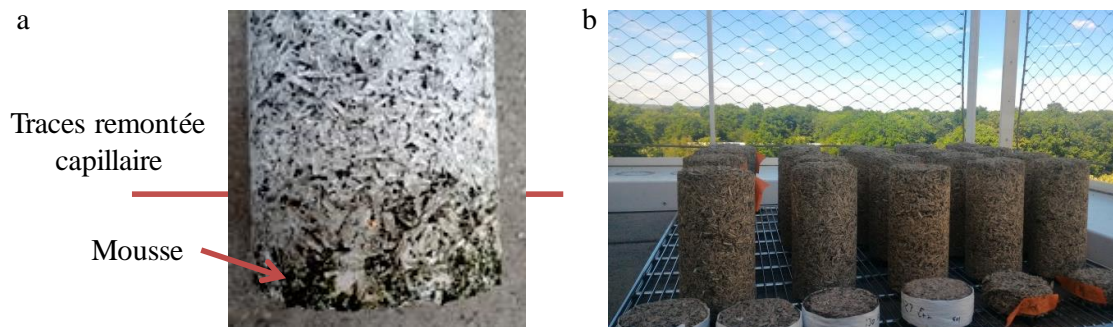


Figure II-3. a) Eprouvettes conservées plusieurs années sur le sol en extérieur – b) Eprouvettes pour vieillissement extérieur sur grille métallique

CONCLUSION DU CHAPITRE

Le choix des matériaux a été effectué en sélectionnant des matériaux couramment utilisés sur chantier pour être dans des conditions aussi proches que possible que celle de bétons de chanvre dans un bâtiment réel. La fabrication des bétons de chanvre a été faite en suivant les règles de construction de Construire en Chanvre [CeC12] pour une formulation « Mur ». Toujours en suivant les règles de construction, une période de séchage a été appliquée avant de considérer le matériau comme étant correctement appliqué, ou dans notre cas, prêt pour être placé dans les différentes conditions environnementales de l'étude.

Il a été choisi d'étudier une large gamme de propriétés du matériau, afin d'identifier quels paramètres sont les plus sensibles aux différentes conditions environnementales appliquées. Afin d'identifier des mécanismes de vieillissement, le suivi des propriétés fonctionnelles est complété par le suivi des propriétés chimiques et microstructurales des matériaux. De plus, le suivi du risque de développement fongique est aussi pris en compte.

Basées sur l'étude bibliographique présentée dans le chapitre I, différentes conditions environnementales sont fixées pour la conservation des éprouvettes et de la chènevotte brute sur une durée de deux ans. Les éprouvettes et la chènevotte sont soumises à un vieillissement de référence, et à un vieillissement accéléré faisant varier l'humidité relative dans une enceinte climatique. Les six échéances de caractérisation des matériaux (0, 3, 6, 12, 18 et 24 mois) vont permettre d'identifier les mécanismes de vieillissement. Un vieillissement plus sévère est choisi en plaçant les bétons de chanvre et la chènevotte en vrac à l'extérieur, soumis aux conditions climatiques réelles. Pour la chènevotte, les caractérisations des propriétés des granulats sont réalisées à 12 mois et à 24 mois. Pour le béton de chanvre, seuls les résultats du suivi du risque de développement fongique seront présentés dans ce manuscrit.

**- CHAPITRE III -
Matériaux et techniques
expérimentales**

SOMMAIRE

1. MATERIAUX ET FABRICATION DU BETON DE CHANVRE	69
1.1. Matériaux.....	69
1.1.1. Chènevotte	69
1.1.2. Liants minéraux	70
1.2. Fabrication des éprouvettes de bétons de chanvre	71
1.3. Période de cure.....	71
1.4. Protocoles de vieillissement	72
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	73
2.1. Propriétés fonctionnelles	73
2.1.1. Résistance en compression	73
2.1.2. Propriétés hygriques	73
2.1.3. Propriétés acoustiques.....	75
2.1.4. Propriétés thermiques.....	76
2.2. Propriétés microstructurales	77
2.2.1. Porosimétrie à l'air	77
2.2.2. Pycnométrie à hélium	78
2.2.3. Microscopie électronique à balayage	79
2.3. Caractérisations chimiques.....	79
2.3.1. Composition chimique de la chènevotte.....	79
2.3.2. Teneur en composés extractibles de la chènevotte dans des solutions aqueuses	80
2.3.3. Teneurs en sucres.....	81
2.3.4. Analyse des phases minérales par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse.....	83
2.3.5. Analyses des phases minérales par diffraction des rayons X.....	84
2.3.6. Suivi de l'hydratation des liants par calorimétrie isotherme	85
2.4. Caractérisations microbiologiques	85
2.4.1. Quantification des cellules fongiques	85
2.4.2. Quantification des cellules fongiques en surface et à cœur du béton de chanvre	86
3. SYNTHÈSE.....	88

Ce chapitre décrit les matériaux, les méthodes de fabrication des éprouvettes, les techniques de caractérisation des propriétés chimiques, microstructurales et fonctionnelles et de suivi du développement fongique. Les essais ont été réalisés grâce aux équipements de trois laboratoires : le laboratoire Caractérisation Physico-chimique et Durabilité des Matériaux de l’Ifsttar à Champs-sur-Marne, le laboratoire de Strasbourg du Cerema Est, et l’Institut Pascal de Clermont-Ferrand.

1. MATERIAUX ET FABRICATION DU BETON DE CHANVRE

1.1. Matériaux

1.1.1. Chènevotte

La chènevotte utilisée est une chènevotte commerciale, labellisée bâtiment et vendue par sac de 200 L. La masse volumique apparente, l’absorption d’eau et la distribution en taille des particules sont déterminées en suivant les recommandations du Technical Committee 236BBM de la RILEM [AMZ17] (Tableau III-1). La distribution granulométrique obtenue par analyse d’images est présentée sur la Figure III-1.

Tableau III-1. Masse volumique apparente, coefficient d’absorption d’eau et taux initial d’absorption d’eau de la chènevotte étudiée

Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)	Coefficient d’absorption d’eau (%/log(t))	Taux initial d’absorption d’eau (%)
$\rho = 118 \pm 3$	$K_1 = 50 \pm 3$	IRA = 197 ± 6

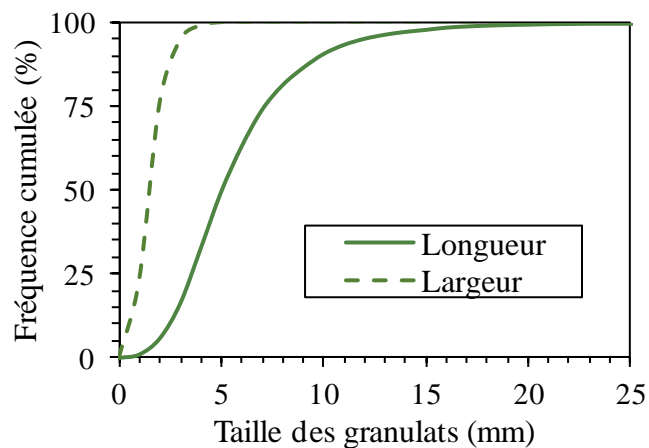


Figure III-1. Granulométrie de la chènevotte

L’évolution du taux d’absorption d’eau en fonction du temps pendant 48 heures est présentée sur les courbes de la Figure III-2.a. Le coefficient d’absorption d’eau K_1 et le taux initial d’absorption d’eau IRA (Tableau III-1) sont déterminés à partir de la représentation du taux d’absorption d’eau W en fonction du logarithme du temps (Figure III-2.b) et de l’équation (Eq. III-1).

$$W = K_1 \times \log(t) + IRA \quad (III-1)$$

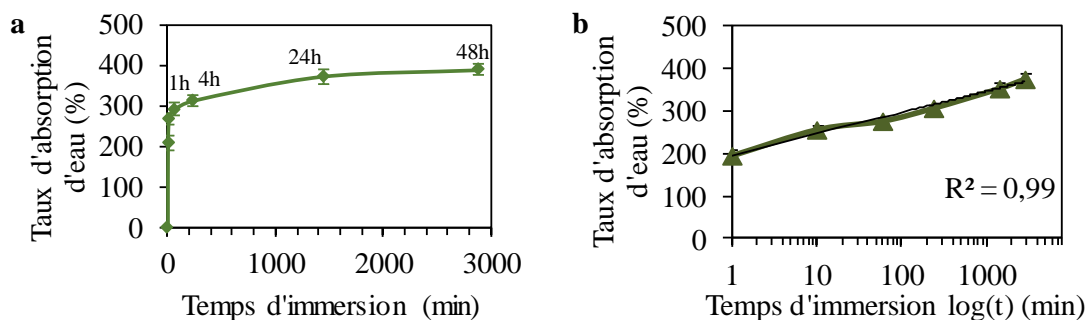


Figure III-2. Courbes d'absorption d'eau de la chènevotte en fonction a) du temps et b) du logarithme du temps

1.1.2. Liants minéraux

La majorité des liants utilisés pour les bétons de chanvre sont des liants formulés à la chaux. Un liant de ce type est donc utilisé pour l'étude. Plusieurs liants existent sur le marché. Un liant composé de 70 % de chaux hydraulique NHL 5, et de 30 % de liants hydrauliques et pouzzolaniques ainsi que des adjuvants, a été retenu pour l'étude. Une analyse thermogravimétrique permet d'identifier que 36 % de ce liant est composé de chaux aérienne (Tableau III-2). L'abréviation pour ce liant formulé à la chaux est FL. Le second liant retenu est un liant hydraulique. Il s'agit d'un ciment prompt naturel. La prise éclair des aluminates est retardée par ajout d'acide citrique afin de pouvoir gâcher et mettre en œuvre le béton de chanvre. Le ciment naturel est noté NC.

Tableau III-2. Analyses élémentaires par ICP-AES et analyses thermogravimétriques du ciment naturel et du liant formulé à base de chaux

Analyses ICP-AES			Analyses Thermogravimétriques		
	NC	FL		NC	FL
CaO	55,1 %	65,7 %	Perte au feu à 1200°C	11,8 %	11,4 %
SiO₂	12,7 %	10,7 %	Portlandite (chaux aérienne)	6,7 %	36,5 %
Al₂O₃	6,1 %	2,9 %	Carbonates de calcium	24,7 %	3,0 %
Fe₂O₃	1,9 %	1,4 %			
SO₃	3,3 %	1,9 %			
MgO	3,3 %	1,1 %			
K₂O	1,1 %	0,7 %			
Na₂O	0,18 %	0,1 %			

1.2. Fabrication des éprouvettes de bétons de chanvre

Les bétons de chanvre sont fabriqués en une gâchée par formulation, afin de limiter la variabilité de fabrication des éprouvettes, en suivant les règles de construction de Construire en Chanvre [CeC12]. Une formulation de type mur, qui est la formulation la plus utilisée, est choisie avec les proportions indiquées dans le Tableau III-3. Un malaxeur adapté au béton de chanvre est utilisé (Hemp Eco System mixer). Environ 200 L de béton de chanvre par formulation ont été gâchés. Pour cela, 20 kg de chènevotte sont introduits dans le malaxeur (Figure III-3.a). La moitié de l'eau (20 kg) est ensuite ajoutée pour imbiber les granulats. 40 kg de liant sont introduits (avec 160 g d'un retardateur de prise pour le ciment naturel), puis le reste d'eau (20 kg) (Figure III-3.b). Entre chaque ajout de matières premières, une étape de malaxage est réalisée. Le béton de chanvre est ensuite introduit dans des moules et compacté manuellement (Figure III-3.c). Une masse volumique à l'état frais de 520 kg.m^{-3} est contrôlée par pesée, basée sur les résultats des travaux d'Abdellaoui [ABD14], afin d'atteindre une masse volumique à l'état sec d'environ 350 kg.m^{-3} .

Tableau III-3. Proportions massiques des constituants pour une formulation mur de béton de chanvre

Formulation	Chènevotte	Liant	Eau
Mur	20 %	40 %	40 %

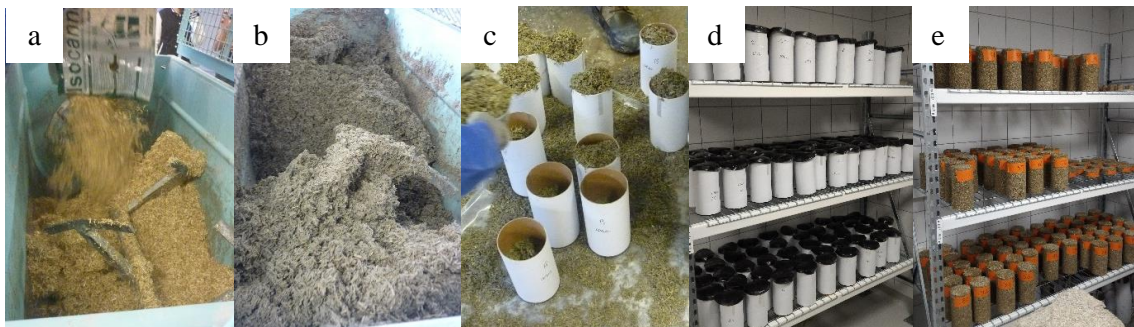


Figure III-3. Fabrication des bétons de chanvre : a) insertion de la chènevotte dans le malaxeur – b) malaxage du béton de chanvre – c) remplissage et compactage du béton dans les moules - période de cure dans les moules d) et e) dans une salle à humidité relative et température contrôlées

1.3. Période de cure

Les éprouvettes ne sont démoulées que 7 jours après leur fabrication afin de conserver l'eau pour assurer les réactions d'hydratation (Figure III-3.d). Ensuite, elles sont conservées dans une pièce à température (20°C) et humidité relative contrôlées (65 % HR) pendant 90 jours (Figure III-3.e). A la fin de cette période de cure, les matériaux sont caractérisés avant d'être soumis à différentes conditions environnementales.

1.4. Protocoles de vieillissement

Comme présenté dans le chapitre précédent, les bétons de chanvre et la chènevotte sont soumis à trois protocoles de vieillissement différents.

Le premier est un vieillissement de référence A_{Ref} en condition statique. Les éprouvettes sont conservées dans une pièce à température et humidité relative contrôlées. La température est fixée à 20°C et l'humidité relative à 50 % HR.

Le deuxième vieillissement est un vieillissement accéléré A_{HD} dans une enceinte climatique de 600 L (modèle C-20/600 de Climatique & Technique Service), où des cycles de 7 jours d'humidification et de séchage sont appliqués pendant deux ans. L'humidité relative est fixée à 98 % HR pendant 5 jours, puis à 40 % HR pendant 2 jours (Figure III-4). Les variations d'humidité relative se font en une heure. La température est fixée à 30°C.

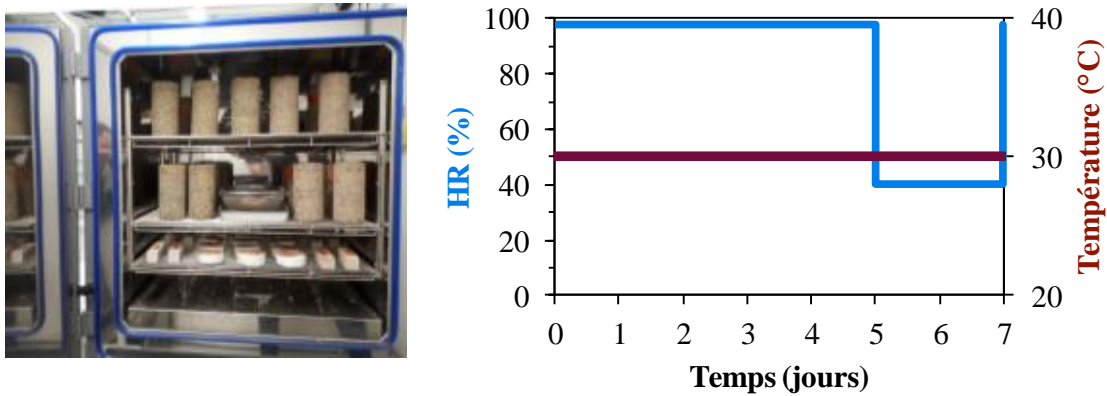


Figure III-4. Enceinte climatique et cycles d'humidification-séchage

Le dernier protocole de vieillissement est une exposition des matériaux aux conditions climatiques extérieures A_{Ext} . Les éprouvettes ne sont pas protégées de la pluie, mais reposent sur une grille pour éviter les remontées d'eau par capillarité.

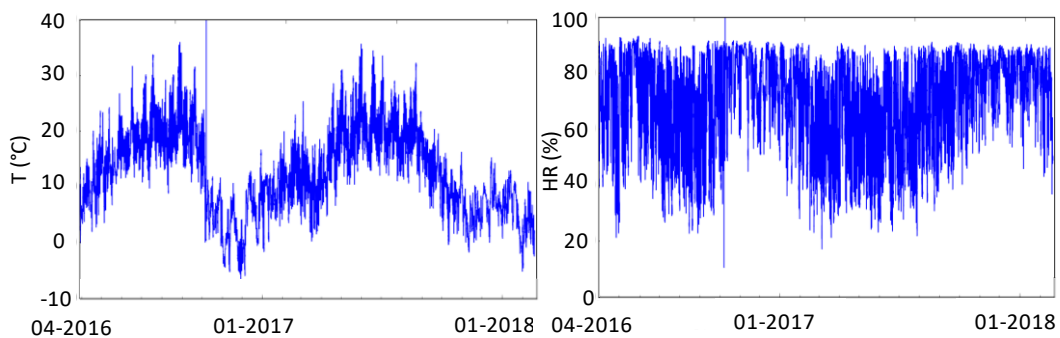


Figure III- 5. Relevés de température et d'humidité relative à Champs-sur-Marne

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Propriétés fonctionnelles

2.1.1. Résistance en compression

Les essais de compression sont réalisés avec une presse hydraulique Zwick 50 kN. Le protocole recommandé par le Technical Committee 236-BBM de la RILEM est utilisé [NIY16b], avec 4 cycles de charge-décharge à 1 %, 2 %, 3 % et 4 % de déformation. La vitesse de déplacement est de 3 mm.min⁻¹ en période de charge et de 6 mm.min⁻¹ en période de décharge. Après rupture de l'éprouvette, la valeur maximale R_c de la contrainte est relevée (Figure III-6).

Ces essais sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques de 20 cm de hauteur et 10 cm de diamètre préalablement séchées dans une étuve ventilée à 40°C pendant 48 h. Pour chaque échéance et pour chaque vieillissement, trois éprouvettes sont utilisées.

A l'issue de l'essai, les fragments de béton de chanvre sont conservés pour les essais de chimie et de microbiologie.

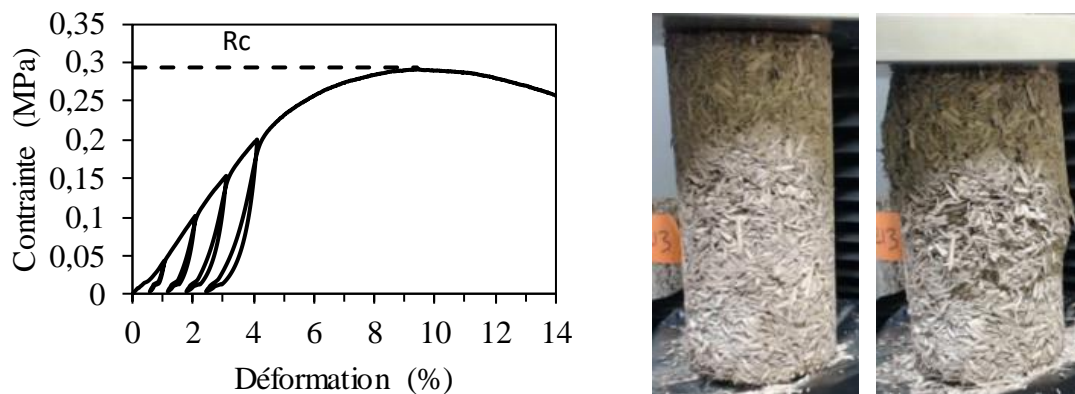


Figure III-6. Exemple de courbe contrainte-déformation pour un béton de chanvre et exemple de rupture

2.1.2. Propriétés hydriques

Les propriétés hydriques sont déterminées par des mesures d'isothermes de sorption de vapeur d'eau à l'aide d'un DVS (Dynamic Vapor Sorption, modèle DVS-Advantage, SMS). Les isothermes permettent de déterminer la quantité de vapeur qui peut être adsorbée par un matériau à une humidité et à une température donnée. Les mesures sont réalisées sur un échantillon d'une centaine de milligrammes (représentatif en termes de granulométrie) qui est introduit dans une nacelle en quartz. Pour le béton de chanvre, le prélèvement est réalisé au cœur des éprouvettes fragmentées suite aux essais mécaniques.

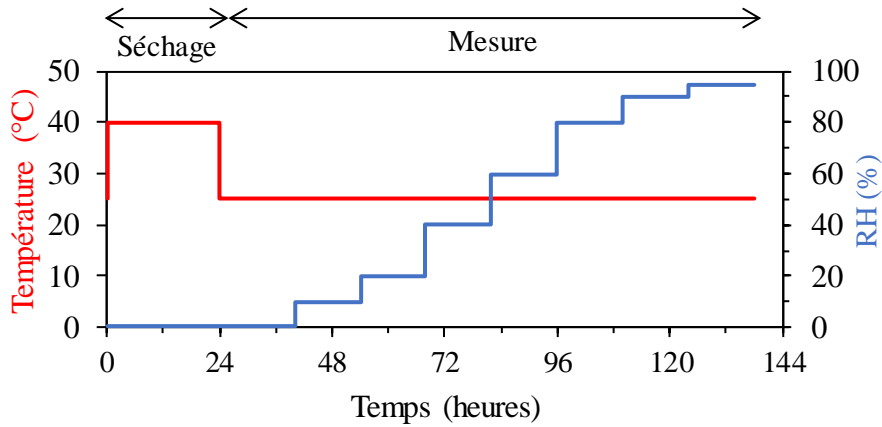


Figure III-7. Paliers d'humidités relatives et de températures pour la détermination des isothermes de sorption

Le programme définissant les paliers de température et d'humidité est présenté sur la Figure III-7. Une première phase de séchage du matériau est programmée à 40°C et à 0 % HR pendant 24 heures. L'essai est ensuite réalisé à 25°C, après deux heures de stabilisation dans ces conditions. La valeur de la masse à la fin du premier palier à 0 % d'humidité relative est considérée comme la masse de l'échantillon à l'état sec m_0 . Lors de la phase de mesure, la quantité de vapeur d'eau maximale qui peut être adsorbée par le matériau à une humidité relative donnée ($m(RH)$) est mesurée. Des paliers d'humidité relative de 0 %, 10 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 90 % et 95 % HR sont ensuite appliqués pendant au moins 2 heures. Le changement de palier est effectué quand la variation de la masse de l'échantillon est inférieure à 0,0005 % pendant une minute. Si cette condition n'est pas remplie après 12 heures, la masse est relevée et le programme exécute automatiquement le palier suivant.

Les isothermes de sorption sont tracées en utilisant l'équation suivante (Eq. III-2) :

$$\omega = \frac{m(RH) - m_0}{m_0} \quad (III-2)$$

Avec ω la fraction massique en eau contenue dans l'échantillon, $m(RH)$, la masse mesurée à l'équilibre ou au terme des 12 heures (en mg) et, m_0 , la masse de l'échantillon sec (en mg).

La capacité de sorption de vapeur d'eau dépend de la surface spécifique sur laquelle les molécules d'eau vont pouvoir s'adsorber. Différents modèles permettent de calculer cette surface spécifique. Le modèle GAB (Guggenheim, Anderson et De Boer) est le plus utilisé dans les travaux sur le béton de chanvre [CHA13][COL11][MAZ16]. Il n'est physiquement applicable qu'en l'absence de condensation capillaire, mais se révèle être un outil correct de lissage mathématique des isothermes sur la quasi-totalité du domaine d'humidité relative. Les équations (Eq. III-3) et (Eq. III-4) sont alors utilisées :

$$\omega = \omega_m \frac{C \cdot K \cdot HR}{(1 - HR \cdot K)(1 - HR \cdot K + C \cdot K \cdot HR)} \quad (III-3)$$

$$\frac{HR}{\omega(1 - K \cdot HR)} = \frac{1}{K \cdot C \cdot \omega_m} + \frac{C - 1}{C \cdot \omega_m} HR \quad (III-4)$$

Avec ω la quantité d'eau adsorbée, ω_m la teneur en eau lors de la saturation de la monocouche, HR l'humidité relative, et C et K deux paramètres d'ajustement.

La surface spécifique des échantillons peut ensuite être calculée à partir de la teneur en eau monomoléculaire ω_m (Eq. III-5) :

$$S_m = \sigma_m \cdot N \frac{\omega_m}{\bar{M}} \quad (\text{III-5})$$

Avec S_m la surface spécifique massique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), σ_m la surface d'une molécule adsorbée (10 \AA^2), N le nombre d'Avogadro et \bar{M} la masse molaire de l'eau ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.1.3. Propriétés acoustiques

Les mesures acoustiques sont réalisées sur des éprouvettes de 4 cm d'épaisseur et de 10 cm de diamètre à l'aide d'un tube de Kundt (AcoustiTube AFD 1000) (Figure III-8). Une onde plane est envoyée à partir d'une source vers l'échantillon. Le matériau réfléchit, absorbe ou transmet l'onde acoustique. Trois microphones enregistrent les signaux acoustiques. Les deux premiers sont placés en amont du tube (entre la source et l'échantillon) et enregistrent les signaux acoustiques incident et réfléchi. Un dernier microphone est placé derrière l'éprouvette et enregistre le signal transmis. Le diamètre du tube est de 10 cm de sorte qu'une onde plane est assurée jusqu'à une fréquence de 2000 Hz. Au-delà de cette fréquence, la propagation de l'onde n'est plus uniforme et progresse avec un gradient de vitesse. L'espacement entre les microphones 1 et 2 limite l'acquisition du signal aux basses fréquences. Les résultats sont présentés dans la plage de fréquence [250-2000 Hz].

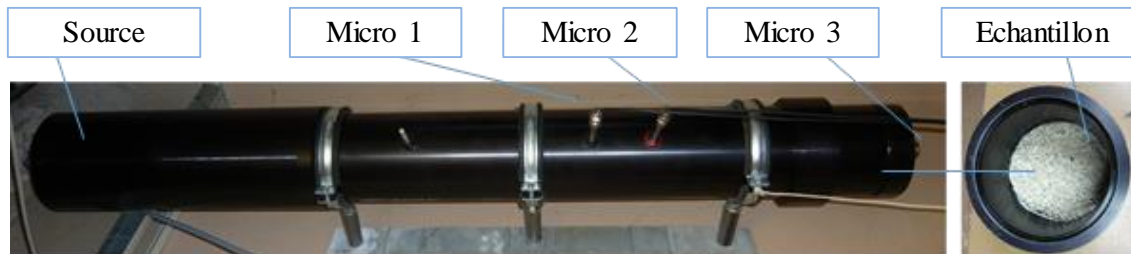


Figure III-8. Tube de Kundt

Deux performances acoustiques sont caractérisées : le coefficient d'absorption acoustique α et l'indice d'affaiblissement TL. Le coefficient d'absorption acoustique α a des valeurs comprises entre 0 (totale réflexion, aucune absorption) et 1 (aucune réflexion, totale absorption). Il peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\alpha = 1 - \left| \frac{p_r}{p_i} \right|^2 \quad (\text{III-6})$$

Avec p_i la pression de l'onde incidente et p_r la pression de l'onde réfléchie.

L'indice d'affaiblissement TL, exprimé en décibel, quantifie l'isolation acoustique entre les deux côtés d'un matériau. Il s'exprime selon l'équation :

$$TL = -10 \log \left| \frac{P_t}{P_i} \right|^2 \quad (\text{III-7})$$

Avec p_i la pression de l'onde incidente et p_t la pression de l'onde transmise.

Les éprouvettes sont initialement séchées à 40°C pendant 48 h, puis stabilisées dans un bac contenant du gel de silice à température ambiante. Trois éprouvettes par formulation et par vieillissement sont considérées. Si l'éprouvette a un diamètre inférieur à 10 cm, une bande de Téflon est ajoutée afin que l'onde acoustique traverse le matériau sans défaut d'étanchéité. De plus, de la vaseline peut être appliquée pour combler certains interstices toujours présents sur le bord des éprouvettes.

Pour les mesures sur la chènevotte en vrac, 40 g de masse initiale de chènevotte séchés 48 h à 40°C sont placés dans le porte échantillon de diamètre 10 cm et d'épaisseur 4 cm. Cette masse a été choisie pour reproduire le compactage des particules dans le béton de chanvre, ce qui correspond à une masse volumique dans le porte échantillon de 130 kg.m⁻³. Ce même échantillon est soumis aux différents types d'environnements et utilisé pour les mesures aux différentes échéances, quelques soit les variations massiques obtenues au cours du temps. Trois mesures sont réalisées en insérant trois fois le lot de chènevotte.

A partir des mesures acoustiques, il est possible de déterminer quatre paramètres liés à la microstructure du matériau à l'aide d'une méthode indirecte établie par Glé [GLE09]. Ces quatre paramètres sont la porosité acoustique Φ_{acou} , la résistivité σ , la tortuosité α_∞ et la longueur caractéristique visqueuse Λ :

- La porosité acoustique correspond à la porosité intervenant dans la dissipation visco-inertielle et thermique de l'onde acoustique. Elle est estimée à partir de l'inversion du modèle de Zwikker et Kosten [ZWI49].
- La résistivité correspond à la résistance qu'exerce le squelette du matériau au passage de l'onde acoustique. Elle est déterminée par rapport au comportement acoustique à basses fréquences.
- La tortuosité représente la sinuosité du réseau poreux dans lequel les ondes se propagent. Plus la valeur est grande, plus le chemin est long pour traverser le matériau.
- La longueur caractéristique visqueuse peut s'apparenter au rayon d'étranglement des pores.

La tortuosité et la longueur caractéristique visqueuse sont caractérisées indirectement par la méthode développée par Panneton et Olny [PAN06][OLN08].

2.1.4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont évaluées par des mesures de conductivité thermique, propriété qui caractérise la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Elle est mesurée grâce à un dispositif de type Hot Disk (TPS 3500). La sonde, composée d'une double spirale en nickel, est placée entre deux éprouvettes (Figure III-9). Elle fournit une puissance électrique constante entraînant l'élévation de la température du matériau de plusieurs degrés. Cette même sonde enregistre l'élévation de température par une variation de résistance électrique par pont de Wheatstone. C'est cette variation de puissance dans le régime transitoire qui permet de remonter à la valeur de la conductivité thermique.

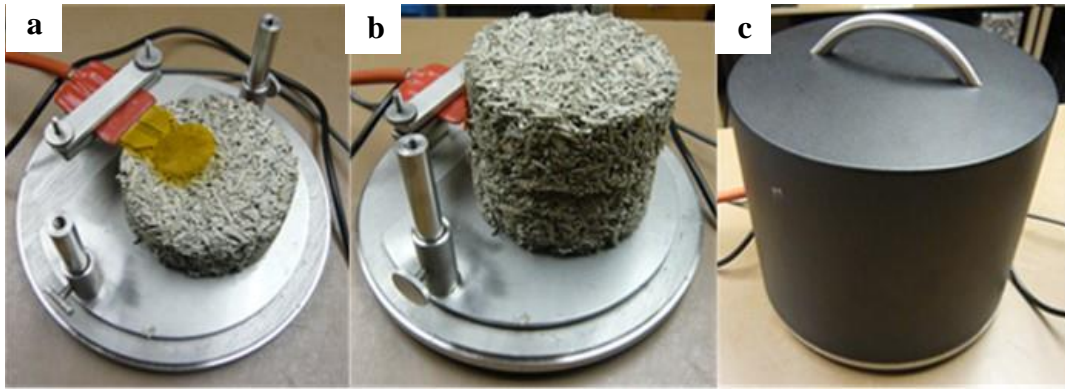


Figure III-9. La sonde du dispositif Hot Disk a) placée entre deux éprouvettes b) puis le dispositif est recouvert d'une cloche c)

Les mesures sont réalisées sur les mêmes éprouvettes que celles utilisées pour les essais acoustiques. Elles sont aussi préalablement séchées à 40°C pendant 48 h puis stabilisées à température ambiante dans un bac fermé contenant du gel de silice. La puissance de chauffe pour cette étude est de 0,1 W et la durée de mesure est de 80 s. Une cloche placée au-dessus du dispositif permet de limiter les phénomènes de convection. Dix mesures sont réalisées à partir de six éprouvettes par formulation et par vieillissement, en alternant les faces de mesure et les éprouvettes. Au vu de l'inhomogénéité du matériau et de l'état de surface des éprouvettes, la valeur moyenne de la conductivité thermique est calculée sur six points, en supprimant les deux valeurs les plus élevées et les deux valeurs les plus basses.

2.2. Propriétés microstructurales

La microstructure des matériaux est caractérisée grâce à trois techniques différentes : la porosimétrie à l'air, la pycnométrie à hélium et la microscopie électronique à balayage.

2.2.1. Porosimétrie à l'air

La masse volumique du squelette ρ_{sk} de la chènevotte et des bétons de chanvre est déterminée à partir d'un porosimètre à air (Figure III-10) [LEC03]. Le principe de la mesure consiste à comparer les volumes d'air de deux porte-échantillons (en bleu et orange sur la Figure III-10.a). Dans un premier temps, les deux volumes sont équilibrés à l'aide de seringues connectées aux porte-échantillons. Les volumes sont comparés en réalisant une dépression *via* un tube en U rempli d'eau (entouré en vert sur la Figure III-10.a) et reliant les deux porte-échantillons. L'équilibre des pressions est visible en comparant la hauteur de l'eau de part et d'autre du tube, ou à l'aide d'un manomètre. Dans un second temps, l'échantillon, qui occupe un certain volume, est introduit dans un des porte-échantillons (Figure III-10.b). Un rééquilibrage des volumes est alors nécessaire. Un volume d'air est ajouté à l'aide de la seringue : il correspond au volume du squelette de l'échantillon. Connaissant la masse introduite de l'échantillon, on peut ainsi en déduire la masse volumique du squelette.

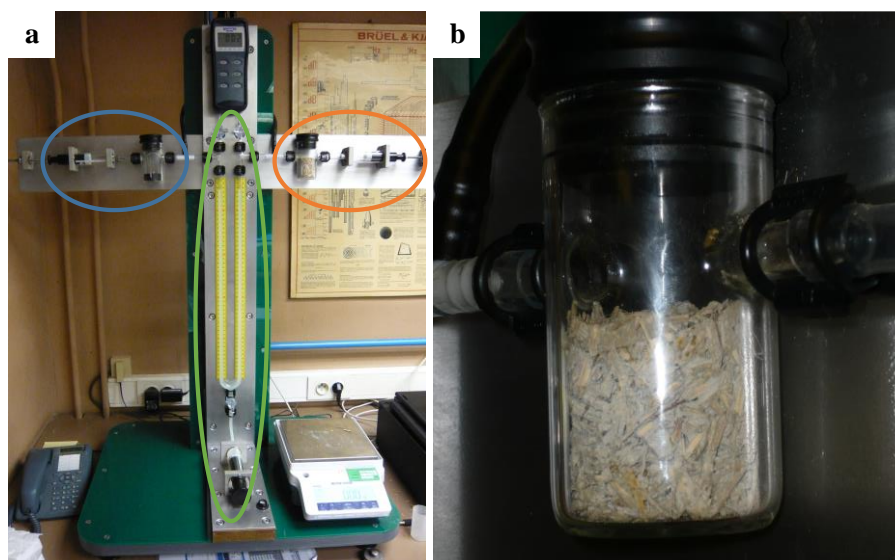


Figure III-10. Porosimètre à air a) avec la cellule de référence (bleu), le tube en U (vert), et la cellule de l'échantillon (orange) et b) porte-échantillon

Enfin, la porosité accessible à l'air Φ_{air} est calculée selon l'équation suivante :

$$\Phi_{air} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{sk}} \quad (III-8)$$

2.2.2. Pycnométrie à hélium

La masse volumique des parois du matériau est déterminée avec un pycnomètre à hélium (Micromeritics AccuPyc II 1340) (Figure III-11). Le principe du pycnomètre repose sur un différentiel de pression appliqué à l'échantillon. Ce dernier est placé dans une première chambre de l'appareil. Avant la mesure, une purge à l'hélium est réalisée. Pour la mesure, de l'hélium est introduit dans la chambre avec une pression donnée (1). Une fois la pression d'équilibre atteinte (2), une vanne s'ouvre vers une seconde chambre (3), et un équilibre est ensuite atteint entre la chambre en surpression contenant l'échantillon et la seconde chambre (4). La pression à l'équilibre dépend de la quantité d'hélium introduite initialement, et donc du volume de squelette du matériau. Le volume de squelette est déterminé en comparant la pression d'équilibre mesurée avec la pression d'équilibre lorsque la chambre est vide.



Figure III-11. Pycnomètre à hélium et schématisation des étapes de mesures [MIC18]

Les mesures sont réalisées en appliquant une pression de 19,5 psi, et un critère de stabilisation de la pression de 0,005 %. min^{-1} . Un porte échantillon de 10 cm³ est utilisé. Afin de connaître la valeur de la masse volumique $\rho_{\text{cell wall}}$ de la paroi végétale, la chènevotte est réduite en poudre jusqu'à passer totalement sur un tamis de 500 μm . Des mesures ont aussi été réalisées sur des bétons de chanvre. Dans ce cas, le volume du porte échantillon est de 100 cm³.

2.2.3. Microscopie électronique à balayage

Des observations par microscopie électronique à balayage (FEI Quanta 400) sont réalisées afin de caractériser la microstructure de la chènevotte et du béton de chanvre et d'identifier des microorganismes. En fonction du matériau à observer différents paramètres peuvent être ajustés.

La chènevotte, soit brute, soit extraite du béton de chanvre, est observée en mode SE (électrons secondaires). Pour ce mode d'observation, le contraste de l'image est fonction de l'état de surface et donne des indications sur la topographie de l'échantillon. La chènevotte est coupée dans le sens transversal ou longitudinal à l'aide d'un scalpel, déposée sur un plot avec une colle conductrice, puis est métallisée au carbone. Un faible vide et une tension entre 7 et 12,5 kV sont appliqués.

Les échantillons de béton de chanvre sont observés en mode BSE (électrons rétrodiffusés), le contraste se faisant en fonction de la composition chimique des éléments. Plus l'élément chimique est lourd, plus la zone est claire. De plus, une analyse EDX (Energie Dispersive des rayons-X) permet d'identifier les éléments présents. L'observation est faite sur un fragment de béton prélevé à partir des éprouvettes issues des essais mécaniques, enrobé sous vide dans une résine époxy qui réticule à température ambiante (EpoFix®), puis scié à l'aide d'une micro-tronçonneuse à eau. Il est ensuite poli selon les différentes étapes de préparation décrites dans le Tableau III-4 et métallisé au carbone. Pour les observations MEB, un haut vide est appliqué et la tension utilisée est de 12,5 kV.

Tableau III-4. Protocole de polissage

Support	Diamant Piano 220		Diamant Piano 1200	Diamant Largo 9 μm	Diamant Largo 3 μm	Diamant Largo 1 μm
Pression (N)	90	110	110	110	110	110
Durée	2 x 30 s	30 s	2 min	2 x 2 min	2 min	2 min
Lubrifiant	Eau		Eau	Ethanol	Ethanol	Ethanol

2.3. Caractérisations chimiques

2.3.1. Composition chimique de la chènevotte

Afin de connaître la composition chimique de la chènevotte, la méthode Van Soest a été utilisée selon la norme NF V18-122 [AFN13]. La chènevotte, broyée et séchée, est soumise à différents traitements et les masses des différents résidus sont déterminées. Un premier

résidu (NDF) est obtenu après attaque par une solution au détergent neutre. Le NDF est ensuite hydrolysé par une solution au détergent acide. Le résidu obtenu (ADF) est ensuite traité par une solution d'acide sulfurique à 72 %. Après lavages et séchage, le dernier résidu est obtenu (ADL). Les pesées successives des résidus obtenus pour chaque étape permettent de déterminer les fractions de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (Figure III-12) selon les équations (Eq. III-9), (Eq. III-10) et (Eq. III-11) :

$$\text{NDF} - \text{ADF} = \text{hémicellulose} \quad (\text{III-9})$$

$$\text{ADF} - \text{ADL} = \text{cellulose} \quad (\text{III-10})$$

$$\text{ADL} = \text{lignine} \quad (\text{III-11})$$

Les teneurs en composés sont exprimées en pourcentage par rapport à la teneur en matière sèche de l'échantillon.

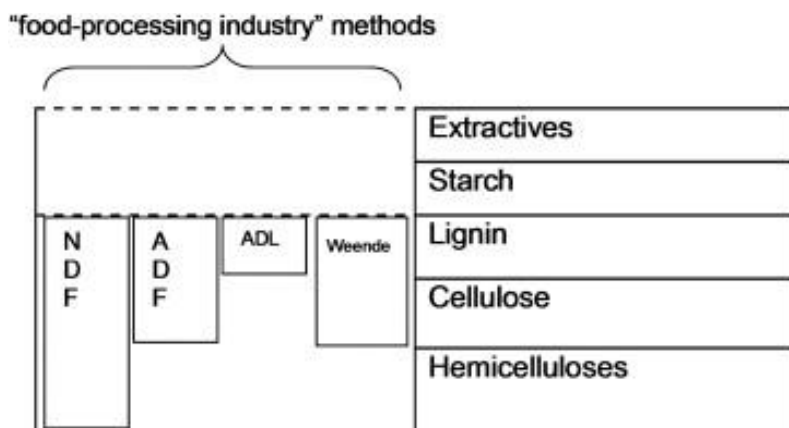


Figure III-12. Méthode Van Soest de détermination du taux de cellulose, d'hémicellulose, et de lignine [CAR11]

2.3.2. Teneur en composés extractibles de la chènevotte dans des solutions aqueuses

La quantité de composés extraits à partir de 4 grammes de chènevotte sous forme de poudre, immergés 1 heure dans 400 mL de solution aqueuse, est déterminée dans trois conditions différentes : de l'eau distillée à 20°C sous agitation, de l'eau distillée bouillante et une solution de soude à 1 mol.L⁻¹ sous agitation. La poudre est obtenue par broyage de la chènevotte à l'aide d'un broyeur à lames jusqu'à être totalement tamisée à 500 µm. La solution est ensuite filtrée. Le résidu est pesé pour déterminer la masse extraite dans la solution après séchage à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse (Figure III-13).

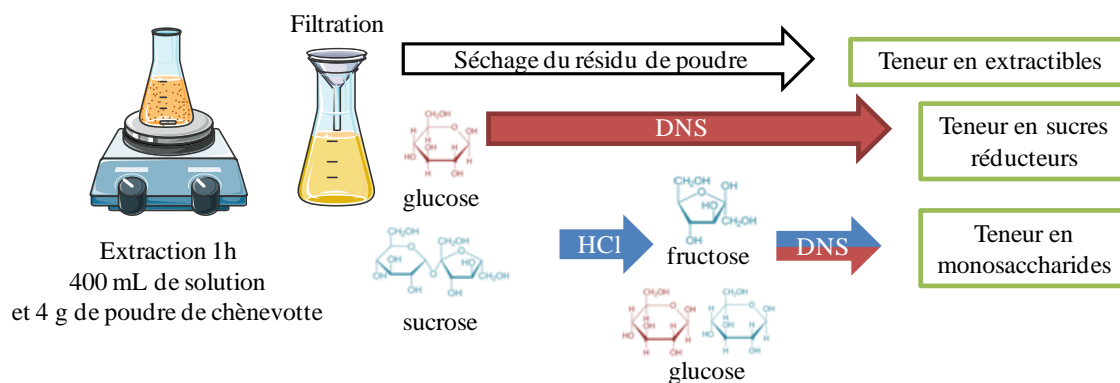


Figure III-13. Déterminations après extraction en solution, de la quantité de molécules extractibles, de la quantité de sucres réducteurs et la quantité totale de saccharides

2.3.3. Teneurs en sucres

2.3.3.1. Teneur en sucres réducteurs présents en solution

Les sucres réducteurs sont des saccharides pouvant réagir lors de réactions d'oxydo-réduction. Ils sont extraits dans les solutions aqueuses et sont dosés par spectrométrie UV-visible après réaction avec l'acide di-nitrosalicylique (DNS) en milieu alcalin. La molécule obtenue, l'acide amino-nitrosalicylique a une couleur rouge-orangé (Figure III-14). L'absorbance étant proportionnelle à la concentration en composé, la quantité de sucres ayant réagi est déterminée à l'aide d'une droite d'étalonnage.

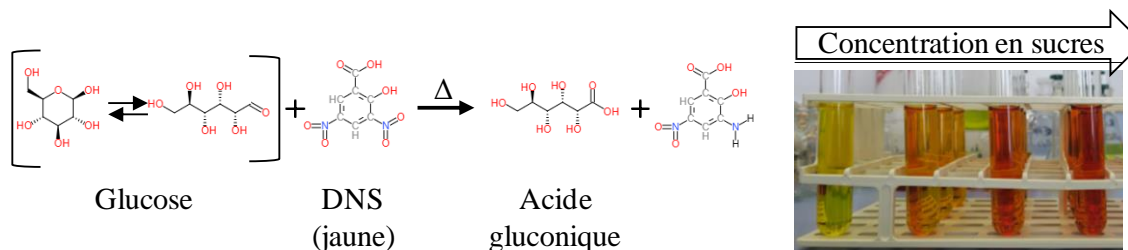


Figure III-14. Réaction du DNS avec les sucres réducteurs

Le dosage de sucres réducteurs est réalisé suivant le protocole décrit sur la Figure III-13, adapté de Wood [WOO12].

Un volume de 1,5 mL de la solution d'extraction est prélevé à laquelle est ajouté 1 mL d'une solution basique de DNS (10 g.L⁻¹ de DNS et 16 g.L⁻¹ de NaOH) et chauffée à 100°C au bain marie pendant 5 minutes. Après refroidissement, 7,5 mL d'eau distillée sont ajoutés. La solution est ensuite filtrée sur un filtre de 0,45 µm puis analysée par spectrométrie UV-visible (spectromètre Jasco V-630 associé au logiciel d'exploitation Spectra Manager version 2) dans une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique. La valeur de l'absorbance est relevée à 540 nm et est notée A_{540nm}. La masse de sucres réducteurs en solution est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage réalisée avec une quantité connue de sucres réducteurs étalons (Figure III-15). La masse de sucres réducteurs extraits par gramme de chenevotte est calculée en appliquant la formule (Eq. III-12) :

$$m_{\text{sucres.red/g de chenevotte}} = \frac{A_{540\text{nm}} \times V_{\text{extraction}}}{S_{\text{calib}} \times V_{\text{dosage}} \times m_{\text{chenevotte}}} \quad (\text{III-12})$$

avec

$m_{\text{sucres.red}}$ la quantité de sucres réducteurs (en mg) par gramme de chanvre

$V_{\text{extraction}}$ le volume d'eau (en mL) introduit pour l'extraction

S_{calib} la pente de la droite de calibration ($0,4286 \text{ mg}^{-1}$) (Figure III-15)

V_{dosage} (en mL) le volume de solution d'extraction prélevé pour le dosage

$m_{\text{chenevotte}}$ la masse (en g) de chanvre introduite pour l'extraction (4 g).

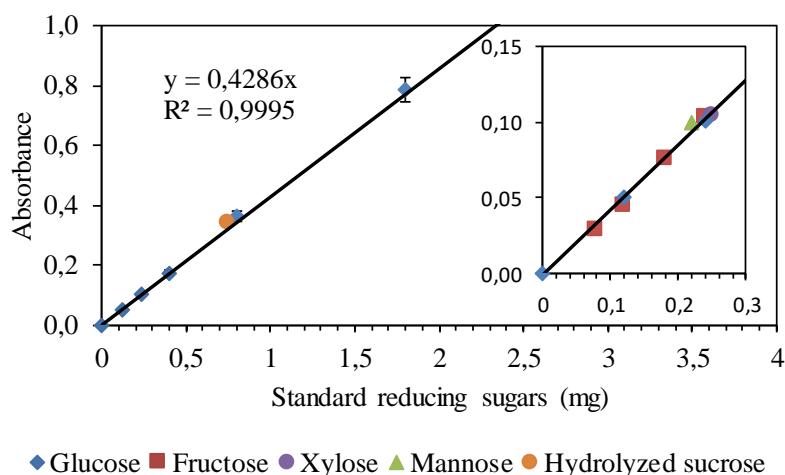


Figure III-15. Courbe d'étalonnage du dosage de monosaccharides par le DNS

2.3.3.2. Teneur en sucres totaux présents en solution

Les sucres non réducteurs comme le sucrose ne sont pas détectés avec la méthode présentée dans la partie précédente. Le sucrose est un oligosaccharide composé d'un monomère de glucose et d'un monomère de fructose, qui ne présente pas de fonction réductrice. Cependant, en adaptant le protocole décrit par Milowski [MIL08], une hydrolyse acide permet de décomposer les oligosaccharides en monosaccharides, qui peuvent alors être dosés par la méthode utilisant le DNS comme réactif.

Les sucres contenus dans 20 mL de la solution d'extraction sont hydrolysés par l'ajout de 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 2 mol.L^{-1} et chauffée à 100°C pendant 20 min. Le pH est ensuite ajusté à environ 7 par ajout progressif d'une solution de soude (NaOH) à 2 mol.L^{-1} . La solution est ensuite complétée à 50 mL dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée. Un volume de 1,5 mL de cette solution est prélevé pour faire le dosage par le DNS précédemment décrit.

La masse en monosaccharide est déterminée selon la formule (Eq. III-13) :

$$m_{\text{monosacc/g de chenevotte}} = \frac{A_{540\text{nm}} \times V_{\text{extraction}} \times V_{\text{hydrolysée neutre}}}{S_{\text{calib}} \times V_{\text{dosage}} \times V_{\text{hydrolysée prélevée}} \times m_{\text{chenevotte}}} \quad (\text{III-13})$$

avec

$m_{\text{monosacc/g de chenevotte}}$ la quantité de monosaccharides obtenue après hydrolyse acide de la solution d'extraction (en mg) par gramme de chanvre

$V_{\text{extraction}}$ le volume d'eau (en mL) introduit pour l'extraction

$V_{\text{hydrolysée neutre}}$ le volume de solution après hydrolyse et régulation du pH (mL), S_{calib} la pente de la droite de calibration ($0,4286 \text{ mg}^{-1}$) (Figure III-15)

V_{dosage} (en mL) le volume de solution d'extraction prélevé pour l'hydrolyse et le dosage

$V_{\text{hydrolysée prélevée}}$ le volume de solution hydrolysée neutre prélevé pour le dosage (en mL)

$m_{\text{chenevotte}}$ la masse (en g) de chanvre introduite pour l'extraction.

2.3.4. Analyse des phases minérales par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse

Dans ces travaux, les phases minérales des liants sont étudiées par analyse thermogravimétrique (ATG) (Netzsch STA 449 F1 Jupiter) couplée à un spectromètre de masse (Netzsch QMS 403 C Aëolos équipé d'un piège quadripolaire). L'ATG est une technique permettant d'identifier les composés ou des familles de composés chimiques en fonction de leur température de dégradation. L'échantillon est introduit dans un creuset reposant sur une microbalance et soumis à une rampe de température. Sur une plage de température donnée, des composés chimiques se dégradent, en dégageant des gaz. La perte de masse de l'échantillon est alors mesurée et les gaz formés sont analysés dans le spectromètre de masse.

Pour permettre son analyse, le liant est séparé de la chènevotte à l'aide d'un mortier, broyé et tamisé à $315 \mu\text{m}$. L'échantillon d'environ 180 mg est soumis à trois cycles de pompage, nécessaires pour l'analyse de spectrométrie de masse. La température augmente de 40°C à 1200°C avec une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'argon.

Un exemple de résultat pour un liant minéral est présenté Figure III-16. Sur la première plage de température jusqu'à 400°C , la perte de masse est associée à la déshydratation de phases hydratées comme les C-S-H, l'ettringite ou d'autres aluminates hydratés. La perte de masse est associée à l'apparition d'un pic du signal de spectrométrie de masse de l'eau ($m/z = 18$). Entre 400°C et 530°C , une perte de masse est due à la déshydratation de la portlandite, un second pic d'eau est obtenu. Enfin, entre 530 et 1000°C , la décarbonatation des carbonates de calcium est observée pour former de l'oxyde de calcium et du CO_2 . Un pic de CO_2 ($m/z = 44$) est bien visible. Les carbonates de calcium sont décomposés à partir de 600°C , la vaterite et l'aragonite entre 600°C et 700°C et la calcite autour de 800°C .

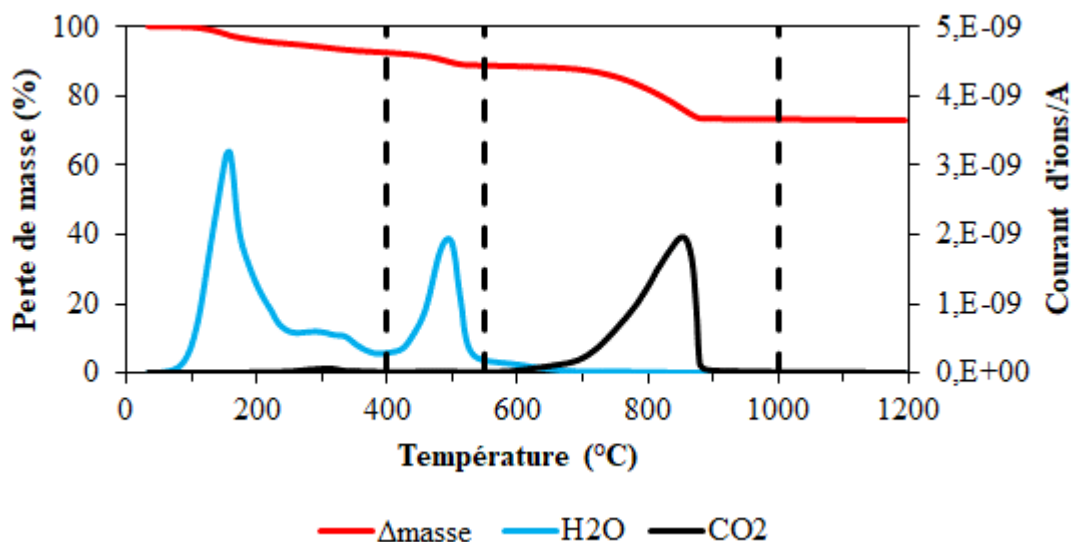


Figure III-16. Perte de masse par déshydratation et décarbonatation et suivi du courant d'ions de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone

2.3.5. Analyses des phases minérales par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'analyser de manière semi-quantitative les phases minérales cristallines des liants (appareil Philips PW 3830, anode Cobalt ($\lambda_{K\alpha}=1,789 \text{ \AA}$), pas de $0,02^\circ 2\theta$). Un faisceau de rayons X est envoyé selon un angle θ sur l'échantillon. En fonction de la structure cristallographique des phases minérales, les rayons X sont déviés avec un angle donné jusqu'au détecteur. L'intensité du signal dépend de la proportion de phases minérales présentes. Plusieurs pics peuvent être attribués au même composé en fonction des différentes orientations de la phase cristalline par rapport au faisceau. Le diffractogramme obtenu (Figure III-17) est comparé aux bases de données du laboratoire.

Les analyses de DRX sont réalisées sur les poudres de liant préalablement séparé de la chènevotte à l'aide d'un mortier, broyé et tamisé à $315 \mu\text{m}$ puis à $80 \mu\text{m}$.

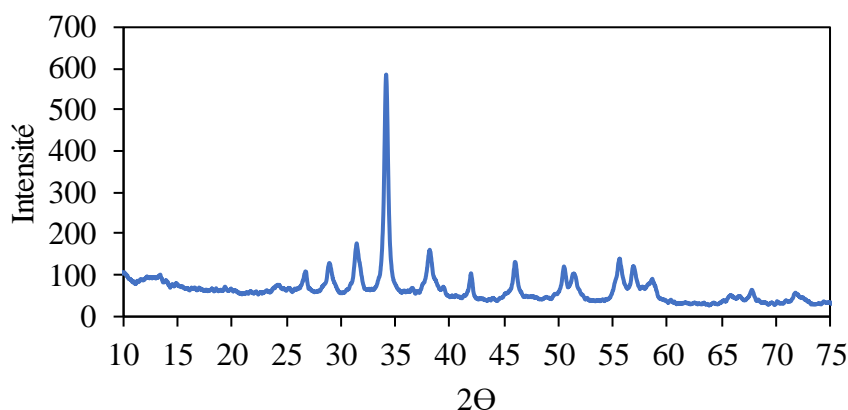


Figure III-17. Diffractogramme d'une poudre de liant minéral

2.3.6. *Suivi de l'hydratation des liants par calorimétrie isotherme*

L'hydratation des liants est suivie par calorimétrie isotherme (TA Instruments Tam-Air 8). Les réactions d'hydratation étant exothermiques, le flux de chaleur généré entre l'échantillon et le capteur situé sous le flacon est comparé au flux de chaleur mesuré pour le flacon de référence inerte. Ce flacon contient une quantité de sable calculée pour obtenir une capacité calorifique du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon analysé. On peut donc mesurer la différence de flux thermique au cours du temps par gramme de liant, et en déduire la quantité de chaleur cumulée par gramme de liant.

Environ 4 g de pâte de liant sont introduits dans un flacon en plastique de 20 mL après une minute de malaxage. Ce flacon ainsi que le flacon de référence contenant du sable sont placés dans l'appareil thermostaté à 25°C.

Pour la réalisation d'essais sur des échantillons contenant de la chènevotte ou de la poudre de chènevotte, l'ordre d'introduction des constituants est similaire à la démarche suivie pour la fabrication du béton de chanvre en mélangeant la pâte pendant une minute après chaque ajout de constituants.

2.4. Caractérisations microbiologiques

2.4.1. *Quantification des cellules fongiques*

Pour quantifier les moisissures présentes dans la chènevotte ou dans le béton de chanvre à l'état frais, 10 g de matériau sont introduits dans 90 mL d'eau distillée contenant 1 % de laurylsulfate de sodium (SDS), afin de faciliter l'extraction des spores présentes dans le matériau vers la solution (Figure III-18). Cette solution est agitée pendant 1 min à l'aide d'un Stomacher. La suspension obtenue est diluée successivement au 1/10, jusqu'à une dilution de 10^{-8} . 100 μ L de chacune de ces suspensions sont inoculées sur des boîtes de Petri contenant un milieu de culture favorable au développement de moisissures (potatoes dextrose à 12 g.L⁻¹ et agar à 10 g.L⁻¹). Deux boîtes de Petri sont inoculées pour chaque dilution, puis incubées pendant deux jours à 30°C. La cellule va alors former une colonie. Le nombre de colonies sur une boîte doit être compris entre 150 et 10 afin d'être pris en compte. Une fois le dénombrement effectué, la formule suivante est appliquée pour déterminer le nombre d'unités formant une colonie par gramme de matériau :

$$N (ufc.g^{-1}) = \frac{\sum c}{(n + 0.1n).d.V} \frac{V_{ex}}{m} \quad (III-14)$$

avec

$\sum c$ la somme de toutes les colonies comptées sur toutes les boîtes retenues

V le volume d'*inoculum* appliqué sur le milieu de culture de chaque boîte (0,1 mL)

n le nombre de boîtes par dilution (2)

d le taux de dilution de la première dilution retenue pour les comptages sur boîte

V_{ex} le volume de la solution d'extraction (90 mL)

m la masse d'échantillon (10 g de chènevotte seule ou 2 g de chènevotte dans 10 g de béton de chanvre frais).

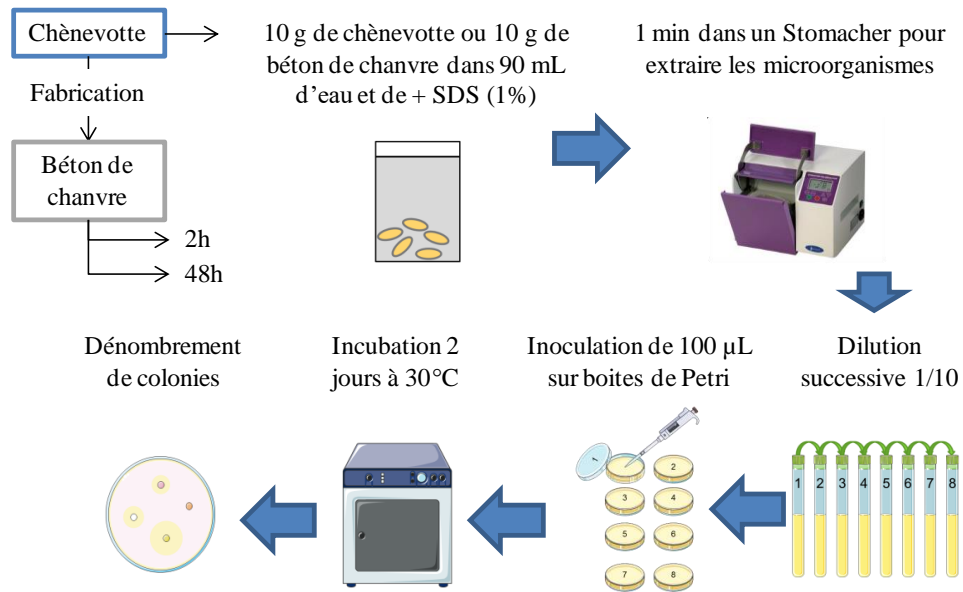


Figure III-18. Protocole de quantification de cellules fongiques viables pour la chènevotte et le béton de chanvre à l'état frais

2.4.2. Quantification des cellules fongiques en surface et au cœur du béton de chanvre

Un suivi du nombre de moisissures est réalisé au cours des vieillissements en plus d'une inspection visuelle pour détecter un possible développement fongique (Figure III-19). Dans ce cas, le prélèvement des cellules est réalisé par l'application d'un carré de scotch® de 5x5 cm² en surface et au centre des éprouvettes issues des essais mécaniques. Les moisissures sont extraites de la bande adhésive en l'immergeant dans 10 mL de solution contenant du SDS, puis en agitant le tube pendant 1 min. Les mêmes dilutions et inoculations que pour le protocole précédent sont effectuées, suivi par une incubation de cinq jours à 30°C. Cette fois, le nombre d'unités formant colonie s'exprime en ufc.cm⁻² à l'aide de l'équation suivante :

$$N (ufc.cm^{-2}) = \frac{\sum c}{(n + 0.1n).d.V} \frac{V_{ex}}{S} \quad (III-15)$$

avec :

Σc la somme de toutes les colonies comptées sur toutes les boîtes retenues

V le volume d'*inoculum* appliqué à chaque boîte (0,1 mL)

n le nombre de boîtes par dilution (1)

d le taux de dilution de la première dilution retenue pour les comptages sur boîte

V_{ex} le volume de la solution d'extraction (90 mL)

S la surface de la bande adhésive (25 cm²).

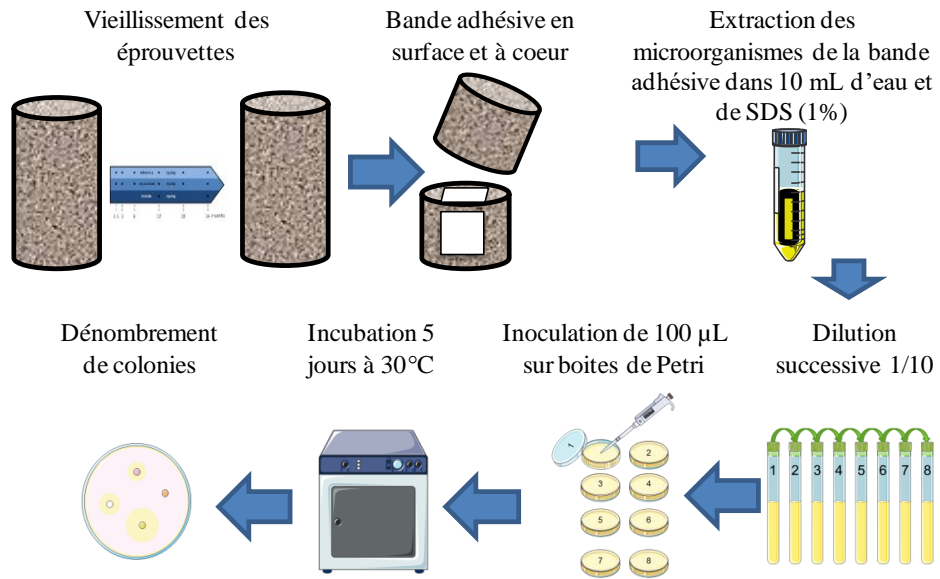


Figure III-19. Protocole de quantification de cellules fongiques au cours des vieillissements du béton de chanvre

Afin d’observer et identifier les espèces présentes sur les boîtes de Petri, des prélèvements de colonies sont effectués et mis en culture à 30°C dans un tube à essai contenant un bouillon nutritif (Potatoes Dextrose). Le développement fongique est ensuite observé par microscopie électronique après métallisation au carbone.

3. SYNTHÈSE

Le Tableau III-5 résume l'ensemble des paramètres analysés sur la chènevotte, le liant ou le béton de chanvre dans le cadre de ces travaux de thèse.

Tableau III-5. Liste des paramètres ou expérimentations réalisées pour la chènevotte (Ch), le liant (Li) et/ou le béton de chanvre (BC)

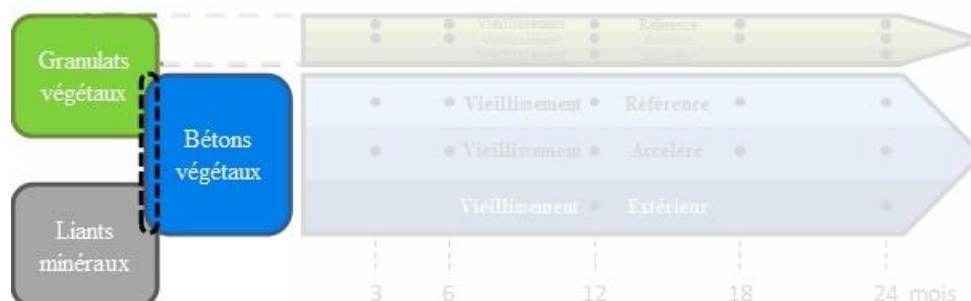
Domaine	Paramètre	Symbole	Technique	Ch	Li	BC
Propriétés fonctionnelles						
Propriétés thermiques	Conductivité thermique	λ	Hot Disk			X
Propriétés hydriques et hygriques	Isotherme de sorption	ω	DVS	X		X
	Modélisation isothermes		GAB	X		X
	Capacité absorption d'eau	K_1	RILEM	X		
	Taux initial d'absorption	IRA	RILEM	X		
Propriétés acoustiques	Coefficient d'absorption acoustique	α	Tube de Kundt	X		X
	Indice d'affaiblissement	TL	Tube de Kundt	X		X
Propriétés mécaniques	Résistance en compression	Rc	Presse hydraulique		X	X
Propriétés microbiologique						
Taux de moisissures	Quantité totale de cellules viables		Dénombrement issu d'un prélèvement massique	X		X
	Quantité de cellules viables en surface		Dénombrement issu d'un prélèvement surfacique	X		X
Type de moisissure	Différenciation couleur / morphologie		Observation visuelle	X		X
	Différenciation structure		Observation MEB			X

Domaine	Paramètre	Symbole	Technique	Ch	Li	BC
Propriétés microstructurales						
Microstructure	Imagerie		MEB	X	X	X
	Granulométrie		RILEM	X		
	Variation massique	Δm	Pesée	X		X
	Variation volume apparent	ΔV	Pesée et RILEM	X		
	Masse volumique apparent	ρ	RILEM + pesées	X	X	X
	Masse volumique de squelette	ρ_{sk}	Porosimètre à air	X		X
	Masse volumique paroi cellulaire	$\rho_{cell\ wall}$	Pycnomètre	X		X
	Tortuosité	α_{∞}	Acoustique	X		X
	Longueur caractéristique visqueuse	Λ	Acoustique	X		X
	Résistivité à l'air	Σ	Acoustique	X		X
	Surface spécifique de sorption	S_m	DVS + GAB	X		X
Porosités	Porosité à l'air	Φ_{air}	Porosimètre à air	X		X
	Porosité à l'eau	Φ_{water}	Norme		X	
	Porosité à hélium	Φ_{He}	Pycnomètre à hélium	X		X
	Porosité acoustique	Φ_{acou}	Acoustique	X		X
	Porosité interparticulaire	Φ_{inter}	Acoustique	X		X
	Porosité intraparticulaire	Φ_{intra}		X		X
	Porosité intraparticulaire ouverte	Φ_{intra_opened}		X		
	Porosité intraparticulaire fermée	Φ_{intra_closed}		X		

Domaine	Paramètre	Symbole	Technique	Ch	Li	BC
Propriétés chimiques et physicochimiques						
Composition du végétal	Taux de cellulose		Van Soest	X		
	Taux d'hémicellulose		Van Soest	X		
	Taux de lignine		Van Soest	X		
	Taux d'extractibles		Van Soest + extraction	X		
	Taux de sucres réducteurs		Dosage spectrométrie UV-visible	X		
	Taux de saccharides extractibles		Dosage spectrométrie UV-visible + Chromatographie liquide	X		
	Composés aromatiques		Spectrométrie UV-visible	X		
Composition du liant	Identification des phases minérales		DRX		X	X
	Taux d'anhydres		ATG		X	X
	Taux d'hydrates		ATG + SM		X	X
	Taux de portlandite		ATG + SM		X	X
	Taux de carbonate de calcium		ATG + SM		X	X
	Composition en élément		ICP		X	
Hydratation	Chaleur dégagée		Calorimétrie		X	X
	Chaleur cumulée		Calorimétrie		X	X
pH	pH de surface		pHmètre et sonde de surface			X
	Front de carbonatation		Essai à la phénolphthaléine		X	X

- CHAPITRE IV -

Interactions minéral/végétal et végétal/minéral de bétons de chanvre



Sommaire

INTRODUCTION	95
PARTIE A. INFLUENCE DU LIANT SUR LES PROPRIETES DE BETONS DE CHANVRE.....	97
1. INTRODUCTION.....	97
2. MATERIALS AND METHODS.....	98
2.1. Raw materials	98
2.2. Hemp concretes and mortar manufacturing and curing conditions.....	100
2.3. Functional properties	101
2.4. Microstructure.....	103
2.5. X ray diffraction (XRD)	104
3. RESULTS	104
3.1. Functional properties	104
3.2. Density, microstructure and porosity.....	107
3.3. Chemical analyses.....	110
4. DISCUSSION	111
4.1. Impact of the presence of a mineral binder with shiv	111
4.2. Impact of the nature of the binder on hemp concretes properties.....	112
4.3. Impact of the shiv in hydration and mechanical properties	113
5. CONCLUSION	114
PARTIE B. INFLUENCE DE LA CHENEVOTTE SUR L'HYDRATATION DES LIANTS MINERAUX	115
1. INTRODUCTION.....	116
2. MATERIAUX ET METHODES	120
2.1. Matériaux	120
2.2. Méthodes	121
3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	125
3.1. Effet retardateur d'hydratation de la chènevotte.....	125
3.2. Optimisation des conditions d'extraction	128
3.3. Quantification des extractibles des chènevottes	131
4. CONCLUSION.....	137
5. RESULTATS COMPLEMENTAIRES : HYDRATATION DU LIANT FORMULE A LA CHAUX ET DU CIMENT NATUREL EN PRESENCE DE CHENEVOTTE.....	139
CONCLUSION DU CHAPITRE	143

INTRODUCTION

L'objectif de la thèse est de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement des bétons de chanvre, il est donc essentiel de caractériser les bétons de chanvre formulés avant de leur faire subir les trois types de vieillissement introduits dans le chapitre précédent. Ainsi ce chapitre se focalise sur la caractérisation des propriétés initiales des bétons de chanvre, après les trois mois de cure et avant l'application des différents protocoles de vieillissement.

Des interactions existent entre les deux composants du béton de chanvre : le liant va pouvoir modifier les propriétés de la chènevotte, et la chènevotte va influencer les propriétés du liant. Ce chapitre va porter une attention particulière à l'identification de ces interactions qui pourront expliquer certaines propriétés fonctionnelles observées et influencer les mécanismes de vieillissement.

Ce chapitre se décompose en deux parties, chacune composée d'un article scientifique, publié ou prêt à être soumis.

Dans la partie A, nous nous intéresserons à l'influence du type de liant sur les propriétés initiales des bétons de chanvre. La caractérisation des propriétés des matériaux se focalise sur le lien entre les propriétés fonctionnelles et les propriétés microscopiques (Figure IV-1). Cette partie se compose d'un article publié dans le journal *European Journal of Environmental and Civil Engineering* en mars 2018 [DEL18].

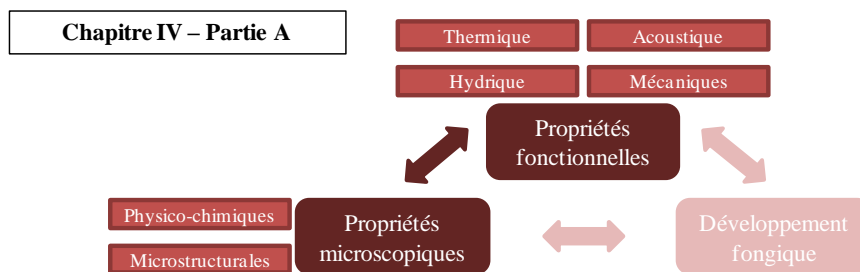


Figure IV-1. Schéma représentant les liens entre les propriétés étudiées dans la partie A du chapitre IV

Dans la partie B, les interactions entre les molécules issues de la chènevotte et les liants minéraux sont plus particulièrement étudiées (Figure IV-2). En effet, il a été vu dans le chapitre I que l'hydratation de liants peut être modifiée en présence de particules de chanvre. Cette partie est composée d'un article qui est en cours de traduction pour être soumis en septembre 2018 dans *Cement and Concrete Research* [DEL18b] ainsi que d'un complément de ces résultats.

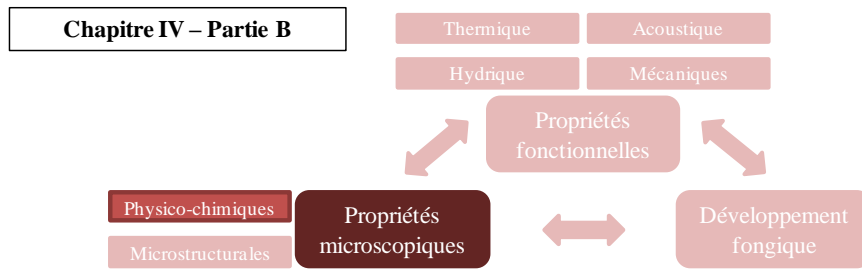


Figure IV-2. Schéma représentant les propriétés étudiées dans la partie B

PARTIE A.

INFLUENCE DU LIANT SUR LES PROPRIETES DE BETONS DE CHANVRE

Influence of binder on the multiscale properties of hemp concretes

Guillaume Delannoy, Sandrine Marceau, Philippe Glé, Etienne Gourlay, Marielle Guéguen-Minerbe, Dinarzed Diafi, Issam Nour, Sofiane Amziane, Fabienne Farcas

Publié dans European Journal of Environmental and Civil Engineering, mars 2018

<https://doi.org/10.1080/19648189.2018.1457571>

ABSTRACT

Biobased materials are increasingly being used for building insulation. Hemp concrete is an efficient thermal insulation material, containing renewable resources, providing living comfort thanks to its acoustical and hygrothermal properties.

In this study, two hemp concrete ‘wall’ formulations are manufactured with the same type of hemp shiv and two commercial binders: natural cement and a lime-based formulated binder. Ninety days of curing (65 % RH – 20°C) ensure the hardening of the materials. Mortars are made up simultaneously to control the behaviour of the binders.

The influence of binders on functional properties of hemp concretes and the relation with their microstructure are investigated in this article. The two materials exhibit similar thermal conductivity, acoustic performances and hydric properties, linked to their similarities considering density, open porosity, air resistivity, specific surface area and pore size. However several other parameters describing the microstructure of the concretes are different depending on the binder, such as interparticle porosity, intra-porosity and tortuosity. Both formulations have low compressive strength compared with hemp concretes analysed in other studies. In our case, hydration of binders does not appear to occur. This could be due to an impact of the shiv extractible compounds on the hydration of the mineral binders.

1. INTRODUCTION

19 % of the global greenhouse gas emissions are attributed to the building sector [LUC14]. They are largely due to indirect CO₂ emission, especially linked to the production of energy used to cool and heat spaces. Better insulation of buildings is reducing this energy consumption, but raw materials extraction and manufacturing to obtain insulation materials have also an impact in the environmental cost of a building. For these reasons, environmentally friendly and efficient insulation biobased materials are increasingly used for thirty years [ROS14]. Renewable resources, such as hemp shiv, are combined with mineral binders to produce hemp concrete – one of the most commonly used biobased insulation materials. Hemp concretes not only offer thermal insulation but also ensure a comfortable habitat with moisture management and favourable acoustical properties [CER05][GOU14][GLE13].

Hemp concrete is based on hemp shiv – the woody part of the stalk crushed in particles. These aggregates, which represent the main volume fraction of the materials, are covered and linked together by a mineral binder layer to ensure the cohesion of the concrete. Hemp concrete contains different proportion of binder depending on its use (insulation of roofs, walls or floors). The mineral binder is often based on lime, with the possible addition of cement or pozzolanic materials [AMZ16][NOZ12b][MAG10]. Both pure lime (hardening only by carbonation) and/or hydraulic lime (hardening by hydration and carbonation) are used. Natural cement is also used with hemp shiv to formulate hemp concrete [MAR17b]. In general, the microstructure of materials determines their properties. For materials based on mineral binders, their chemical composition and the formulation impact the porosity and then the mechanical performances [ARN12][SIL15][ARA06]. For hemp concretes, the addition of shiv, whose porosity is high [JIA17] induces a complex microstructure of the material which determine the thermal properties, the hygroscopic behaviour, and the acoustical performances of this material [NGU16][COL14][COL13][OUM16][GLE11][FOS17]. Moreover, interactions can occur between the vegetal and mineral parts. Indeed, plants have a negative impact on the hydration of binders [DIQ15][SED08], and alkaline degradation of plants have also been observed in fibre-cement composites [WEI14][WEI15].

This work is the basis for a larger study on the evaluation of the durability of hemp concretes. In this article, the authors present a broad range of multifunctional and microstructural properties of hemp concretes, focusing on the relationship between the properties at different scales. In this aim two different binders commonly used for hemp concretes have been selected: a lime-based binder and a natural cement. Firstly, the impact of the presence of the binder on the shiv properties is analyzed, with thermal conductivity measurements, acoustical performances, hydric behaviour and the study of the microstructure. Secondly the impact of the nature of the binder on the properties of hemp concretes is investigated. Finally, the mechanical behavior of the materials is discussed.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Raw materials

2.1.1. Hemp shiv

One type of commercial hemp shiv (HS) for insulation is used in this study. The main characteristics of these vegetal aggregates are presented in Table IV-1 and Figure IV-3: apparent dry density of shiv in bulk, water absorption curve, initial rate of water absorption (IRA) after 1 minute of immersion, water absorption coefficient (K_1), the particle size distribution, and fibre and dust contents. All these physical parameters are measured in accordance with RILEM protocols [AMZ17].

Table IV-1. Physical parameters of hemp shiv

	Apparent density (kg/m ³)	Initial rate of water absorption (%)	Absorption coefficient (%/log(t))	Fibre and dust content (%)
Hemp shiv	118 ± 3	IRA = 197 ± 6	K ₁ = 50 ± 3	Fibre = 3.3 ± 0.6 Dust = 0.5 ± 0.2

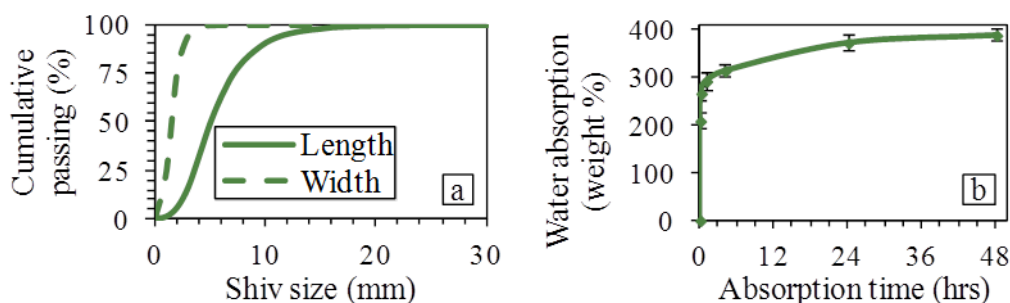


Figure IV-3. a) Size distribution of hemp shiv obtained by image analysis - b) Water absorption of hemp shiv

2.1.2. Mineral binders

Two different binders commonly used for hemp concretes are selected for this study:

- a commercially formulated binder based on natural lime (70 %) and hydraulic and pozzolanic binders (30 %), referred as FL in the text,
- a quick-setting natural cement (with 0.4 % in weight of retarding agent provided by the supplier), referred as NC.

The mineral chemical composition of the binders was determined by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), the Portlandite and calcium carbonates contents by thermogravimetric analysis (TGA) and their apparent density stated by the suppliers (Table IV-2).

Table IV-2. Mineral composition (ICP-AES), Portlandite and calcium carbonates levels (TGA) and apparent density (suppliers' data) for NC and FL

ICP-AES analysis			Thermogravimetric analysis		
	NC	FL		NC	FL
CaO	55.1 %	65.7 %	Loss of ignition at 1200°C	11.8 %	11.4 %
SiO ₂	12.7 %	10.7 %	Portlandite (pure lime)	6.7 %	36.5 %
Al ₂ O ₃	6.1 %	2.9 %	Calcium carbonate	24.7 %	3.0 %
Fe ₂ O ₃	1.9 %	1.4 %			
SO ₃	3.3 %	1.9 %			
MgO	3.3 %	1.1 %			
K ₂ O	1.1 %	0.7 %		NC	FL
Na ₂ O	0.18 %	0.1 %	Apparent density (kg.m ⁻³)	900-1100	700

The hardening of the lime-based formulation can be broken down into three kinds of reactions. The first is mainly the hydration of tricalcium silicate ((CaO)₃-SiO₂ called C₃S) and dicalcium silicate ((CaO)₂-SiO₂ called C₂S) to form calcium silicate hydrate ((CaO)_{1,7}-SiO₂-H₂O called CSH) and calcium dihydroxide (Ca(OH)₂) also called Portlandite or pure lime (Eq. IV-1 and Eq. IV-2). The second is the pozzolanic reaction between the pure lime and the pozzolan in the presence of water (Eq. IV-3). In this case, the stoichiometry of CSH depends on the type of pozzolan used [DOD90]. The last hardening reaction consists in the carbonation of the pure lime to form calcium carbonates (Eq. IV-4).



In case of natural cement, a quick setting (a few minutes) is observed thanks to the reaction of the aluminate phases, which are present in a large quantity (Table IV-2). For example, phases like tricalcium aluminate (Ca₃Al₂O₆ called C₃A) forms with water calcium aluminate hydrates and sulfocarbonaluminates in presence of sulphate (Eq. IV-5 and IV-6) [GOS12]. The long-term hardening of the binder is due to the hydration of C₂S (Eq. IV-2), which is the main component of the natural cement [GOS12] and contributes to the strength only after 28 days of drying [STA15].



2.2. Hemp concretes and mortar manufacturing and curing conditions

Two batches of hemp concretes for ‘wall’ application were manufactured in accordance with the procedure defined in the French construction rules [CeC12]. The same mix proportioning is used for both batches, with a total water to binder mass ratio of 1 and a binder to shiv mass ratio of 2. Hemp shiv is introduced to a mixer adapted for hemp concrete (Hemp Eco System mixer – 200 L), with half of the water and the retarder for the natural cement. Then, the binder and the remaining water are added. The fresh concrete is filled and manually compacted in different moulds to obtain a fresh density of 530 kg.m⁻³. Hemp concrete containing the binder formulated with lime is called FL-HC and the one containing natural cement NC-HC.

Normalised mortars are also manufactured according to EN 196-1 standard and are filled in 4×4×16 cm³ moulds. The mortar with FL is called FL-Mo, and the NC-based mortar NC-Mo.

After manufacturing, 90 days of curing ensure the hardening of hemp concretes by both hydration and carbonation reactions of binders. Specimens are kept in their moulds for 7 days at 20°C. They are then demoulded and stored for 81 days in a conditioned room (65 % RH and 20°C). The density of the specimens is monitored during the curing (Figure IV-4). To control the water content of the specimens, which affects the functional properties, 2 days of drying at

40°C are applied before any measurement [GOU17]. The final dry density obtained is respectively $348 \pm 9 \text{ kg.m}^{-3}$ and $350 \pm 13 \text{ kg.m}^{-3}$ for FL-HC and NC-HC.

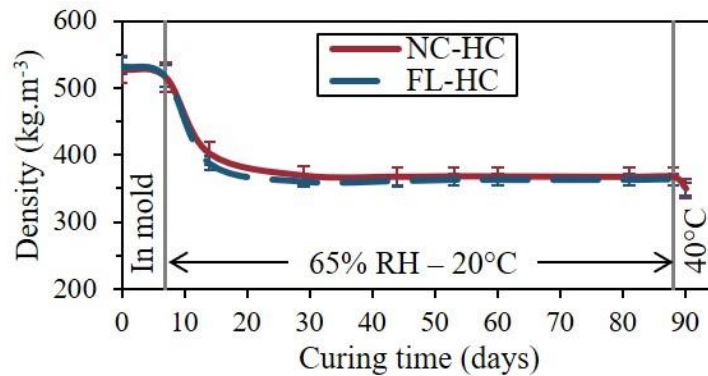


Figure IV-4. Density of hemp concretes during curing

2.3. Functional properties

2.3.1. Thermal conductivity

Thermal conductivity measurements, commonly used to characterise building insulation materials, are conducted using a transient measurement technique (Hot Disk method, Figure IV-5) at 24°C on 5 specimens for each formulation (measurement time 80 s, power 0.1 W). The probe is placed between two cylindrical specimens of 10 cm in diameter and 4 cm in thickness. This facility is covered by a bell to avoid the convection effect which could impact the measurement.



Figure IV-5. Hot Disk system with specimens of hemp concretes

2.3.2. Acoustical behaviour

Two acoustical properties are measured with a Kundt tube (AcoustiTube AFD 1000): the sound absorption coefficient α and the transmission loss TL. The sound absorption is the fraction of sound energy absorbed by a material. It is expressed as a value between 1 (perfect absorption, no reflection) and 0 (zero absorption, total reflection). α is described by the following equation:

$$\alpha = 1 - \left| \frac{p_r}{p_i} \right|^2 \quad (\text{IV-7})$$

with p_i the pressure of the incident wave and p_r the pressure of the reflected wave.

Transmission loss (expressed in decibels) describes the sound insulation provided by a material, and is determined with the equation:

$$TL = -10 \log \left| \frac{P_t}{P_i} \right|^2 \quad (IV-8)$$

with p_i the pressure of the incident wave and p_t the pressure of the transmitted wave.

Acoustical measurements are carried out on 3 of the 5 specimens used for thermal characterisation for frequencies in the range [50-2000 Hz]. To avoid leakages and sound loss in the measurement, the gap between the specimen and the tube is filled with Teflon tape and vaseline. For measurements on hemp shiv in bulk, the imposed thickness is 4 cm and the density is fixed at 130 kg.m^{-3} .

2.3.3. Sorption isotherms

Isotherms of sorption are plotted from a Dynamic Vapour Sorption system (SMS DVS Advantage) at 25°C . Samples of hemp concretes and hemp shiv weighting a few tens of mg are used for measurements. Isotherms describe the moisture adsorption depending on relative humidity. The moisture content is determined at successive stages of increasing relative humidity. The change of stage occurs if the variation in mass is less than 0.005 % per minute during 30 minutes. If not, the maximal duration of a stage is 12 hours. The water content ω is calculated according to the following equation (Eq. IV-9):

$$\omega = \frac{m_{DVS} - m_0}{m_0} \quad (IV-9)$$

where m_{DVS} is the mass recorded at the end of each stage and m_0 the mass of the dry sample.

To describe the overall behaviour of isotherms, the GAB model (Eq. IV-10) is used with the experimental data, as described in other studies [MAZ16]. The GAB model is physically valid when there is no capillary condensation ($<40\%$ RH). However it fits with experimental data over the whole RH range.

$$\omega = \omega_m \frac{RH \cdot C \cdot K}{(1 - RH \cdot K)(1 + RH \cdot C \cdot K - RH \cdot K)} \quad (IV-10)$$

with ω_m representing the monomolecular water content (kg.kg^{-1}), RH the relative humidity, and C and K the fitting parameters determined with the linearity of the model in the following equation:

$$\frac{RH}{(1 - K \cdot RH)\omega} = \frac{1}{K \cdot C \cdot \omega_m} + \frac{C - 1}{C \cdot \omega_m} RH \quad (IV-11)$$

This model relates the water content to the specific surface area S_m ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) of the material with the following equation (Eq. IV-12):

$$S_m = \sigma_m \cdot N \cdot \frac{\omega_m}{M} \quad (IV-12)$$

with σ_m being the surface of an adsorbed water molecule ($\approx 10 \text{ \AA}^2$), N the Avogadro constant ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) and M the molar mass of water (18 g.mol^{-1}).

2.3.4. Compression test

Compression tests on hemp concretes are performed on a hydraulic machine on three specimens (10 cm in diameter and 20 cm in height) following the protocol described by Niyigena [NIY16b]. Mechanical tests on mortars are done in accordance with the EN 196-1 standard.

2.4. Microstructure

The microstructure of hemp concrete is observed on FEI Quanta 400 Scanning Electron Microscope (SEM) in secondary electron mode (SE) for samples of concrete and in backscattered electrons mode (BSE) for resined, sawn, polished and coated samples.

The porosity of hemp shiv in bulk and of hemp concretes is illustrated in Figure IV- 6 and is quantified by several techniques.

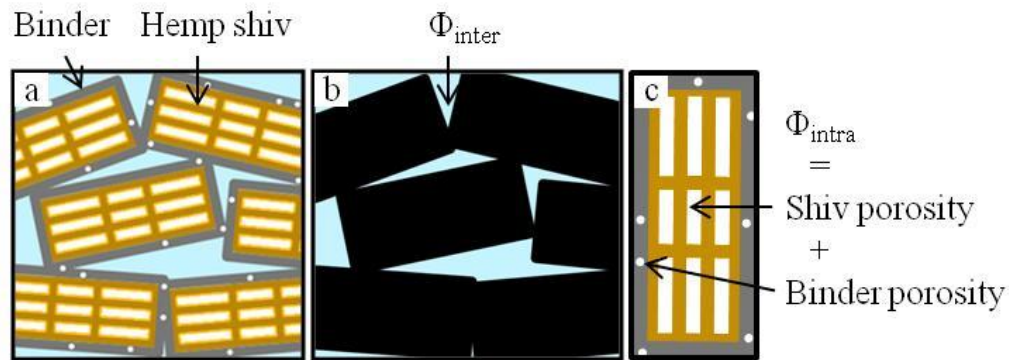


Figure IV- 6. a) Illustration of the microstructure of hemp concrete - b) Interparticle porosity - c) Intra-porosity

- The open-air porosity ϕ is measured with an air porosimeter as described by [GOU17] on 4 specimens whose dimensions are 3 cm in diameter and 4 cm in thickness. ϕ represents the volume fraction of the open porosity. The skeleton volume V_s is determined by the Boyle–Mariotte law. Knowing the mass of the sample m and its apparent density ρ , it is possible to measure the skeleton density ρ_s and Φ with the following equations (Eq. IV-13 and Eq. IV-14):

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (\text{IV-13})$$

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (\text{IV-14})$$

- The interparticle porosity Φ_{inter} represents the voids between particles due to the imperfect arrangement of aggregates (Figure IV- 6.b). The pore size is in the millimetric range. Values are evaluated with acoustical measurements as described in Glé *et al.* [GLE12].
- Intra porosity Φ_{intra} is deduced from Φ and Φ_{inter} , using the equation (Eq. IV-15):

$$\Phi_{intra} = \frac{\Phi - \Phi_{inter}}{1 - \Phi_{inter}} \quad (\text{IV-15})$$

Φ_{intra} represents the porosity of a hemp concrete particle, *i.e.* the particle porosity in the case of loose hemp shiv or the combination of particles and binder porosities in the case of hemp concretes (Figure IV- 6.c).

The water porosity of mortars is measured in accordance with the EN 206-1 standard.

Other parameters describing the microstructure of the material are obtained from the acoustical measurements [GLE12]:

- σ is the airflow resistance of the material;
- α_{∞} is the tortuosity describing the sinuosity of the porous network;
- Λ is the viscous characteristic length which corresponds to an estimation of the size of interconnection between pores.

2.5. X ray diffraction (XRD)

Hydration and carbonation of binders are semi-quantitatively analysed by X-ray diffraction (Philips PW 3830 diffractometer with Cobalt K_{α} wavelength and 0.02 scan step size). To follow the hydration reactions, only anhydrous compounds are discussed, as amorphous hydration products are difficult to observe. Samples are manually crushed with a pestle and mortar to separate the mineral part and the shiv, and sieved at 315 μm before analysis.

3. RESULTS

3.1. Functional properties

3.1.1. Thermal conductivity

The thermal conductivity of the two hemp concretes (Table IV-3) is about $0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Those values are in the range of values expected for this material density: Marceau *et al.* [MAR17b] obtained $0.105 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ on hemp concrete with a dry density of $325 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, and the modelling proposed by Collet & Pretot [COL14] estimates the thermal conductivity for a dry density of $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ between 0.1 and $0.12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ which is in line with our results.

Table IV-3. Dry density, skeleton density of NC-HC, FL-HC and hemp shiv - water/binder ratio after drying and thermal conductivity of NC-HC and FL-HC

	NC-HC	FL-HC	Hemp shiv
Dry density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	350 ± 13	348 ± 9	118 ± 3
Skelton density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1404 ± 16	1482 ± 17	860 ± 19
Water/binder ratio after drying	16 %	13 %	
Thermal conductivity ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.107 ± 0.005	0.101 ± 0.003	

3.1.2. Acoustical behaviour

The sound absorption coefficient and the transmission loss of hemp concretes and bulk shiv are presented respectively in Figure IV-7.a and Figure IV-7.b. Sound absorption, α , is in the range of [0.2-1] between 500 and 2000 Hz, with a maximum around 1250 Hz. The maximum is higher for both hemp concretes than for hemp shiv (respectively 0.98 and 0.90). The same observations are made for TL.

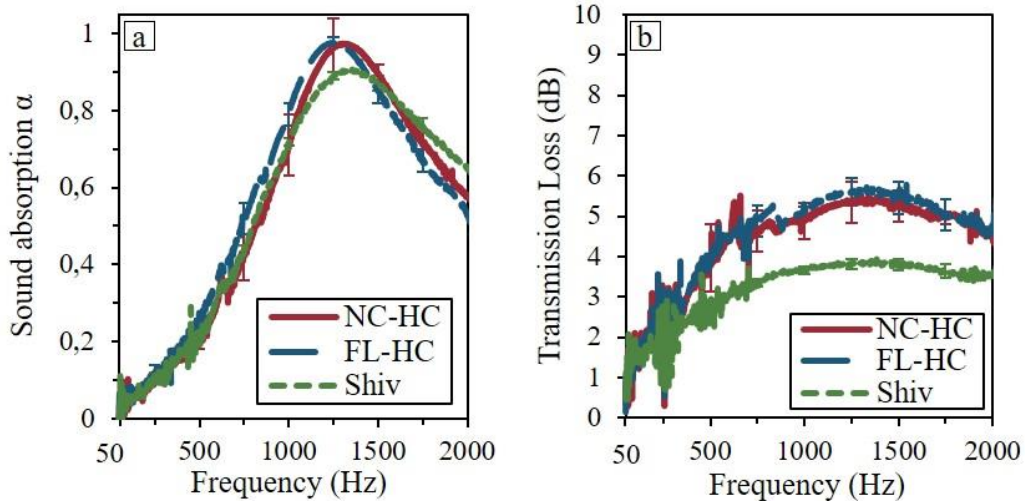


Figure IV-7. Acoustical properties for NC-HC, FL-HC and shiv: a) Sound absorption coefficient - b) Transmission loss

It is important to note that for this typical application (building wall), hemp concrete is implemented with a thickness between 20 and 30 cm. The sound absorption and the transmission loss increase with the wall thickness with a shift of the absorption spectra to lower frequencies [GLE13]. Based on the acoustical parameters presented in section 2.4, and assuming an homogeneity in the material, the modelling of the sound absorption behaviour of hemp concretes depending on a considered thickness of the material is performed [GLE12].

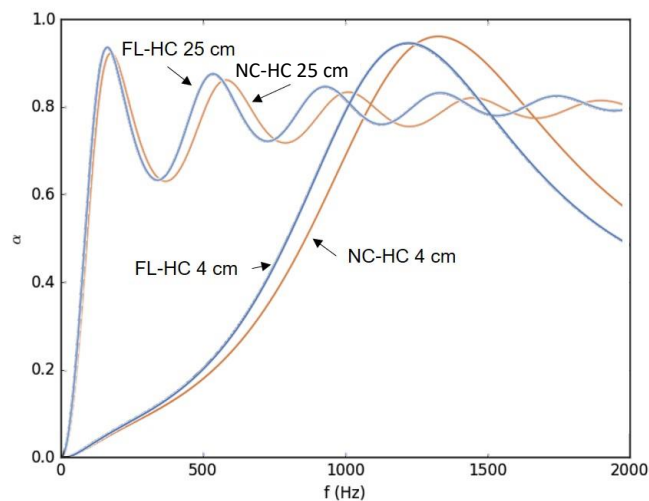


Figure IV-8. Modelling of sound absorption behaviour for FL-HC and NC-HC with a thickness of 4 cm and 25 cm

The results for the 4 cm thickness of the specimens and the results obtained from modelling for 25 cm wall thickness are presented in Figure IV-8. The sound absorption is in average around 0.8 in almost all the considered range of frequency which is in line with the literature.

3.1.3. Hydric property

When immersed in water, hemp shiv can absorb almost 400 % of its mass (Figure IV-3.b). In buildings, hemp concrete is not in contact with liquid water but with moisture which can be both adsorbed by the hemp shiv and by the mineral part through its porous structure [COL08]. Figure IV-9 redraws the water sorption isotherms of HS, FL-HC and NC-HC and the corresponding GAB model. Based on the results, shiv may absorb 25 % of its mass in moisture at 95 % RH. Hemp concretes show a similar trend, with moisture content around 12 % in a vapour-saturated atmosphere. For relative humidity higher than 80 %, mass equilibrium takes longer to achieve, the values obtained might be under-estimated. The fitting parameters of the GAB model are presented in Table IV-4.

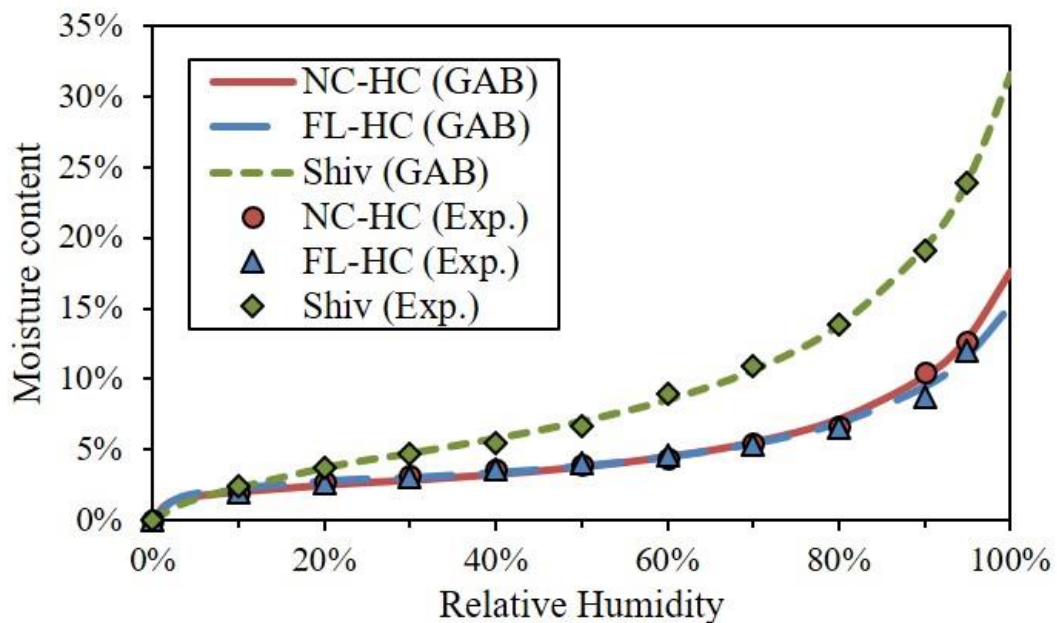


Figure IV-9. Sorption isotherms of NC-HC, FL-HC and shiv and modelling with GAB model (lines)

Table IV-4. Fitting parameters from the GAB model and the specific surface modeled for hemp shiv, NC-HC and FL-HC

	Hemp shiv	NC-HC	FL-HC
ω_m (kg.kg ⁻¹)	0.045	0.021	0.021
C	9.9	137.7	162.7
K	0.86	0.87	0.86
Specific surface (m ² .g ⁻¹)	182	72	71

3.1.4. Compressive strength

Strain-stress curves are plotted in Figure IV-10.a for NC-HC and Figure IV-10.b for FL-HC. The average of the maximal compressive strength (R_c) for hemp concretes and for mortars are presented in Table IV-5 with standard variation and coefficient of variation. NC-Mo has higher compressive strength than FL-Mo. Due to the chemical composition of the binder (Table IV-2), the hardening of FL-Mo is mainly due to the pure lime carbonation, leading to lower compressive strengths than hydraulic reactions [SIL08]. Similarly, the same trend is obtained for the two hemp concretes and, on average, NC-HC has higher compressive strength than FL-HC, thanks to the two highest R_c value reached, but with an important coefficient of variation (50 %).

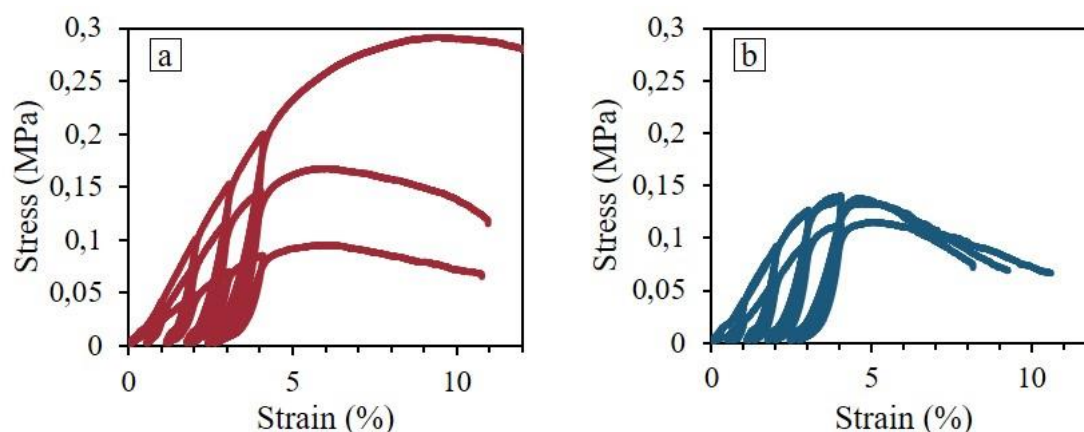


Figure IV-10. Strain–stress curves for a) NC-HC – b) FL-HC

Table IV-5. Compressive strength for NC-HC, FL-HC, NC-Mo and FL-Mo

	NC-HC	FL-HC	NC-Mo	FL-Mo
Compressive strength (MPa)	0.18 ± 0.10	0.13 ± 0.01	20.0 ± 3.6	10.9 ± 0.5
Coefficient of variation	50 %	8 %	18 %	5 %

3.2. Density, microstructure and porosity

3.2.1. Density

After demoulding and during the curing time, the density of hemp concretes decreases until 30 days, due to water evaporation, and remains stable until 90 days. The same evaporation time is observed by Nozahic [NOZ12]. The dry densities are presented in Table IV-3. These values highlight a similar density for both formulations. Considering that the decreasing of the weight is mainly due to water evaporation, the water incorporated into hydration products to binder ratio of hemp concretes after drying can be assessed from their density values. The water to binder ratios for dry NC-HC and FL-HC obtained are respectively 16 % and 13 %.

3.2.2. Microstructure observations

SEM observations on hemp concretes are presented on Figure IV-11.

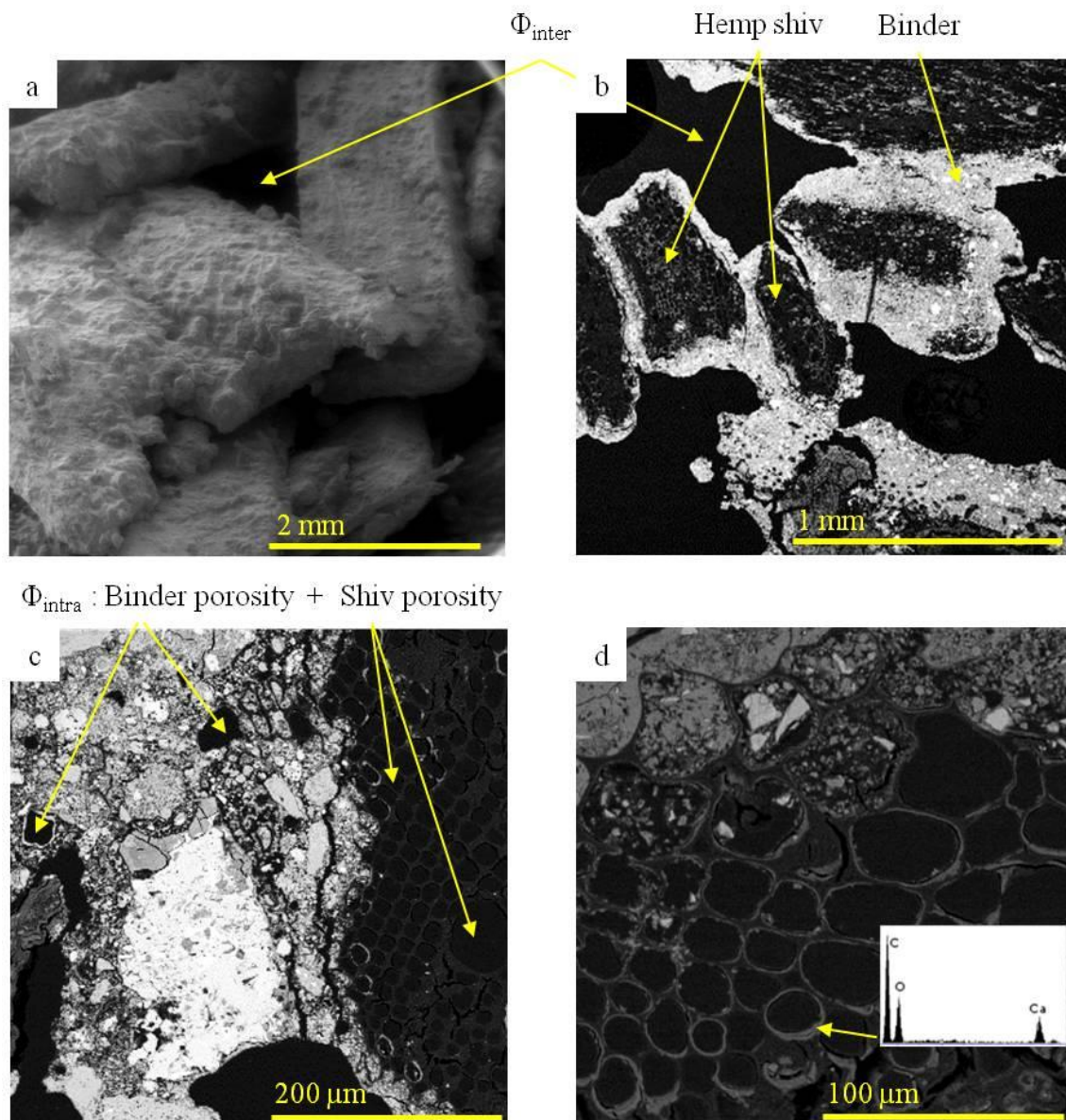


Figure IV-11. SEM pictures of hemp concretes a) NC-HC sample (SE mode) - b) FL-HC cross-section (BSE mode) - c) NC-HC cross-section (BSE mode) - d) FL-HC cross-section (BSE mode) with EDAX analysis

On the Figure IV-11.a, the observation of NC-HC samples in SE mode shows different particles of shiv covered and linked together by a layer of binder. The interparticle porosity Φ_{inter} is visible. The same observation is done for a cross section of FL-HC in BSE mode on polished surface (Figure IV-11.b). The thickness of the layer of FL-HC binder is evaluated between 50 μm (on the left) and 250 μm (in the centre). The higher magnification of the NC-HC cross section presented in Figure IV-11.c allows better observation of the porosity inside the shiv and inside the binder. The presence of tracheids ($\approx 10 \mu\text{m}$ in diameter) and vessels ($\approx 50 \mu\text{m}$ in diameter) reveals the presence of two types of cells in the shiv. Only the

largest pores of the binder are visible in this picture ($\approx 30 \mu\text{m}$ for the two pores indicated), even if nanometric porosities also exist [ARA06]. A portion of the binder fills the first rows of the shiv cells. This phenomenon is more frequently observed for FL-HC (Figure IV-11.d). EDAX analysis of the mineral part inside the shiv porosity shows the presence of carbon, oxygen and calcium.

3.2.3. Porosity

The water porosity Φ_w of mortars formulated with the two binders are presented in Figure IV-12. The porosity of NC-Mo is higher than FL-Mo one. With a formulation based on lime, higher porosity might be expected because lime has a higher porosity than cement [ARA06]. However, the presence of pozzolan in this formulation reduces the porosity of the blend [SAR14]. That could explain the lower porosity obtained for FL than for NC in mortars. This observation might seem to be contradictory with the compressive strength of mortars, as with a lower porosity, the compressive strength is lower for FL-Mo. But the chemical composition of binders must be taken into account [SIL08]. With more hydration products, the compressive strength is higher for NC-Mo.

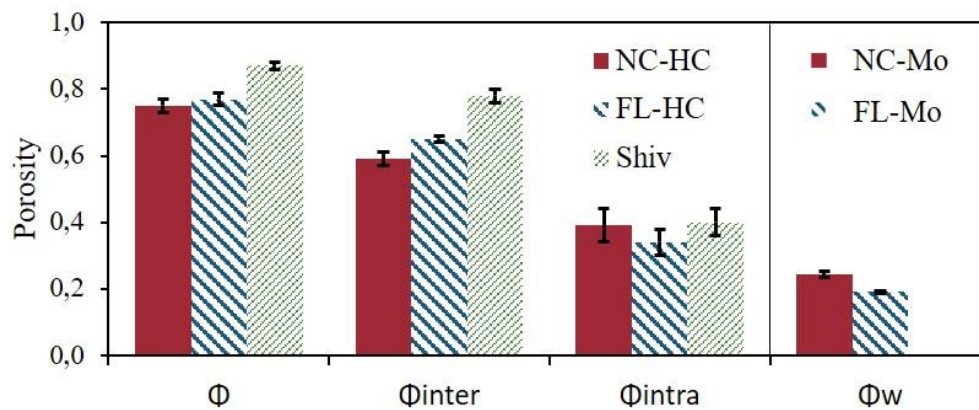


Figure IV-12. Φ , Φ_{inter} and Φ_{intra} for NC-HC, FL-HC and shiv and Φ_w porosity for NC-Mo and FL-Mo

Φ , Φ_{inter} and Φ_{intra} are also presented in Figure IV-12 for hemp shiv at 130 kg.m^{-3} and for hemp concretes. Φ is similar for both hemp concretes and lower than for hemp shiv. In the presence of binders, the increase of the skeleton density (Table IV-3) induces the decrease of the porosity according to Eq. IV-14. Φ_{inter} is also higher for hemp shiv than for hemp concretes. This is partly explained by the fact that the binder covering the shiv replaces the air volume initially present between particles. However, a difference is observed between NC-HC and FL-HC with Φ_{inter} higher for FL-HC than NC-HC one. As a consequence, Φ_{intra} is higher for NC-HC than FL-HC.

3.2.4. Microstructure parameters

The specific surface areas S_m obtained from the GAB model are presented in Table IV-4. Both hemp concretes have the same S_m value which is in the same order as obtained by Chamoin [CHA13] with $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ for higher concrete density (430 kg.m^{-3}).

Microstructures are also described with the acoustical parameters σ , α_∞ and Λ . The values obtained are respectively reported on Figure IV-13.a, Figure IV-13.b and Figure IV-13.c for hemp shiv and both concrete formulations. The resistivity and tortuosity are higher for hemp concretes than for hemp shiv. Similar resistivity values are found for the two formulations when the tortuosity is higher for FL-HC than for NC-HC. The characteristic viscous length is similar for HS and the two HC formulations.

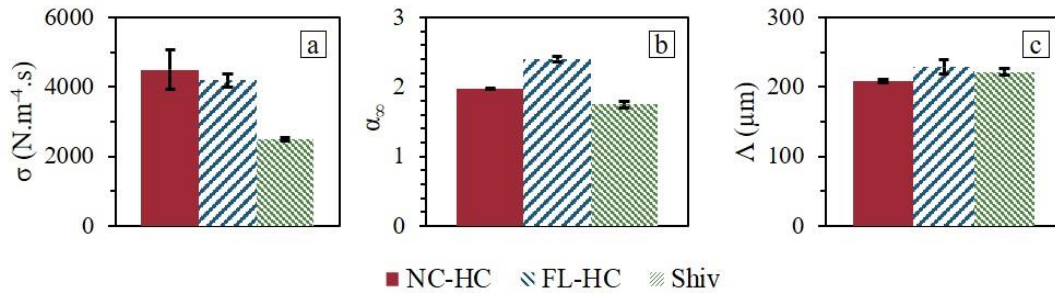


Figure IV-13. Acoustical parameters for NC-HC, FL-HC and shiv a) Resistivity - b) Tortuosity - c) Characteristic viscous length

3.3. Chemical analyses

For both binders, XRD patterns for anhydrous binders (FL & NC), mortars (FL-Mo and NC-Mo) and hemp concretes (FL-HC & NC-HC) are presented in Figure IV-14.

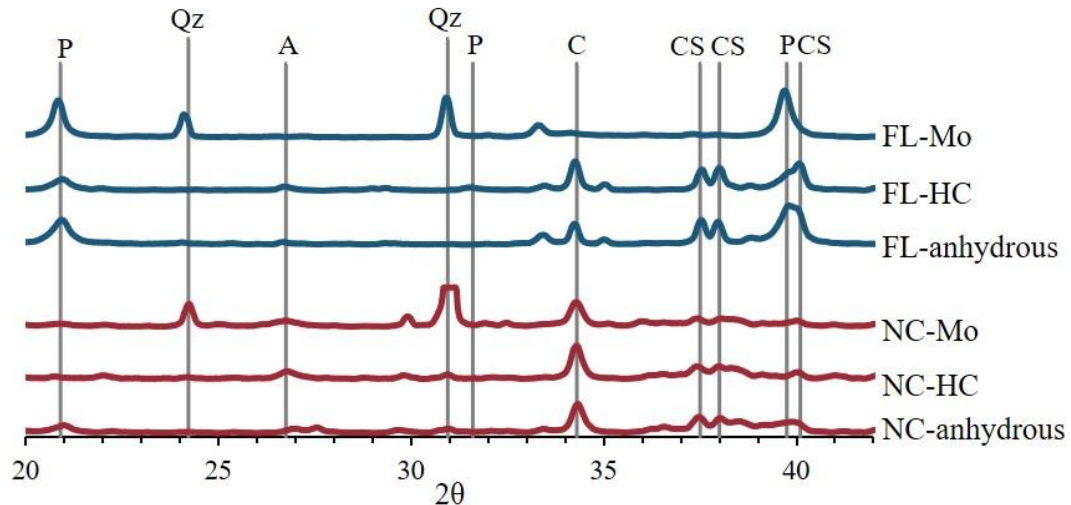


Figure IV-14. XRD patterns for FL anhydrous powder, FL-HC, FL-Mo, NC anhydrous powder, NC-HC and NC-Mo. P: Portlandite; A: hydrate aluminates; C: calcite; CS: calcium silicate ($C_3S + C_2S$); Qz: quartz from sand used in mortars

In the case of FL powder, anhydrous calcium silicate (CS) diffraction peaks are observed as well as calcite (C) and portlandite (P), quantified in Table 2. After comparison between this pattern and the pattern for FL-HC, the same intensity is observed for the CS peaks. That means hydration reactions (eq. IV-1 and IV-2) do not mainly take place during the curing time for this hemp concrete. However carbonation reaction is occurring, visible by the reduction of the intensity of portlandite peak, and the higher intensity for calcite. Concerning the mortar FL-Mo, CS peaks are not visible meaning that the hydration is ensured. Concerning Portlandite,

its intensity peak is higher than for the FL powder due to hydration reactions (Eq. IV-1 and Eq. IV-2). As the hydration is ensured in this case, the quantity of portlandite increases, but is not consumed by carbonation. Indeed due to the lower porosity of mortars (Figure IV-12), carbonation of portlandite is much slower than for hemp concretes.

For NC, CS, P and C peaks are also observed. The pattern of NC-HC shows that CS peaks are still present and with an intensity closed to the ones of NC powder. The same hydration issue as for FL-HC seems to occur. However hydrate aluminates peak (A) is visible, aluminate anhydrous phases are then hydrated. For this binder the content of Portlandite is lower than for FL (Table IV-2) and the portlandite is totally consumed in NC-HC. For mortar NC-Mo, CS peaks are smaller than for NC-HC but still observable. NC anhydrous phases are mainly C_2S , with a hydration lasting months. That is why calcium silicate peaks are also visible in NC-Mo XRD spectra. C_2S hydration reaction produces less portlandite than C_3S , explaining why the Portlandite peak do not increase as for FL-Mo.

4. DISCUSSION

The results presented in the section 3 compare the functional and microstructural properties of hemp shiv in bulk, two formulations of hemp concretes and mortars. In this discussion, the impact of the presence of the binder on the shiv properties is firstly analyzed. Secondly the impact of the nature of the binder on the properties of hemp concretes is investigated. Finally, the mechanical behavior of the materials is discussed.

4.1. Impact of the presence of a mineral binder with shiv

Hemp shiv, the main component in volume of hemp concrete (65 %), provides the functional properties requested for insulation materials. Based on the results presented in section 3, it is observed that the binder added to manufacture hemp concrete appears in the form of a thin layer coating the vegetal aggregates (Figure IV-11) which modifies the properties of hemp shiv in bulk. Indeed the thermal conductivity increases by a factor of 2 between hemp shiv ($\approx 0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ in Magniont [MAG12]) and hemp concretes (Table IV-3). This is due to the higher thermal conductivity of the mineral part [GOU14] and to the decrease of porosity measured for hemp concretes (Figure IV-12). This change of microstructure also accounts for the enhancement of acoustical performances (Figure IV-7). The higher maximum values obtained for α and TL for hemp concretes result from an increased resistivity (Figure IV-13.a), brought about by the presence of the mineral binder.

Concerning hydric properties, isotherms of sorption are also dependent on the microstructure of the material. According to the water vapor sorption curves (Figure IV-9), hemp concretes adsorb two times less moisture than hemp shiv at 95 % RH. In parallel of this study, a measure realized on NC paste shows that this binder adsorbs around 8 % of moisture of its weight at the same RH. Taking into account the mass composition of dry NC-HC (70 % of hydrated binder and 30 % of hemp shiv) and the moisture content for each component, the value closed to 12 % of moisture content is calculated for NC-HC. For this concrete, hydric

properties can be thus deduced from the behaviour of each component with a simple rule of mixture.

4.2. Impact of the nature of the binder on hemp concretes properties

Property modifications of hemp shiv induced by the presence of binder are clearly visible whatever the binder used for the manufacturing of hemp concretes. Because the two binders used in this study have different chemical composition and different hardening process, the analysis is pursued further with the study of the impact of the nature of the binder on the properties of hemp concretes, with all the other manufacturing parameters remained identical.

Considering the macroscopic properties of the materials, similar functional properties are obtained for NC-HC and FL-HC in terms of thermal insulation (Table IV-3), acoustical performances (Figure IV-7) and hygroscopic properties (Figure IV-9).

At the microscopic scale, qualitative observations of the hemp concretes' overall microstructure by SEM for the lower magnification (Figure IV-11) do not highlight significant differences between the two concrete formulations. At the same time, similar quantitative values of dry density (Table IV-3), open-air porosity (Figure IV-12), air resistivity and viscous characteristic length (Figure IV-13.c) are also obtained using various experimental techniques. This similarity may account for the same functional properties, though some differences are observed for other parameters describing more accurately the microstructure of the material: Φ_{intra} and Φ_{inter} , and tortuosity α_{∞} .

At high magnification, SEM observations show that a part of the binder penetrates into the shiv porosity in more cells for FL-HC than for NC-HC (Figure IV-11). Toledo Filho *et al.* [TOL09] observed that in the presence of water, portlandite can be dissolved and then migrates and precipitates into the cells of the plant fibres. The mineralisation of cells wall by calcic phases is also observed in hemp concrete by Magniont *et al.* [MAG12]. EDAX analysis realized during SEM observations (Figure IV-11.d) does not allow to conclude on the nature of mineral phases observed in the shiv porosity. Indeed, the calcium detected can be attributed to portlandite or to calcium carbonates. The higher amount of Portlandite initially present in FL (Table IV-2) explains the fact that more calcic phases migrate to the shiv porosity for FL-HC than for NC-HC.

This migration also contributes to decrease intra-porosity Φ_{intra} for FL-HC compared to NC-HC. On one hand, the volume fraction of binder migrated inside the shiv fills the plant porosity. On the other hand it does not occupy the space between particles, leading to a higher Φ_{inter} for FL-HC than for NC-HC. The difference observed in binder porosity for mortars can also be involved in the higher Φ_{inter} for FL-HC. This result can be deduced from the fact that FL-Mo has lower water porosity than NC-Mo (Figure IV-12). Thus the volume occupied by the binder layer is lower for the lime-based binder.

Concerning differences of tortuosity observed between the two binders, the higher value obtained for FL-HC is explained by a higher compaction of this formulation. The link between

tortuosity and compaction has been observed by Gourlay *et al.* [GOU17] with the comparison of hemp concretes of different densities. In our case, if the lower binder powder apparent density of FL (Table IV-2) is taken into account, the volume of FL added in the mix during manufacturing is higher than for NC. Higher compaction is then needed to fill the mold and reach the same fresh density.

In this study, even if variations of these microstructural parameters have been observed for the two binders, the differences highlighted seem not to have a significant impact on the functional properties of hemp concretes.

4.3. Impact of the shiv in hydration and mechanical properties

Generally, the mechanical properties of concretes depend on their porosity but also on the chemical composition of the binder [SIL15]. In case of hemp concretes studied in this work, XRD analysis shows that the extent of binder hydration reactions is lower than the one obtained for mortars containing the same binders. Marceau *et al.* [MAR17b] calculate the theoretically minimal amount of water needed for the complete hydration of anhydrous natural cement, taking into account their typical chemical composition. The efficient water to binder ratio is found at 20 %, whereas a ratio of 16 % is determined in this study, depicting the fact that the hydration is not complete. Without additional information about the chemical composition of FL, the theoretically minimal amount of water needed cannot be calculated for this binder. Compared with the results presented in other studies (Figure IV-15), compressive strengths of FL-HC and NC-HC are found to be lower than other hemp concretes based on natural cement [NIY16b] or for formulations based on pure lime such as PF70 containing 70 % of pure lime [CER05][GOU14]. However the results obtained in this study are found equivalent with a formulation based on hydraulic lime (NHL) [GOU14]. That can be explained by the quality of vegetal aggregates which has an influence on the hydraulic reactions of the binder, but not on the carbonation reactions (Figure IV-14).

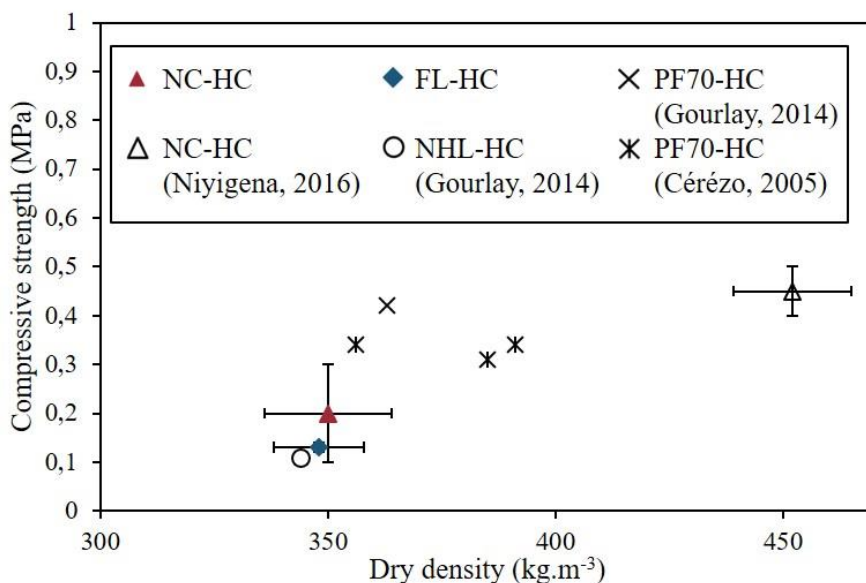


Figure IV-15. Compressive strength of NC-HC, FL-HC, PF70-HC (70 % of pure lime), and NHL-HC (NHL5) [NIY16b][GOU14][CER05]

Indeed, some of the shiv components are solubilised in the water used during the manufacturing. Some of them can delay or even inhibit the hydraulic reactions as observed by Magniont [MAG10], Diquelou *et al.* [DIQ15] and Nozahic [NOZ12]. Inhibition mechanisms have been studied in wood aggregate–concrete and in vegetal fibre–cement composites. For example, pectin can trap calcium ions which reduce the concentration of calcium available for hydration reactions [SED08]. Shiv saccharides (sugars) extracted in the water can also be adsorbed at the surface of cement grains and either form water diffusion barrier or poisoning precipitation sites of hydrates [FRY08]. The shiv may randomly inhibit the hydraulic reactions, which could explain the low compressive strength observed for NC-HC as well as its high variability.

5. CONCLUSION

In this study, two hemp concretes were formulated with one type of shiv and two different binders. The first one is based on lime, hydraulic and pozzolanic binders (FL-HC), and the other one is natural cement (NC-HC).

For both formulations, similar thermal conductivity, acoustic performances and hydric properties are observed. These results are mainly linked to the similar microstructure observed for the two concrete formulations in terms of density, open porosity, specific surface area, air resistivity and viscous characteristic length.

However, other parameters describing more accurately the microstructure are different, without significant impact on the concretes functional properties. These parameters are the two types of porosity Φ_{inter} and Φ_{intra} , which are respectively higher and lower for FL-HC than for NC-HC. The presence of pure lime in FL explains these results with a migration of calcic phases in the shiv porosity, as well as the lower porosity of FL binder measured on mortars containing this binder.

Possible negative effects of shiv leachates on hydration for the two binders may explain the weak mechanical properties measured and are confirmed by the low extent of hydration reactions observed by XRD. Further studies are in progress to identify and quantify the components present in shiv components and those which are responsible for hydration inhibition.

The characterisation of these two formulations is the first step in a larger study on the durability of hemp concretes. To observe and understand the evolution of properties over time, specimens are placed in different accelerated aging conditions: artificial laboratory aging and natural aging. With aging, the microstructure may evolve differently depending on the binder type, which might entail evolutions of the functional properties.

PARTIE B.
INFLUENCE DE LA CHENEVOTTE SUR L'HYDRATATION
DES LIANTS MINERAUX

Influence des extractibles de granulats de chanvre sur l'hydratation du ciment

Influence of hemp aggregate extractives on cement hydration

Guillaume Delannoy, Phuong-Linh Nguyen, Sandrine Marceau, Dinarzed Diafi, Marielle Guéguen-Minerbe, Philippe Glé, Etienne Gourlay, Sofiane Amziane, Fabienne Farcas

*Article en cours de traduction pour soumission dans Cement and Concrete Research
au mois de septembre 2018*

RESUME

Lors de la fabrication de matériaux contenant un liant minéral et des particules végétales, la prise du liant peut être retardée, voire inhibée par les composés extraits des végétaux. Dans cet article, trois types de chènevotte, granulats issus de chanvre d'origines différentes, sont analysés pour étudier la variabilité de leur composition en extractibles et leur influence sur l'hydratation d'un ciment. Des mesures de calorimétrie isotherme ont montré qu'un type de chènevotte entraînait un retard de prise du ciment plus important que les deux autres. L'analyse des composés libres extraits des végétaux a montré que cette chènevotte a une teneur en extractibles plus élevée que les autres chènevottes, et notamment en sucres. En comparant les résultats de calorimétrie avec ceux obtenus pour les mêmes quantités de sucres étalons, il a été mis en évidence que les teneurs en sucres mesurées sur les chènevottes n'expliquaient pas à elles seules le retard d'hydratation mesuré en présence de chènevotte. D'autres molécules extraites, comme des composés phénoliques, ont aussi un rôle sur l'hydratation du ciment.

ABSTRACT

During manufacturing of materials containing a mineral binder and vegetable particles, the hydration of binder can be delayed, even inhibited by the compounds extracted from the plants. In this paper, three types of hemp shiv, aggregates from different hemp origins, are analyzed to study the variability of their extractable composition and their influence on the hydration of cement. Isothermal calorimetry measurements showed that one type of hemp shiv resulted in a greater delay in setting the cement than the others. The analysis of the free extracted compounds from the plants showed that this hemp shiv has a higher extractable content than the others, and in particular in sugars. Comparing the calorimetry results with those obtained with the same quantities of standard sugars, it was found that the sugar content measured on the hemp shiv did not explain by themselves the hydration retardation measured in the presence of hemp shiv. Other molecules extracted, such as phenolic compounds, have also a role on the hydration of cement.

1. INTRODUCTION

Dans l'optique de réduire l'impact environnemental des bâtiments, les matériaux biosourcés sont de plus en plus employés dans les constructions. C'est notamment le cas d'isolants biosourcés, appelés bétons végétaux, qui sont constitués principalement de granulats végétaux comme la chènevotte, issue du chanvre. La tenue mécanique du matériau est apportée par l'ajout d'un liant minéral qui enrobe les particules. Lors d'une étude sur la durabilité du béton de chanvre, des éprouvettes correspondant à une formulation "mur" ont été fabriquées en utilisant des liants et une chènevotte conformes aux règles de construction de Construire en Chanvre [CeC12]. Sur ces matériaux, des résistances en compression inférieures à celles attendues ont été mesurées et attribuées à un défaut d'hydratation des liants [DEL18]. Des résultats similaires ont été observés dans d'autres travaux [DIQ15][SAB17]. De plus, on peut s'interroger sur l'impact de cette faible hydratation sur les propriétés à long terme des matériaux.

Afin de comprendre la source de ces problèmes d'hydratation, il est nécessaire de mieux connaître les interactions entre les liants minéraux et les particules végétales, en s'intéressant notamment à leur impact sur les mécanismes d'hydratation des liants.

Mécanismes d'hydratation d'un ciment

Le ciment Portland est le liant minéral le plus courant dans la construction. De ce fait, il a été choisi dans cette étude pour comprendre l'influence des extractibles de végétaux sur ses mécanismes d'hydratation, qui ont par ailleurs déjà fait l'objet de nombreux travaux. Le ciment Portland est majoritairement constitué de quatre phases anhydres, les silicates tricalciques (C_3S), les silicates bicalciques (C_2S), les aluminates tricalciques (C_3A) et les alumino-ferrites tétracalciques (C_4AF). L'hydratation des phases C_3S et C_2S forment des phases silicate de calcium hydratées (CSH) et de la portlandite selon les équations (Eq. IV-16) et (Eq. IV-17). L'hydratation des C_3S commence quelques heures après l'introduction de l'eau à la poudre de ciment, alors qu'elle prend plusieurs jours pour les C_2S .



Les phases aluminates C_3A et C_4AF s'hydratent en quelques minutes, réalisant une prise éclair après la formation d'aluminate de calcium hydraté (C_3AH_6) et d'un gel contenant du fer (FH_3) (Eq. IV-18 et IV-19) [MER13]. Ce durcissement très rapide du liant rend difficile l'ouvrabilité des matériaux c'est pourquoi du gypse est ajouté au clinker pour retarder cette hydratation.



Composition des particules de chanvre

Ces réactions d'hydratation peuvent être perturbées en présence de molécules provenant de la chènevotte. La chènevotte est un matériau ligno-cellulosique, c'est-à-dire composé principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [MAG17]. Les particules de chènevotte sont issues de la tige du chanvre et sont constituées d'un assemblage de parois végétales et de composés libres qui peuvent être facilement extraits par l'eau ou par des solvants organiques.

Les parois végétales sont composées d'une matrice de polymères amorphes (hémicelluloses, lignines et pectines) renforcée par des microfibrilles de cellulose cristalline. La cellulose et les hémicelluloses sont des saccharides, communément appelés sucres. Les unités les plus simples des saccharides sont les monosaccharides, comme le glucose ou le fructose. Quand plusieurs monosaccharides polymérisent pour former des chaînes plus longues, on parle d'oligosaccharides (si la chaîne est composée de 2 à 10 monosaccharides) et de polysaccharides (si la chaîne est plus longue). La cellulose, qui est le composé majoritaire de la chènevotte, est un polysaccharide composé exclusivement de glucose. Les hémicelluloses sont des polysaccharides composés de différents types de monosaccharides comme le fructose, le xylose ou le mannose, mais aussi des acides uroniques, qui sont des formes oxydées de saccharides. Si les monosaccharides ou les oligosaccharides sont très solubles dans l'eau à pH neutre ($4,2 \text{ kg.L}^{-1}$ à 20°C pour le sucre [MAT95]), les hémicelluloses et la cellulose sont insolubles. Toutefois, les hémicelluloses peuvent être solubilisées par les solutions basiques [SED07]. Les lignines, qui sont des composés hydrophobes issus de la polymérisation d'alcools phénoliques, ne sont pas solubles dans l'eau. Enfin, les pectines sont des polysaccharides linéaires plus ou moins ramifiés constitués d'une chaîne principale linéaire d'acides galacturoniques. Lors de la transformation des tiges de chanvre, pendant le rouissage, la dégradation de la pectine sous l'action d'enzymes synthétisées par des microorganismes permet de séparer les fibres de la chènevotte. Contrairement aux autres composés pariétaux, certaines pectines sont extractibles dans l'eau.

De nombreuses autres molécules non pariétales, comme les polyphénols, les oligosaccharides, les acides gras et les terpènes, sont aussi présentes en faible proportion dans la chènevotte. Ces molécules sont solubles dans différents solvants et sont donc extractibles comme la pectine. Parmi les molécules extractibles de la chènevotte on trouve également des oligomères d'hémicelluloses et de lignine ainsi que des protéines, des lipides, des cires et des cendres [MAG17].

Ces composés sont présents dans des proportions différentes en fonction non seulement de la nature du végétal mais aussi du mode de culture de la plante, des éventuels traitements qu'elle a subi, de son mode de stockage, etc. [NA14][DIQ15].

Interactions entre les liants et les particules de chanvre

Lors de la mise en œuvre du béton de chanvre, les molécules extractibles diffusent dans l'eau de gâchage et ralentissent les cinétiques d'hydratation des liants [THO83][GAR02]

[VAI06]. Cela peut entraîner la modification des propriétés des matériaux, notamment la diminution de leur résistance mécanique [MAG17][DEL18][NIY18]. Certains mécanismes d'interaction entre les molécules végétales et les phases minérales ont été identifiés pour expliquer ce résultat. Ils mettent en jeu différents types de molécules extraites des granulats. On peut citer notamment :

- L'adsorption de monosaccharides sur les grains de ciment anhydres qui entraîne un retard de prise par un phénomène de physisorption réversible [NA14][THO83][DOU17]. Pour cela, les molécules doivent être chargées. C'est le cas des monosaccharides qui existent sous deux formes en équilibre : une forme cyclique majoritaire (Figure IV-16.a), et une forme ouverte (Figure IV-16.b) qui possède une fonction aldéhyde ou cétone qui peut s'isomériser en aldéhyde. Les aldéhydes sont à l'origine de réactions d'oxydo-réduction. Ces sucres sont appelés sucres réducteurs [WOO12]. En milieu basique, l'équilibre céto-énolique passe par la formation d'un ion énolate (Figure IV-16.c), chargé négativement et relativement stable qui peut s'adsorber par liaisons électrostatiques à la surface des grains de ciment majoritairement chargée positivement limitant ainsi l'accès à l'eau pour les grains anhydres.

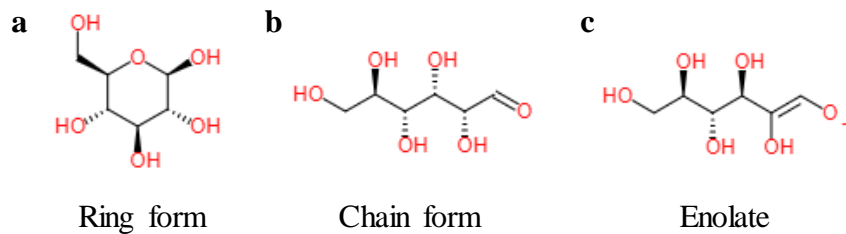


Figure IV-16. a) Ring form - b) chain form - c) enolate of glucose

- La capture des ions calcium [LAS07][PES06][BIS06][DOU17] par les acides uroniques, les composés phénoliques, certains polysaccharides comme la pectine [SLA92][SED07] ou les acides provenant de la dégradation alcaline des saccharides [GOV04][YAN96]. Les ions calcium piégés ne sont alors plus disponibles pour participer aux réactions d'hydratation.

- Le blocage des sites de nucléation par des sucres non réducteurs, comme le sucrose ou le starchyose, qui peuvent former des complexes en présence d'ions calcium et se fixer sur les hydrates [GAR02] [KOC17]. Ces molécules empêchent la croissance des hydrates de manière irréversible, les CSH ne peuvent plus précipiter à cet endroit. On parle d'empoisonnement des sites de nucléation [THO83][SMI12].

- La formation d'une barrière d'hydrates imperméable à l'eau liée à l'hydratation très rapide des aluminates C₄AF en présence de sucres [BIS06][DOU17].

Ces mécanismes dépendent de la nature et de la quantité des molécules végétales extraites lors de la mise en œuvre des bétons végétaux. Afin de limiter les effets des végétaux sur l'hydratation des liants, certains auteurs proposent différents traitements des fibres ou des granulats qui peuvent être coûteux [DIQ15][RAT16][SED08] [BAL15][NOZ12c], ou d'adapter la formulation des liants et de leurs additifs [MAZ01][WEI00][DOU18][VAL16][NOZ12b]. Une troisième solution qui consisterait à sélectionner les végétaux compatibles avec les liants

minéraux en fonction de leur taux d'extractibles est également envisageable. Un lot de granulats trop riches en extractibles risque fortement de retarder la prise du liant, et donc de modifier les propriétés du matériau durci ainsi que sa durabilité.

Méthodologie de compréhension de l'influence des extractibles de la chènevotte sur l'hydratation du ciment

C'est dans cette optique que nous recherchons dans cette étude une méthode simple qui nous permettrait de distinguer les chènevottes en fonction de leur teneur en extractibles et de sélectionner celles ayant les teneurs les plus faibles. Pour cela, un ciment Portland est utilisé car ses mécanismes de prise sont connus. Trois chènevottes sont retenues. La première est la chènevotte que nous avons utilisée dans l'étude de durabilité, où un défaut d'hydratation a été observé [DEL18]. Les deux autres chènevottes sont d'origines différentes, et ont été utilisées dans une étude précédente où aucun problème d'hydratation n'a été relevé [MAR17b].

La méthodologie mise en place est la suivante. Dans un premier temps, l'influence des différentes chènevottes sur le temps d'hydratation du liant est étudiée. Dans un deuxième temps, une méthode d'extraction est établie sur la base de précédentes études. En effet, différents protocoles d'extraction ont déjà été utilisés pour évaluer l'influence des extractibles de végétaux sur l'hydratation de liants minéraux. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Table IV-6 [CHEN17][SAB17][SED07][GOV04][KOC17][DIQ15][VAI06][RAT16].

Table IV-6. Synthesis of extraction protocols of vegetal fibres or aggregates depending on the solution, heating of the solution, the time of extraction, the liquid to vegetal mass ratio (L/V), and the quantification of total amount of extractives, of sugars and acids

Vegetal	Solution					T°C	Time	L/V	Quantification		
	Water	Ca(OH) ₂	NaOH	Cement	CaCl ₂				Total	Sugars	Acids
Hemp fibre [SED07]	*	*	*		*		1 h	10		*	*
Sun flower [SAB17]	*					100	1 h		*		
Lavender [SAB17]	*					100	1 h		*		
Miscanthus [CHE17]	*					100	2 h	5			
Bagasse fibre [KOC17]	*					80	2 h	5	*	*	*
Coconut fibre [KOC17]	*					80	2 h	5	*	*	*
Hemp fibre [KOC17]	*					80	2 h	5	*	*	*
Oil palm fibre [KOC17]	*					80	2 h	5	*	*	*
Spruce wood [KOC17]	*					80	2 h	5	*	*	*
Water hyacinth [KOC17]	*					80	2 h	5	*	*	*
Hemp shiv [DIQ15]	*						24 h	10	*	*	
Wood powder [VAI06]	*			*		80	24 h	1	*		
Wood [GOV04]	*	*		*			24 h	50	*		
Lavender [RAT16]	*						72 h	14			

Le temps d’immersion, la température, le type de solution d’extraction, ou encore le rapport eau/végétal sont autant de paramètres qui varient selon les études et qui ont une influence significative sur le type et la quantité d’extractibles mesurée. Cette variabilité des conditions d’extraction rend la comparaison des résultats de ces études difficile et il n’existe aucun protocole qui fasse consensus.

Ensuite, une fois ce protocole mis en place, la quantification des molécules extractibles est effectuée. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la détermination des teneurs en sucres car ce sont les molécules les plus souvent citées comme étant responsables des retards de prise [NA14][DIQ15]. Enfin, ces résultats sont discutés en évaluant l’influence de la teneur en sucres réducteurs et non-réducteurs comparée à celle des autres composés extraits des chènevottes sur la prise du liant hydraulique.

2. MATERIAUX ET METHODES

2.1. Matériaux

2.1.1. Chènevottes

Trois chènevottes sont sélectionnées à partir des observations réalisées lors d’études précédentes [DEL18][MAR17b]. Elles sont nommées HS1, HS2 et HS3. La composition chimique de ces chènevottes, présentée dans le Table IV-7, a été déterminée selon la méthode Van Soest et la norme NF-18-122.

Des photographies des trois chènevottes, leurs courbes granulométriques et leurs courbes d’absorption d’eau sont présentées sur la Figure IV-17. Ces résultats sont obtenus en suivant les recommandations du Technical Committee 236-BBM de la RILEM [AMZ17].

Pour certains essais, les chènevottes sont réduites en poudre à l’aide un broyeur à lames, tamisées à 500 µm puis séchées 48 h à 105°C. HP1, HP2 et HP3 correspondent aux poudres obtenues à partir de HS1, HS2 et HS3 respectivement.

Table IV-7. Chemical composition of hemp shiv determined by Van Soest method

Proportion (%)	Hemp shiv 1	Hemp shiv 2	Hemp shiv 3
Cellulose	53.0 ± 0.9	54.7 ± 0.5	54.9 ± 0.5
Hemicellulose	12.1 ± 0.9	11.5 ± 0.6	12.0 ± 0.4
Lignin	15.0 ± 0.2	16.8 ± 0.2	15.5 ± 0.3
Others	19.9 ± 2.0	17.0 ± 1.3	17.6 ± 1.2

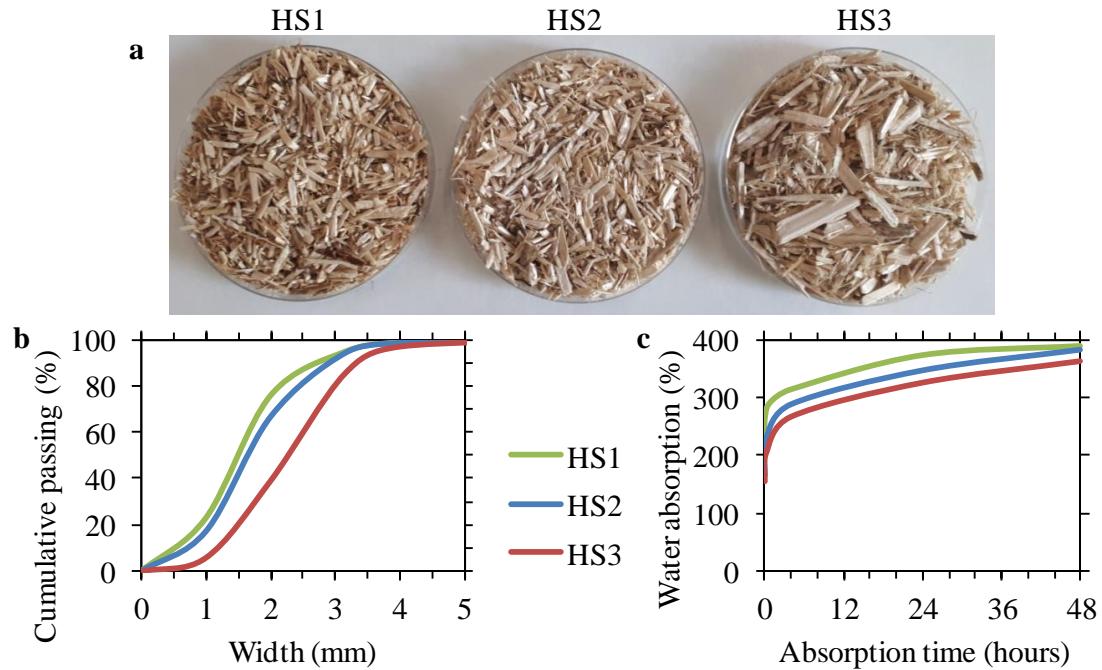


Figure IV-17. a) Photographs showing the different shiv - b) their size distribution - c) their water absorption

2.1.2. Sucres étalons

Les étalons de glucose (N° CAS 50-99-7), fructose (N° CAS 57-48-7), sucrose (N° CAS 57-50-1), xylose (N°CAS 58-86-6) et mannose (N° CAS 3458-28-4) pour analyse (pureté > 99.5%) sont fournis par Sigma Aldrich.

2.1.3. Ciment Portland

Un ciment Portland CEMI, dont la composition chimique déterminée par le fabricant est présentée dans le Table IV-8, est utilisé.

Table IV-8. Mineral phases of cement

Mineral phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	gypsum
(%)	60	13	2	13	4

2.2. Méthodes

2.2.1. Calorimétrie

L'hydratation du liant est caractérisée par calorimétrie isotherme à 25°C (TA Instruments, TAM AIR 8, Référence sable de Fontainebleau). Le flux de chaleur dégagé et la quantité de chaleur cumulée sont mesurés au cours du temps par rapport à un échantillon de sable utilisé comme référence. La quantité de sable est adaptée à l'échantillon analysé pour que les capacités calorifiques soient équivalentes dans les deux flacons.

Les mesures sont réalisées sur des pâtes de ciment, des pâtes de ciment contenant de la poudre de chènevotte, des bétons de chanvre et des pâtes de ciment contenant des sucres étalons. La composition des différents types d'échantillons et les masses analysées sont reportées dans le Table IV-9. La quantité de chènevotte présente dans les échantillons augmente quand le rapport liant/chènevotte diminue.

Les échantillons de ciment contenant de la poudre de chènevotte et le béton de chanvre sont fabriqués selon les règles de construction établies par Construire en Chanvre [CeC12].

Table IV-9. Formulations of cement pastes and hemp concrete

Sample	Pure cement paste	Cement paste + hemp powder	Hemp concrete	Cement paste+ sugar standards
Water to cement mass ratio	0.5	1	1	0.5
Cement to vegetal mass ratio	0	10, 20, 50, 100	2	0
Sample weight in calorimeter (g)	4	4	8	4

2.2.2. Dosage des sucres réducteurs en solution

Les sucres réducteurs extraits dans les solutions sont dosés par spectrométrie UV-Visible après une réaction d'oxydo-réduction avec l'acide di-nitrosalicylique (DNS) (Figure IV-18). Le DNS, de couleur jaune, est réduit par le sucre en acide amino-nitrosalicylique (ANS) de couleur rouge-orangé qui absorbe à une longueur d'onde de 540 nm (Figure IV-18).

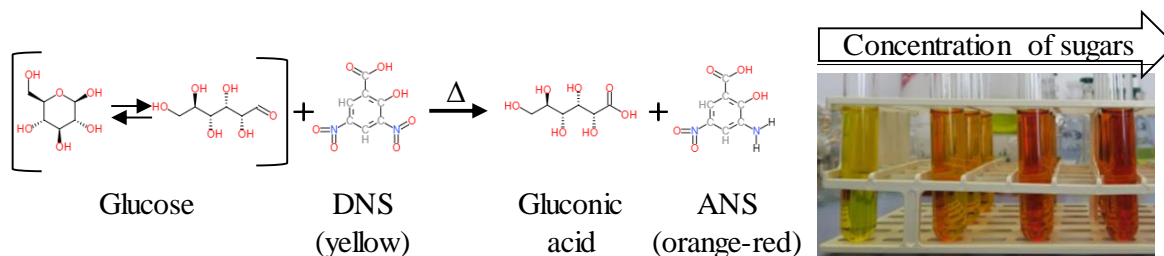


Figure IV-18. a) Oxydo-réduction reaction between glucose and DNS and b) picture of test tubes after reaction without glucose and an increase of sugar concentration

D'après la loi de Beer Lambert (Eq. IV-20) la valeur de l'absorbance à 540 nm correspond à la concentration en ANS dans la solution analysée, donc à la concentration en sucres réducteurs présents dans la solution initiale.

$$A_{540\text{nm}} = \varepsilon_{540\text{nm}} IC \quad (IV-20)$$

Avec :

$A_{540\text{nm}}$: l'absorbance mesurée à 540 nm

$\varepsilon_{540\text{nm}}$: le coefficient d'absorption moléculaire de l'ANS à 540 nm

l : le trajet optique du rayon lumineux

C : la concentration de l'ANS

La masse de sucres réducteurs en solution est alors déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage (Figure IV-19) réalisée avec des solutions de sucres étalons (glucose, fructose, xylose et mannose).

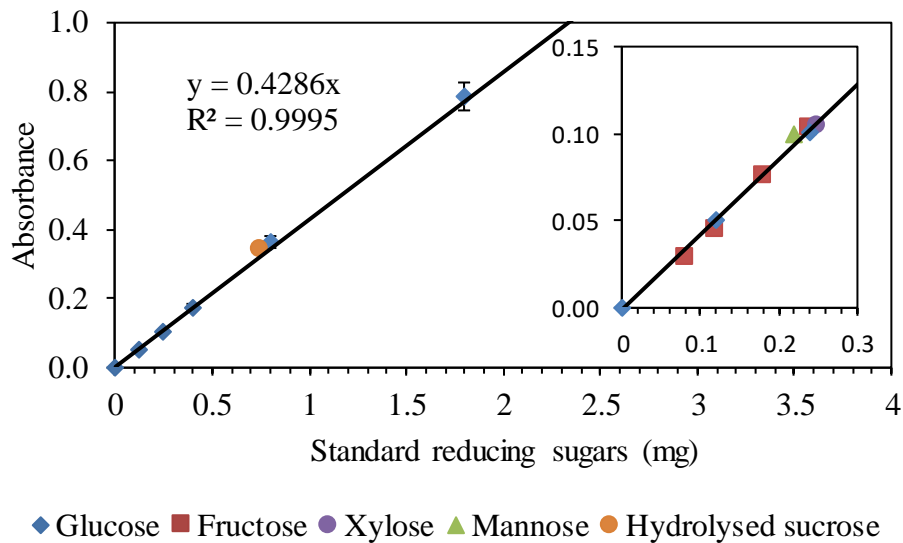


Figure IV-19. Calibration curve for determination of reducing sugars content by DNS

La formule (Eq. IV-21) permet de calculer la masse de sucres réducteurs extraits par gramme de chènevotte.

$$m_{red.sugar/g} = \frac{A_{540nm} \times V_{extraction}}{S_{calib} \times V_{dosage} \times m_{hemp}} \quad (IV-21)$$

Avec :

$m_{red.sugars/g}$: la quantité de sucres réducteurs en mg par gramme de chanvre

A_{540} : l'intensité de l'absorbance à 540 nm

$V_{extraction}$ le volume d'eau en mL introduit pour l'extraction

S_{calib} la pente de la droite de calibration (0.4286 mg^{-1} , Figure IV-19)

V_{dosage} le volume en mL de solution d'extraction prélevé pour le dosage

m_{hemp} la masse en gramme de chanvre introduite pour l'extraction

Le dosage est réalisé sur un volume de 1,5 mL de solution d'extraction dans lequel 1 mL de solution basique de DNS (10 g.L^{-1} de DNS et 16 g.L^{-1} de NaOH) est introduite. La solution résultante est chauffée au bain marie à 100°C pendant 5 min. Après refroidissement et dilution par ajout de 7,5 mL d'eau distillée, la solution est filtrée sur un filtre seringue millipore membrane en acétate de cellulose de $0,45 \mu\text{m}$ avant d'être analysée en spectrométrie UV-visible à 540 nm dans une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique.

2.2.3. Dosage de saccharides totaux extraits

Certains oligosaccharides comme le sucrose ne sont pas réducteurs, et ne peuvent pas être dosés avec le protocole décrit précédemment. Pour connaître la quantité totale de sucre extraits ; on réalise une hydrolyse acide pour décomposer tous les polysaccharides en

monosaccharides, qui peuvent alors être dosés après avoir réagi avec le DNS. La formule utilisée est alors :

$$m_{red.sugar} = \frac{A_{540nm} \times V_{extraction} \times V_{hydrolysée\ neutre}}{S_{calib} \times V_{dosage} \times V_{hydrolysée\ prélevée} \times m_{hemp}} \quad (IV-22)$$

avec :

$m_{monosacc}$ la quantité de monosaccharides obtenue après hydrolyse acide de la solution d'extraction (en mg) par gramme de chanvre

A_{540} : l'intensité de l'absorbance à 540 nm

$V_{extraction}$ le volume d'eau (en mL) introduit pour l'extraction

$V_{hydrolysée\ neutre}$ le volume de solution après hydrolyse et régulation du pH (mL)

S_{calib} la pente de la droite de calibration ($0,4286\text{ mg}^{-1}$, Figure IV-19)

V_{dosage} (en mL) le volume de solution d'extraction prélevé pour l'hydrolyse et le dosage

$V_{hydrolysée\ prélevée}$ le volume de solution hydrolysée neutre prélevé pour le dosage (mL)

$m_{chènevotte}$ la masse (en g) de chanvre introduite pour l'extraction.

Le dosage est réalisé sur 20 mL de la solution d'extraction ($V_{extraction}$) qui est hydrolysé par l'ajout de 5 mL de solution de HCl 2 mol.L^{-1} et chauffé à 100°C pendant 20 min. La solution hydrolysée est neutralisée en ajustant le pH à 7 avec une solution de NaOH à 2 mol.L^{-1} et complétée à 50 mL ($V_{hydrolysée\ neutre}$) avec de l'eau distillée. On réalise alors le dosage des sucres totaux avec le DNS selon le protocole décrit en § 2.2.2 en utilisant 1,5 mL de cette solution ($V_{hydrolysée\ prélevée}$).

2.2.4. Analyses statistiques des résultats de dosage des sucres

Afin de vérifier si les différences entre les résultats des dosages des saccharides obtenus dans différentes conditions d'extraction sont significatives, des analyses de la variance sont réalisées (ANOVA, Excel – XLToolbox version modifié du test de Levene [GLA15]). Ce test ANOVA utilisé est suffisamment robuste pour s'affranchir d'un test de distribution normale des valeurs d'un groupe. Il détermine une probabilité « p » pour que les valeurs des deux groupes soient statistiquement identiques. Plus p est faible, plus les différences mesurées sur des séries de données sont significatives. Dans ce travail, les résultats sont considérés comme significativement différents si la probabilité p est inférieure à 5 % ($p < 0,05$).

2.2.5. Colorimétrie

Un spectrophotomètre (Ci 4200, X-Rite) a été utilisé pour caractériser la couleur des solutions d'extractibles. Les analyses sont réalisées sur 10 mL de solution placée dans une cuve en verre optique de 31,6 mm de diamètre. Les résultats sont déterminés dans l'espace colorimétrique CIELAB par les coordonnées L^* (luminosité), et les coordonnées de chromaticité : l'axe $-a^*/+a^*$ du vert au rouge et l'axe $-b^*/+b^*$ du bleu au jaune.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Effet retardateur d'hydratation de la chènevotte

Dans cette partie, l'effet de la chènevotte sur l'hydratation du ciment est évalué par des mesures de calorimétrie isotherme. L'influence du taux, puis du type de chènevotte est analysée.

3.1.1. Effet du taux de chènevotte

L'influence de la présence de chanvre sur la prise d'une pâte de ciment est étudiée en mesurant les flux de chaleur dégagés en fonction du temps d'une pâte de ciment, de mélanges de ciment et de poudre HP1 et d'un béton de chanvre contenant les granulats HS1. Les flux de chaleur au cours du temps sont présentés sur la Figure IV-20 pour ces différents mélanges.

Quel que soit l'échantillon, l'introduction des échantillons dans le calorimètre perturbe l'équilibre des flux de chaleur dans les deux cellules de l'appareil. Un pic exothermique apparaît, également visible si les flacons sont vides ou s'ils contiennent des matériaux inertes. La stabilisation du flux de chaleur demande pour des flacons vides un temps d'équilibre entre 30 min à 1 h.

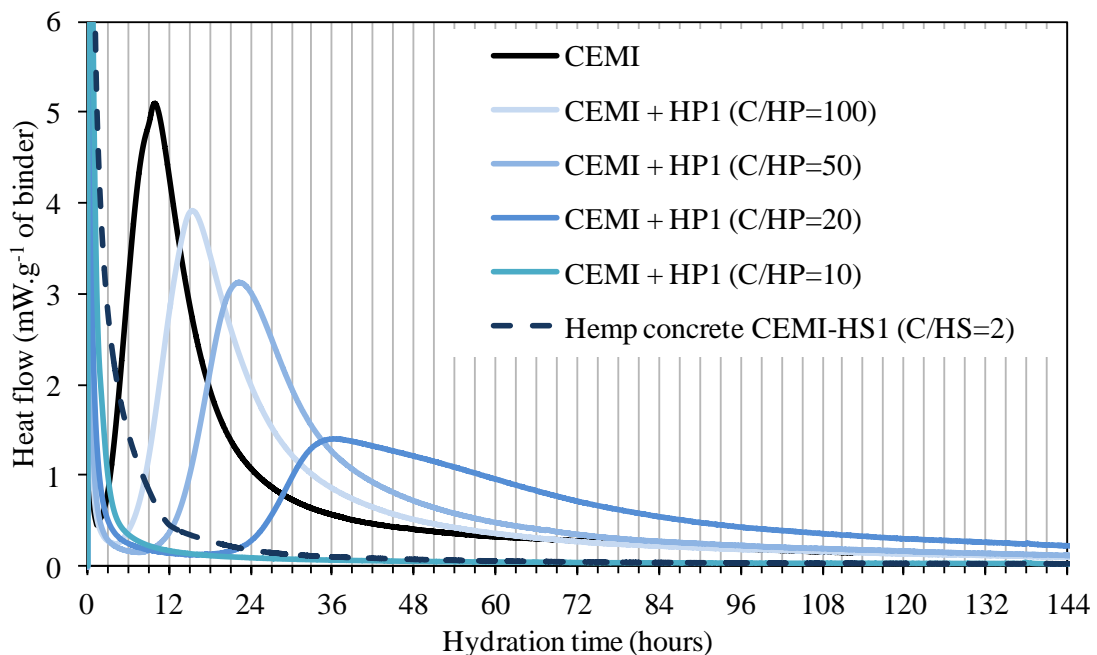


Figure IV-20. Heat flow for pastes of CEMI, CEMI mixed with hemp shiv powder and hemp concrete

Pour la pâte de ciment, les premières réactions se produisent dès les premières minutes après le gâchage, soit avant la stabilisation du flux de chaleur. Après 4 heures, le flux de chaleur augmente, lié à l'hydratation des C₃S et à la précipitation de la portlandite et des phases CSH (Eq. IV-16). Le maximum du pic principal d'hydratation est atteint environ 9 h après le gâchage de la pâte de ciment. Le flux de chaleur diminue ensuite, correspondant à la

phase de décélération des réactions en raison de la couche d'hydrates formée à la surface des grains de ciment anhydres qui limite la diffusion de l'eau. L'hydratation est alors ralentie.

En augmentant la quantité de chanvre à partir d'un rapport ciment sur poudre (C/HP) de 100 jusqu'à un C/HP de 20, le maximum du pic principal d'hydratation est décalé vers des temps plus longs, respectivement 14 h 30, 22 h et 35 h pour des C/HP de 100, 50 et 20. La présence de chènevotte entraîne donc un retard des réactions d'hydratation des C_3S par rapport au CEMI seul. Quand le rapport C/HP est égal à 10 et pour le béton de chanvre, aucun pic d'hydratation des C_3S n'est visible pendant les six premiers jours. Dans le cas de la pâte de ciment contenant un rapport C/HP de 10, aucune variation du signal n'est observée pendant 21 jours (données non présentées). Dans certaines études où l'hydratation du ciment en présence d'un fort retardateur comme le sucre est caractérisé [GAR02], un pic exothermique qui correspond à l'hydratation des C_3S est visible après 90 jours de suivi.

La représentation de la chaleur cumulée au cours du temps permet de mieux observer les phénomènes aux temps courts (Figure IV-21). Pour le CEMI, le dégagement de chaleur lors de l'introduction des flacons est de l'ordre de 20 J.g^{-1} de ciment. Une brève phase de dormance, où la chaleur cumulée est constante, est ensuite visible. Elle correspond à la dissolution des grains de ciment dans l'eau de gâchage. Lorsque la solution est saturée en ions, la précipitation de la portlandite et des CSH liée à l'hydratation des C_3S se traduit par l'augmentation de la chaleur cumulée, avant le ralentissement de la réaction.

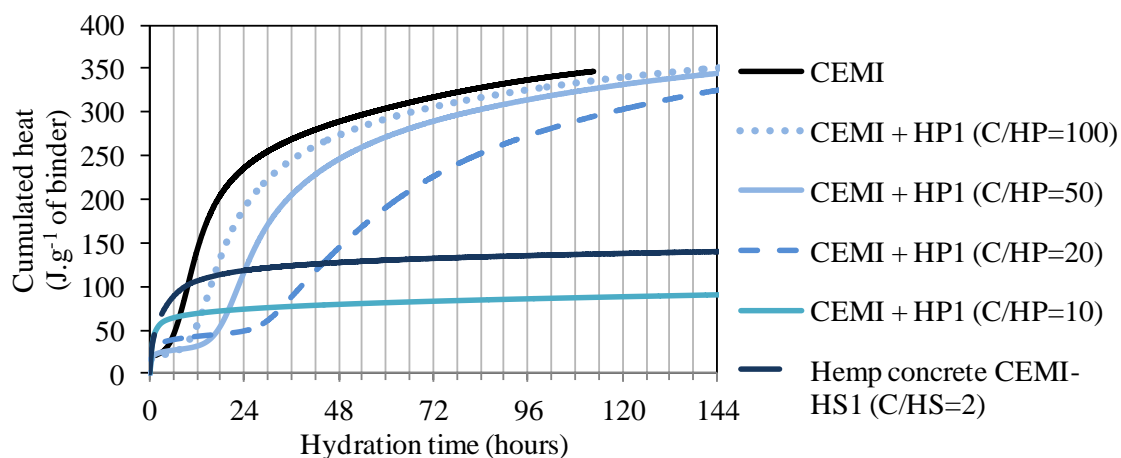


Figure IV-21. Cumulated heat for pastes of CEMI, CEMI with hemp shiv powder and hemp concrete

Jusqu'à une valeur C/HP de 20, la durée de la phase de dormance augmente avec la quantité de chènevotte. Les chaleurs cumulées convergent vers une même valeur d'environ 350 J.g^{-1} de ciment après 6 jours.

Les chaleurs cumulées de la pâte contenant un rapport C/HP de 10 et du béton de chanvre augmentent rapidement dès l'insertion des flacons. Cela peut être expliqué par les réactions d'hydratation des aluminates (Eq. IV-18 et Eq. IV-19). Ralenties par la présence du gypse dans les ciments seuls, elles se produisent immédiatement après le gâchage lorsque des sucres sont présents dans la pâte de ciment. En effet, ces derniers catalysent les réactions entre le gypse

et les aluminates [BIS06][DOU17]. Ensuite, une phase de dormance est visible et se prolonge pendant les 21 jours de mesure. Au bout de 6 jours, la chaleur cumulée est beaucoup plus faible que celle mesurée dans les pâtes de ciment fabriquées avec un rapport C/HP variant de 100 à 20. On peut en déduire que le taux d'hydratation est plus faible lorsque la quantité de chènevotte est élevée.

3.1.2. Effet du type de chènevotte

Pour étudier l'influence de la nature de la chènevotte sur l'hydratation du ciment CEMI, les mesures de calorimétrie isotherme ont été réalisées sur des pâtes de ciment ayant un rapport C/HP de 50 avec les trois types de chènevotte. Cette quantité de poudre de chènevotte ne correspond pas à celle des bétons de chanvre et la taille des particules est plus faible, mais ces conditions facilitent l'homogénéisation des pâtes de ciment nécessaire aux mesures de calorimétrie et à la comparaison des différents types de chènevotte.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-22. Les courbes des flux de chaleur en fonction du temps présentent pour tous les échantillons le pic correspondant à l'hydratation de C_3S , dont le maximum est situé à 22 h, 15 h et 16 h 30, pour les pâtes de ciment contenant respectivement HP1, HP2 et HP3, alors qu'il se situe à 9 heures pour le ciment seul.

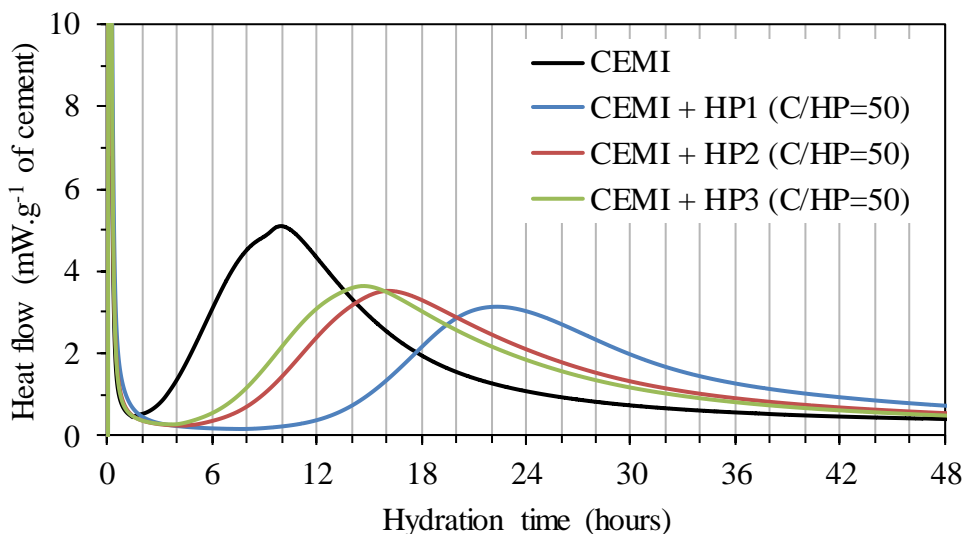


Figure IV-22. Heat flow for pastes of CEMI, CEMI with HP1, HP2 and HP3 (C/HP=50)

Les mesures de calorimétrie isotherme confirment bien que la chènevotte HS1 entraîne une modification de l'hydratation du liant plus importante que HS2 et HS3. Cela est en accord avec les études préalables réalisées avec les trois chènevottes [DEL18][MAR17b] dans lesquelles les résistances mécaniques des bétons de chanvre sont très différentes en fonction du type de chènevotte utilisée.

Pour mieux comprendre ces résultats, une analyse des extractibles des chènevottes, et notamment des sucres, susceptibles d'influencer la prise des liants hydrauliques est réalisée dans la suite de cette étude. La première étape est de définir les conditions optimales d'extraction des composés libres présents dans les chènevottes.

3.2. Optimisation des conditions d'extraction

Avant de quantifier le taux d'extractibles et de sucres présents dans les différentes chènevottes, il est nécessaire de définir les conditions d'extraction. Dans ce paragraphe, nous décrivons comment nous les avons optimisées pour extraire le maximum de sucres réducteurs en solution, tout en restant dans des conditions les plus proches possibles des conditions de gâchage. Tous les essais sont réalisés sur les granulats HS1. En se basant sur les protocoles utilisés dans la littérature (Table IV-6), différents paramètres influençant l'extraction de molécules en solution sont étudiés, comme la durée de l'immersion, le rapport massique eau sur chènevotte, ou le type d'alcalin utilisé pour reproduire le milieu basique d'un ciment.

3.2.1. Temps d'immersion

Pour évaluer la quantité d'extractibles en fonction du temps d'immersion, la chènevotte HS1 est plongée dans de l'eau distillée pendant 30 min, 4 h, 24 h et 48 h avec un rapport W/HS de 30. La quantité de sucres réducteurs extraits à ces différentes échéances est présentée sur la Figure IV-23.

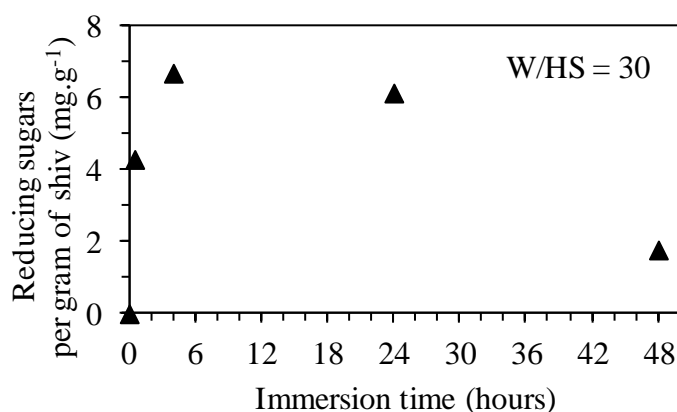


Figure IV-23. Amount of reducing sugars extracted in water (W/HS ratio of 30) from HS1 as function of immersion time

On peut observer que la quantité de molécules extraites varie en fonction du temps d'immersion et atteint une valeur maximale pour un temps d'immersion de quatre heures. La diminution de la quantité de sucres après 4 heures peut s'expliquer par une consommation des sucres par des microorganismes, leur présence ayant déjà été observée dans d'autres études [SED07]. De plus, la valeur du pH de la solution évolue de 6,5 à 5 après 40 jours d'immersion. Cette diminution de pH est liée à la formation d'acides. Cette formation d'acide s'explique par l'action des microorganismes qui hydrolysent les polysaccharides après avoir consommé tous les sucres libres en solution pour continuer à se développer. Le dosage de la quantité réelle de sucres extractibles de la chènevotte, nécessite donc de réduire au maximum le temps d'immersion afin d'éviter leur consommation par les microorganismes.

3.2.2. Influence du rapport eau sur chènevotte

Pour fixer le rapport eau sur chènevotte, il est difficile de se placer dans des conditions proches de celles du gâchage d'un béton de chanvre. En effet, avec un rapport eau/granulat (W/HS) de 2, et une absorption d'eau des granulats qui atteint plus de 200 % en quelques minutes, il est impossible de recueillir une solution d'extraction. De ce fait, le rapport W/HS minimal pour pouvoir obtenir la solution d'extraction est de 10. La quantité de sucres réducteurs extraits est déterminée après 4 heures d'extraction. L'influence de la quantité d'eau est évaluée en dosant les sucres extraits dans des solutions avec des rapports W/HS compris entre 10 à 35 (Figure IV-24). La quantité de sucres réducteurs augmente en fonction du ratio W/HS jusqu'à une valeur maximale pour W/HS de 30, rapport à partir duquel, la quantité maximale d'extractibles est atteinte. Il est donc nécessaire de choisir un rapport W/HS élevé pour extraire un maximum de sucres. En effet, plus le gradient de concentration est élevé, plus les molécules diffusent du milieu le plus concentré au milieu le moins concentré.

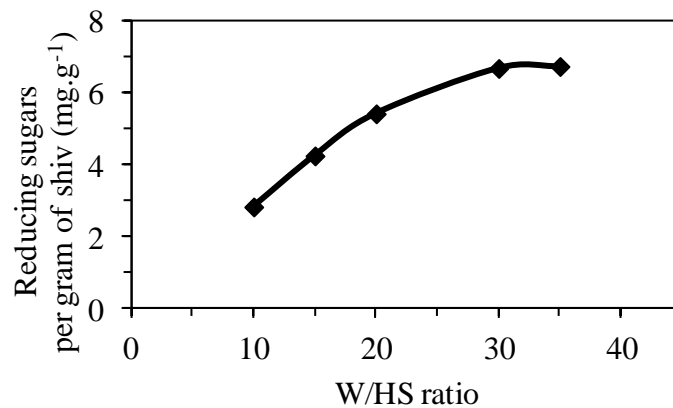


Figure IV-24. Influence of water to hemp shiv mass ratio on the extraction of reducing sugars in distilled water for 4 h

3.2.3. Influence de l'alcalin pour les extractions en milieux basiques

Afin de reproduire l'alcalinité du ciment, des extractions en milieu basique peuvent être réalisées avec des solutions de soude NaOH, de chaux Ca(OH)₂ ou de ciment en suspension [GOV04][VAI06][SED07b]. Afin de contrôler le type et la quantité d'éléments alcalins, nous avons choisi d'effectuer les immersions de chènevotte dans de l'eau de chaux Ca(OH)₂ (1 mol.L⁻¹) et dans une solution de soude NaOH (2 mol.L⁻¹).

Après dosage des sucres réducteurs (Table IV-10), on observe que, par rapport à l'extraction dans l'eau, la quantité de sucres dosée est plus élevée pour l'extraction en solution de soude, alors qu'elle est plus faible en présence de chaux. Pourtant, d'après la littérature, les dosages par chromatographie en phase gazeuse montrent qu'une plus grande quantité de molécules est extraite en milieu basique, notamment de saccharides, quel que soit l'alcalin utilisé (extraction dans NaOH et Ca(OH)₂ pour [SED07]). Si les résultats obtenus pour l'extraction avec NaOH vont dans ce sens, la quantité plus faible de sucres réducteurs dosée dans l'eau de chaux est due à la présence d'ions calciums. Comme pour le ciment, les ions

calcium sont capables de se complexer avec les sucres. Dans ce cas, une partie des sucres n'est donc plus disponible pour réagir avec le DNS et la quantité de sucres réducteurs est ainsi sous-estimée. Une solution de soude est donc choisie afin de pouvoir doser par DNS les sucres extraits en solution.

Table IV-10. Reducing sugars per gram of shiv in solution of distilled water, soda and lime solutions after 4 h of immersion and with a W/HS ratio of 30

	Water	NaOH	Ca(OH) ₂
Reducing sugars per gram of shiv in solution (mg)	6.7 ± 0.4	7.7 ± 0.7	4.2 ± 0.1

3.2.4. Protocole d'extraction retenu pour quantifier les molécules extractibles

Dans le but de quantifier le taux de molécules extractibles et le taux de saccharides extraits des différentes chènevottes, le protocole d'extraction défini à partir des résultats précédents et décrit ci-dessous est utilisé pour le reste de l'étude.

Les extractions sont effectuées avec de la poudre de chènevotte (HP) afin d'optimiser la quantité d'extractibles sur une courte période d'immersion. Comparée à la chènevotte brute, l'immersion d'une poudre de chènevotte permet d'augmenter la surface d'échange entre le solide et le liquide. L'utilisation d'une poudre permet également d'améliorer la représentativité de l'échantillon. En effet, on analyse ainsi 4 g de poudre issus du broyage et de l'homogénéisation de 100 g de chènevotte. De plus, les mesures des quantités de sucres extraits de la poudre de chènevotte pourront être utilisées pour discuter les résultats de calorimétrie isotherme obtenus sur les pâtes de ciment contenant de la poudre de chènevotte.

Un rapport W/HP de 100 est choisi. Cette valeur élevée permet d'optimiser le temps d'extraction à une heure. En effet, avec ce rapport, la quantité de composés extraits est de 7,8 mg par gramme de poudre de chènevotte alors qu'après 4 h d'immersion de granulats avec un rapport W/HS de 30, la quantité d'extractibles est de 6,7 mg.g⁻¹ (Figure IV-23).

Les extractions sont réalisées dans de l'eau distillée à des températures de 20°C et à 100°C, afin d'évaluer l'influence de la température, et de se placer dans les mêmes conditions que celles utilisées dans d'autres études (Table IV-6), et dans une solution de NaOH à 2 mol.L⁻¹ à 20°C afin de reproduire le milieu basique d'un béton végétal.

En résumé, la comparaison des extractibles issus des différentes chènevottes est fondée sur l'extraction de poudre de chènevotte, dans de l'eau à 20°C et à 100°C, et dans une solution de soude à 2 mol.L⁻¹ à 20°C, pendant une heure avec un rapport W/HP de 100.

3.3. Quantification des extractibles des chènevottes

Le protocole d'extraction défini dans la partie précédente est utilisé pour comparer les différentes chènevottes de l'étude. Le pourcentage massique des composés extraits des trois types de chènevotte est d'abord déterminé. Les sucres étant souvent considérés comme étant les composés responsables des retards d'hydratation, les teneurs en sucres réducteurs et la quantité totale de sucres sont ensuite déterminées. La méthodologie globale de l'étude est résumée sur la Figure IV-25. Ces résultats sont ensuite corrélés aux analyses de calorimétrie isotherme.

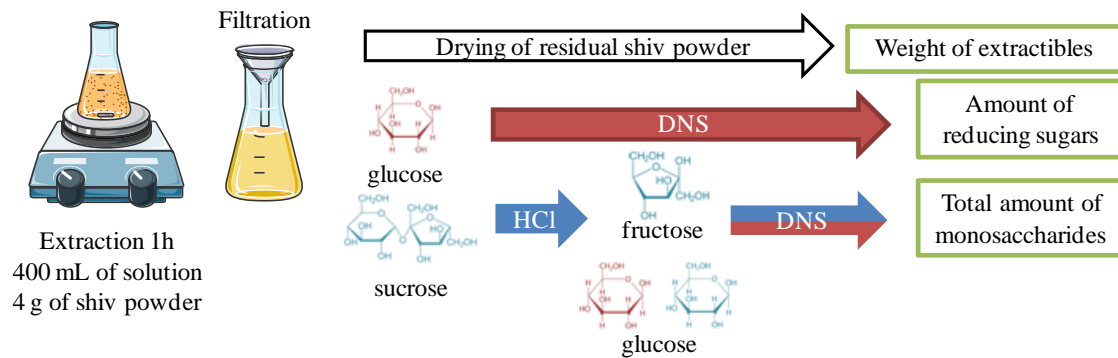


Figure IV-25. Analyses of solutions containing extractives compounds from shiv: weight of extractible, amount of reducing sugars, total amount of monosaccharides

3.3.1. Teneur en molécules extractibles

Le taux d'extractibles est calculé par différence de masse de la poudre de chènevotte sèche avant et après immersion. Pour cela la solution d'extraction est filtrée sur un papier filtre en cellulose de porosité 8-12 μm , le résidu est séché à 105°C jusqu'à masse constante puis pesé. Les taux d'extractibles mesurés dans les trois conditions d'extractions différentes (eau à 20°C, eau à 100°C et solution basique à 20°C) sont présentés sur la Figure IV-26.

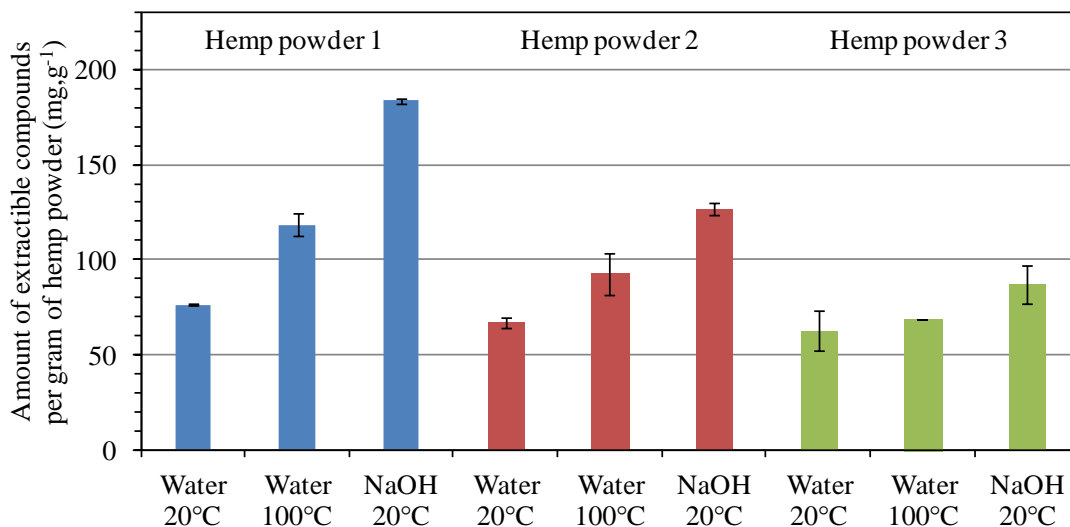


Figure IV-26. Content of extractible molecules for HP1, HP2 and HP3 after 1 h in water at 20°C, water at 100°C and in soda solution at 20°C

Quelle que soit la chènevotte, le taux d'extractibles dans l'eau est plus important à 100°C qu'à 20°C, et encore plus important pour l'extraction en solution basique. En comparant les différentes chènevottes entre elles, de faibles différences sont obtenues dans l'eau à 20°C, tandis que des écarts plus importants sont observés dans l'eau à 100°C et en milieu basique. Dans tous les cas, la quantité plus importante d'extractibles est mesurée sur la chènevotte HS1, la chènevotte contenant le moins d'extractibles étant la chènevotte HS3.

Les valeurs obtenues après extraction dans l'eau à 20°C sont comparées avec les valeurs obtenues par Diquelou *et al.* [DIQ15], pour lesquelles l'extraction est réalisée dans l'eau pendant 24 h. Pour les trois chènevottes analysées dans son étude, dont une qui entraîne des propriétés mécaniques faibles sur des mortiers utilisant la solution d'extraction comme eau de gâchage, la teneur en molécules extractibles est comprise entre 32 et 44 mg.g⁻¹ de chènevotte. Ces teneurs sont près de deux fois plus faibles que celles déterminées après extraction dans l'eau pendant 1h dans notre cas. Au-delà des différences de chènevottes, cela peut s'expliquer par un rapport W/HS beaucoup plus faible (10) et l'utilisation de granulats.

3.3.2. Dosages des saccharides

Les saccharides étant identifiés dans la bibliographie comme les principaux retardateurs de l'hydratation du ciment, la quantité de sucres extraits dans les différentes solutions a été évaluée. Les teneurs en sucres réducteurs extraits déterminées par spectrométrie UV après réaction avec le DNS, sont présentées sur la Figure IV-27. Pour une même chènevotte, la quantité de sucres réducteurs extraite augmente avec la température et la basicité de la solution. Ces résultats suivent la même tendance que les valeurs des taux d'extractibles totaux. En comparant les taux de sucres réducteurs des différentes chènevottes, on observe que le filtrat de HP1 contient significativement plus de sucres réducteurs que ceux de HP2 et HP3, quelle que soit la solution d'extraction considérée.

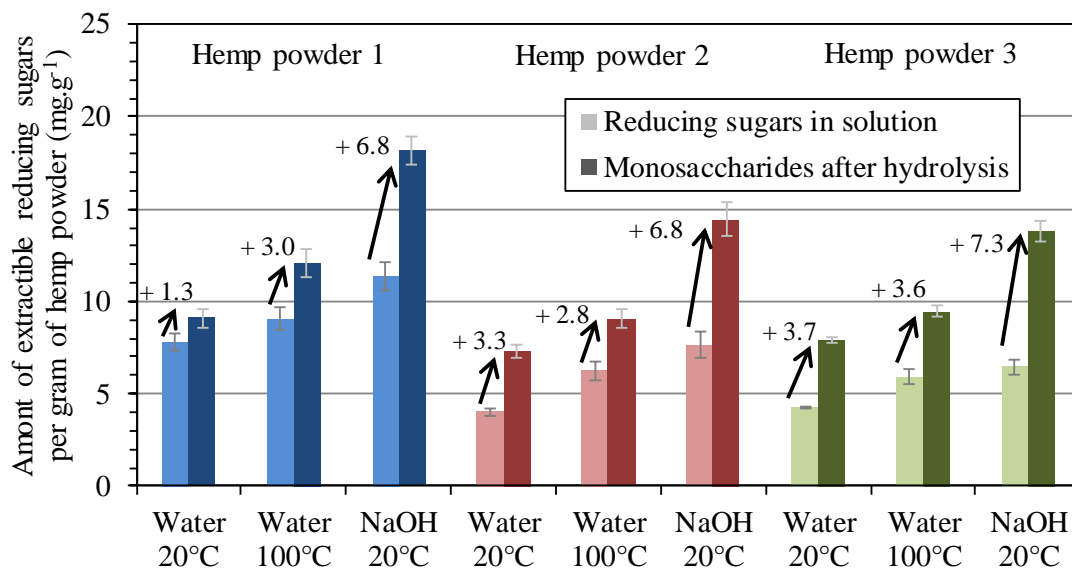


Figure IV-27. Content of reducing sugars and of monosaccharides after hydrolysis per gram of shiv in extractive solution after 1 h in water at 20°C, water at 100°C and in soda solution at 20°C

L'application du test ANOVA aux résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la température de la solution d'extraction pour une même chènevotte (Table IV-11), puis du type de chènevotte immergée dans une solution donnée (Table IV-12), confirme les différences observées.

En effet, en comparant les résultats des sucres réducteurs de HP1 avec les autres poudres de chènevotte, la valeur la plus élevée de p obtenue est de $6,9 \times 10^{-6}$, ce qui montre que les différences observées entre les différentes chènevottes sont bien significatives. De même, on peut observer à partir du Table IV-12 que HP2 contient significativement plus de sucres réducteurs en solution que HP3 dans l'eau à 20°C et dans la solution de soude. En revanche, pour l'extraction dans l'eau à 100°C, des quantités équivalentes de sucres réducteurs sont dosées pour ces deux chènevottes car la valeur de p calculée est de 0,25.

Table IV-11. ANOVA results for reducing sugars and monosaccharides after hydrolysis content determination: influence of extraction solution

Hemp powder	Extraction solution		Reducing sugars	Monosaccharides after hydrolysis
HP1	Water 20°	Water 100°C	2.7×10^{-3}	1.3×10^{-5}
	Water 20°	NaOH 20°C	1.5×10^{-6}	2×10^{-10}
	Water 100°C	NaOH 20°C	1.4×10^{-4}	5.8×10^{-8}
HP2	Water 20°	Water 100°C	1.9×10^{-6}	3.5×10^{-5}
	Water 20°	NaOH 20°C	1.7×10^{-7}	7.7×10^{-9}
	Water 100°C	NaOH 20°C	2.3×10^{-3}	2.1×10^{-7}
HP3	Water 20°	Water 100°C	2.5×10^{-6}	1.2×10^{-6}
	Water 20°	NaOH 20°C	9.1×10^{-8}	4×10^{-10}
	Water 100°C	NaOH 20°C	4.0×10^{-2}	2.1×10^{-8}

Table IV-12. ANOVA results for reducing sugars and monosaccharides after hydrolysis content determination: influence of the nature of hemp shiv

Extraction solution	Hemp powder		Reducing sugars	Monosaccharides after hydrolysis
Water 20°	HP1	HP2	4.9×10^{-9}	2.7×10^{-5}
	HP1	HP3	4.2×10^{-9}	2.8×10^{-4}
	HP2	HP3	3.8×10^{-2}	3.1×10^{-3}
Water 100°C	HP1	HP2	6.9×10^{-6}	1.1×10^{-5}
	HP1	HP3	1.3×10^{-6}	1.8×10^{-5}
	HP2	HP3	0.25	0.12
NaOH 20°C	HP1	HP2	3.6×10^{-6}	1.6×10^{-5}
	HP1	HP3	5.8×10^{-8}	4.5×10^{-7}
	HP2	HP3	4.5×10^{-3}	0.19

Si les sucres réducteurs ralentissent les réactions d'hydratation des liants, Kochova *et al.* [KOC17] ont montré que les oligosaccharides, comme le sucrose, ont un effet retardateur d'hydratation encore plus important. Pour pouvoir comparer l'influence des composés extraits des trois chènevottes, il est donc important de connaître la quantité totale de sucres extraits. Afin d'utiliser le dosage par spectrométrie UV après réduction du DNS, les oligosaccharides et les polysaccharides doivent être transformés en monosaccharides réducteurs. Pour cela une hydrolyse acide est réalisée. La différence entre la teneur en sucres réducteurs initialement extraits et celle obtenue après hydrolyse totale permet d'estimer la quantité de sucres non réducteurs présents dans la solution. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-27.

Pour toutes les chènevottes et toutes les solutions d'extraction, la quantité totale de monosaccharides est plus élevée que la quantité de sucres réducteurs dosée initialement. L'hydrolyse met donc en évidence la présence d'oligosaccharides dans les solutions d'extraction des chènevottes.

Quelles que soient les conditions d'extraction, HP1 est la chènevotte la plus riche en monosaccharides initiaux et totaux. Lors de l'extraction à 20°C dans l'eau, la faible quantité de sucres réducteurs formés après hydrolyse acide montre une prédominance des sucres réducteurs extraits par rapport aux oligosaccharides. En revanche, dans ces mêmes conditions, HP2 et HP3 contiennent plus de sucres non réducteurs que HP1. Dans les cas des extractions dans l'eau à 100°C et en solution basique, une même quantité de monosaccharides issus de l'hydrolyse d'oligosaccharides ou de polysaccharides est dosée quelle que soit la chènevotte.

En se basant sur les résultats d'ANOVA reportés dans les Table IV-11 et Table IV-12, on peut conclure que, quelles que soient les conditions d'extraction, HP1 contient une teneur totale de sucres significativement plus élevée que HP2 et HP3, notamment en ce qui concerne les sucres réducteurs.

En comparant nos résultats par immersion des poudres de chènevotte dans l'eau à 20°C (entre 7 et 9 mg.g⁻¹ de chènevotte) avec ceux obtenus par Diquelou *et al.* (entre 5 et 7 mg.g⁻¹ de chènevotte avec W/HS=10 et 24 h d'immersion) [DIQ15], nous avons dosé des quantités plus importantes de monosaccharides. La durée d'immersion de 24 h a pu permettre aux microorganismes de consommer des sucres en solution.

3.4. Influence des saccharides sur l'hydratation du ciment

Pour expliquer les différences de retards d'hydratation du ciment observés en fonction du type de chènevotte ajouté, nous avons fait les hypothèses que les retards étaient dus à la quantité d'extractibles présents dans les chènevottes, et que les composés ayant le plus fort impact étaient les sucres extraits de la chènevotte. Pour vérifier ces hypothèses, des essais de calorimétrie isotherme sont réalisés sur une pâte de ciment à laquelle nous ajoutons au ciment des quantités de sucres étalons identiques à celles mesurées dans les solutions de soude dans la partie 3.3. En effet, ces conditions d'extraction sont les plus proches de celles obtenues en présence de ciment.

L'effet des sucres réducteurs est simulé par du glucose (Figure IV-27), et l'effet des polysaccharides non réducteurs dosés après hydrolyse par du sucrose, dont le pouvoir retardateur élevé a déjà été observé [THO83]. Bien que tous les sucres non réducteurs extraits des chènevottes ne soient pas du sucrose, son ajout dans le ciment permet de maximiser l'effet des sucres sur la prise. La molécule de sucrose étant composée d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose, après hydrolyse, le dosage de deux monosaccharides dans la solution hydrolysée correspond à une molécule de sucrose dans la solution d'extractibles. En se référant aux concentrations massiques de sucres dosés dans les solutions d'extraction des chènevottes (Figure IV-27), pour une pâte de ciment fabriquée avec un rapport C/HP de 50, 0,6 mg de glucose et 0,2 mg de sucrose sont ajoutés à l'eau de gâchage pour simuler l'effet des sucres extraits de HP1 et 0,03 mg de glucose et 0,2 mg de sucrose pour simuler les sucres extraits de HP3. Les résultats de calorimétrie isotherme obtenus pour les différentes pâtes de ciment sont présentés sur la Figure IV-28.

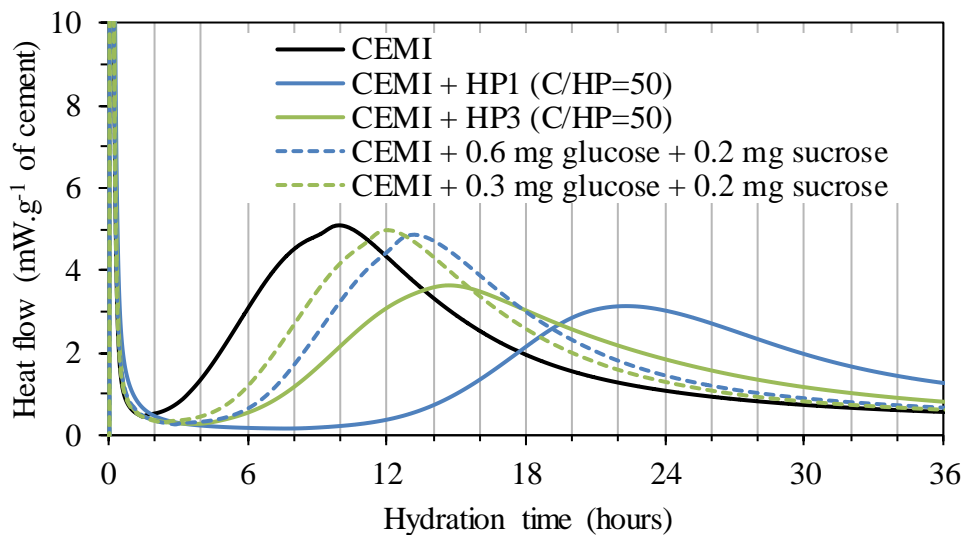


Figure IV-28. Heat flow for pastes of CEMI, CEMI with HP1 and HP3 (C/HP=50) and with equivalent in sugars solutions with glucose and sucrose

Comparée à l'hydratation du ciment CEMI seul, l'hydratation des pâtes de ciment contenant les sucres étalons est retardée de 3 h lorsque l'on ajoute la solution équivalente à HP1 et de 2 h lorsque l'on ajoute la solution équivalente à HP3. Les retards d'hydratation observés ici confirment l'influence de la quantité de sucres sur la prise du liant car plus la quantité de sucres est élevée, plus le retard est important.

Si on compare les retards d'hydratation obtenus pour ces pâtes de ciment additionnées de sucres étalons avec les retards mesurés sur les pâtes de ciments contenant les poudres de chènevotte, on voit que, malgré l'ajout de quantités de sucres équivalentes à celles extraites des poudres végétales et l'utilisation de sucrose qui est un fort retardateur de prise, l'hydratation des ciments contenant le glucose et le sucrose est plus rapide que celle des ciments contenant les poudres de chènevotte. Pour HP3, les pics d'hydratation se situent à 11 h 30 en présence de sucres étalons et à 14 h 30 en présence de poudre de chènevotte HP3,

par rapport à 9 heures pour la pâte de ciment pure. Ainsi, on peut dire que les sucres sont responsables d'environ la moitié du retard de prise observé en présence de poudre.

On peut noter le retard d'hydratation particulièrement important de la pâte de ciment contenant HP1, par rapport à la pâte de ciment équivalente avec une différence de 10 heures entre les maxima des deux pics d'hydratation. Les décalages des temps de prise observés entre les pâtes de ciments contenant les sucres étalons et les pâtes de ciment contenant les poudres de granulats mettent en évidence que les sucres ne sont pas les seuls composés extraits des végétaux responsables des retards de prise. D'autres molécules présentes dans la chènevotte influencent aussi l'hydratation du ciment.

3.5. Autres composés extractibles

Pour les trois chènevottes étudiées, quelle que soit la solution d'extraction, on observe que la quantité totale de sucres extraits varie entre 7 et 18 mg.g⁻¹ de chènevotte (Figure IV-27). En comparant avec la quantité totale d'extractibles (Figure IV-26), cette quantité de sucres correspond à environ 10 % des extractibles totaux. Une perte au feu à 500°C pendant deux heures sur ces extractibles montrent qu'ils contiennent environ 15 % de cendres. De plus, en observant les solutions d'extraction des chènevottes, par exemple dans l'eau à 20°C (Figure IV-29), la solution d'extractibles de HS1 présente une coloration plus intense que les solutions d'extraction de HS2 et HS3. Les sucres ne peuvent pas être responsables de cette coloration car ils ne contiennent pas de doublets d'électrons suffisamment délocalisés pour absorber dans le domaine de la lumière visible.

La couleur des trois solutions d'extractibles a été déterminée par spectrophotométrie et les paramètres chromatiques sont présentés dans le Table IV-13. Tous les paramètres chromatiques des trois solutions sont constants, sauf la valeur de b*, qui augmente pour la solution d'extractibles de HP1, ce qui confirme la teinte plus jaune observée pour cette solution.

Table IV-13. Chromatic characterization of extractive solutions

Solution	L*	a*	b*
HP1	32.0 ± 0.1	-0.43 ± 0.01	3.20 ± 0.02
HP2	32.4 ± 0.1	-0.37 ± 0.01	1.90 ± 0.02
HP3	32.4 ± 0.1	-0.34 ± 0.01	1.64 ± 0.02

En analysant ces mêmes solutions par spectrométrie UV-visible (Figure IV-29), on peut observer que les spectres des solutions d'extraction des trois chènevottes ont la même forme. Seule l'absorbance de la solution d'extraction de HS1 est plus élevée pour HS1 sur tout le domaine du spectre. On peut donc en conclure que les composés extraits des trois échantillons sont de même nature, et que la concentration en composés extraits dans la solution d'immersion de HS1 est plus élevée. L'absorbance plus élevée entre 400 et 500 nm de la solution d'extraction de HS1 par rapport à HS2 et HS3 confirme la coloration jaune plus intense de HS1.

Dans la zone spectrale correspondant à l'absorption UV de la lumière (190 - 400 nm), une bande d'absorption à 280 nm met en évidence la présence de composés phénoliques extraits [DIQ15], associés par exemple à la lignine, aux flavonoïdes, aux coumarines ou aux tannins [SHA15] [CAR16] [LIK14]. Comme les sucres, ces composés phénoliques peuvent influencer l'hydratation du ciment [DIQ15][CHA10]. Il est cependant impossible par spectrométrie UV-Visible d'identifier la nature exacte de ces composés.

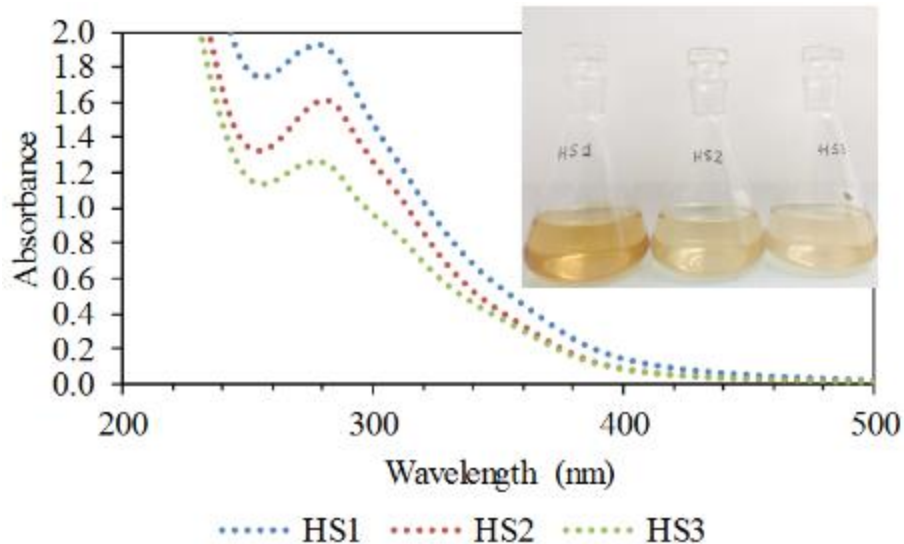


Figure IV-29. Pictures of extractive solutions in water at 20°C for HS1, HS2 and HS3 – UV-Visible spectra for extractive solutions in water at 20°C for HS1, HS2 and HS3

4. CONCLUSION

Certains bétons formulés avec des particules végétales et des liants minéraux présentent des résistances mécaniques insuffisantes en raison d'une hydratation incomplète du liant hydraulique. Ce phénomène est attribué aux interactions entre les composés libres présents dans les végétaux et les liants qui retardent, voire bloquent la prise. L'objectif de cette étude était de mettre en évidence les composés à l'origine de ces modifications de prise en étudiant la quantité et la composition des extractibles dans des solutions aqueuses de trois types de chènevotte.

Pour cela, l'influence du type de chènevotte sur l'hydratation du ciment a d'abord été mise en évidence par calorimétrie isotherme. Les analyses par calorimétrie isotherme montrent que l'ajout d'une quantité croissante de poudre de chènevotte ($C/HP1 = 50, 20$ et 10) décale le pic d'hydratation de C_3S du liant vers des temps plus longs. Quand la pâte de ciment contient un rapport $C/HP1$ de 10 , ce pic n'est plus visible et seule l'hydratation des aluminates est observée à des temps très courts. La comparaison de l'influence des trois types de chènevotte a permis de mettre en évidence que la chènevotte HS1 entraîne le retard de prise le plus important.

Pour faire le lien entre le retard de prise et les composés extractibles des chènevottes, un protocole d'extraction qui tient compte des conditions d'extraction (température et pH de la

solution, temps d'extraction et rapport solution/chènevotte) et de l'activité des micro-organismes a été optimisé pour doser la quantité maximale d'extractibles. En utilisant cette méthode, il a été montré que la chènevotte HS1 contient plus d'extractibles que les deux autres chènevottes. Ce sont également les extractibles de cette chènevotte qui contiennent la plus grande quantité de sucres.

En se référant aux quantités de sucres mesurées dans les solutions d'extraction des différentes chènevottes, et en formulant de nouvelles pâtes de ciment contenant le même rapport ciment/sucre en utilisant des sucres étalons, de nouvelles mesures de calorimétrie isotherme ont été réalisées pour étudier la prise du ciment. Dans ce cas, on observe également un décalage du temps de prise vers des temps plus longs, comme dans les pâtes de ciment contenant des poudres végétales. Ce décalage est également plus marqué pour la pâte contenant la même quantité de sucres que HS1. Néanmoins, ce décalage est plus faible que celui mesuré avec les poudres de chènevotte, ce qui montre que les sucres ne sont pas les seuls composés à l'origine des retards de prise. En effet, ils représentent environ 10 % de la masse totale d'extractibles. L'analyse des solutions par spectroscopie UV-visible a permis de montrer que des composés phénoliques sont aussi présents. Ces composés, dérivés de la lignine par exemple, peuvent également modifier la prise des liants.

Les perspectives de ces travaux sont donc de caractériser plus finement la composition chimique des végétaux et surtout de leurs composés extractibles pour identifier ceux qui jouent un rôle dans la prise des ciments. Cela permettra de définir des critères pour sélectionner des végétaux compatibles avec les liants hydrauliques pour pouvoir garantir les performances des propriétés fonctionnelles des bétons végétaux utilisés dans la construction.

5. RESULTATS COMPLEMENTAIRES : HYDRATATION DU LIANT FORMULE A LA CHAUX ET DU CIMENT NATUREL EN PRESENCE DE CHENEVOTTE

Dans l'article présenté dans la partie B, un retard d'hydratation d'un ciment Portland est observé en présence de trois types de chènevotte (HS1, HS2 et HS3). Ce retard est plus important en présence de HS1 que de HS2 et HS3. Le ciment Portland a été choisi pour l'article car ses mécanismes d'hydratation ont été étudiés et sont connus. Nous avons également réalisé le même type d'étude pour les deux liants utilisés pour la fabrication des bétons de chanvre étudiés dans cette thèse. Les résultats sont présentés dans ce paragraphe. Dans un premier temps, les hydratations de NC et de FL pour des pâtes de liant pur sont présentées et dans un deuxième temps, l'influence de la présence des chènevottes est étudiée.

5.1. Hydratation des pâtes de liants NC et FL

Des essais de calorimétrie permettent de comparer l'hydratation des liants NC et FL avec l'hydratation du CEMI utilisé dans l'article de la partie B de ce chapitre. Les résultats de calorimétrie isotherme (flux de chaleur et chaleur cumulée) sont présentés Figure IV-30 pour des pâtes de CEMI, de FL et de NC (rapport eau/liant = 0,5).

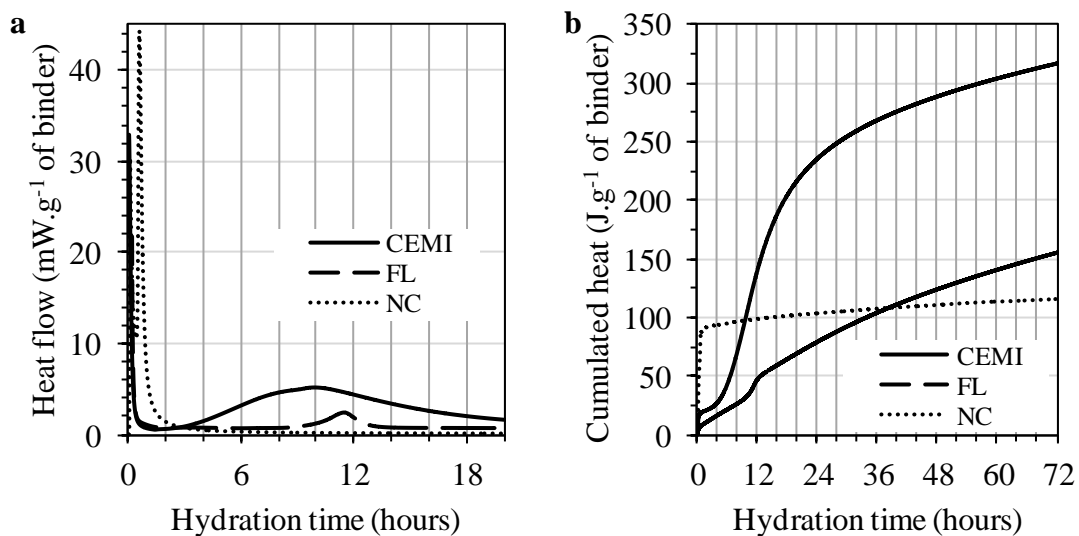


Figure IV-30. Flux de chaleur a) et chaleur cumulée b) pour des pâtes de CEMI, de liant formulé à la chaux FL et de ciment naturel NC

Un pic principal d'hydratation des phases C_3S est visible pour FL entre 10 h et 13 h (Figure IV-30.a) alors que celui du CEMI se situe entre 3 h et 24 h. La chaleur cumulée après 24 h est de 225 J.g⁻¹ pour CEMI et seulement de 75 J.g⁻¹ pour FL. Cette différence s'explique par la teneur en liants hydrauliques et pouzzolaniques de l'ordre de 30 % contenue dans le liant FL. Les composés constituants de la chaux hydraulique, les 70 % restant, contiennent principalement des C_2S qui s'hydratent à plus long terme et de la portlandite qui réagit par carbonatation en présence de CO_2 [BAN16][ZHA18]. La teneur plus faible en C_3S que pour le CEMI explique la faible hydratation dans les 24 h. Toutefois, les courbes de chaleur cumulée

(Figure IV-30.b) montrent que l'hydratation se poursuit plus lentement après les premières 24 h avec une cinétique proche de celle du CEMI.

Dans le cas de NC, un dégagement de chaleur d'une forte intensité est visible à 30 min (Figure IV-30.a) puis l'hydratation est fortement ralentie (Figure IV-30.b). Dans ce cas, le pic correspond à la réaction des aluminates à l'origine de la prise éclair du ciment naturel (Eq. IV-18 et Eq. IV-19). C'est pour cette raison qu'un retardateur de prise est ajouté avec le ciment naturel lors de la fabrication du béton de chanvre. Aucun pic d'hydratation des C_3S n'est visible car le ciment naturel n'en contient que peu : il est majoritairement composé de C_2S qui ne s'hydrate qu'au bout de plusieurs jours (> 7 jours) [GOS12]. A court terme, ce sont donc les aluminates qui procurent les propriétés mécaniques au béton de chanvre à base de NC.

5.2. Hydratation des liants NC et FL en présence de chènevotte

L'ajout de poudre de chènevotte HP1 et HP2 à NC et à FL permet d'observer l'hydratation des liants NC et FL en présence de chanvre (rapport liant/poudre = 2). Les courbes de chaleur cumulée en fonction du temps pour les pâtes de liants et les pâtes contenant les poudres de chènevotte HP1 et HP2 sont présentées respectivement Figure IV-31.a et Figure IV-31.b pour FL et NC.

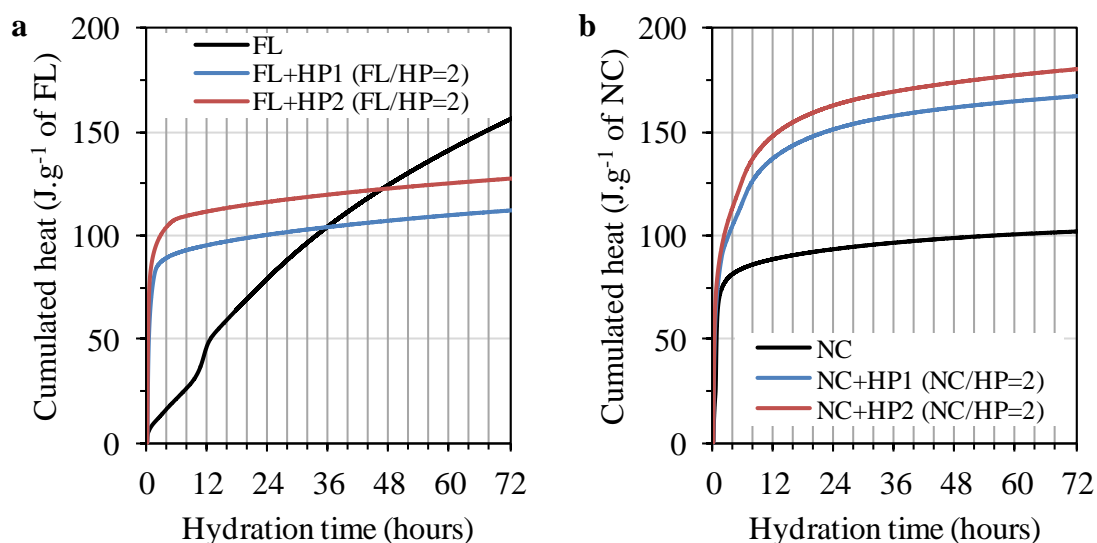


Figure IV-31. Chaleur cumulée de pâte de liant seul et en présence de poudre de chènevotte HP1 et HP2 (liant/HP=2) pour a) FL et b) NC

Pour FL, la présence de chènevotte augmente la quantité de chaleur dégagée dans les premières heures d'hydratation. Cela a aussi été observé sur le CEMI (Figure IV-21), et est le résultat d'une réaction plus rapide des aluminates lorsque ceux-ci sont en contact de sucres [DOU17]. Entre 1 h et 6 h, une plus grande quantité de chaleur est dégagée en présence de HP2. Au-delà de 6 h, l'hydratation est ralentie pour les deux chènevottes par rapport à FL seul. L'hydratation des phases C_3S n'a pas lieu dans les 3 jours de mesure.

Pour le ciment naturel (Figure IV-31.b), un dégagement de chaleur plus important est obtenu à court terme (< 1 h) en présence de chènevotte que pour la pâte de NC seul. L'action des sucres est toujours responsable de l'accélération des réactions avec les aluminates. De plus, comme pour FL, un dégagement de chaleur plus important est observé en présence de HP2 entre 1 h et 8 h, montrant une hydratation plus avancée. Ensuite, la variation de chaleur dégagée à partir de 24 h est similaire pour la pâte de NC seul et en présence de poudre de chènevotte. Après 3 jours, l'hydratation de NC est plus avancée en présence de chènevotte que pour la pâte de liant pure (chaleur cumulée plus importante), cependant l'hydratation des phases C_2S à plus long terme (plusieurs semaines à plusieurs mois) n'a pas encore eu lieu et se produira après plusieurs semaines [GOS12]. Il apparaît que la chaleur cumulée est plus faible pour les deux liants en présence de chènevotte HP1 qu'en présence d'HP2, et donc une plus faible hydratation des liants contenant HP1.

Lors de la fabrication des bétons de chanvre, le démoulage des éprouvettes réalisé à 7 jours, entraîne un séchage de l'eau en excès qui se traduit par une diminution de la masse volumique des bétons de chanvre (Figure IV-4). Or, si les phases C_3S ne se sont pas hydratées pendant ces 7 premiers jours, une inhibition d'hydratation par manque d'eau nécessaire aux réactions a lieu. Un phénomène similaire est prévisible pour l'hydratation des C_2S . Cette inhibition est observée par DRX dans la Partie A de ce chapitre (Figure IV-14), les pics de C_3S et de C_2S n'évoluent pas entre les diffractogrammes de la poudre de liants et ceux des bétons de chanvre après les 90 jours de cure. L'hydratation dans les premiers jours suivant la fabrication est donc déterminante pour les propriétés mécaniques des bétons. Malgré une faible hydratation en présence de HS1, la résistance mécanique de FL-HC est assurée par carbonatation du liant FL. Les variabilités des résistances mécaniques mesurées sur les éprouvettes NC-HC (Table IV-5) s'expliquent par les réactions d'hydratation des aluminates.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, l'objectif était d'étudier les propriétés initiales des bétons de chanvre avant de les soumettre aux différents protocoles de vieillissements. La compréhension de l'origine des propriétés fonctionnelles a été possible grâce à l'analyse des propriétés microstructurales et chimiques des matériaux.

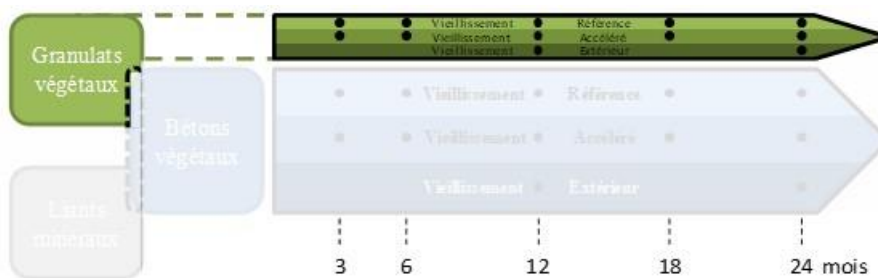
Dans une première partie, l'étude a permis d'identifier le rôle du liant sur les propriétés du béton de chanvre. Quelle que soit sa nature (NC ou FL), le liant modifie les propriétés fonctionnelles de la chènevotte en vrac (augmentation de la conductivité thermique, augmentation des performances acoustiques et diminution de la capacité de sorption de vapeur d'eau), et apporte une tenue mécanique au matériau. Les propriétés thermiques, acoustiques et hydriques des bétons de chanvre sont identiques pour les deux formulations. Cela est expliqué par une similarité de la microstructure des bétons de chanvre selon différents paramètres comme la masse volumique ou la porosité ouverte. La nature du liant va en revanche avoir une influence sur les propriétés mécaniques du béton de chanvre. Le liant NC permet d'obtenir un béton dont la résistance mécanique est en moyenne plus élevée que celle du béton formulé avec FL, mais pour lequel les résultats sont plus dispersés. Pour les deux liants, ces résultats mécaniques sont plus faibles qu'attendu, en raison d'une faible hydratation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux problèmes d'hydratation relevés sur les bétons de chanvre. L'influence des molécules extractibles de trois chènevottes sur l'hydratation d'un ciment Portland est étudiée. Pour ce ciment, c'est la chènevotte la plus riche en molécules extractibles, en sucres ainsi qu'en molécules absorbant dans le domaine de l'UV ou du visible qui a l'effet retardateur le plus important. Les essais de calorimétrie confirment que c'est bien la chènevotte utilisée dans ces travaux de thèse, qui entraîne la plus faible hydratation sur les deux liants utilisés lors de la fabrication des bétons de chanvre, NC et FL.

Après avoir caractérisé les bétons de chanvre et mieux compris les interactions liant/ chènevotte et chènevotte/liant, les éprouvettes de béton de chanvre et de chènevotte peuvent être exposées dans les trois conditions de vieillissement. Afin de mieux appréhender l'évolution de leurs propriétés au cours du temps, nous allons nous focaliser dans le chapitre V sur le vieillissement de la chènevotte brute.

- CHAPITRE V -

Comportement de la chènevotte soumise à des vieillissements environnementaux



Sommaire

INTRODUCTION DU CHAPITRE	149
1. INTRODUCTION.....	151
2. MATERIALS AND METHODS	153
2.1. Materials.....	153
2.2. Aging protocols.....	154
2.3. Functional properties	155
2.4. Microstructure characterisation.....	155
2.5. Chemical analysis.....	158
3. RESULTS	158
3.1. Functional properties of shiv	158
3.2. Microstructure of the hemp shiv	160
3.3. Chemical composition	165
4. DISCUSSION	166
5. CONCLUSION	169
CONCLUSION DU CHAPITRE	172

INTRODUCTION DU CHAPITRE

Dans le chapitre précédent, l'étude des propriétés initiales du béton de chanvre nous a permis de mieux comprendre les interactions entre les particules végétales et les liants. Nous avons étudiés les mécanismes chimiques qui influent sur les réactions d'hydratation du liant, et donc sur ses performances. La chènevotte s'avère être le composant du béton de chanvre qui gouverne les propriétés thermiques, acoustiques et hydriques. Grâce à la compréhension des interactions entre la chènevotte et le liant, un lien a été établi entre les propriétés fonctionnelles et les propriétés microstructurales et chimiques de la chènevotte et des bétons de chanvre.

Afin d'identifier les mécanismes de vieillissement du béton de chanvre, il est nécessaire de comprendre et d'évaluer le comportement de la chènevotte brute lorsqu'elle est soumise aux différents protocoles de vieillissement de l'étude. L'objectif de ce chapitre est donc d'identifier les mécanismes de vieillissement de la chènevotte qui entraînent des modifications de propriétés chimiques et microstructurales à l'origine d'évolutions de ses propriétés acoustiques et hydriques (Figure V-1).

Pour cela, un échantillon de chènevotte est conservé pendant deux ans dans une pièce à température et humidité constantes (20°C et 50 % HR), considérées comme conditions de référence. Un vieillissement accéléré est utilisé en plaçant la chènevotte dans une enceinte climatique où l'humidité relative varie de 98 % HR pendant 5 jours à 40 % HR pendant 2 jours à température constante de 30°C. Enfin, un échantillon de chènevotte est placé à l'extérieur, et est donc soumis aux variations climatiques naturelles.

L'étude exposée dans ce chapitre est présentée sous la forme d'un article accepté dans Materials & Design en août 2018 [DEL18c].

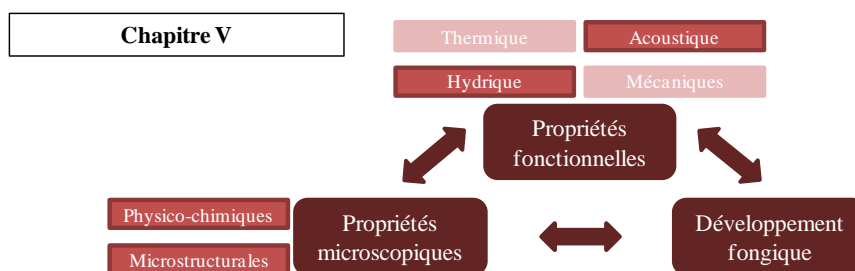


Figure V-1. Schéma représentant les liens entre les propriétés fonctionnelles, les propriétés microscopiques et le développement fongique de la chènevotte étudiés dans le chapitre V

Aging of hemp shiv used for concrete

Guillaume Delannoy, Sandrine Marceau, Philippe Glé, Etienne Gourlay, Marielle Guéguen-Minerbe, Dinarzed Diafi, Issam Nour, Sofiane Amziane, Fabienne Farcas

Publié dans *Materials & Design* en décembre 2018

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.016>

ABSTRACT

Functional properties of vegetal concretes, such as hygrothermal and acoustical properties, are brought by the microstructure of the vegetal particles. However, data are necessary to develop biobased insulation materials by providing results on their long-term behaviour, and only few studies focus on this topic. A first step is to characterize the behaviour of vegetal aggregates in bulk.

In this study, hemp shiv is stored for two years in three different conditions: a static environment used as reference, accelerated aging conditions based on humidification and drying cycles, and an exterior aging. The potential evolution of functional properties of particles is monitored with time and depending on the aging conditions. These evolutions are understood thanks to a study at a microscopic scale, where the microstructure of the particles is investigated.

This study shows that no variation is observed for the reference conditions, whereas four phenomena linked to aging can be identified for accelerated and exterior aging conditions: a mass loss, volume variations of the particles and an opening of the aggregates porosity for both storing conditions. The last one, only observed for exterior aging, is a modification of the pore size distributions.

1. INTRODUCTION

The advent of biobased materials has come about in response to a desire to use products with low environmental impact, made from renewable raw materials. In the building sector, biobased construction materials are in use, such as wood for structural frameworks or biobased insulation materials. Biobased insulators, and notably plant-based concretes, are being used increasingly frequently due to their thermal, hygrothermal and acoustic performances [AMZ13]. These functional properties are the result of the vegetal aggregates employed in the formulation [DEL18], whilst mechanical strength is provided by the presence of frame. Numerous studies have been carried out on defining and understanding the properties of the material, or optimising the formulations used. A number of recent studies have looked at the durability and long-term behaviour of these insulators [WAL14][SAS15][MAR17][MAR17b][ARI16], but the accelerated aging processes are much too short or overly severe in comparison to real-world conditions of use, such as the application of freeze–thaw cycles [WAL14]. However, lack of knowledge about the evolution of the properties of plant-based concretes over time is a barrier to the development of these

materials. Indeed, the lack of guarantee as to the durability of the desired properties over a given period of time does not inspire confidence in users, architects or insurance companies.

It is for these reasons that a study is conducted on the durability of hemp-based concretes, with the aim of identifying the mechanisms which cause the functional properties of the material to change. However, to date, there has been no study done of the change over time observed in the plant aggregates on their own, although it is these particles which are responsible for a large proportion of the properties for which the material is used. In order to understand the mechanisms of aging of plant-based concretes, it seems essential to understand the behaviour of the particles in bulk over time. With a similar chemical composition, made up of cellulose, hemicellulose and lignins for the most part, it is possible to draw inspiration from the numerous studies examining the durability of wood.

Durability studies on wood have produced standards which guarantee quality and users' expectations over a given period of time, in set usage conditions and with an amount of maintenance [KUT17]. Depending on the application, specific wood species are chosen according to the applications and the conditions of use. Most of the published work concerns solid wood [XIA18][RIG14][EVA90][POP13][COG18][BRI17][NOG12][SON15b], but some of them are dedicated to wood pellets [GRA16][GRA17]. Aging conditions correspond to outdoors environments [XIA18][RIG14][GRA17][BRI17][NOG12][SON15b] or are accelerated in laboratory. Various aging factors are applied on wood in these studies, such as immersion in water for periods from 10 days at 60 and 90°C [EVA90][GRA16][POP13][COG18][EVA90] to 8 and 2000 years in natural conditions [XIA18][RIG14], variations of relative humidity during 20 days [POP13] to one year [GRA16][GRA17], exposure to UV aging until four weeks [COG18] or natural aging without protection during several years [BRI17][GRA17]. Therefore, depending on the study in question, the aging conditions are very different in terms of environment or exposure duration.

Whatever the protocols used, the functional properties are monitored over time, namely mostly mechanical and/or hygroscopic properties [GRA16][GRA17][BRI14] [NOG12][SON15b], but also acoustic properties [OBA17]. Overall, aging leads to a deterioration in the mechanical properties and to an increase in water sorption capacity. Other parameters which characterise the microstructure of the material are also studied, such as porosity, swelling, or variations in weight of the materials. The variations of functional and microstructural properties are often explained by a change in the chemical compositions of the wood, usually due to the degradation of the lignin or hemicellulose [PEJ08]. These chemical degradations may result from photo-oxidation or thermo-oxidation reactions, but above all, from the action of microorganisms which can grow on lignocellulosic materials in high humidity conditions.

Indeed, the microorganisms use the cellulosic materials as a nutrient [DUJ18], and they may, selectively or otherwise, attack pectin, lignins, hemicellulose or cellulose. These microorganisms are present in the air and in water, but also in the plants as they grow. Indeed, in order to separate the fibres from the stalks more easily, the material may be retted for a time, enabling the micro-organisms to consume the pectin which binds the fibres together. Therefore, such retting impacts upon the properties of the materials [LIU15]. There are various

tests of resistance to the growth of microorganisms, placing the plant materials inoculated with moulds in conditions of high hygrometry, as for example 26°C and 85 and 95 % RH [BAY15], or 20°C and 70 % RH [STE17]. The result of an attack by micro-organisms is a loss of mass of the materials, which can lead to structural alterations which modify the functional properties, such as mechanical properties.

In view of these results, three environments are chosen in this study to assess the durability of hemp aggregates used for vegetal concretes. The first offers stable conditions and is used as a reference point. The second one is an accelerated aging imposing variations in humidity. The relative humidity varies from 40 % RH to 98 % at a fixed temperature of 30°C. Indeed, in the normal conditions of use of hemp concrete, unlike wood, the hemp shiv should never be exposed to direct UV light or to liquid water. This temperature favours the development of microorganisms, which has been identified as a significant degradation factor. Finally, a harsher, outdoor aging process is used.

The objective of this article is to identify the mechanism by which hemp shiv ages in the presence of moisture. The potential evolution of the functional properties of the material (acoustic and hydric properties) is characterised and linked to the microstructural changes (density, porosity, etc.) occurring in the different environments. The discussion focuses on understanding the mechanisms of aging of hemp shiv.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

A commercial hemp shiv, sold for an insulation application, is selected for this study. To analyse homogenous samples of particles, batches of 100 g are sampled from an entire 200 L bag of shiv as recommended by RILEM TC 236-BBM.

The initial rate of water absorption, the absorption coefficient, the granulometry (particle size distribution, PSD) and the quantity of fibres and dust are measured in accordance with the RILEM recommendations [AMZ17].

The quantity of soluble compounds is determined by the loss of mass of hemp shiv powder after 1 hour of immersion at 100°C. 4 g of hemp powder are analysed, with a water/hemp ratio of 100. To obtain the powder, the shiv is crushed and sieved at 500 µm. The results are presented in Table V-1 and Figure V-2.

Table V-1. Physical properties of hemp shiv

	Initial rate of water absorption IRA (%)	Absorption coefficient K_1 (%/log(t))	Fibre and dust content (%)	Hot water soluble compounds (%)
Hemp shiv	IRA = 197 ± 6	$K_1 = 50 ± 3$	Fibre: 3.3 ± 0.6 Dust: 0.5 ± 0.2	11.8 ± 0.7

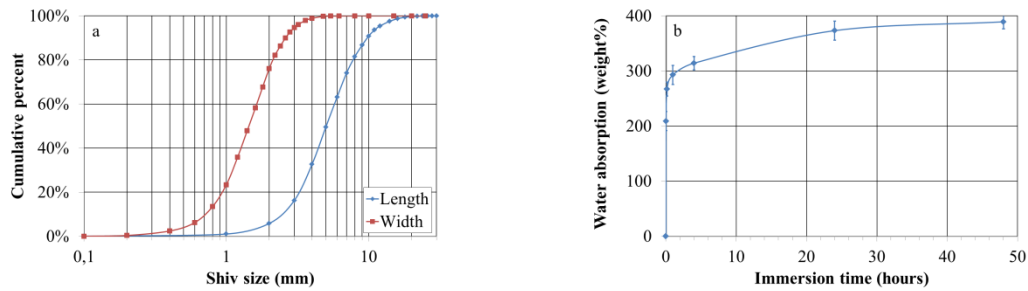


Figure V-2. a) PSD of hemp shiv obtained by image analysis - b) Water absorption of hemp shiv

2.2. Aging protocols

The hemp particles are submitted to three different environments in this study.

The first is used as reference and correspond to static conditions, at 20°C and 50% RH. This is referred as A_{Ref} , and serves as a control for the potential evolution of the properties of hemp shiv even when no particular stress is applied.

The second is an accelerated aging process. The shiv is placed in a fine-meshed metal basket in an environmental chamber. At a constant temperature of 30°C, humidification and drying cycles are applied, with 5 days at 98 % RH and 2 days at 40 % RH. The choice of these parameters is based on a previous study [MAR17b]. The transitions of relative humidity take place over the course of an hour. This aging protocol is denoted A_{HD} .

To observe more severe aging of the hemp shiv, a last batch is placed in the same kind of basket, outside (Figure V-3), and subjected to various weather conditions, including sunlight, rain, snow and temperature variations. This last aging condition is denoted A_{Ext} .



Figure V-3. Sample of hemp shiv aged during two years in A_{Ext} conditions

For A_{Ref} and A_{HD} , which are controlled conditions, different measurements are taken from 0 (A_0) to two years of aging. In the case of A_{Ext} , where nothing is controlled, fewer measurements are made from A_0 to two years.

2.3. Functional properties

The acoustic properties are measured using a Kundt tube (AcoustiTube AFD). Two types of properties are obtained: the acoustic absorption coefficient α and the transmission loss TL. The acoustic absorption coefficient is the proportion of sound energy absorbed by a material. It is

expressed for values ranging between 1 (total absorption, no reflection) and 0 (no absorption, total reflection). The transmission loss (expressed in decibels) represents the sound insulation provided by a material. 3 measurements are taken for each batch of bulk shiv over a frequency range [250-2000Hz]. At A_0 , the batches contain 40.7 g of hemp shiv, to obtain a controlled density of 130 kg.m^{-3} in the volume of the sample chamber (10 cm in diameter and 4 cm in height). The different batches are aged and reused for the acoustic measurements.

The hydric behaviour is determined on the basis of the water vapour sorption isotherms using a DVS machine (Dynamic Vapour Sorption – SMS DVS Advantage). A few granules representing a few tens of mg are suspended in a microbalance within a sealed thermostatically controlled chamber at 25°C . The schedule for the DVS is set to start at 0 % RH up to 95 %. A given relative humidity is applied until the weight change of the sample is less than $0.0005 \text{ \%.min}^{-1}$ or during 12 hours if the weight is not stabilised. Sorption isotherms are produced by plotting mass change versus relative humidity (RH) and illustrate the water vapour sorption capacity as a function of the relative humidity. The overall sorption behaviour across the whole range of relative humidity values is simulated using the GAB model, as described in an earlier study [DEL18]. The specific surface of water vapour sorption S_m is deduced with this model.

2.4. Microstructure characterisation

Microstructure of hemp shiv is characterised by densities measurements, acoustic parameters and SEM observations.

For bulk shiv, three types of volume fractions can be identified [GLE12], and are represented in Figure V-4:

- the volume fraction constituted by the vegetal cell walls of the hemp shiv, noted as $\eta_{\text{cell wall}}$;
- the volume fraction of air between the particles, or interparticle porosity Φ_{inter} , which is due to an imperfect arrangement of the hemp shiv. These pores are around a millimetre in size;
- the volume fraction of air within the particles, or intraparticle porosity Φ_{intra} , with pore diameters generally ranging from 3-10 nm for mesopores, to 0.1-1 μm and 20-80 μm for macropores [JIA18].

Depending on the kind of porosity, it may be open and accessible for measurement, open but not accessible to measurement, or closed. With a pore size in the millimetre range, the interparticle porosity, represented in grey in Figure V-4, is always open and accessible. On the other hand, the intraparticle porosity may contain closed pores and pores not accessible to the measurement. For simplicity's sake, no distinction is drawn between intraparticle porosity which is closed or open but not accessible; both are denoted by $\Phi_{\text{intra_closed}}$. This category is randomly represented in dark green in the diagram. The open and accessible intraparticle porosity (in light green) is called $\Phi_{\text{intra_opened}}$.

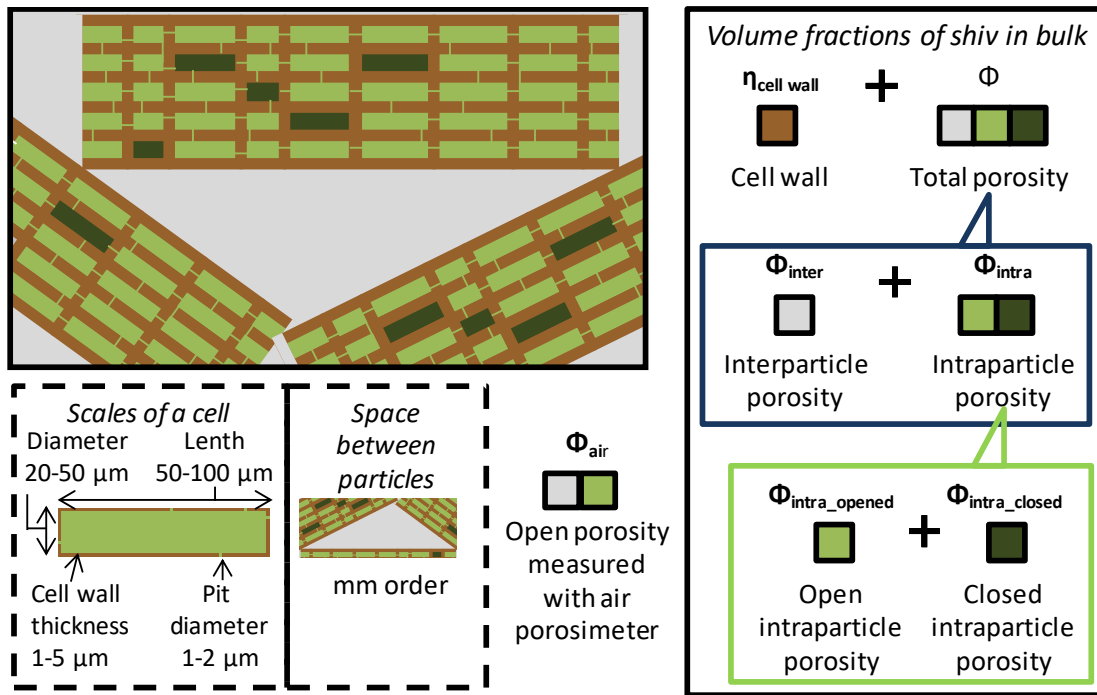


Figure V-4. Representation of the different types of volume fractions for shiv in bulk, porosity open to the air and pore sizes

By combining different techniques, it is possible to quantify the different volume fractions corresponding to the vegetal part or to each type of porosity. In all cases, these volume fractions are expressed as a function of a volume of bulk shiv.

The bulk density ρ of the hemp shiv is the ratio of the mass of a batch of bulk hemp shiv to the volume it occupies in unstressed conditions. The RILEM protocol [AMZ17] is applied to around 100 g of particles to obtain this parameter.

The density of the plant cell wall $\rho_{\text{cell wall}}$ is an intrinsic value of the material, which depends on its chemical composition. In this case, the vegetal cell wall is expected not to contain any porosity. The volume corresponding to the vegetal cell walls of the material is measured by introducing a fluid into the pores in the material. Knowing the mass of the sample introduced, the density of the vegetal part can then be calculated. To measure this density, the hemp shiv is ground to a powder of grain size less than 500 μm in order to eliminate the porosities of the vegetal cell walls. The volume of the powder is then measured using a helium pycnometer (Micromeritics AccuPyc II 1340, volume 10 cm^3 , pressure 19.5 psi, stability criterion 0.005 $\text{psi}\cdot\text{min}^{-1}$).

To come closer to real conditions of use of the materials, air porosity has also been determined on bulk hemp shiv as described by Gourlay [GOU14]. In this case, as O_2 and N_2 molecules are larger than the helium atom, a portion of the pores is closed or inaccessible for measurement. Accordingly, the evolution of the skeleton density ρ_{sk} during the material aging is monitored with this technique. A distinction must be drawn between the density of the cell wall $\rho_{\text{cell wall}}$, which do not contain any porosity, and the density of the skeleton ρ_{sk} , where closed or inaccessible pores are included into the volume of the vegetal skeleton.

The total porosity Φ , which is the combination of Φ_{inter} and Φ_{intra} , can be evaluated on the basis of the density of the plant cell wall and of the bulk density, using the following equation:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{cell\ wall}} \quad (V-1)$$

The volume fraction of solid material $\eta_{vegetal}$ is the remaining volume fraction:

$$\eta_{vegetal} = 1 - \Phi \quad (V-2)$$

The porosity accessible to air Φ_{air} is calculated using the value of the bulk density ρ and the skeleton density ρ_{sk} .

$$\Phi_{air} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{sk}} \quad (V-3)$$

Based on acoustic measurements and using the model developed by Zwicker and Kosten [ZWI49], it is possible to calculate the acoustic porosity, which represents the porosity causing the dissipation of a soundwave in the material. As the acoustic properties mainly depend on the interparticle porosity [GLE12], it is possible to estimate this porosity using the value of the acoustic porosity Φ_{acou} by assuming that it corresponds to Φ_{inter} .

When the interparticle porosity is known, it is possible to deduce the open intraparticle porosity Φ_{intra_opened} using the following equation:

$$\Phi_{intra_opened} = \Phi_{air} - \Phi_{inter} \approx \Phi_{air} - \Phi_{acou} \quad (V-4)$$

Finally, Φ_{intra_closed} is calculated on the basis of the difference between the total porosity Φ and the open porosity Φ_{air} :

$$\Phi_{intra_closed} = \Phi - \Phi_{air} \quad (V-5)$$

Other parameters describing the microstructure of the material are obtained from the acoustical measurements [GLE12]:

- σ , the airflow resistance of the material;
- α_{∞} , the tortuosity describing the sinuosity of the porous network;
- Λ , the characteristic viscous length which corresponds to an estimation of the size of interconnection between pores.

The microstructure is also observed with a scanning electron microscope (SEM) FEI Quanta 400 in secondary electron mode on both longitudinal and transverse slices of hemp shiv.

2.5. Chemical analysis

The chemical composition of hemp shiv is determined by the Van Soest method, following the standard NF V18-122 [AFN13]. Dry hemp shiv powder is added in a neutral detergent solution in order to extract all kind of molecules except cellulose, hemicellulose and lignin. A second immersion in an acid detergent solution extracts hemicellulose. After sulphuric acid treatment, cellulose is hydrolysed and extracted. By mass differences, proportions of cellulose, hemicellulose, lignin and the other compounds are deduced per mass of dry material.

3. RESULTS

3.1. Functional properties of shiv

First, the results of the monitoring of the functional properties over time and over the course of the aging processes are presented.

With regard to the acoustic properties of hemp shiv, the acoustic absorption coefficient and transmission loss are respectively presented, in Figure V-5.a and b for the initial batch A_0 and the batches aged with A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext} conditions. For A_{Ref} , the acoustic behaviour does not vary between A_0 and 24 months. The results for that environment are represented in the form of a grey curve beam for α and TL, corresponding to the extant results over two years. The α_{max} of 0.91 is obtained at a frequency of 1350 Hz. For the same frequency the value of TL is around 3 dB. With regard to A_{HD} aging process, a shift toward low frequencies is visible at 1250 Hz for the acoustic absorption curve from 3 months of aging. This value then remains stable for the rest of the aging process. The value of α_{max} also evolves over time, showing an increase at 3 months, from 0.91 to 0.93, and then a gradual decrease as aging continues, to $\alpha_{max} = 0.87$. Finally, with A_{Ext} , the same shift of α_{max} (0.89) is obtained around a frequency of 1250 Hz to 12 months. Conversely, after 24 months of aging in these conditions, a significant variation of the acoustic behaviour is observed, with a sharper drop in the value of α_{max} associated with a shift of the curve towards higher frequencies. The value of 0.80 is obtained at a frequency of 1475 Hz. Thus, a reduction in transmission loss is also measured.

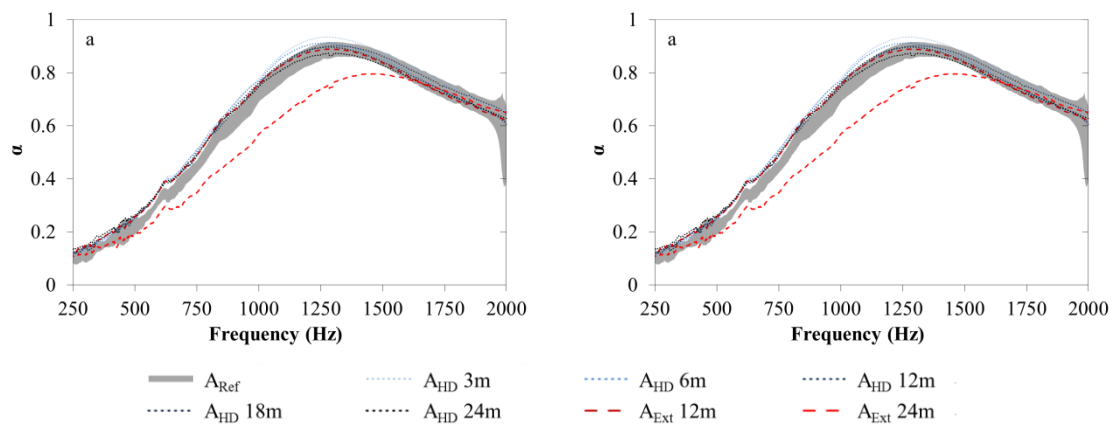


Figure V-5. a) Acoustic absorption coefficient and b) transmission loss over a frequency range from 250 to 2000 Hz for hemp shiv over time and as a function of the aging processes

Another important functional property of hemp shiv is its water vapour sorption capacity. The water vapour sorption isotherms are obtained for A_0 and 18 months with A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext} aging processes (Figure V-6). There is no discernible difference for aging A_{Ref} with A_0 between 0 and 80% RH. For A_{HD} , the water sorption increases over a range of relative humidity between 20 % and 80% RH. After 18 months of aging A_{Ext} , the phenomenon is even more marked. Using the GAB model, it is possible to calculate the specific surface area for water vapour sorption (Table V-2). An increase in specific surface area is observed over the course of aging A_{HD} , and also for aging A_{Ext} , though it is more marked in the latter case.

Table V-2. Parameters of the GAB model corresponding to the sorption isotherms of A_0 , and 18 months of A_{REF} , A_{HD} and A_{Ext}

	A_0	A_{Ref} 18m	A_{HD} 18m	A_{Ext} 18m
ω_m (%)	5.4	5.5	6.3	7.1
C	7.8	7.5	8.7	7.2
K	0.82	0.83	0.79	0.77
Specific surface area (cm ² /g)	182 ± 3	186 ± 3	210 ± 5	237 ± 8

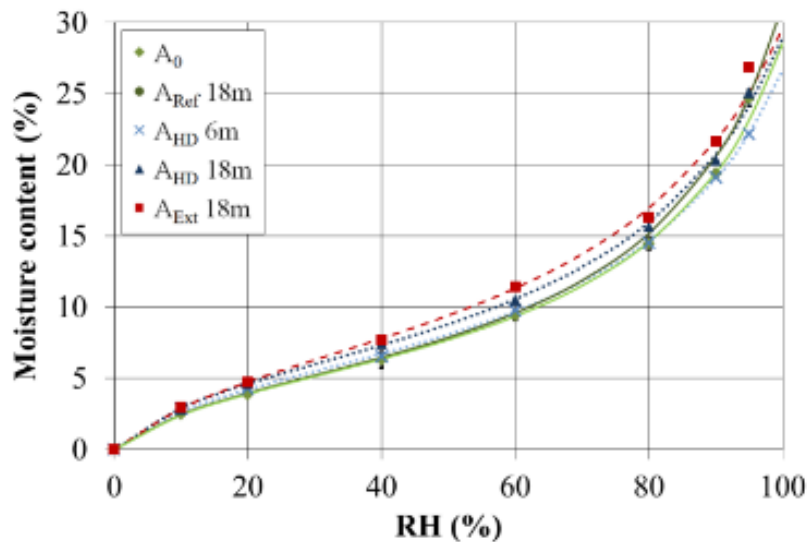


Figure V-6. Sorption isotherms for hemp shiv A_0 , aged for 18 months by A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext} , with curves generated by the GAB model

The changes in the shape of the sorption isotherm curves, the increase in specific surface area and the modifications of the acoustic behaviour with A_{HD} and A_{Ext} aging processes may stem from a modification to the microstructure of the material. Hence, it is necessary to study the potential evolutions of the microstructural and chemical properties of shiv on this scale.

3.2. Microstructure of the hemp shiv

3.2.1. Mass and bulk density

The variation in mass, and bulk density and volume of the bulk shiv are respectively presented in Figure V-7.a and b as a function of time for the A_{HD} and A_{Ext} processes. The results of A_{Ref} are not represented, because no significant variation is observed.

The batches of shiv respectively lose 25 % and 35 % of their initial mass after 24 months of storage in A_{HD} and A_{Ext} environments. For A_{HD} aging process, the majority of the mass loss occurs between one and three months after the beginning of this aging

Concerning the bulk density, it decreases by almost 40 % after two years of aging, for both A_{HD} and A_{Ext} . Considering values obtained for A_{HD} , the drop is observed during the first three months.

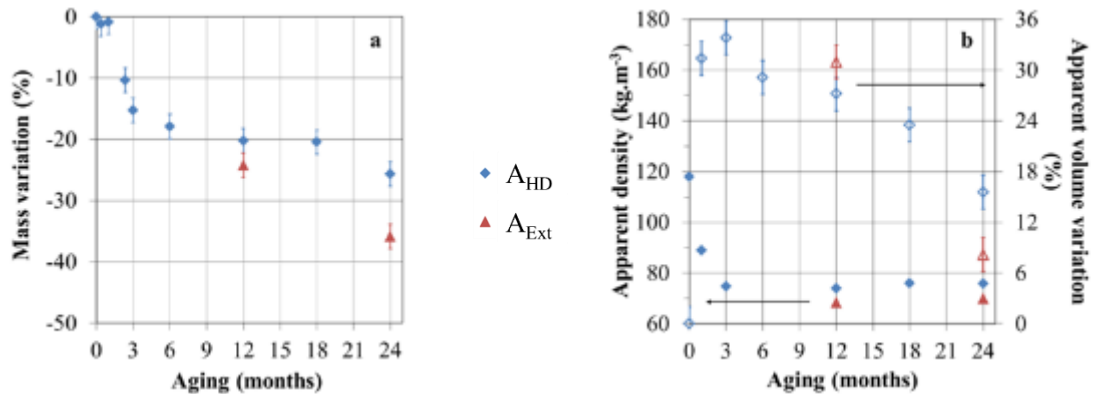


Figure V-7. Evolution of a batch of hemp shiv during A_{HD} and A_{Ext} agings: a) mass of shiv - b) bulk density (full symbols) and apparent volume variation (empty symbols)

From the values of bulk density and mass variations, it is possible to calculate the apparent volume variations of the particles. During the first month of A_{HD} aging, the density falls from 118 kg.m^{-3} to 90 kg.m^{-3} without a significant loss of mass. This can be explained by the swelling of the particles with an increase in apparent volume of around 30 %. Between one and three months of A_{HD} , the particles mass decreases, as well as the bulk density, leading to a constant apparent volume. Then, until 24 months of A_{HD} aging, the apparent volume slightly decreases, resulting from a slow decrease of the particles mass whereas their density is constant. However, the volume of hemp shiv after two years of aging remains 16 % higher than the initial one. For A_{Ext} , the apparent volume at 12 months rises by 30 %, and then drops to a value 8 % higher than the initial one.

3.2.2. Density of the vegetal cell walls

In order to quantify the vegetal cell wall density $\rho_{\text{cell wall}}$, helium pycnometer measurements are performed on powdered hemp shiv (Table V-3). In this case, this powder is not expected to contain porosities anymore. The cell wall density value obtained is 1480 kg.m^{-3} . This value is not far off the density of the cell wall given in the existing literature for hemp shiv (1450 kg.m^{-3} [PIC17]), wood (between 1497 and 1529 kg.m^{-3} [KEL69]) or flax and hemp fibres (between 1480 and 1540 kg.m^{-3} [BAL05][GAR98]). After two years of A_{HD} and A_{Ext} aging, this density increases, mainly for A_{HD} conditions.

Table V-3. Skeleton density of hemp shiv determined by helium pycnometer measurements in powder at A_0 and after 24 months in A_{HD} and A_{Ext}

	Powdered hemp shiv A_0	Powdered hemp shiv 2 years A_{HD}	Powdered hemp shiv 2 years A_{Ext}
Cell wall density (kg.m^{-3})	1480 ± 4	1531 ± 5	1498 ± 5

3.2.3. Skeleton density

The skeleton density is another parameter that can be used to characterise the microstructure of bulk hemp shiv. The values of skeleton density obtained on particles with an air porosimeter over time, and over the course of the different aging processes, are shown in Figure V-8.

For shiv exposed to the reference environment, a mean value over the 2 years of $872 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ is measured. However, during six months of A_{HD} aging, the skeleton density increases significantly until a constant value of $1385 \pm 46 \text{ kg.m}^{-3}$. Values of ρ_{sk} of the same order of magnitude are obtained for A_{Ext} . Comparing these values to $\rho_{\text{cell wall}}$, the conclusion is that a portion of the porosity of the shiv is initially closed, and is therefore included in the skeleton volume of the material when it is measured, leading to a low skeleton density value. As a consequence, with aging, the increase of the skeleton density can be explained by the fact that this porosity opens and becomes accessible to air.

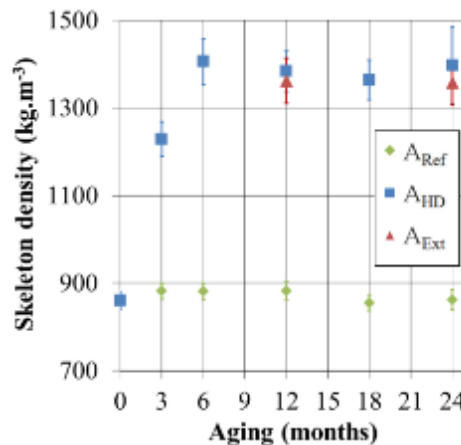


Figure V-8. Skeleton density of hemp shiv by air porosimetry for hemp shiv under A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext} aging conditions

3.2.4. Microstructural parameters obtained from acoustic analyses

The microstructural parameters obtained from the acoustical measurements can also be used to describe the microstructure of hemp shiv (Figure V-9). As with the curves for α and TL, the results for the reference environment are represented in the form of a beam of values in grey in the figures for the set of parameters.

The acoustical porosity Φ_{acou} increases after 6 months for A_{HD} , and reaches a value of 0.87 at 24 months. For A_{Ext} , a similar behaviour is observed at 12 months, while the acoustical porosity tends to decrease at 24 months. The results in terms of air resistivity σ show a slight decrease in the course of both aging processes. The tortuosity α_{∞} increases progressively during aging A_{HD} , reaching a value of around 2.25. On the other hand, the behaviour of this parameter is different for aging A_{Ext} , with a similar increase at 12 months, but a decrease in tortuosity is seen at 24 months. Finally, the characteristic viscous length Λ decreases at 3 months for A_{HD} , then increases again and re-joins the values of A_{Ref} . It increases after 24 months in A_{Ext} .

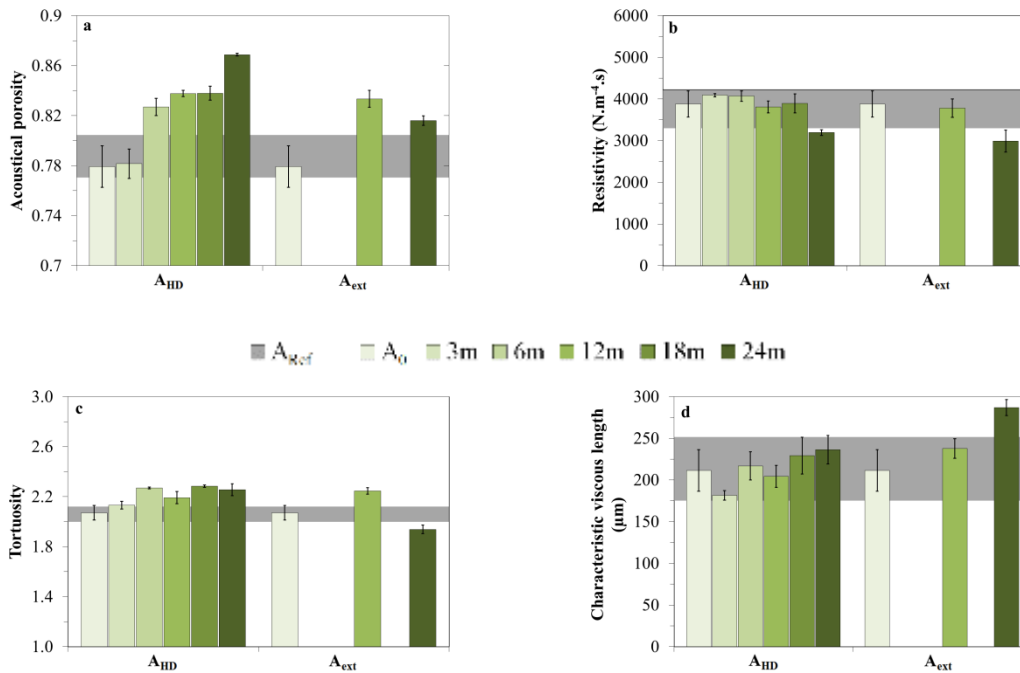


Figure V-9. Variation of the acoustical parameters during aging: a) acoustical porosity Φ_{acou} - b) tortuosity α_{∞} - c) resistivity σ - d) characteristic viscous length Λ for A_{Ref} , A_{HD} and A_{Ext}

3.2.5. Observation of hemp shiv during aging

In parallel with the quantification of the microstructural parameters and the description of their evolution during the different aging conditions, it is also possible to observe these modifications by scanning electron microscopy. Firstly, Figure V-10 illustrates the structure of shiv before aging. In Figure V-10.a, a transverse slice of a particle is visible. With greater magnification (Figure V-10.b), the tracheids can be better distinguished from the vessels, as the latter are larger in diameter ($\approx 50 \mu\text{m}$). The longitudinal slice in Figure V-10.c shows the alignment of the cells. Finally, Figure V-10.d of a vessel shows the pits, the valves between the

cells between 1 and 2 μm in diameter. The observation of these particles during A_{Ref} aging conditions did not show any significant evolution of plant microstructure.

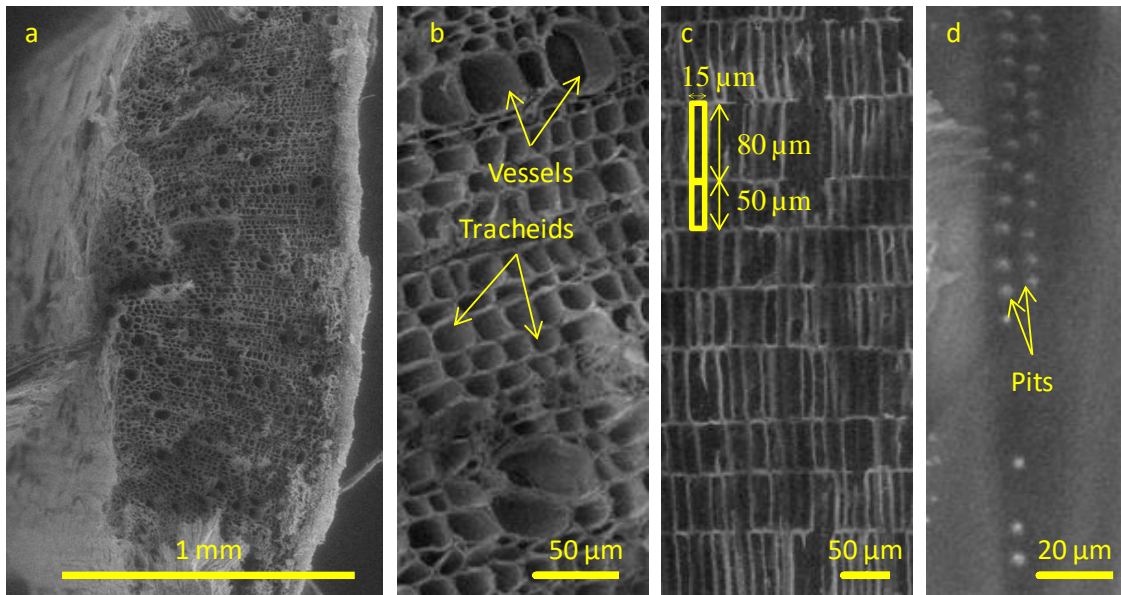


Figure V-10. SEM pictures of hemp shiv: a) transverse cross-section - b) transverse cross-section with tracheids and vessels - c) longitudinal cross-section - d) pits in longitudinal cross-section

The images in Figure V-11 are taken on hemp shiv after 15 months of A_{HD} aging. Even though the overall structure of the particles remains unchanged (Figure V-11a), hyphae are present in large numbers on the surface of the particles (Figure V-11.b). On other zones of the surface (Figure V-11.c), hyphae are present, but also of perforations in the cell wall, which are not as regular as the pits visible in Figure V-10.d. The analysis of transverse cross-section (Figure V-11.d) shows hyphae, which are thus present within the hemp shiv, and the debonding of the cells from one another. These observations were not made after 15 months of aging A_{Ref} .

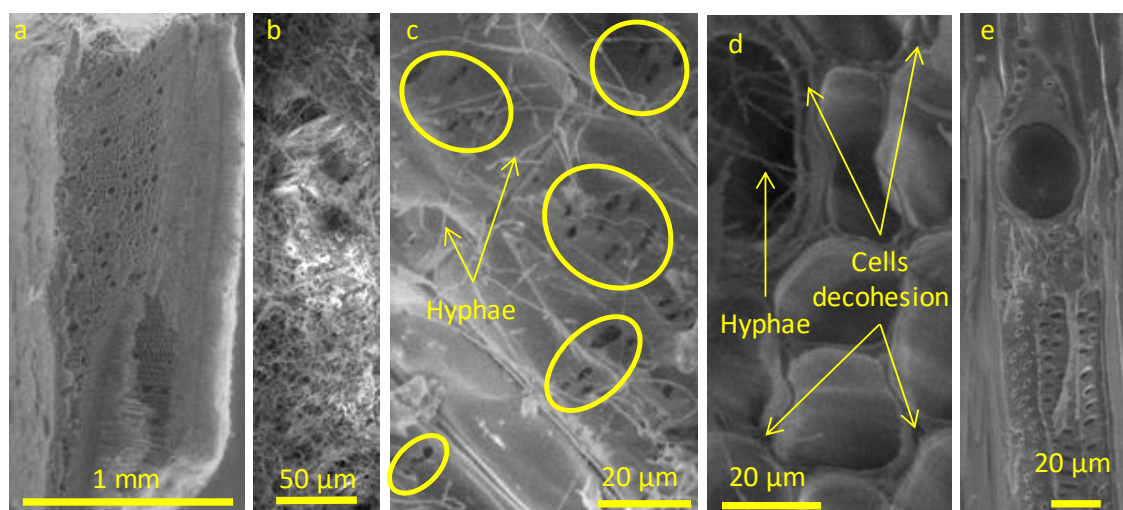


Figure V-11. SEM pictures of hemp shiv after 15 months in HD aging: a) transversal cross-section - b) hyphae on the surface of a particle - c) hyphae and holes in the cell wall on the surface of a particle - d) hyphae and decohesion of cells in transversal cross-section - e) pits and torn pit in longitudinal cross-section

The perforations and the decohesion of the cells are also observed in studies regarding the attack of fungi on wood. According to these studies, the attack on the cell wall, leading to a reduction in its thickness, affects hemicellulose and cellulose [HIL01][GRE95][SCH03]; the decohesion of cells is due to delignification of the plant matter [SCH07][PEE72][BLA84]. Another phenomenon is visible in Figure V-11.e: a pits seems to have ripped open, leaving a hole in the cell wall over 30 μm in diameter. That tearing of the alveolus may be due to the cycles of swelling and shrinkage caused by the cycles of humidification and drying.

Overall, the same conclusions can be drawn for hemp shiv 15 months aged by A_{Ext} , with the exception of the fact that micro-organisms are present in a larger quantity (Figure V-12.a) and other species of micro-organisms are found (Figure V-12.b and c). Perforations in the cell wall are also visible, as well as hyphae and a debonding of cells.

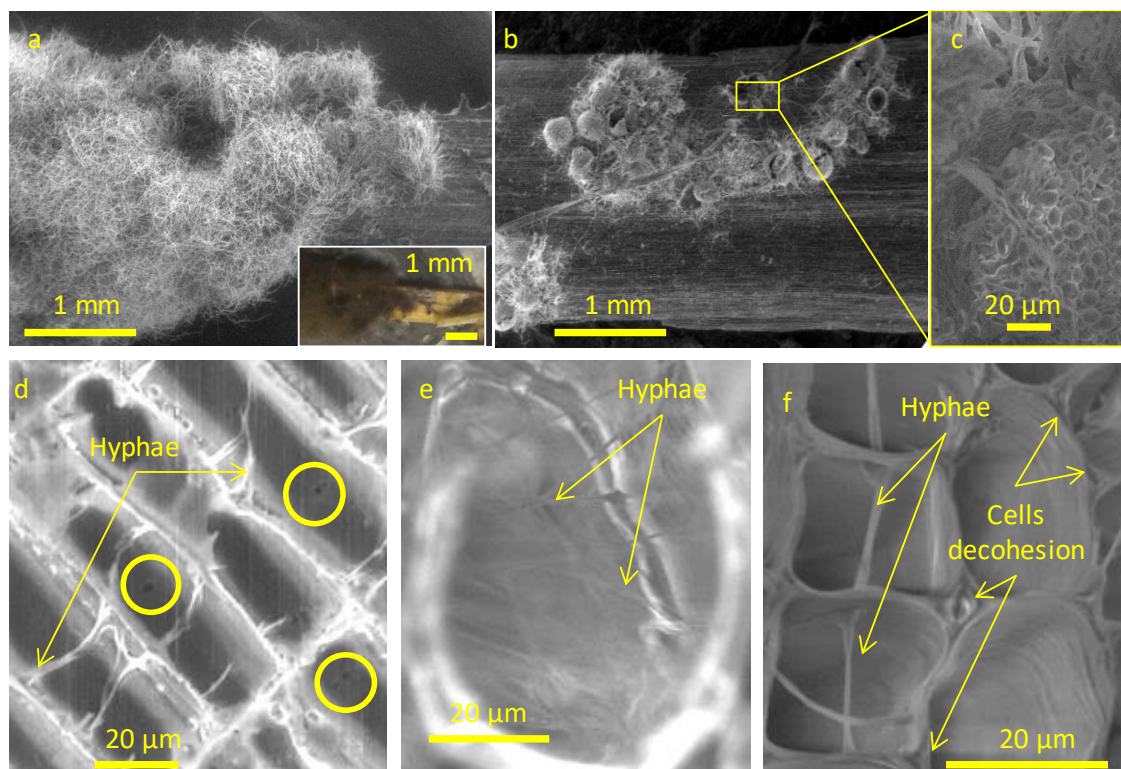


Figure V-12. SEM pictures of hemp shiv after 15 months of exterior aging: a) fungi on a particle with picture - b) sporiferous saccules on the surface of a particle - c) spores and hyphae inside saccule - d) hyphae and holes in cell walls viewed in longitudinal cross-section - e) hyphae in a cell in transversal cross-section - f) hyphae and decohesion of cells in transversal cross-section

3.3. Chemical composition

The chemical composition of hemp shiv for A_0 , and after 24 months of A_{HD} and A_{Ext} aging conditions are presented Figure V-13. The evolution of the mass fraction of cellulose, hemicelluloses and lignin of the vegetal cell walls is visible. Pectin, proteins, lipids, soluble carbohydrates like low molecular mass saccharides or soluble phenolic compounds are extracted in the first step of the Van Soest method [AFN13]. They are labelled as "other" molecules in Figure V-13. For aged hemp shiv, mass fractions are presented on the base of the

initial mass before aging at A_0 . The mass loss measured as a function of time, plotted in Figure V-7.a is also taken into account in Figure V-13.

Before aging, hemp shiv is mostly based on hollocellulose which corresponds to 65.1 % of cellulose and hemicellulose. The mass ratio of lignin/hollocellulose is equal to 0.23. The other compounds represent 19.9 % of the mass. This value obtained after the extraction with the neutral detergent used in the Van Soest method is higher than the soluble compounds extracted in water (Table V-1). After 24 months of A_{HD} aging, the amounts of cellulose and lignin decrease, whereas the hemicellulose mass fraction is stable. The ratio lignin/hollocellulose decreases to 0.20, lower than for A_0 . The quantity of the other compounds is also lower than A_0 . Finally after two years of the exterior aging, a large decrease of the cellulose, hemicellulose and lignin amounts is observed. The total quantity of these three hemp shiv components represents 27 % of the total mass of the shiv, whereas they represent more than 80 % of the mass in the initial. Moreover, the amount of the other molecules is higher than before aging.

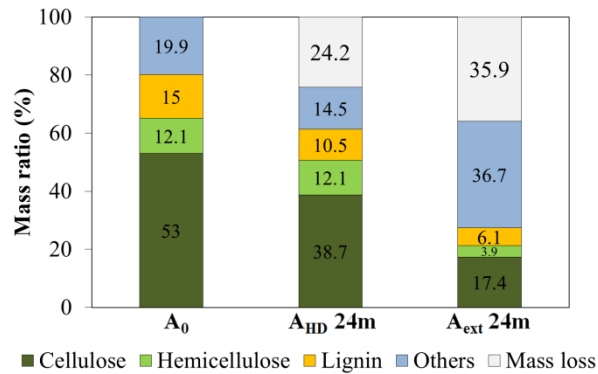


Figure V-13. Chemical composition of hemp shiv (cellulose, hemicelluloses and lignin) at A_0 , and after 24 months in A_{HD} and A_{Ext} conditions

4. DISCUSSION

The results presented show some differences in the behaviour of the functional properties as a function of the environment applied to hemp shiv. For the reference conditions A_{Ref} , no significant variation is observed; the shiv retains all of its properties over time. As regards A_{HD} aging, variations in the acoustic and hydric behaviour are visible. This aging induces a shift toward low frequencies in the curve of α with variations of α_{max} over time, and an increase in water vapour sorption capacity (Figure V-5.a and Figure V-6). With the A_{Ext} aging process, the modifications of the functional properties are more marked. Indeed, a shift in the acoustic absorption curve toward higher frequencies is noted, with a significant drop in the maximum value reached (Figure V-5), a reduction in the transmission loss and an increase in the water vapour sorption capacity, that is even greater than for A_{HD} conditions (Figure V-6).

In order to understand the aging mechanisms causing the modifications in functional properties, the microstructure has been studied using different complementary characterisation methods. Three major modifications of properties due to A_{HD} and A_{Ext} agings, and an additional phenomenon for A_{Ext} are observed:

- a loss of mass;
- variations in volume with a swelling followed by a shrinkage;
- an opening of the porosity that was initially closed;
- an increase in the distribution of pore sizes for A_{Ext} .

An illustration of the evolution of the microstructure in the material over time for the different aging conditions is given on Figure V-14. The different volume fractions of a batch of hemp shiv are represented by using the values of the volume fractions of the vegetal cell wall $\eta_{cell\ wall}$, closed intraparticle porosity Φ_{intra_closed} , opened intraparticle porosity Φ_{intra_opened} , interparticle porosity Φ_{inter} and acoustic porosity Φ_{acou} . The four aging phenomena identified are visible in the illustration reported on Figure V-14 and are described one by one in the next paragraphs.

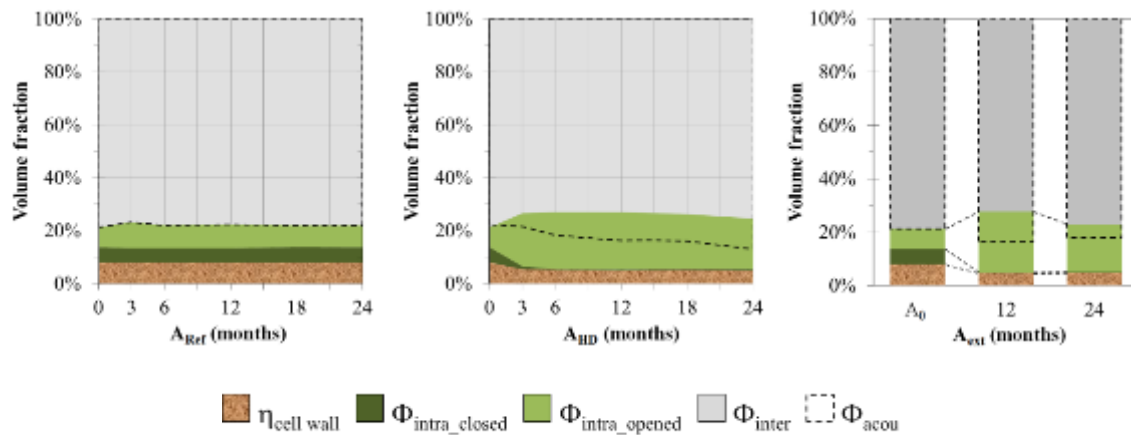


Figure V-14. Volume fraction of hemp shiv in bulk for: a) reference conditions - b) A_{HD} aging - c) A_{Ext} aging

The first phenomenon is a mass loss of 25 % for 24 months in A_{HD} and 35 % for 24 months in A_{Ext} conditions (Figure V-7.a). The rate of extractible molecules initially contained in the particles, which is about 20 % (Figure V-13) cannot fully explain the mass loss values obtained. Thus, the structure of the plant matter is also altered during aging by the attack of microorganisms, as observed by SEM in Figure V-11 and Figure V-12. A targeted degradation according to the type of aging process can be deduced from the density values of the cell wall measured with a helium pycnometer (Table V-3). Indeed, cellulose, hemicellulose and lignin respectively have a density of 1559 kg.m^{-3} , 1520 kg.m^{-3} and 1260 kg.m^{-3} [CHE17]. As the ratio lignin/hollocellulose after aging is found lower than before aging (Figure V-13), the greatest increase in $\rho_{cell\ wall}$ after A_{HD} aging may indicate a preferential attack on the lignin. Due to a higher proportion of hollocellulose, the cell wall density increases. Moreover, cells decohesion observed in the Figure V-11.d, which is the consequence of an attack on lignin, confirms this explanation.

For A_{Ext} , the structure of hemp shiv is more severely damaged with less than 30 % of hollocellulose and lignin remaining. This severe attack on the structure is also visible during the preparation of hemp shiv for SEM observations. Indeed, most of hemp shiv is too soft to be sliced, making the observations on the structure impossible. Pictures on Figure V-12 show the hemp shiv having still enough stiffness to be cut.

The impact of this mass loss on the functional properties is primarily visible after 24 months of A_{Ext} aging conditions, as it is directly responsible for the decrease in transmission loss (Figure V-5.b).

The second modification identified is the succession of two steps, regarding the volume variation of the batches of shiv in A_{HD} and A_{Ext} aging conditions, namely swelling followed by shrinkage of batches of hemp shiv up to 24 months. The swelling is visible thanks to the evolutions of the bulk density and of the mass loss measured (Figure V-7.a and b). In the volume set for the acoustic measurements, the swelling of the particles leads to a decrease of the interparticle porosity, as it is necessary to further compact the particles which are placed in a constant volume. However, in the diagram of Figure V-14, the acoustical porosity increases. Thus, it is no longer possible to make the assumption that Φ_{acou} corresponds to Φ_{inter} . This point is discussed in the next paragraph. The swelling is therefore represented on the basis of the increase in apparent volume. The effect of the swelling is also visible in the increase in air resistivity σ and the decrease of the viscous characteristic length Λ (Figure V-9.b and d). Indeed, with the lowering of the interparticle porosity, it becomes more difficult for air to pass through the material, with a smaller noticeable pore size in acoustic terms.

The shrinkage of the bulk hemp shiv is observed after 3 months with a stabilisation of the bulk density associated to the mass loss (Figure V-7.a and b). Here, once again, the acoustic parameters are affected. With shrinkage, σ progressively decreases and Λ recovers (Figure V-9.b and d). For the A_{HD} aging process the swelling increases from a value of +35 % at 3 months to +18 % at 24 months, with respect to the initial volume. The volume variation for A_{Ext} even drops to 8 % in relation to the initial volume after 24 months of aging. In terms of functional properties, these variations in the resistivity account for the increase in α_{max} for the acoustic absorption curve at 3 months, and then the gradual decrease of this value as aging A_{HD} progresses (Figure V-5.a and Figure V-9.b). These swellings can be explained by water absorption, which causes a deformation of the particles, no longer holds true without a recovering to their initial size after drying. Over the course of aging and the mass loss of the material, the structure of the plant is sufficiently deteriorated by the micro-organisms to cause the particles to shrink over time (Figure V-11. and Figure V-12).

The next phenomenon is the opening of the porosity in the hemp shiv, which, initially, is partly closed or inaccessible for measurement, whether with air or acoustic waves. Indeed, the increase of the skeleton density and its stabilisation over time after 6 months show that a part of the porosity is not initially accessible to the air (Figure V-8). The opened porosity at A_0 is 86.3 %, when the total porosity is estimated at 92.0 %. This opening of the porosity Φ_{intra_closed} is visible in the Figure V-12.

Two types of actions lead to this opening of the porosity. The first one is the attack of the cell wall by micro-organisms, which can be seen by the perforations in the structure of the hemp shiv (Figure V-10 and Figure V-12). The second one is the action of water, with the swelling of the particles leading to the expansion of the pores and the tearing of the pits after cell wall deformation (Figure V-11.e). After aging, the originally closed porosity is practically totally open, the values of the open air porosity and the total porosity being respectively 94.6 % and 95.0 % after A_{HD} aging, and 94.9 % and 95.3 % for A_{Ext} aging.

In addition of the opening of the initially closed porosity, there is an increase of the total porosity explained by the loss of matter after the various aging processes. A portion of the porosity also becomes accessible to sound waves. Indeed, the tortuosity increases, as does the acoustic porosity, visible in the diagram (Figure V-9.a and c). This means that the hypothesis put forward for A_0 , whereby only the interparticle porosity plays a role in acoustics, no longer holds true. The acoustic wave is then also dissipated by a portion of the intraparticle porosity. The contrast between the two types of porosity remains significant – a multi-porous system is obtained. This phenomenon is observed for A_{HD} aging up to 24 months and A_{Ext} at 12 months.

The impact of this opening of porosity on the functional properties is an increase in the water vapour sorption capacity, associated with an increase of the specific surface area S_m determined by sorption measurements (Figure V-6). The increase in tortuosity is responsible for the shift toward lower frequencies in the acoustic absorption curve (Figure V-5.a).

A final modification of structure must be added to the opening of the porosity to explain the behaviour of hemp shiv at 24 months of A_{Ext} aging. In this case, the tortuosity increases at 12 months, and then decreases, eventually reaching a value lower than the initial one (Figure V-9.c). The acoustic porosity also decreases, whereas the characteristic viscous length increases (Figure V-9.a and d). In this case, the openings of pores after the degradation of the hemp shiv are sufficiently significant so that there is no longer a contrast between the interparticle porosity and intraparticle porosity accessible acoustically, a single-porosity system is obtained once again. The path of the acoustic wave is therefore shorter, the tortuosity decreases sharply, and the size of the viscous characteristic length increases. This decrease in tortuosity and the increase of Λ are responsible for the shift towards higher frequencies and for the sharp decrease in the maximum of the acoustic absorption curve (Figure V-5.a).

5. CONCLUSION

In this article, different characteristic modifications due to aging of hemp shiv were highlighted. Three different environments have been applied to bulk hemp shiv during two years: reference conditions (A_{Ref}) at 50 % RH, hygric aging with variations in relative humidity at 30°C (A_{HD}) and an outdoor aging process corresponding to real weather conditions (A_{Ext}).

For the reference conditions A_{Ref} , no significant variation in the functional or microstructural properties was observed. In these hygrothermic conditions which exist in a building, the properties of shiv do not vary over time, so the durability of the material over time is good.

For the A_{HD} accelerated aging process, which applies an average humidity of over 80 %, with the majority of time spent at 98 % RH, three phenomena are part of aging mechanism, inducing evolution of the microstructure and of the functional properties of hemp shiv are observed:

- a mass loss, which can go so far as to decrease the material's properties in terms of acoustic insulation
- volume variations which play a part in acoustic absorption
- an opening of the porosity, leading to a higher water vapour sorption capacity, and a change in the acoustic absorption.

Finally, for A_{Ext} aging, a fourth phenomenon is added to the first three: the modification of the pore size distribution, which has a significant impact on the sound absorption.

The role of micro-organisms as mechanism of the phenomena is demonstrated. Fungal attack alters the microstructure of the hemp shiv, and therefore its functional properties. The micro-organisms develop for the accelerated aging A_{HD} , but not for aging A_{Ref} .

The accelerated aging, then, modifies the properties of the hemp shiv, but needs to be compared to conditions of aging in a real-world building in order to be able to estimate the lifetime of the bulk hemp shiv whilst guaranteeing it will retain its functional properties. In the case of hemp-based concrete, it is therefore necessary to monitor fungal development in the material over time, and also any modifications in porosity, which may be indicative of fungal development within the hemp concrete. Moreover, in hemp concrete the aggregates are protected by an alkaline binder. It could be interesting to study if the same aging mechanisms are obtained.

CONCLUSION DU CHAPITRE

L'objectif de ce chapitre était d'identifier les mécanismes de vieillissement de la chènevotte seule dans différentes conditions environnementales à partir de l'analyse de la microstructure, des propriétés chimiques des granulats et des évolutions de propriétés fonctionnelles.

Aucune variation de ces propriétés n'est observée pour le vieillissement de référence A_{Ref} . Une atténuation des performances acoustiques et une augmentation de la capacité de sorption de vapeur d'eau sont relevées après 24 mois de vieillissement accéléré A_{HD} et de vieillissement en extérieur A_{Ext} . Deux phénomènes liés au vieillissement ont pu être mis en évidence :

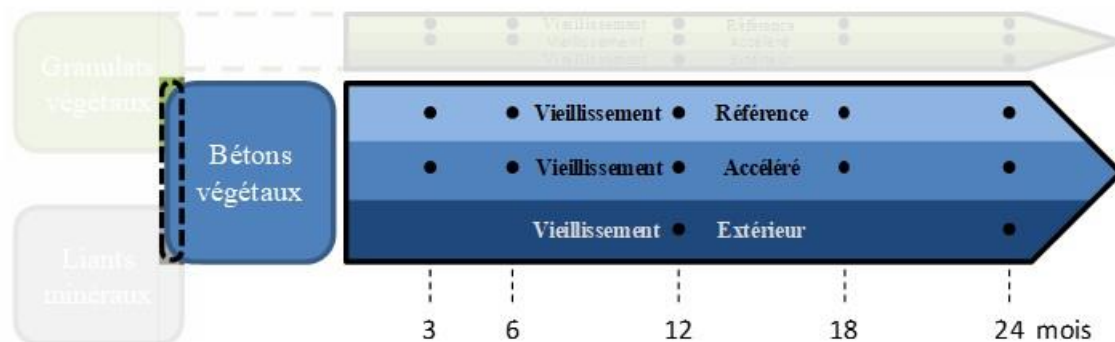
- une modification de la microstructure sous l'action des microorganismes ;
- un vieillissement physique après les cycles de sorption et de désorption de vapeur d'eau.

Ces modifications entraînent une perte de masse du végétal, une augmentation puis une diminution du volume des particules à l'état sec, l'ouverture de porosités des granulats initialement fermées avec une augmentation de la taille des pores au sein des granulats.

Dans le chapitre IV, nous avons montré que la chènevotte influençait les propriétés du béton de chanvre et que le liant pouvait modifier la microstructure de la chènevotte et donc ses propriétés fonctionnelles. Dans ce chapitre V, nous avons mis en évidence que les performances de la chènevotte brute étaient modifiées par les vieillissements appliqués. Dans le chapitre VI, il s'agit à présent d'analyser le vieillissement du béton de chanvre, constitué de chènevotte et d'un liant minéral, dans les conditions de référence et pendant le vieillissement accéléré. Compte tenu de l'importance mise en évidence de l'action des microorganismes sur les propriétés de la chènevotte que nous avons mise en évidence, une attention particulière sera portée sur le développement fongique dans les bétons de chanvre. Le chapitre VI présente ainsi les résultats pendant les deux ans de vieillissements des deux formulations de béton de chanvre.

- CHAPITRE VI -

Comportement des bétons de chanvre soumis à des vieillissements environnementaux



SOMMAIRE

INTRODUCTION	178
PARTIE A CONTROLE DU DEVELOPPEMENT FONGIQUE SUR BETONS DE CHANVRE.....	180
1. INTRODUCTION.....	180
2. MATERIALS AND METHODS.....	182
2.1. Materials	182
2.2. Methods	182
3. RESULTS AND DISCUSSION	183
3.1. Fungi present in hemp shiv and at fresh state in hemp concrete.....	183
3.2. Monitoring of the fungi development in and on hemp concretes during ageing.....	184
4. CONCLUSIONS	186
5. RESULTATS COMPLEMENTAIRES : SUIVI DU DEVELOPPEMENT FONGIQUE POUR LE VIEILLISSEMENT EXTERIEUR ET POUR NC-HC.....	187
5.1. Vieillissement en extérieur de FL-HC.....	187
5.2. Développement fongique en surface et à cœur de BC-CN	188
6. CONCLUSIONS	191
PARTIE B DURABILITE DU BETON DE CHANVRE SOUMIS A UN VIEILLISSEMENT ACCELERE	192
1. INTRODUCTION.....	192
2. MATERIAUX ET METHODES	194
2.1. Matériaux	194
2.2. Fabrication des bétons de chanvre et période de cure.....	196
2.3. Protocoles de vieillissement du béton de chanvre	196
2.4. Propriétés fonctionnelles	197
2.5. Microstructure.....	198
2.6. Analyses chimiques du liant	199
2.7. Traitement statistique des données.....	200
3. RESULTATS.....	200
3.1. Propriétés fonctionnelles	200
3.2. Composition chimique des liants	203
3.3. Propriétés microstructurales.....	205
4. DISCUSSION	210
4.1. Bétons de chanvre soumis au vieillissement de référence	211
4.2. Bétons de chanvre soumis au vieillissement accéléré	211
4.3. Durabilité du béton de chanvre à l'échelle du bâtiment.....	215
5. CONCLUSION.....	216
CONCLUSION DU CHAPITRE	218

INTRODUCTION

Dans l'objectif de mieux connaître les phénomènes de vieillissement du béton de chanvre, une méthodologie d'étude est proposée en se basant sur une succession d'étapes. Dans le Chapitre IV, une caractérisation des propriétés initiales du béton de chanvre a été réalisée permettant de comprendre les interactions entre le liant et la chènevotte, et de faire le lien entre les propriétés fonctionnelles et les propriétés microscopiques et chimiques du matériau. Dans le Chapitre V, le comportement de la chènevotte brute est étudié en fonction de différentes conditions environnementales (A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext}) pendant deux ans, ce qui permet d'identifier des mécanismes de vieillissement des granulats. Dans ce chapitre VI, les bétons de chanvre sont soumis aux mêmes conditions environnementales pendant deux ans. En se basant sur les résultats des chapitres précédents, l'analyse des évolutions de propriétés des bétons de chanvre doit permettre d'identifier des mécanismes de vieillissement du matériau.

Deux parties composent ce chapitre sous forme d'articles, le premier est publié et le deuxième est prêt à être soumis après traduction.

La partie A traite du risque de développement fongique sur les bétons de chanvre. Il est souvent évoqué lorsque l'on parle de matériaux biosourcés, problématique qui a trait au risque sanitaire et à une possible biodégradabilité du matériau. En effet, le risque de développement fongique est justifié par la présence de microorganismes issus du rouissage dans les champs, ces derniers se nourrissant grâce au carbone constituant les granulats [STE17]. De plus, d'après les retours de terrain établis à partir des premières constructions en béton de chanvre [AQC16], un séchage insuffisant du matériau peut entraîner un développement fongique en surface en raison d'une quantité d'eau liquide résiduelle importante dans le béton de chanvre. Les règles de construction [CeC12] ont permis de limiter ce risque, en conseillant une mise en œuvre en période estivale plutôt qu'en hiver et en préconisant une période de séchage de 2 à 3 mois avant l'application de l'enduit. Le chapitre précédent a permis de montrer que la croissance fongique avait un rôle sur les variations des propriétés fonctionnelles de la chènevotte, en cas de fortes humidités, voire d'épisodes pluvieux. Cela montre l'importance d'étudier également le risque de développement fongique sur le béton de chanvre au cours des vieillissements.

Dans le cadre de notre étude, le développement fongique est suivi au cours des vieillissements A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext} sur une période de 18 mois (Figure VI-1). De plus, nous nous sommes attachés à identifier l'origine des microorganismes : proviennent-ils de la chènevotte ou sont-ils le résultat d'une contamination aérienne ?

L'article présenté dans la partie A de ce chapitre a été publié dans les proceedings (PRO 123) of Final Conference of RILEM TC 253-MCI (Microorganisms-cementitious materials interactions), des 25-26 Juin 2018 à Toulouse. Il ne traite que des résultats sur le béton de chanvre contenant le liant FL, et pour les vieillissements A_{Ref} et A_{HD} . Les résultats pour A_{Ext} et pour le béton de chanvre à base de ciment naturel sont discutés à la suite de l'article.

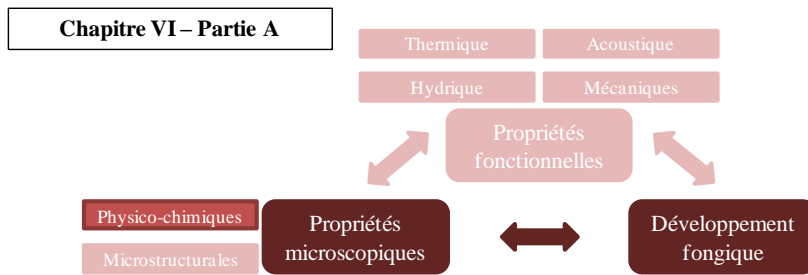


Figure VI-1. Schéma représentant les liens entre les propriétés étudiées dans la partie A du chapitre VI après les vieillissements A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext} des bétons de chanvre

La partie B présente les résultats du vieillissement des bétons de chanvre pendant deux ans lorsqu'ils sont soumis aux vieillissements de référence A_{Ref} , et accéléré A_{HD} . Les évolutions des propriétés fonctionnelles sont caractérisées pour les deux formulations. Elles sont ensuite expliquées grâce à l'étude des propriétés microstructurales, chimiques, tout en considérant le risque de développement fongique (Figure VI-2).

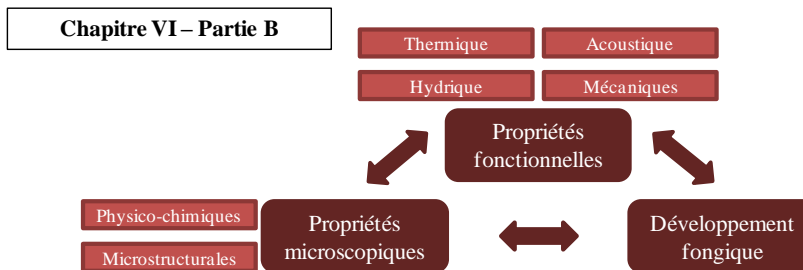


Figure VI-2. Schéma représentant les liens entre les propriétés étudiées dans la partie B du chapitre VI pour les vieillissements A_{Ref} et A_{HD} des bétons de chanvre

Les résultats des chapitres IV et V permettent de mettre en évidence certains paramètres à surveiller comme par exemple la masse volumique de squelette ou la surface spécifique de sorption. Si les propriétés fonctionnelles après la cure sont similaires pour les deux formulations, car les microstructures sont proches, la nature du liant a une influence sur d'autres paramètres caractérisant la microstructure comme la porosité intraparticulaire (Chapitre IV). Ces différences pourraient entraîner des évolutions différentes des propriétés pendant les vieillissements en fonction des formulations. De plus, les mécanismes de vieillissement de la chènevotte brute et leur impact sur les propriétés fonctionnelles, microstructurales et chimiques identifiés dans le chapitre V pourraient également être observés dans le cas du béton de chanvre.

Cet article, en cours de traduction, sera soumis en septembre 2018 dans Construction and Building Materials.

PARTIE A

CONTROLE DU DEVELOPPEMENT FONGIQUE SUR BETONS DE CHANVRE

Impacts of alkalinity and environmental ageing on fungal growth in hemp concretes

Guillaume Delannoy, Marielle Guéguen-Minerbe, Issam Nour, Sandrine Marceau, Philippe Glé, Etienne Gourlay, Dinarzed Diafi, Sofiane Amziane, Fabienne Farcas

Article publié en juin 2018 dans les Proceedings of final conference of RILEM TC253-MCI

Abstract

Hemp concrete is a building insulation material based on vegetal aggregates and a mineral binder. Due to the lignocellulosic constitution of this material and to the amount of fungi naturally present in hemp, concerns exist about risks of fungal growth, which induce deterioration of the material but also indoor air pollution.

In this paper, we focus on the fungal origin on hemp concrete and the fungal growth during ageing. Firstly, the comparison between the fungi population in aggregates and in fresh hemp concrete is done to investigate the capacity of the pH to kill spores present in the material. Secondly, fungal population in concrete is followed for 18 months under a static (50 % RH – 20°C) and dynamic (variation between 98 and 40 % RH – 30°C) ageing protocols.

For fresh hemp concrete, the fungal population remains important, despite the alkalinity of the binder.

After ageing, no fungal growth is observed, which is explained by the low RH% of the static ageing and of the drying step coupled with the mineralization of vegetal aggregates in the dynamic ageing.

Based on these results, no fungal growth should appear in real buildings if the material is well manufactured and without exterior damage.

1. INTRODUCTION

Air pollution is an issue studied for decades. The indoor air quality is also more and more monitored and analyzed. Indeed, the way of life, air ventilation, materials used to build or to equip a building, or even cleaning products are the source of indoor pollution, partly due to VOC (Volatile Organic Compounds) or to proliferation of microorganisms [KOI05]. To compare and assess the resistance of material to the development of microorganisms, various protocols are used, like visual assessment of mould growth or quantification of viable cells [STE17][BAY15]. However the results obtained with these protocols are not comparable and do not represent the conditions of use. The proliferation of microorganisms depends on a wide variety of parameters: the chemical composition of the carrier material, the presence of nutrients, the relative humidity in the environment, the water absorption capacity of the

material, the amount of spores initially present in the material, the pH, the rugosity or the surface conditions [GRA17b].

Biobased materials are increasingly used in buildings, as wood for structures, vegetal wools or biobased concretes for insulation. The higher presence of vegetal biodegradable materials raises questions about the indoor air quality and their durability. Indeed, cellulosic materials, which are a source of nutrients for microorganisms, can have a strong water absorption capacity and also contain a significant amount of spores [HOA10]. These viable cells can give rise to a colony in appropriate conditions, and consequently lead to fungal growth, associated with spores release in air and material degradation.

Hemp concretes are an example of biobased materials used in buildings. These efficient insulation materials which ensure comfort in habitat are based on vegetal aggregates called hemp shiv, corresponding to the crushed woody part of the stem, covered and bonded by a coating of mineral binder. Therefore, hemp concretes contain vegetal aggregates, rather sensible to fungal growth as mentioned before, and a mineral part, less vulnerable to microorganisms thanks to its high pH value [WEY00]. Fungal growth has already been observed in hemp concrete walls, often after incorrect implementation such as too important water content in formulation, insufficient drying conditions and time or wrong choices of render [AQC16][PIO17]. In laboratory, fungal growth has been noticed under environmental conditions considered as extreme: relative humidity higher than 90 %, after inoculation of fungi and storage at high humidity and after climatic simulations in presence of vapour and liquid water [MAR17][ARI16]. In other cases, no fungal growth was observed despite wetting and drying cycles with a maximum at 95 % RH or successive inoculations of fungi and storage at 80 % RH for months [MAR17b][WAL14]. Besides water activity, the pH is also a significant parameter to consider. Marceau *et al.* showed that no fungal growth is observed after inoculation of fungi on fresh hemp concrete while a fungal development appears after inoculation on aged specimens [MAR17b]. Carbonation of binders, particularly of portlandite, induces a decrease of pH from values higher than 12 to pH values lower than 10. Conditions become then more favorable to a fungal growth. The same hypothesis is proposed by Walker *et al.* [WAL14] to explain the absence of fungal growth despite successive inoculations of fungi.

In buildings, the stress of the environmental conditions is less important than that applied in laboratory experiments quoted above. However, it is important to study the risk of fungal growth on well-manufactured hemp concretes under environmental conditions closer to the real conditions, in order to effectively address the durability issue of hemp concretes. It is the aim of the present study, divided in three parts. Firstly, the quantification and differentiation of viable fungal cells from hemp shiv are performed. Secondly, for fresh hemp concretes, the impact of the alkalinity of the binder on the total amount of fungal cells is investigated. Finally, the fungal growth and the pH are monitored and followed in core and in surface of hemp concretes for 18 months under different ageing conditions.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

One type of commercial hemp shiv (HS) for insulation and one binder commonly used for hemp concretes are selected. The binder is a commercially formulated binder based on natural lime (70 %) and hydraulic and pozzolanic binders (30 %), referred as FL in the text.

2.1.1. Manufacturing and curing of hemp concretes

Hemp concretes for ‘wall’ application were manufactured as detailed in Delannoy *et al.* [DEL18]. Hemp concrete is called HC. After manufacturing, 90 days of curing at 65 % RH and 20°C ensure the hardening of the hemp concretes by both hydration and carbonation reactions of binders. The manufacturing and curing protocols are detailed in Delannoy *et al.* [DEL18]. Specimens studied after curing time and before ageing are defined as the initial time A_0 (ageing 0 month).

2.1.2. Protocols of ageing

After the manufacturing and the curing time, specimens of hemp concretes have been divided in two groups to be aged under different conditions for 18 months: a static ageing and a dynamic ageing.

The first set is stored in a conditioned room at 50 % RH and 20°C. This set serves as reference and this ageing condition is called A_{Ref} .

As the material is sensitive to humidity, an accelerated ageing protocol in climatic chamber has been chosen to study the durability of hemp concretes. The temperature was set up at 30°C, a good temperature for fungal growth. Humidification and drying cycles of 1 week are applied. During the 5 first days, a high relative humidity is applied (98 % RH) follow-up by 2 days at 40 % RH as a drying step. Transitions between the two RH occur in one hour. These humidification and drying cycles ageing protocol is referred as A_{HD} .

At different stages of ageing, specimens are characterized.

2.2. Methods

2.2.1. Quantification of viable fungal cells

The fungal cells present in 10 g of shiv and in 10 g of fresh hemp concrete (samples collected 2 hours and 48 hours after the manufacturing, meaning after the mix and the compaction of the material kept in their moulds) are extracted with a sodium dodecyl sulfate (SDS) water solution (1 % weight/volume) for 1 min with the stomacher 400 circulator (320 rpm). Successive 1/10 dilutions are then applied with the SDS solution and 100 μ L of the liquid is pipetted onto PDA (Potatoes Dextrose Agar) growth medium in Petri dishes. Dishes are incubated for 2 days at 30°C, after which the colonies are counted, and the numbers of viable

fungal cells are presented as colony forming unit per gram of hemp ($\text{cfu.g}^{-1}_{\text{hemp}}$). Two replicated are done. All the procedure takes place in a biological safety cabinet with sterile instruments.

2.2.2. Analysis of fungal growth

To monitor a potential fungal growth on hemp concrete depending on time and on the ageing protocol, one 25 cm² square of adhesive tape is applied for 1 min on the surface or inside the specimens after having been split in two parts. In order to compare with hemp shiv, adhesive tape is also applied on hemp shiv in bulk. Then the adhesive tape is placed and vortexed in 1 mL of the SDS water solution. The same dilution and inoculation protocols presented in section 2.3 are used, with in this case 5 days of incubation. The results are presented in cfu.cm^{-2} of material.

2.2.3. pH analysis

Phenolphthalein test is performed to follow the evolution of the pH. This indicator is used to determine if a mineral binder is carbonated or not. The colour indicator has its transition for a pH value around 10: below 10 the material is uncoloured and carbonated, higher than 10 a pink colour appears.

2.2.4. Microstructure observations and identification of fungi

The microstructure of hemp concrete and of fungi developed on Petri dishes are observed on FEI Quanta 400 Scanning Electron Microscope (SEM) with low vacuum and in secondary electron mode (SE).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fungi present in hemp shiv and at fresh state in hemp concrete

The total amount of viable cells determined with the experiment described in section 2.3 for hemp shiv is $37.6 \times 10^6 \text{ cfu.g}^{-1}_{\text{hemp}}$ (Table VI-1). 6 kinds of colonies are visually differentiable on growth medium. An example of Petri dish is presented Figure VI-3 with SEM observations. *Penicillium sp.* (Figure VI-3.1) or *Aspergillus sp.* (Figure VI-3.4) seem to be present.

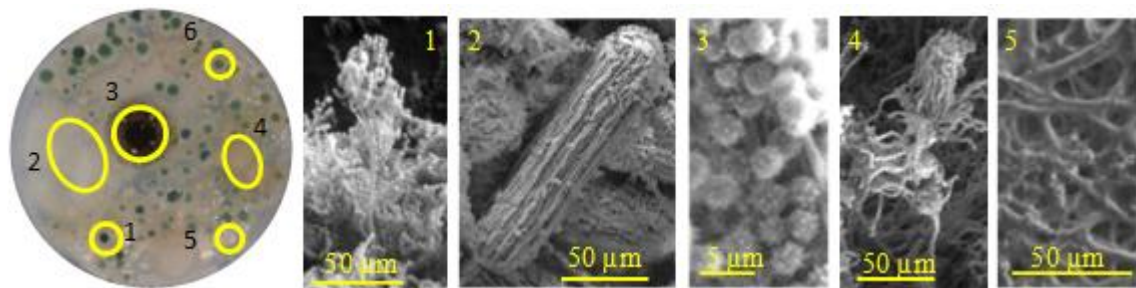


Figure VI-3. Picture of a hemp shiv Petri dish and SEM pictures of fungi

A significant amount of viable cells is found in hemp shiv as described in the last paragraph. In alkali-conditions during the manufacturing of hemp concretes, these fungi can either: grow if they are alkali compatible, waiting for more favourable conditions by producing spores or be killed [WEY00]. The study of the impact of alkalinity of binders on the total amount of viable cells helps to determine the origin of fungi observed in buildings or in laboratory studies under high humidity: these fungi can be initially present in shiv and/or come from an external contamination if all the initial fungi from the shiv are killed during the manufacturing by the high pH.

Table VI-1. Viable fungal cells in hemp shiv and in sample of hemp concrete taken 2 h and 48 h after manufacturing

	Hemp shiv	HC 2h after manufacturing	HC 48h after manufacturing
cfu.g⁻¹_{hemp}	$37.6 \times 10^6 \pm 2.3 \times 10^6$	$4.3 \times 10^6 \pm 1.4 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6 \pm 0.7 \times 10^6$

The total amounts of viable cells for hemp concrete are presented Table VI-1 for samples taken 2 hours and 48 hours after the end of the manufacturing. A decrease of the cfu.g⁻¹_{hemp} about 1 log is observed for HC compared to hemp shiv. Even if the values for hemp concrete are getting closer to the limit between potential risk and important risk, fixed at 1×10^6 cfu.g⁻¹ [PIO17], the amount of viable fungal cells remains important. The conclusion is that the pH of the binder does not mainly kill fungi during the fresh state of the material. Then if a fungal growth appears later on hemp concrete with the appropriate environmental conditions, it could be coming from fungi initially present in hemp shiv as well as from external contamination.

3.2. Monitoring of the fungi development in and on hemp concretes during ageing

As we saw that the alkalinity of binder does not kill fungi cells present in hemp shiv, fungal growth is possible if appropriate conditions are met, such as a good range of temperature, a sufficient water activity or a lower pH on the surface of the material. The amounts of viable fungal cells per cm² in core and in surface of specimens of hemp concrete with log scale are presented Figure VI-4 as function of time and of the type of ageing. First, whatever the type of ageing, at least a 3 log decrease of the amount of fungal cells is observed compared to the amount of cells for hemp shiv in bulk. In the food industry [SHE00], the amount of viable cells is considered bad for the hemp shiv, and most of the time fair, good or even excellent for hemp concrete. No significant differences can be concluded for all measurements in hemp concrete whatever the time and the type of ageing. Moreover, the fungal cells in hemp concrete do not seem active. Indeed, 5 days of incubation are necessary to allow the counting of colonies on Petri dishes for hemp concretes against 2 days for hemp shiv. Spores are sleeping and need more time to develop on the growth medium. Finally, only 2 different kinds of colonies are visually differentiable compared to the 6 for hemp shiv (Figure VI-3). The reasons of these results are different according to the ageing protocol applied.

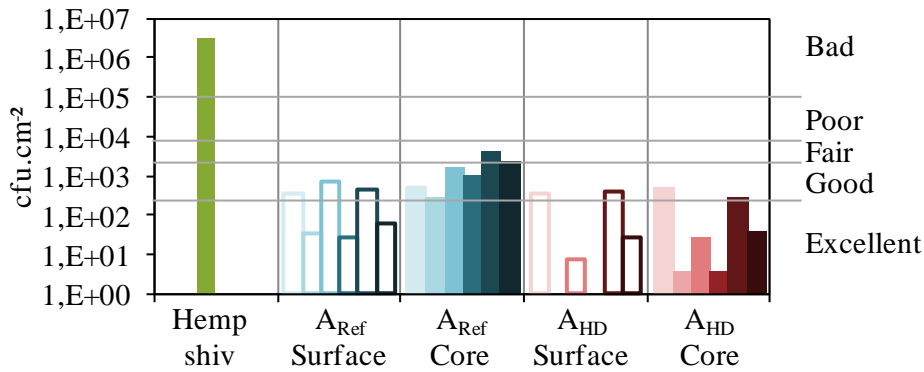


Figure VI-4. Amount of viable cells on surface and in core of HC with time (at A_0 and at 1, 3, 6, 12 and 18 months of ageing) under different ageing conditions (A_{Ref} in blue and A_{HD} in red) compared to viable cells counted on hemp shiv in bulk (green)

Concerning the static ageing, the explanation to the lowest fungal content compared to hemp shiv is first that the relative humidity applied (50 % RH) is lower to the 70 % RH since the curing time necessary to a fungal growth [GRA17b], despite a pH lower than 10 in surface observed with the 1 cm uncolored layer on cross-sections of hemp concrete for A_0 and after 18 months in A_{Ref} ageing (Figure VI-5.a).

More favourable conditions for fungal growth are brought by the A_{HD} ageing, where a high value of relative humidity is fixed during 70 % of the time (mean RH per week = 81 %). In a first step, this higher relative humidity applied than in A_{Ref} ageing impacts the carbonation of FL binder. Indeed, Figure VI-5.a for HC tested with phenolphthalein after 18 months in A_{HD} shows a carbonated depth higher than 2 cm. Even if more volume fraction of hemp concrete has a pH lower than 10, no fungal growth are observed, despite the high value of relative humidity applied. Then, it is the use of alternating periods of high and low relative humidity which could limit the fungal growth [JOH13][PAS00]. In fact, the two days at 40 % RH seem to be enough to neutralize the development of hyphae which might start during the 5 days at 98 % RH.

Moreover when the RH is higher than 95 %, a part of the mineral binder is dissolved in the condensate liquid water in hemp concrete, which can migrate into the shiv porosity, and precipitate again during the drying step of A_{HD} [DEL18]. This mineralization inside the shiv, observed by SEM on cross-sections of aggregate of HC sample in Figure VI-5.b (binder in white, cell wall in light grey and pores in dark grey), could hinders the accessibility of the lignocellulosic part of hemp, and therefore interferes with the potential fungal growth.

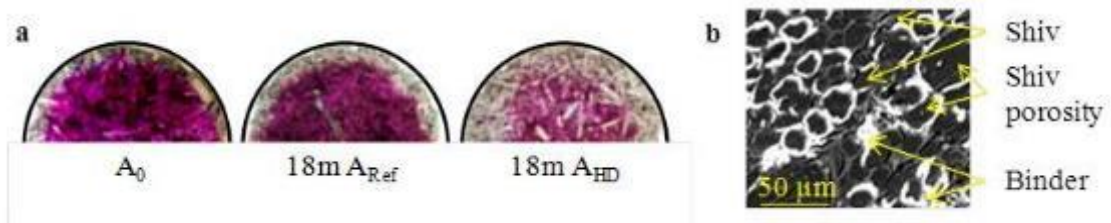


Figure VI-5. a) Pictures of HC tested with phenolphthalein at A_0 , 18 months after A_{Ref} and A_{HD} ageing - b) SEM picture of hemp concrete cross-section

4. CONCLUSIONS

Hemp concrete is an insulation material mainly made of vegetal aggregates, and consequently considered to be sensitive to fungal growth. In addition to being a source of nutrient thanks to the presence of lignocellulosic molecules, a high amount of viable fungal cells is measured on hemp shiv from the living period of the plant and the retting process.

One formulation of hemp concrete containing a binder based on lime is manufactured for this study. During the manufacturing, the alkalinity of binders does not significantly impact the number of viable fungal cells in the concretes.

After manufacturing, curing time and ageing in static or dynamic conditions, no fungal growth is observed on hemp concrete. Fungal cells remain inactive, despite more favourable conditions brought by the carbonation reaction, leading to a decrease of the pH lower than 10 in the surface. That may be explained by a low relative humidity for the static ageing and by the drying step of the dynamic ageing coupled with a mineralization of the porosity of shiv.

In buildings with both outdoor and indoor environments, hemp concrete is submitted to important variations of relative humidity and temperature. Projecting the results obtained in this study to the case of hemp concrete implemented with a render in buildings, with values of relative humidity measured in real wall of hemp concrete (< 70 % RH), no fungal growth should be observed without wrong manufacturing or accidental damages.

5. RESULTATS COMPLEMENTAIRES : SUIVI DU DEVELOPPEMENT FONGIQUE POUR LE VIEILLISSEMENT EXTERIEUR ET POUR NC-HC

En complément de l'article, ce paragraphe présente les résultats du suivi du développement fongique au cours du temps pour FL-HC en vieillissement extérieur, et pour NC-HC.

5.1. Vieillissement extérieur A_{Ext} de FL-HC

Lors du vieillissement statique A_{Ref} et du vieillissement A_{HD} , les microorganismes présents sur FL-HC se sont peu développés, ceci étant expliqué par le pH fortement alcalin et par une faible quantité d'eau disponible. Dans le cas du vieillissement extérieur, les éprouvettes de béton de chanvre ont été soumises à des événements pluvieux. Or la présence d'eau liquide favorise plus le développement de microorganismes que la vapeur d'eau [VER14][BLA07]. Pour autant, aucun développement fongique n'est visuellement observé à la surface des éprouvettes de béton de chanvre FL-HC placé à l'extérieur après 12 mois.

Les quantités de moisissures formant colonies pour FL-HC en A_{Ext} ont été quantifiées et les résultats sont reportés Figure VI-6 en rappelant les valeurs de la Figure VI-4. Au cœur de l'éprouvette, la quantité de moisissures est similaire à celle présente pour le béton de chanvre pendant les vieillissements A_{Ref} et A_{HD} ($ufc.cm^{-2} < 1.10^4$). En revanche, en surface, bien qu'aucun développement fongique ne soit visible à l'œil nu, la quantité de microorganismes a augmenté de manière significative, d'environ 3 log.

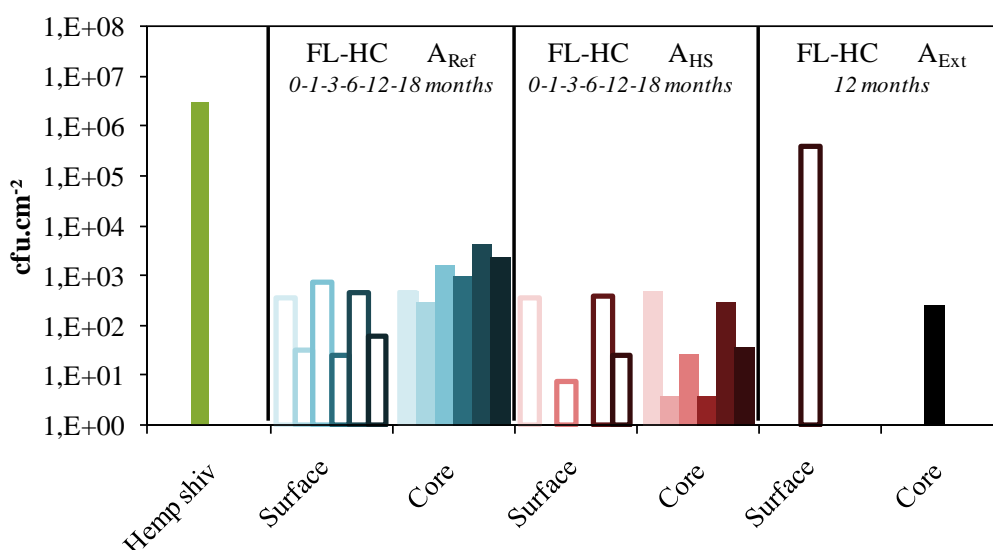


Figure VI-6. Quantité d'unité formant colonies par cm^2 de chènevotte en vrac et de béton de chanvre FL-HC en surface et au cœur des éprouvettes pour A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext}

Les photographies des boîtes de Pétri peuvent donner des informations sur la nature des microorganismes présents sur les matériaux. La Figure VI-7 montre des boîtes de Pétri à la dilution -3 (cf. Figure III-19) pour la chènevotte (a), pour un échantillon de FL-HC en surface de l'éprouvette après 18 mois de vieillissement A_{HD} (b), et pour un échantillon de FL-HC

au cœur (c) et en surface (d) de l'éprouvette après 12 mois de vieillissement A_{Ext} . On observe que pour une même dilution, le taux de colonies visible sur l'éprouvette après 18 mois de vieillissement A_{HD} est plus faible que pour la chènevotte brute. Après 12 mois de vieillissement A_{Ext} , le nombre de colonies est ainsi plus faible que pour la chènevotte brute. En revanche, le nombre de colonies augmente en surface après 12 mois de A_{Ext} . En comparant les espèces observées pour la chènevotte brute initiale (Figure VI-7.a) et pour la surface de l'éprouvette conservée à l'extérieur (Figure VI-7.d). On remarque que des colonies de couleur roses sont présentes en surface des éprouvettes après le vieillissement A_{Ext} . A l'extérieur, de nombreux microorganismes sont présents dans l'air et sous l'action du vent, peuvent venir se fixer à la surface des éprouvettes. Aussi, cela justifie que les moisissures soient présentes en quantité plus importante à l'extérieur par rapport aux deux autres vieillissements.

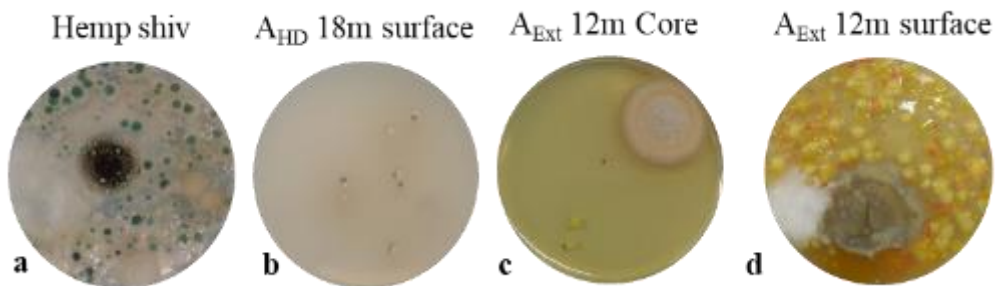


Figure VI-7. Photos des boîtes de Petri à la dilution -3 des prélèvements sur a) la chènevotte brute - b) FL-HC en surface à 18m A_{HD} c) FL-HC au cœur à 12m A_{Ext} - d) FL-HC en surface à 12m A_{Ext}

5.2. Développement fongique en surface et à cœur de NC-HC

Les résultats des dénombrements des unités formant colonies pour la formulation NC-HC sont présentés Figure VI-8. On observe que, comme pour FL-HC, la quantité d'unité formant colonies est plus faible que pour la chènevotte brute et du même ordre de grandeur que tout au long des vieillissements A_{Ref} et A_{HD} ($< 1.10^4$). En revanche, une augmentation du nombre d'unités formant colonies est observée au cœur et en surface des éprouvettes conservées 12 mois en extérieur ($> 1.10^5$ UFC.cm⁻²).

Les résultats pour NC-HC après les vieillissements A_{Ref} et A_{HD} permettent de confirmer les hypothèses proposées dans l'article pour FL-HC : l'humidité relative appliquée pour le vieillissement A_{Ref} (50 % HR) n'est pas suffisante pour permettre le développement des microorganismes, et les alternances d'humidité lors des cycles d'humidification-séchage limitent le développement fongique.

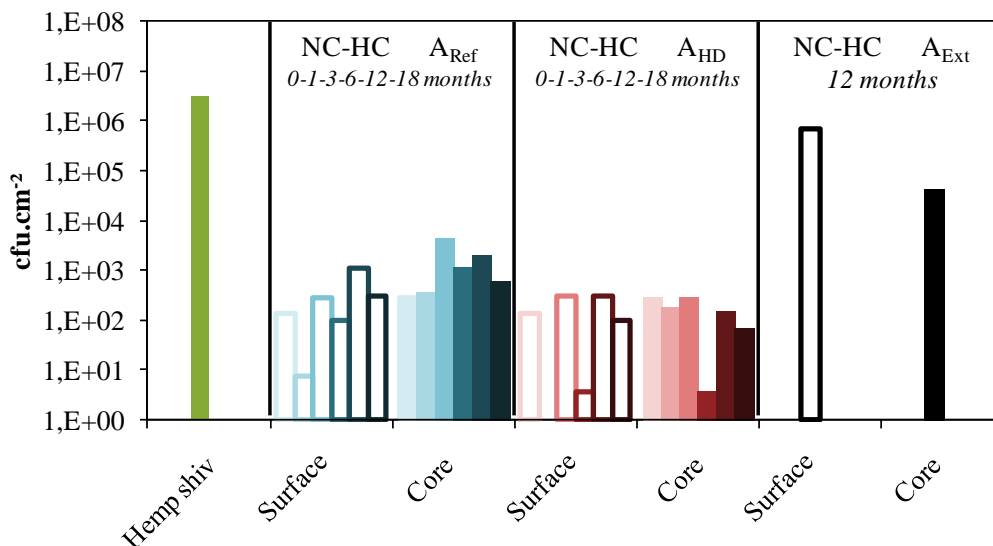


Figure VI-8. Taux d'unités formant colonies en surface et à cœur des éprouvettes de NC-HC au cours des vieillissements A_{Ref} , A_{HD} et A_{Ext}

La comparaison visuelle des boîtes de Pétri entre la chènevotte brute, un prélèvement en surface d'une éprouvette après 18 mois de vieillissement A_{HD} et de prélèvements au cœur et en surface d'une éprouvette de NC-HC après 12 mois de vieillissement A_{Ext} (Figure VI-9) montre que, comme pour FL-HC, des colonies de couleur rose sont présentes en surface après le vieillissement extérieur, pouvant indiquer une contamination extérieure. Au cœur de l'éprouvette, il y a en revanche aucune colonie rose, mais un plus grand nombre de colonie est néanmoins observé.

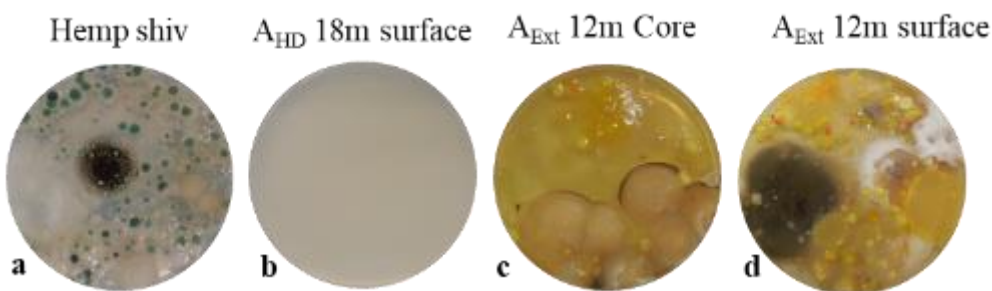


Figure VI-9. Photos des boîtes de Petri à la dilution -3 des prélèvements sur a) la chènevotte brute – et à la dilution -4 sur b) NC-HC en surface à 18m A_{HD} c) NC-HC au cœur à 12m A_{Ext} - d) NC-HC en surface à 12m A_{Ext}

5.3. Influence du liant sur le développement fongique

Afin de comprendre la différence de comportement au cœur pour les deux formulations, on s'intéresse notamment au pH des éprouvettes. Dans l'article, des essais à la phénolphthaléine ont été réalisés sur FL-HC pour suivre le pH du béton de chanvre. Si le liant est carbonaté, le pH est inférieur à 10 et un développement fongique peut être favorisé [MAR17b]. Des essais complémentaires ont été effectués sur des sections de NC-HC et de FL-HC à A_0 , après 18 mois de vieillissement A_{Ref} et A_{HD} , et après 12 mois de vieillissement A_{Ext} (Figure VI-10).

Après pulvérisation de phénolphthaléine on observe que dès la fin de la cure à A_0 , l'éprouvette NC-HC est incolore sur l'ensemble de son diamètre. Le pH est donc inférieur à 10 dans tout l'échantillon. Le pH n'évolue plus au cours des différents vieillissements.

En revanche, comme décrit dans l'article, une couleur rose apparaît au cœur de l'éprouvette de FL-HC, avec un front de carbonatation en surface de l'éprouvette d'environ 1 cm. Après 18 mois de vieillissement A_{Ref} , le front de carbonatation n'a pas évolué, alors qu'il augmente après 18 mois de vieillissement A_{HD} . Après 12 mois de vieillissement A_{Ext} , le liant a carbonaté sur toute la section de l'éprouvette, les conditions pour un développement fongique au cœur de l'éprouvette sont alors plus favorables ($pH < 10$).

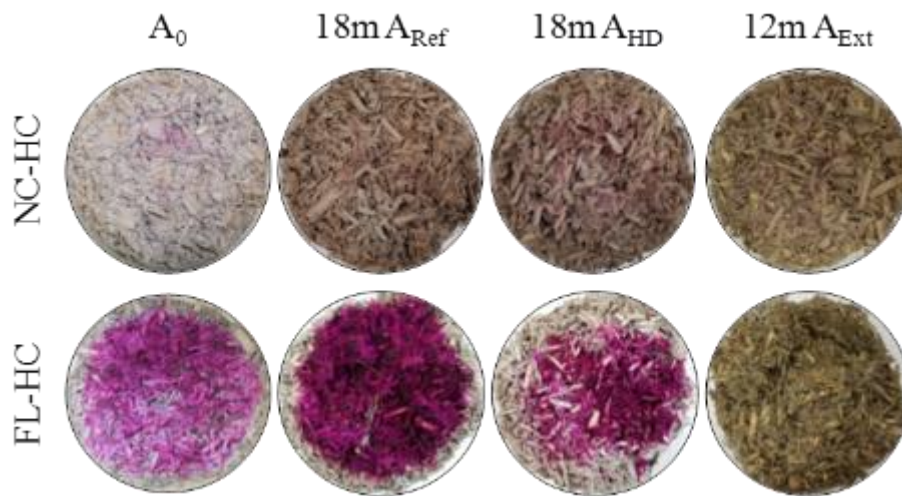


Figure VI-10. Essais à la phénolphthaléine sur NC-HC à A_0 , 18m A_{Ref} , 18m A_{HD} et 18m A_{Ext}

Ces différences de comportement s'expliquent par la composition chimique du liant, et notamment par le taux de portlandite plus faible contenu dans NC par rapport à FL (Tableau III-2). Le pH de NC-HC est ainsi moins élevé que pour FL-HC, qui pour rappel, contient 36 % de portlandite. Les conditions sont donc plus favorables dès le début du vieillissement en extérieur pour un développement fongique au cœur de NC-HC. Même si la cinétique de carbonatation n'est pas connue entre A_0 et 12 mois pour FL-HC pendant le vieillissement A_{Ext} , le pH plus élevé initialement pour cette formulation a pu retarder le développement fongique, expliquant en partie la différence entre FL-HC et NC-HC à cœur.

De plus, la faible présence de portlandite va également limiter la minéralisation des particules de chènevotte, comme évoqué dans le chapitre IV [DEL18] (Figure IV-11) [TOL09]. On observe sur les images de la Figure VI-11 qu'une minéralisation plus faible est visible pour NC-HC que pour FL-HC après 12 mois de vieillissement A_{Ext} . La chènevotte, qui est une source de nutriment, est donc moins protégée de l'attaque des microorganismes dans NC-HC. Ceci facilite le développement des microorganismes initialement présent au cœur de la chènevotte.

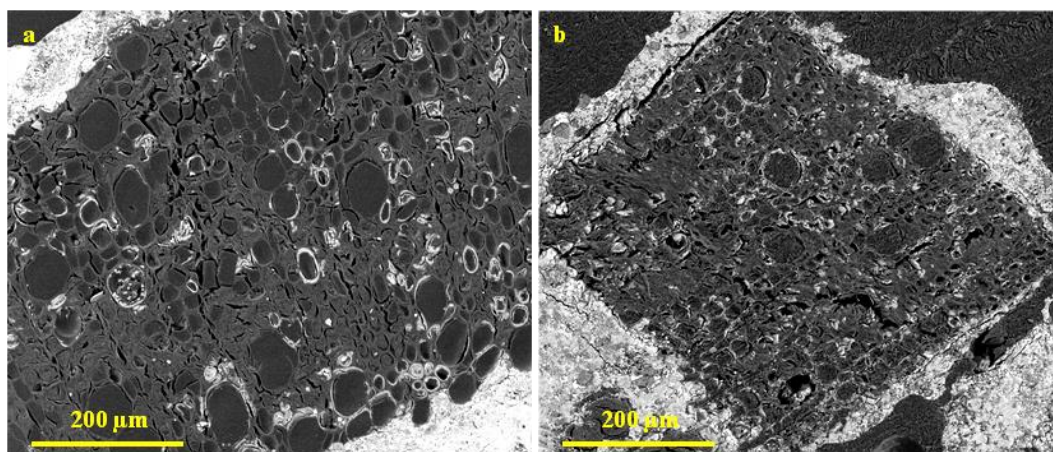


Figure VI-11. Images MEB de NC-HC a) et de FL-HC b) après 12 mois en A_{Ext}

6. CONCLUSIONS

Les essais menés vis-à-vis du risque de développement fongique ont permis de mettre en évidence que durant la fabrication du béton de chanvre contenant aussi bien le liant à base de chaux que de ciment naturel, les cellules fongiques présentes sur la chènevotte ne sont pas toutes tuées malgré la forte alcalinité du liant. Même si l'alcalinité du liant à l'état frais réduit d'un facteur 20 la quantité de cellules viables dans le béton de chanvre, un développement fongique est toujours possible à partir des spores restantes provenant de la chènevotte.

Bien que ces cellules fongiques restent présentes au cours des vieillissements A_{Ref} et A_{HD} , elles ne sont pas capables de se développer de façon importante. Ainsi, une humidité relative de 50 % HR et une température de 20°C (A_{Ref}) permettent aux spores de rester en stade de dormance. De la même façon, les passages à 40 % HR lors des cycles d'humidification-séchage (A_{HD}) limitent le développement fongique malgré une humidité moyenne de plus de 80 % HR et une température de 30°C.

Lors du vieillissement en extérieur A_{Ext} , la présence d'eau liquide lors de périodes pluvieuses apporte des conditions plus favorables au développement fongique. Le taux d'unités formant colonies relevé en surface des deux bétons de chanvre est relativement élevé mais semble provenir d'une contamination extérieure. Au cœur de NC-HC, une quantité plus importante de cellules fongique est mesurée avec des espèces similaires à celles de la chènevotte brute. Cela peut être expliqué par un pH et une minéralisation plus faible que FL-HC, en raison d'une quantité de portlandite plus faible.

Sur tous les bétons de chanvre caractérisés dans cette étude, aucun développement fongique n'est observé visuellement sur les éprouvettes. En absence d'eau sous forme liquide, les cellules en dormance sous forme de spores ne sont pas capables de se développer. Le risque de développement fongique dans des conditions normales d'utilisation semble donc limité. En effet, les bétons de chanvre étant protégés par un enduit dans le système constructif, ils ne sont pas en contact avec de l'eau liquide. Le béton de chanvre ne semble donc pas être plus sensible qu'un autre matériau plus traditionnel au développement fongique.

PARTIE B

DURABILITE DU BETON DE CHANVRE SOUMIS A UN VIEILLISSEMENT ACCELERE

Durability of hemp concretes with an environmental accelerated aging

Guillaume Delannoy, Sandrine Marceau, Philippe Glé, Etienne Gourlay, Marielle Guéguen-Minerbe, Dinarzed Diafi, Issam Nour, Sofiane Amziane, Fabienne Farcas

Publication en cours de traduction pour soumission dans *Construction and Building Materials* en septembre 2018

1. INTRODUCTION

Le béton de chanvre est un matériau isolant utilisé pour ses propriétés thermiques, hygrothermiques et acoustiques [AMZ17b][GOU14][GLE13]. Il est composé de granulats végétaux, appelés chènevotte, qui sont enrobés et liés par une fine couche de liant minéral, d'épaisseur inférieure à 0,5 mm. Les propriétés fonctionnelles du matériau sont liées à sa microstructure, et notamment à la porosité de la chènevotte [DEL18].

Des désordres ont été observés lors des premières constructions en béton de chanvre, comme des phénomènes de pulvérulence du liant au cœur du matériau, le développement de microorganismes, la fissuration des enduits appliqués à sa surface, ou des décollements de revêtements [AQC16]. Ces désordres sont liés à une mise en œuvre non adaptée des matériaux, qui entraîne une présence d'eau importante dans le béton de chanvre, due par exemple à un séchage insuffisant, à des remontées capillaires ou à des infiltrations d'eau. La validation de règles de construction a permis de réduire largement l'apparition de ces défauts de mise en œuvre [CeC12]. Aujourd'hui, pour accélérer l'essor de ces matériaux, la question de l'évolution de leurs performances à long terme se pose. La durabilité des bétons de chanvre n'est pas encore connue et il n'est pas possible de garantir le maintien d'un niveau minimum des performances thermiques, hygrothermiques et acoustiques pendant un temps donné. Dans ce contexte, il subsiste toujours une réserve qui limite l'utilisation de ces matériaux.

L'évolution des propriétés des bétons de chanvre dépend de leurs conditions d'utilisation et de l'environnement auquel ils sont exposés. Des paramètres comme l'humidité relative, la température, l'eau liquide ou les rayons UV sont à l'origine de modifications de propriétés chimiques et microstructurales engendrant des modifications de propriétés fonctionnelles. Des études antérieures ont montré que l'eau avait de nombreux impacts sur les propriétés du béton de chanvre. En effet, la chènevotte ayant un caractère hydrophile, la présence d'eau entraîne un gonflement des granulats qui se traduit par une augmentation des contraintes à l'interface entre le granulats et le liant [NOZ12] et peut conduire à des diminutions des propriétés mécaniques du béton de chanvre. De plus, la concomitance de l'eau et du liant minéral induit un pH élevé au sein du matériau, engendrant des dégradations alcalines

[GOV04] et/ou une minéralisation de la chènevotte [WEI15][MAG12]. La teneur en eau a également une incidence sur les réactions d'hydratation [ARI18][MAG10] et sur la cinétique de carbonatation [CHA16] des liants hydrauliques.

La présence de matière d'origine végétale favorise le risque de développement fongique par l'apport de microorganismes issus du processus de rouissage de la plante, et dont les composés peuvent servir de nutriments pour leur développement. Les microorganismes endommagent la structure du végétal, entraînant des pertes de propriétés mécaniques et une augmentation de la capacité de sorption d'eau du béton de chanvre [BRI14][NOG12]. Une étude sur le vieillissement de la chènevotte brute a également permis de mettre en évidence la variation de ses propriétés hydriques ainsi que des pertes de propriétés acoustiques lorsqu'elle est soumise à des cycles d'humidité relative (98 % pendant 5 jours et 40 % pendant 2 jours) ou à des conditions extérieures [DEL18c]. Cependant, une humidité relative élevée, supérieure à 90 % HR, est nécessaire à la prolifération des microorganismes. Ainsi aucun développement fongique n'est observé sur des bétons de chanvre conservés à 30°C et 80 % HR pendant 7 mois [WAL14] ou soumis à des cycles d'humidification-séchage [DEL18d].

Ces dernières années, de premières études ont porté sur la durabilité de bétons de chanvre. Afin d'appréhender les évolutions de propriétés du matériau, des vieillissements accélérés en laboratoire sont proposés, en faisant varier les conditions environnementales, et notamment en faisant varier la quantité d'eau dans le matériau. Les protocoles de vieillissement reposent sur des variations d'humidité relative [ARI16] [MAR17b], des immersions dans l'eau [SEN17] ou des cycles de gel-dégel [WAL14] [SAS15]. Les matériaux peuvent également être conservés dans un environnement humide (> 95 % HR) [MAG12][CHA16]. Lors de cycles d'humidification/séchage [MAR17a], de faibles variations de propriétés fonctionnelles sont observées, mais les durées de vieillissement sont trop courtes pour en déduire des informations sur la durabilité des bétons de chanvre en utilisant l'hygrométrie comme facteur de vieillissement [MAR17a]. Ce type de vieillissement est proche des conditions réelles d'utilisation du matériau et n'entraîne pas de modifications de la cohésion du matériau. Lors de conditions de vieillissement plus sévères, comme des cycles d'immersion/séchage dans l'eau, une lixiviation de matières végétales ou minérales est observée. Dans ce cas, les conditions de vieillissement ne correspondent pas à des environnements usuels d'utilisation des bétons de chanvre, mais plutôt à des situations accidentelles de type dégât des eaux dans un bâtiment.

A partir de ces différents protocoles de vieillissement, deux conditions de vieillissement ont été utilisées dans ce travail pour évaluer la durabilité des bétons de chanvre. Le premier est un environnement statique de référence (A_{Ref}). Le deuxième est un vieillissement accéléré (A_{HD}) imposant des cycles d'humidification et de séchage des échantillons, en appliquant des variations d'humidité relative, à une température favorable au développement de microorganismes. Une approche multi-échelle et pluridisciplinaire permet de mettre en évidence les éventuelles évolutions de propriétés fonctionnelles (thermiques, acoustiques, hydriques et mécaniques) et de les relier avec l'évolution des propriétés microstructurales et physicochimiques de bétons de chanvre. Afin d'étudier l'impact de la formulation sur

l'ensemble des propriétés à long terme, deux liants couramment utilisés sur chantier, ayant une composition chimique différente, sont retenus.

Dans un premier temps, la caractérisation des propriétés fonctionnelles, microstructurales et chimiques des bétons de chanvre est présentée en fonction du temps, du type de vieillissement et du type de liant utilisé. Ensuite, le lien entre les différentes propriétés du matériau est analysé pour aboutir à l'identification des différents phénomènes liés au vieillissement.

2. MATERIAUX ET METHODES

2.1. Matériaux

2.1.1. Chènevotte

Une chènevotte commercialisée pour l'isolation des bâtiments et labellisée pour la fabrication de béton de chanvre est utilisée dans cette étude. Les caractéristiques principales de la chènevotte sont présentées Table VI-2 et Figure VI-12 : la masse volumique apparente de la chènevotte en vrac, la courbe d'absorption d'eau, le taux initial d'absorption (IRA), le coefficient d'absorption d'eau (K_1), la granulométrie, la composition chimique et le taux de fibres et de poussières. Tous ces paramètres sont mesurés selon les recommandations de la RILEM [AMZ17] et la norme NF V18-122.

Table VI-2. Paramètres physiques et composition chimique de la chènevotte

Physical parameters		Chemical composition (%)	
Apparent density (kg.m^{-3})	118 ± 3	Cellulose	53.0 ± 0.9
Fibres (%)	3.3 ± 0.6	Hemicellulose	12.1 ± 0.9
Dust (%)	0.5 ± 0.2	Lignin	15.0 ± 0.2
Initial rate of water absorption (%)	$\text{IRA} = 197 \pm 6$	Extractive compounds	19.9 ± 2.0
Water absorption coefficient ($\%/ \log(t)$)	$K_1 = 50 \pm 3$		

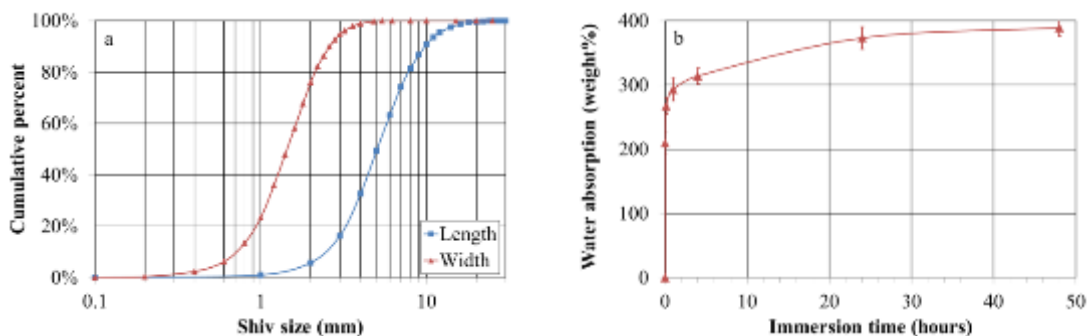


Figure VI-12. a) Granulométrie de la chènevotte par analyse d'images - b) Courbe d'absorption d'eau

2.1.2. Liants minéraux

Deux liants minéraux couramment utilisés pour la fabrication de béton de chanvre sont sélectionnés pour cette étude :

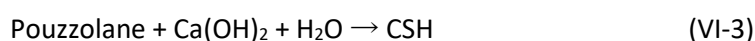
- Un liant commercial formulé à base de chaux hydraulique (70 %) et de liants pouzzolaniques et hydrauliques (30 %), noté dans le texte FL,
- Un ciment naturel à prise rapide, auquel est ajouté 0,4 % en masse du retardateur de prise fourni par le fabricant, noté NC.

La composition élémentaire des liants est déterminée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) et le taux de portlandite et de carbonate de calcium par analyse thermogravimétrique. Les masses volumiques apparentes sont renseignées par les fournisseurs.

Table VI-3. Composition minérale (ICP-AES), teneur en portlandite et en carbonates de calcium (ATG) et masse volumique apparente (données fournisseurs) pour NC et FL

ICP-AES analysis			Thermogravimetric analysis		
	NC	FL		NC	FL
CaO	55.1 %	65.7 %	Ignition loss (1200°C)	11.8 %	11.4 %
SiO ₂	12.7 %	10.7 %	Portlandite (aerial lime)	6.7 %	36.5 %
Al ₂ O ₃	6.1 %	2.9 %	Calcium carbonate	24.7 %	3.0 %
Fe ₂ O ₃	1.9 %	1.4 %			
SO ₃	3.3 %	1.9 %			
MgO	3.3 %	1.1 %			
K ₂ O	1.1 %	0.7 %			
Na ₂ O	0.18 %	0.1 %			
				NC	FL
			Apparent density (kg.m ⁻³)	700	900-1100

Le durcissement du liant à base de chaux se décompose en quatre types de réactions. La première est l'hydratation des phases silicates de calcium ((CaO)₃-SiO₂ et (CaO)₂-SiO₂ notés respectivement C₃S et C₂S) pour former des silicates de calcium hydratés (CaO)_{1,7}-SiO₂-H₂O noté C-S-H) et du dihydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), aussi appelé portlandite ou chaux aérienne (Eq. VI-1 et VI-2). La seconde réaction est celle des pouzzolanes qui réagissent avec de l'eau et de la portlandite (Eq. VI-3) [DOS90]. La troisième réaction est la carbonatation de la portlandite (Eq. VI-4) et des C-S-H pour former des carbonates de calcium.



Dans le cas du ciment naturel, une prise rapide (quelques minutes) est due aux réactions d'hydratation des phases aluminates présentes en grandes quantités dans ce liant (Table VI-3). Par exemple, les phases C₃A (Ca₃Al₂O₆) forment des aluminates de calcium hydratés et des

sulfocarboaluminates en présence de sulfates (Eq. VI-5 et VI-6) [GOS12]. Le durcissement à long terme de ce liant est dû à l'hydratation des C₂S (Eq. VI-2), qui sont les composés majoritaires du ciment naturel [GOS12] et contribuent à la résistance mécanique à partir de 28 jours [STA15].



2.2. Fabrication des bétons de chanvre et période de cure

Deux gâchées de bétons de chanvre correspondant à une formulation « mur » sont fabriquées en suivant les règles de construction de Construire en Chanvre [CeC12]. La même formulation est utilisée pour les gâchées, avec un rapport massique eau totale sur liant de 1, et un rapport massique liant sur granulats de 2. La chènevotte est introduite avec la moitié de l'eau (et le retardateur de prise pour le ciment naturel), dans un malaxeur adapté au béton de chanvre (Hemp Eco System mixer – 200 L). Puis le liant et le reste de l'eau sont ajoutés. Le béton de chanvre est introduit et compacté manuellement dans des moules pour obtenir une masse volumique à l'état frais de 530 kg.m⁻³. Le béton de chanvre qui contient le liant formulé à la chaux est appelé FL-HC, et le liant à base de ciment naturel est appelé NC-HC.

Après la fabrication, 90 jours de cure assurent le durcissement du liant par hydratation et carbonatation, ainsi que le séchage des bétons de chanvre. Les éprouvettes sont démoulées 7 jours après leur fabrication puis sont stockées dans une pièce à température et humidité contrôlées (65 % HR et 20°C) pendant 81 jours. La masse volumique des éprouvettes est suivie au cours de cette cure. Pour contrôler la teneur en eau du matériau, qui influe sur les propriétés mesurées [GOU17], deux jours de séchage à 40°C sont appliqués pour sécher les bétons de chanvre. A l'issue de cette période de cure, les masses volumiques ρ à l'état sec des bétons de chanvre sont respectivement de 350 kg.m⁻³ et de 348 kg.m⁻³ pour NC-HC et FL-HC.

2.3. Protocoles de vieillissement du béton de chanvre

Dès la fin de la cure détaillée dans le paragraphe précédent, les éprouvettes de bétons de chanvre sont soumises pendant deux ans à deux protocoles de vieillissement différents.

Le premier lot d'éprouvettes est exposé à un environnement statique dans une pièce climatisée à 50 % HR et 20°C. Ce vieillissement est utilisé comme référence (A_{Ref}).

Le deuxième lot d'éprouvettes est soumis à un vieillissement accéléré. Les éprouvettes sont placées dans une enceinte climatique à une température de 30°C. Des cycles d'humidification séchage sont appliqués pendant 2 ans, composés de 5 jours à 98 % HR et 2 jours à 40 % HR. Les paliers d'humidité sont atteints en une heure. Le choix de ces paliers a été fait à partir des résultats de Marceau *et al.* [MAR17b] et de mesures complémentaires que nous avons réalisées. Ce vieillissement est noté A_{HD} .

Pendant les deux années de vieillissement, des échantillons sont prélevés et analysés à l'état initial après la cure (A_0), puis après 3 mois, 6 mois, 12 mois, 18 mois et 24 mois de

vieillissement dans les conditions A_{Ref} et A_{HD} . Tous les échantillons sont séchés pendant 48h à 40°C avant toute mesure.

2.4. Propriétés fonctionnelles

2.4.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique, λ , est une mesure qui décrit la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Les mesures sont réalisées par une méthode transitoire avec l'appareil Hot Disk (temps de mesure 80 s, puissance de chauffe de 0,1 W), sur 5 éprouvettes à 24°C. La sonde est placée entre deux éprouvettes cylindriques de 10 cm de diamètre et 4 cm d'épaisseur. Le dispositif est recouvert d'une cloche pour limiter les effets de convection.

2.4.2. Coefficient d'absorption acoustique et indice d'affaiblissement

Les propriétés acoustiques sont mesurées à l'aide d'un tube de Kundt (AcoustiTube AFD). Deux types de propriétés sont caractérisés : le coefficient d'absorption acoustique α et l'indice d'affaiblissement TL. Le coefficient d'absorption acoustique est la proportion de l'énergie de l'onde acoustique absorbée par un matériau. Sa valeur s'exprime entre 1 (absorption totale, aucune réflexion), et 0 (aucune absorption, réflexion totale). L'indice d'affaiblissement (exprimé en décibels) représente l'isolation acoustique apportée par le matériau. Trois des éprouvettes utilisées pour la caractérisation thermique sont également caractérisées en acoustique, sur une plage de fréquences [250-2000 Hz]. Afin d'éviter toutes fuites périphériques pendant la mesure, une étanchéité est assurée par une bande de Teflon et de la vaseline.

2.4.3. Isothermes de sorption

Le comportement hydrique est caractérisé avec les isothermes de sorption de vapeur d'eau, déterminées avec un DVS (Dynamic Vapour Sorption - SMS DVS Advantage). Quelques granulats représentant quelques dizaines de mg sont déposés dans une microbalance dans une chambre à température contrôlée de 25°C. Des paliers d'humidité relative sont fixés à partir de 0 % HR jusqu'à 95 % HR. Une humidité relative est appliquée jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon inférieure à 0,0005 %.min⁻¹ ou après 12 heures si la masse n'est pas stabilisée à cette échéance. Les isothermes de sorption sont tracées à partir des masses mesurées à l'équilibre pour chaque humidité relative donnée. Elles représentent la capacité de sorption de vapeur d'eau à une humidité relative donnée.

2.4.4. Résistance mécanique

La résistance à la compression du béton de chanvre est mesurée à l'aide d'une presse hydraulique Zwick en suivant les recommandations du Technical Committee TC-236 BBM de la Rilem [NIY16b]. Trois éprouvettes cylindriques de 10 cm de diamètre et 20 cm de hauteur sont utilisées pour les mesures.

2.5. Microstructure

La microstructure des bétons de chanvre est caractérisée grâce à des observations par microscopie électronique à balayage, des mesures de masse volumique et des paramètres acoustiques.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (FEI Quanta 400) permet d'observer qualitativement la microstructure des bétons de chanvre. Deux modes de détection sont utilisés : la détection des électrons secondaires (SE) pour des coupes de granulats issues du béton de chanvre et la détection des électrons rétrodiffusés (BSE) pour des fractions de bétons de chanvre enrobées dans une résine, sciées, polies et métallisées.

De manière quantitative, la microstructure des bétons de chanvre peut être décrite par les fractions volumiques des différentes phases du matériau, schématisées sur la Figure VI-13. Le béton de chanvre est constitué d'un squelette qui correspond aux parois végétales de la chènevotte ($\eta_{\text{cell wall}}$) et au liant qui les enrobe (η_{binder}), ainsi que de la porosité du matériau Φ . Différents types de porosité sont présents dans le béton. L'arrangement non optimal des particules crée des vides ou pores entre les particules dont les tailles sont de l'ordre du millimètre. Ils constituent la porosité interparticulaire Φ_{inter} du matériau. Il existe aussi une porosité intraparticulaire Φ_{intra} . Elle comprend la porosité interne de la chènevotte. Elle est constituée d'une succession de cellules végétales, les trachéides et les vaisseaux. Les trachéides sont les cellules les plus présentes, et qui ont un diamètre de 10 à 20 μm . Les vaisseaux sont moins nombreux mais ont un diamètre plus large, autour de 50 μm . La connexion entre les cellules se fait par des alvéoles, de diamètre de 1 à 2 μm [JIA18]. La porosité Φ_{intra} comprend également les porosités internes à la couche de liant. Leur diamètre est de l'ordre du micromètre, et peut aller jusqu'au nanomètre entre les hydrates.

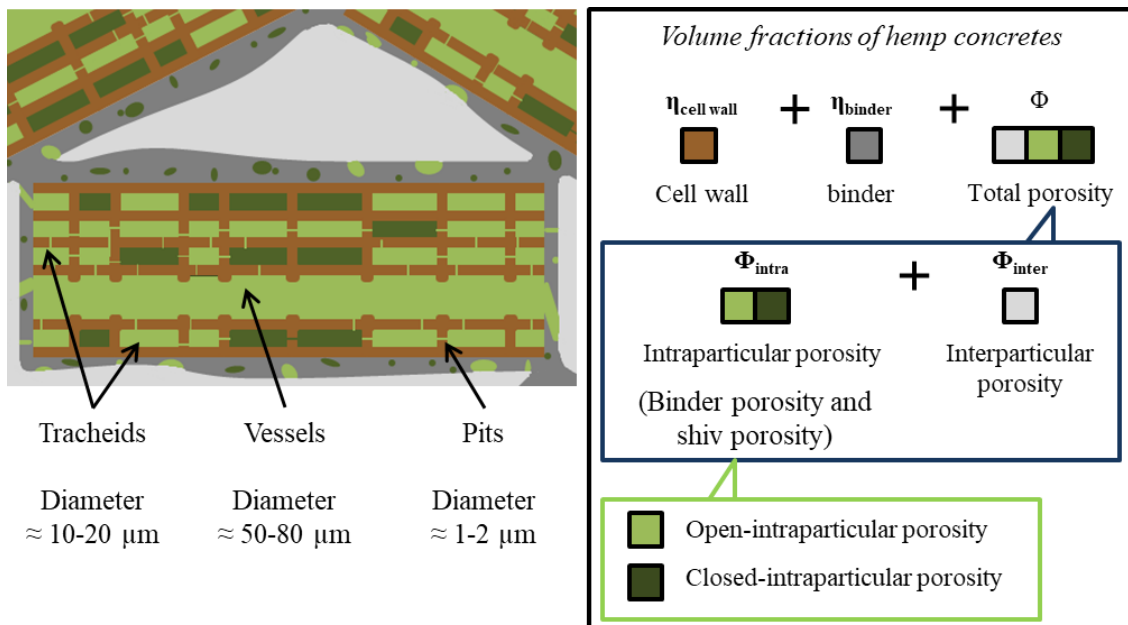


Figure VI-13. Schématisation des différentes phases du béton de chanvre

Les porosités Φ_{intra} et Φ_{inter} peuvent être ouvertes et accessibles à un liquide ou un gaz, ouvertes mais non accessibles à ces fluides ou fermées, donc inaccessibles. Au vu de la taille des pores interparticulaires, la porosité Φ_{inter} est ouverte et accessible [GLE13]. La porosité intraparticulaire Φ_{intra} , quant à elle, est plus fine, elle peut être ouverte (Φ_{intra_open}) ou fermée (Φ_{intra_closed}), comme cela a déjà été observé sur la chènevotte brute [DEL18c].

Pour quantifier ces différentes phases, la porosité ouverte à l'air des bétons de chanvre est mesurée sur 4 échantillons de béton de chanvre de 3 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur à l'aide d'un porosimètre à air comme décrit par Gourlay *et al.* [GOU17]. Φ_{air} représente la fraction volumique de la porosité ouverte, qui est la somme de la porosité interparticulaire et de la porosité intraparticulaire ouverte. Le volume de squelette du béton de chanvre V_{sk} est déterminé par la loi de Boyle-Mariotte. Connaissant la masse m de l'échantillon, on calcule la masse volumique de squelette ρ_{sk} par application de l'équation (Eq. VI-7). Lors de la mesure, le volume des pores fermés est inclus dans le volume de squelette.

$$\rho_{sk} = \frac{m}{V_{sk}} \quad (VI-7)$$

A partir de la masse volumique de squelette et de la masse volumique apparente ρ , la porosité ouverte à l'air est calculée selon l'équation (Eq. VI-8).

$$\Phi_{air} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{sk}} \quad (VI-8)$$

D'autres paramètres décrivant la microstructure du matériau sont obtenus à partir des mesures acoustiques [GLE12] :

- Φ_{acou} , la porosité effective en acoustique ;
- σ , la résistance du matériau au passage de l'air ;
- α_{∞} , la tortuosité décrivant la sinuosité du réseau poreux ;
- Λ , la longueur caractéristique visqueuse correspondant à une estimation de la taille des interconnexions entre pores.

2.6. Analyses chimiques du liant

La composition chimique des liants est déterminée sur un échantillon de béton de chanvre manuellement broyé avec un mortier puis tamisé à 315 μm pour séparer le liant de la chènevotte.

La poudre de liant est caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG, Netzsch STA 449 F1 Jupiter) couplée à un spectromètre de masse (Netzsch QMS 403 C Quadrupole). L'analyse thermique est réalisée entre 40°C et 1200°C avec une montée en température de 10°C.min⁻¹. La perte de masse mesurée entre 100°C et 400°C est attribuée à la déshydratation des phases hydratées, entre 400°C et 530°C à la décomposition de la portlandite et entre 530°C et 1000°C à la décarbonatation des carbonates de calcium.

La poudre, tamisée une seconde fois à 80 μm , est analysée par diffraction des rayons X (Philips PW 3830, source Co, pas de $0,02^\circ$).

2.7. Traitement statistique des données

Un test d'analyse de la variance (ANOVA) à un paramètre est réalisé sur les résultats obtenus aux différentes échéances d'une même formulation conservée dans les mêmes conditions de vieillissement (Excel – XLToolbox -version modifiée du test de Levene [GLA15]). Ce test permet de déterminer si les évolutions de propriétés observées au cours du temps sont significatives d'un point de vue statistique. A l'issue de ce test, la probabilité p qu'il n'existe pas de différence entre les différents groupes de valeurs est calculée. Si p est supérieure à 5 % (0,05), alors on estime qu'il n'y a pas de différence entre différents groupes de valeurs, et si p est inférieure à 0,05, des différences statistiquement significatives sont obtenues. Les probabilités p sont calculées pour toutes les échéances, ou pour deux échéances données à x et y mois de vieillissement (p_{x-y}).

3. RESULTATS

3.1. Propriétés fonctionnelles

3.1.1. Propriétés thermiques

Les résultats de conductivité thermique pour les deux formulations de bétons de chanvre et pour les deux types de vieillissement à différentes échéances sont présentés Figure VI-14. Pour le vieillissement A_{Ref} , aucune variation significative de conductivité thermique n'est observée pendant deux ans ($p > 0,68$), l'ensemble des résultats mesurés au cours du vieillissement est représenté par la bande grise visible sur la Figure VI-14. En revanche, avec le vieillissement A_{HD} , une augmentation de la conductivité thermique est visible. λ augmente de 19 % pour FL-HC après 24 mois et de 7 % pour NC-HC. Ces variations sont significatives après 6 mois de vieillissement pour FL-HC ($p_{0-6} = 1 \times 10^{-3}$ et $p_{0-24} = 3,6 \times 10^{-6}$). Dans le cas de NC-HC, la conductivité n'augmente significativement qu'à partir de 18 mois de vieillissement A_{HD} ($p_{0-18} = 4,98 \times 10^{-2}$ et $p_{0-24} = 3,5 \times 10^{-3}$).

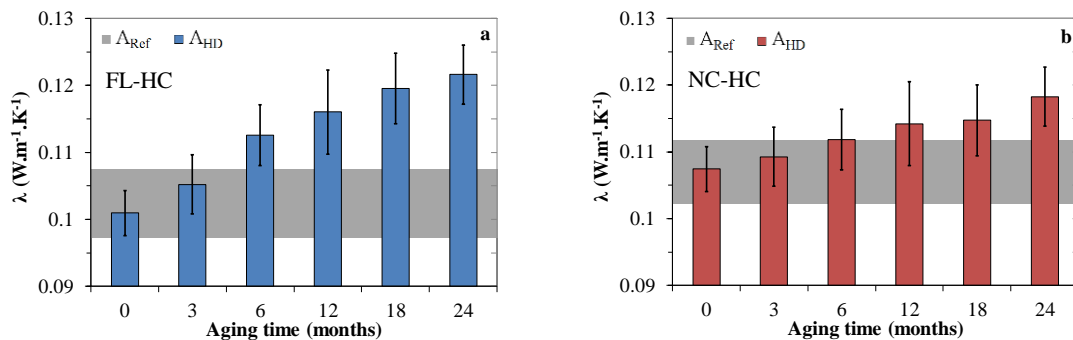


Figure VI-14. Conductivité thermique de a) FL-HC et b) NC-HC en fonction du vieillissement A_{Ref} et A_{HD}

3.1.2. Propriétés acoustiques

Les propriétés acoustiques des bétons de chanvre sont présentées Figure VI-15. Ces figures illustrent la variation du coefficient d'absorption acoustique α et de l'indice d'affaiblissement TL en fonction de la fréquence pour les deux types de bétons et les différents vieillissements.

Pour les deux formulations, aucune différence significative n'est observée pendant les deux ans de vieillissement dans les conditions de référence A_{Ref} . Les courbes mesurées pour α et TL sont comprise dans un intervalle représenté par une bande grise sur la Figure VI-15.

Pour le vieillissement A_{HD} , aucune variation significative n'est visible pour NC-HC, l'ensemble des courbes est compris dans le faisceau de courbes du vieillissement A_{Ref} que ce soit pour le coefficient d'absorption acoustique α ou l'indice d'affaiblissement TL. En revanche pour FL-HC (Figure VI-15.a), on observe un léger décalage du maximum de la courbe de α vers les basses fréquences, de 1350 à 1250 Hz, avec une légère diminution de la valeur maximale, de 0,98 à 0,95). Ce décrochage se produit entre 0 et 3 mois. Pour des temps de vieillissement plus longs, les résultats restent similaires à ceux obtenus à trois mois. Le même décalage est observé pour l'indice d'affaiblissement (Figure VI-15.c) avec une diminution de TL entre 0 et 3 mois, puis un comportement stable entre 3 et 24 mois.

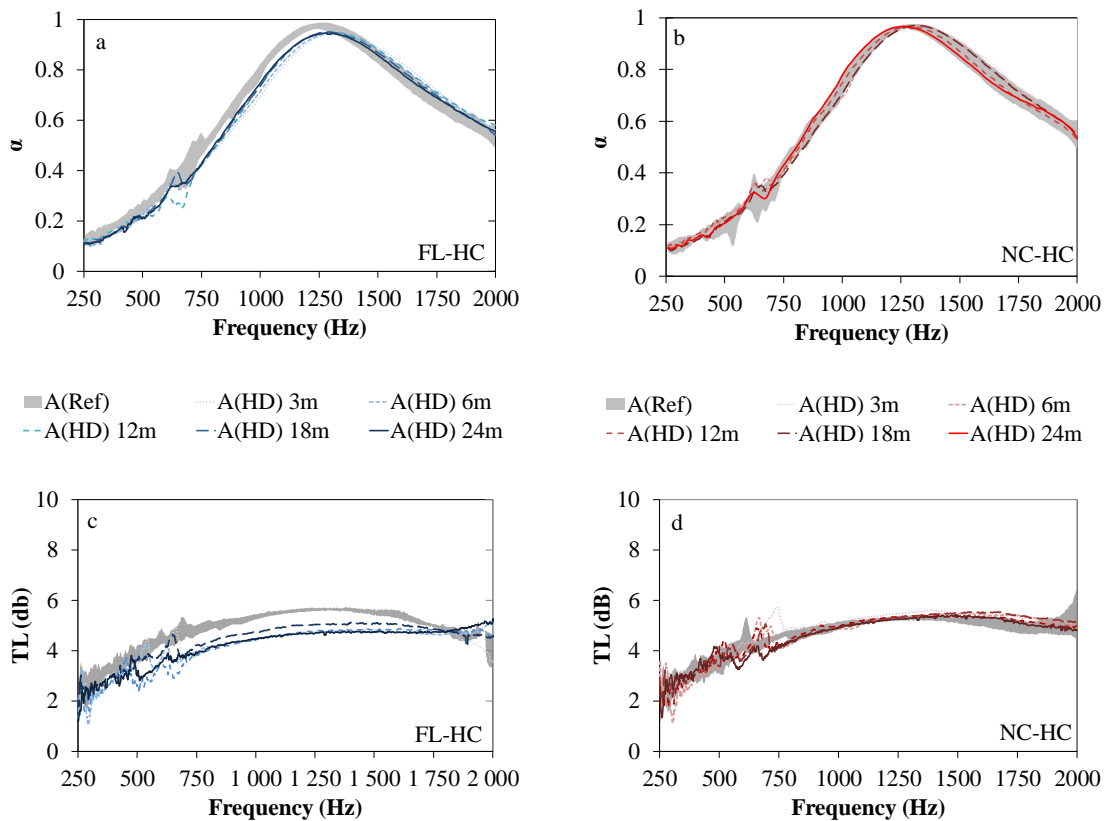


Figure VI-15. Coefficient d'absorption acoustique et indice d'affaiblissement pour FL-HC (a-c) et pour NC-HC (b-d) en fonction du temps et des vieillissements A_{Ref} et A_{HD}

3.1.3. Propriétés hydriques

Les isothermes de sorption présentées Figure VI-16 sont tracées pour FL-HC (a) et NC-HC (b) à A_0 et après 12 et 18 mois de vieillissement accéléré A_{HD} . A partir de 80 % HR, l'équilibre massique n'est pas atteint avant 12 h, les masses indiquées ne reflètent pas le comportement exact à haute humidité. Seules les valeurs obtenues pour des humidités relatives inférieures à 60 % HR seront donc analysées dans la suite de ce paragraphe.

Pour les deux formulations, on observe une augmentation de la capacité de sorption de vapeur d'eau entre 20 et 60 % HR après 18 mois de A_{HD} . Cette augmentation de sorption de vapeur d'eau n'a pas lieu en même temps pour les deux formulations. En effet, une modification de l'allure des isothermes est visible dès 12 mois pour NC-HC alors qu'aucune modification n'est observé pour FL-HC à cette échéance.

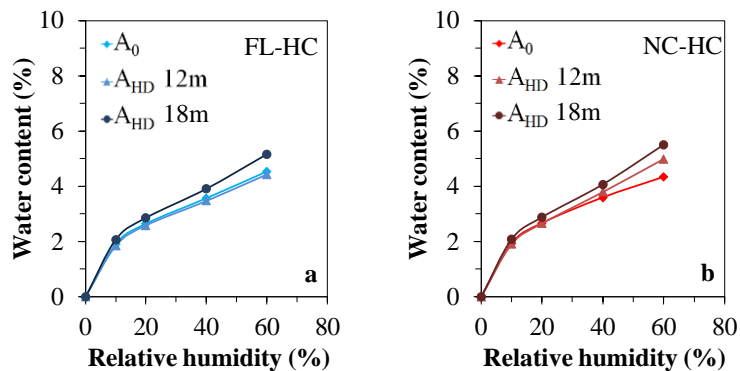


Figure VI-16. Isothermes de sorption pour a) FL-HC et b) NC-HC à A_0 , 12m et 18m de vieillissement A_{HD}

Les valeurs de surfaces spécifiques de sorption de vapeur d'eau sont estimées à partir du modèle GAB, dont les valeurs ainsi que les paramètres du modèle sont présentés Table VI-4. On observe que la surface spécifique de sorption augmente de plus de 30 % entre A_0 et 18m de vieillissement V_{HD} . Plus de vapeur d'eau est ainsi adsorbée par les bétons de chanvre au cours du vieillissement V_{HD} .

Table VI-4. Paramètres du modèle GAB et surfaces spécifiques de sorption de vapeur d'eau pour les bétons de chanvre FL-HC et FL-HC à A_0 , 12 et 18 m de A_{HD}

		Fitting parameters of GAB model			Specific surface ($m^2 \cdot g^{-1}$)
		ω_m ($kg \cdot kg^{-1}$)	C	K	
FL-HC	A_0	0.021	163	0.86	71
	12m A_{HD}	0.023	45	0.83	78
	18m A_{HD}	0.028	27	0.79	95
NC-HC	A_0	0.021	138	0.87	72
	12m A_{HD}	0.027	24	0.82	90
	18m A_{HD}	0.029	23	0.83	97

3.1.4. Propriétés mécaniques

Les résultats de résistance en compression des éprouvettes de bétons de chanvre sont présentés Figure VI-17. Au vu des valeurs obtenues et de leur dispersion, aucune évolution significative du comportement mécanique n'est relevée, quels que soient la formulation et le type de vieillissement ($p > 0,29$). Comme discuté lors de la caractérisation des bétons de chanvre avant les vieillissements [DEL18] (Chapitre IV-A), les faibles résistances mécaniques mesurées proviennent d'une hydratation incomplète des liants qui est retardée par les molécules extractibles des particules de chanvre, comme les sucres [DEL18b] (Chapitre IV-B).

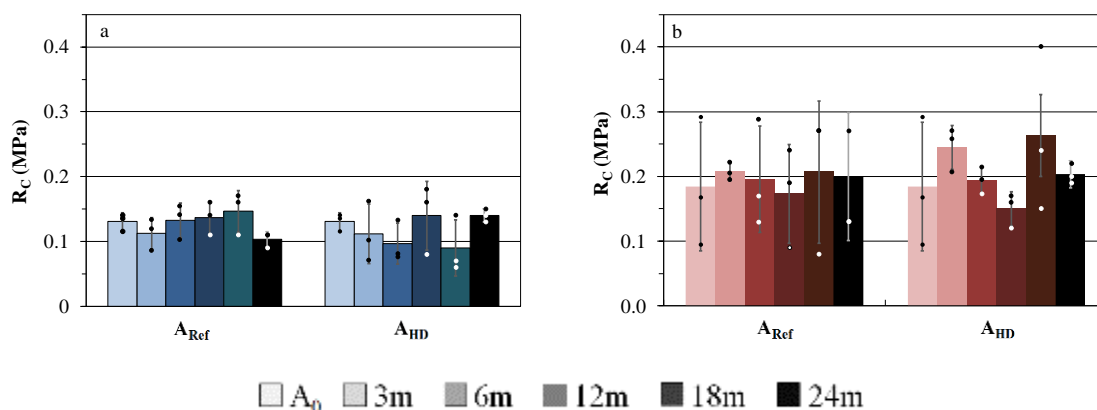


Figure VI-17. Résistance en compression pour a) FL-HC b) NC-HC en fonction du temps et des vieillissements A_{Ref} et A_{HD}

3.2. Composition chimique des liants

Les analyses chimiques sont réalisées à A_0 et aux différentes échéances de vieillissement sur les poudres de liant prélevées à la surface et au cœur des éprouvettes de béton de chanvre. Elles permettent de caractériser l'évolution des proportions des différents composés des liants au cours du temps pour les deux conditions de vieillissement. Les synthèses des résultats obtenus par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique de la partie minérale des bétons sont présentées sur la Figure VI-18 pour NC-HC et FL-HC. Les quatre phases les plus abondantes sont représentées : les anhydres, les hydrates, la portlandite et les carbonates de calcium.

En comparant la quantité d'anhydres mesurée sur les liants non hydratés et après les trois mois de durcissement (A_0), on observe que l'hydratation n'est complète ni pour NC ni pour FL, comme observé précédemment [DEL18] (Chapitre IV-A). Les anhydres représentent encore plus de 30 % de FL au cœur des éprouvettes à A_0 , et environ 20 % dans le cas de NC. Pendant ces trois mois, la carbonatation de la portlandite pour former des carbonates de calcium est visible. L'hydratation et la carbonatation sont plus avancées en surface qu'au cœur des éprouvettes pour les deux liants.

Après 24 mois dans les conditions de référence A_{Ref} , aucune variation significative de la composition chimique des liants extraits des bétons de chanvre n'est observée, ni au cœur, ni en surface des éprouvettes, quelle que soit la formulation. En revanche, pendant le vieillissement A_{HD} , l'hydratation et la carbonatation du liant reprennent. Ces réactions sont favorisées en surface, où on peut observer une hydratation totale du ciment naturel NC après 24 mois. Au cœur des échantillons, l'avancement des réactions est plus faible pour les bétons NC-HC, avec une diminution de 2 % du taux d'anhydre contre 9 % pour FL-HC. Dans le cas du liant formulé à la chaux FL, l'hydratation et la carbonatation ont lieu essentiellement pendant les trois premiers mois de vieillissement. De 3 à 24 mois, les phases minérales n'évoluent plus en surface mais se poursuivent au cœur du matériau.

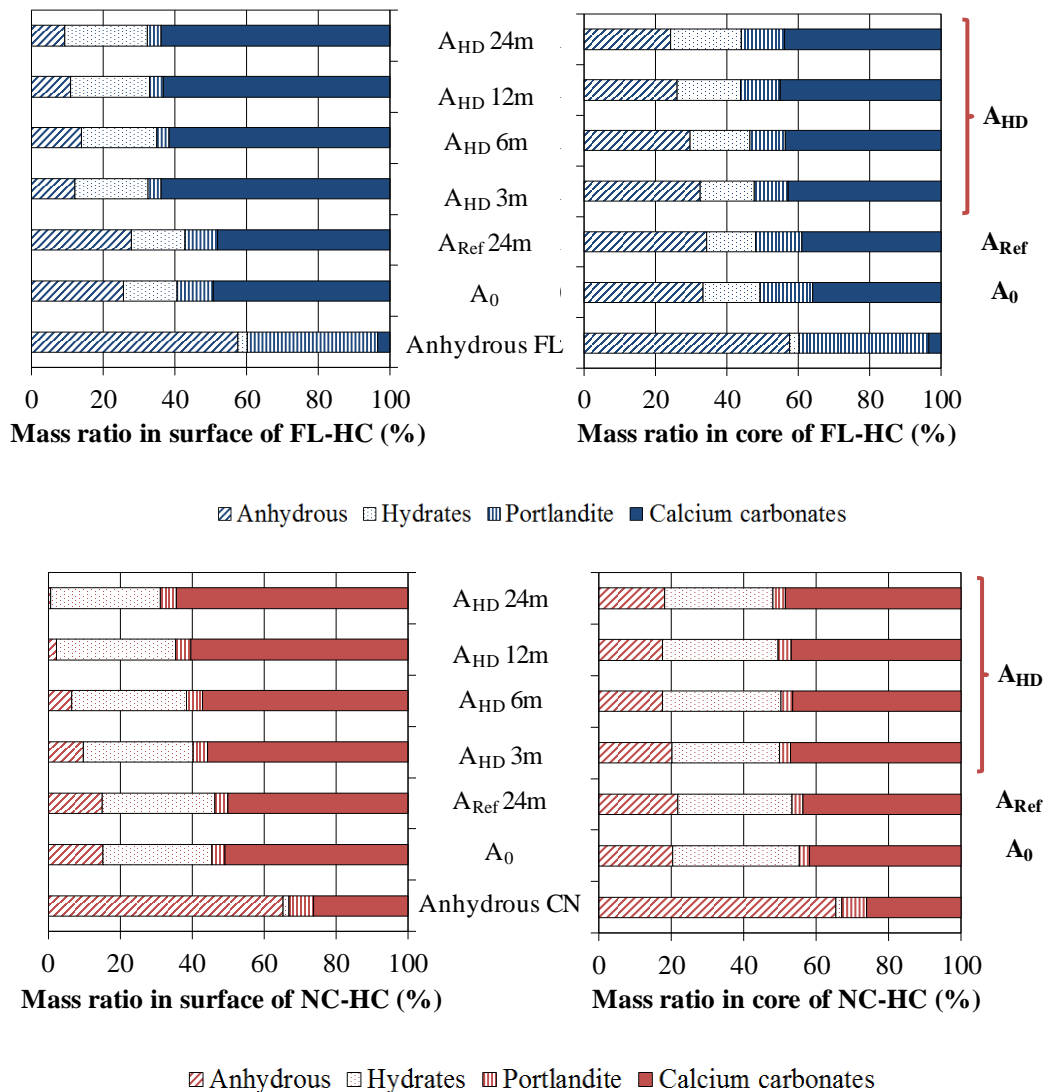


Figure VI-18. Composition chimique du liant anhydre, du liant extrait des bétons de chanvre FL-HC et NC-HC prélevé au cœur et en surface des éprouvettes en fonction du temps et des vieillissements A_{Ref} et A_{HD}

3.3. Propriétés microstructurales

3.3.1. Variation de masse volumique

La variation de la masse volumique des éprouvettes pendant les deux ans de vieillissement est présentée Figure VI-19. L'hypothèse est faite que le volume des éprouvettes sèches ne varie plus après la cure.

Pour le vieillissement de référence A_{Ref} , on observe dans un premier temps une diminution de masse volumique d'environ 2 % et 3 % respectivement pour NC-HC et FL-HC. Cela est dû à la perte de particules faiblement liées lors des manipulations des échantillons. La masse volumique des échantillons se stabilise ensuite jusqu'à 24 mois.

En revanche, pendant le vieillissement accéléré A_{HD} , une augmentation de masse volumique est visible au cours du temps et de manière plus marquée pour FL-HC. Cette augmentation a lieu jusqu'à 18 mois ($p_{0-18} = 3,3 \times 10^{-5}$), puis la masse volumique se stabilise à 24 mois ($p_{18-24} = 0,83$). En considérant que la perte de masse due aux manipulations des éprouvettes observée sur A_{Ref} est la même pour tous les échantillons, l'augmentation de masse volumique totale des éprouvettes soumises au vieillissement A_{HD} peut être estimée à 10 % et 5 % respectivement pour FL-HC et NC-HC au bout de 24 mois.

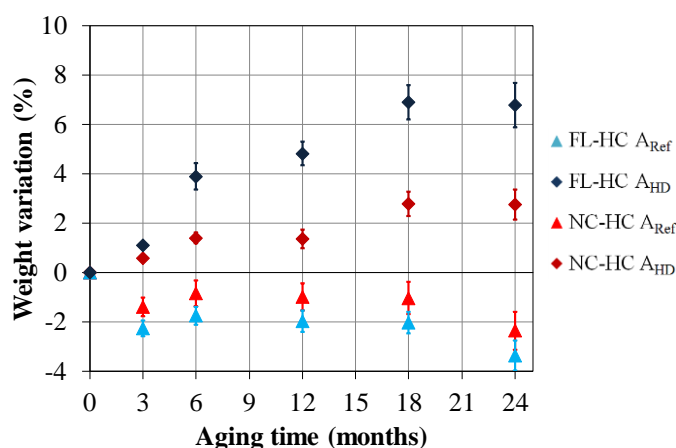


Figure VI-19. Evolution de la masse volumique de FL-HC et de NC-HC en fonction du temps dans les conditions A_{Ref} et A_{HD}

3.3.2. Porosité

La masse volumique de squelette mesurée au porosimètre à air au cours des vieillissements A_{Ref} et A_{HD} est respectivement représentée Figure VI-20.a et Figure VI-20.b pour FL-HC et NC-HC. Aucune variation significative au cours du temps n'est visible pour les deux formulations pendant le vieillissement A_{Ref} ($p = 0,42$), et la gamme de valeurs obtenues est représentée par une bande grise sur la Figure VI-20. En revanche, la masse volumique de squelette augmente lors du vieillissement A_{HD} entre 0 et 18 mois. Cette augmentation est plus nette pour FL-HC (25 % - $p = 3,5 \times 10^{-14}$) que pour NC-HC (16 % - $p = 1,6 \times 10^{-12}$). Entre 18 et 24 mois, la masse volumique de squelette se stabilise pour FL-HC ($p_{18-24} = 0,5$) et diminue pour NC-HC ($p_{18-24} = 1,7 \times 10^{-2}$).

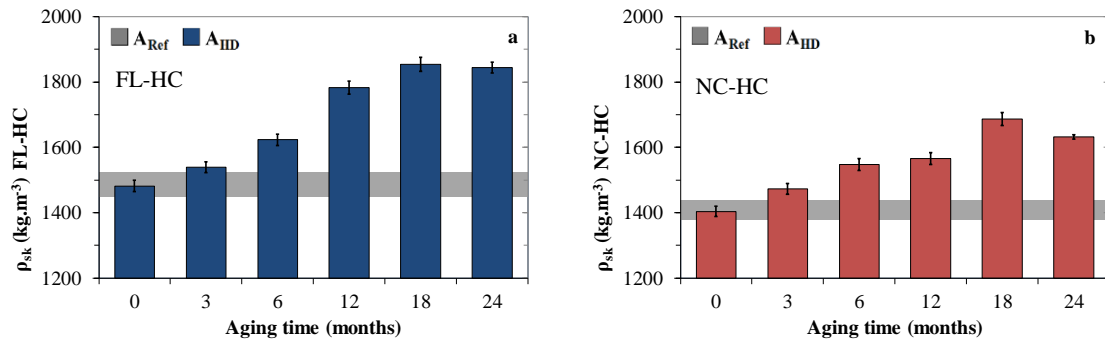


Figure VI-20. Masse volumique de squelette de a) FL-HC et b) de NC-HC (b) en fonction du temps selon les conditions A_{Ref} et A_{HD}

A partir des valeurs de masse volumique et de masse volumique de squelette, la porosité ouverte à l'air peut être calculée et elle est présentée Figure VI-21. Φ_{air} est stable pour le vieillissement A_{Ref} pour les deux types de liants ($p > 0,41$). En revanche, pour le vieillissement accéléré A_{HD} , la valeur de porosité ouverte augmente pour FL-HC jusqu'à 12 mois puis se stabilise ($p_{0-12} = 2,3 \times 10^{-5}$ - $p_{12-24} = 0,6$). Pour NC-HC, la porosité augmente jusqu'à 18 mois et diminue entre 18 et 24 mois ($p_{0-18} = 2,9 \times 10^{-5}$ - $p_{18-24} = 1,3 \times 10^{-2}$). Pour les deux types de bétons de chanvre, l'augmentation de la porosité pendant les 24 mois de vieillissement accéléré est comprise entre 0,03 et 0,04.

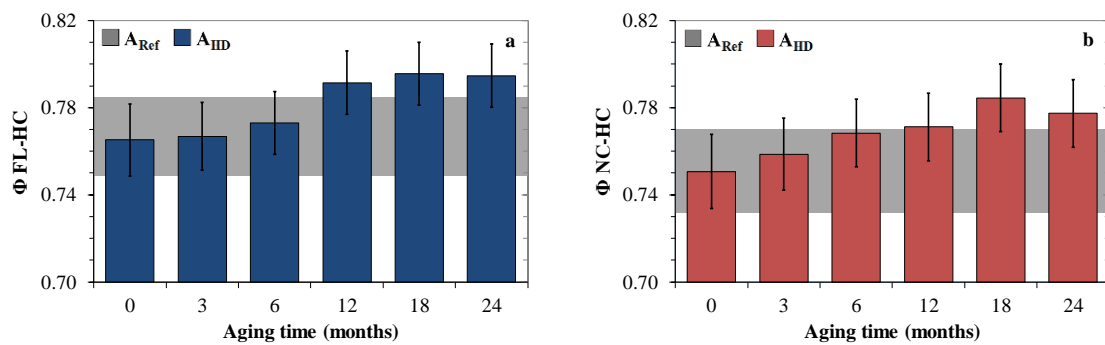


Figure VI-21. Porosité ouverte à l'air de a) FL-HC et b) de NC-HC en fonction du temps selon les conditions A_{Ref} et A_{HD}

3.3.3. Microscopie électronique

Les images réalisées au microscope électronique à balayage sur NC-HC et FL-HC permettent d'observer différents phénomènes visibles au cours des vieillissements. Des images représentatives de la microstructure des deux bétons de chanvre après les trois mois de cure et après 24 mois dans l'environnement de référence A_{Ref} sont présentées sur la Figure VI-22. On observe différentes particules de chanvre en gris intermédiaire, recouvertes d'une couche de liant en gris clair. La porosité interparticulaire Φ_{inter} , correspondant aux zones les plus foncées, est aussi bien visible. En comparant les observations réalisées à A_0 et pendant le vieillissement de référence, aucune variation de microstructure ne peut être mise en évidence.

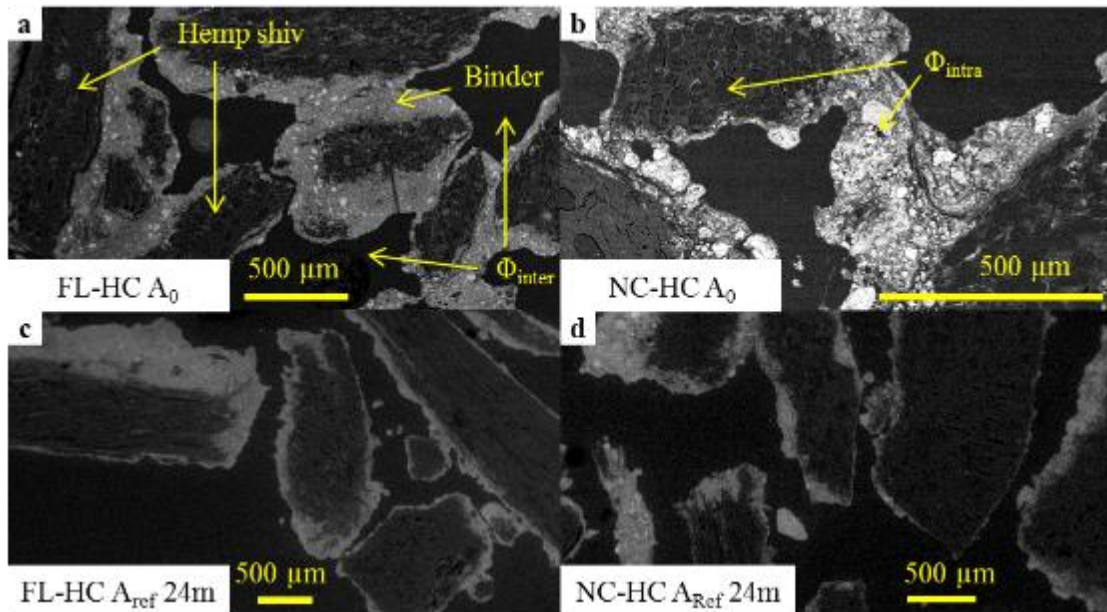


Figure VI-22. Images MEB du béton de chanvre FL-HC a) après les trois mois de cure et c) après 24 mois d'environnement A_{Ref} , du béton de chanvre NC-HC b) après la cure et d) après 24 mois de A_{Ref}

Des images réalisées à différentes échéances du vieillissement accéléré A_{HD} sont présentées sur la Figure VI-23. Les Figure VI-23.a et Figure VI-23.b, correspondent respectivement aux bétons NC-HC et FL-HC après 18 et 24 mois de vieillissement et les Figure VI-23.c et d présentent la microstructure des bétons FL-HC et NC-HC et les cartographies EDX correspondantes identifiant la présence de calcium sur les images.

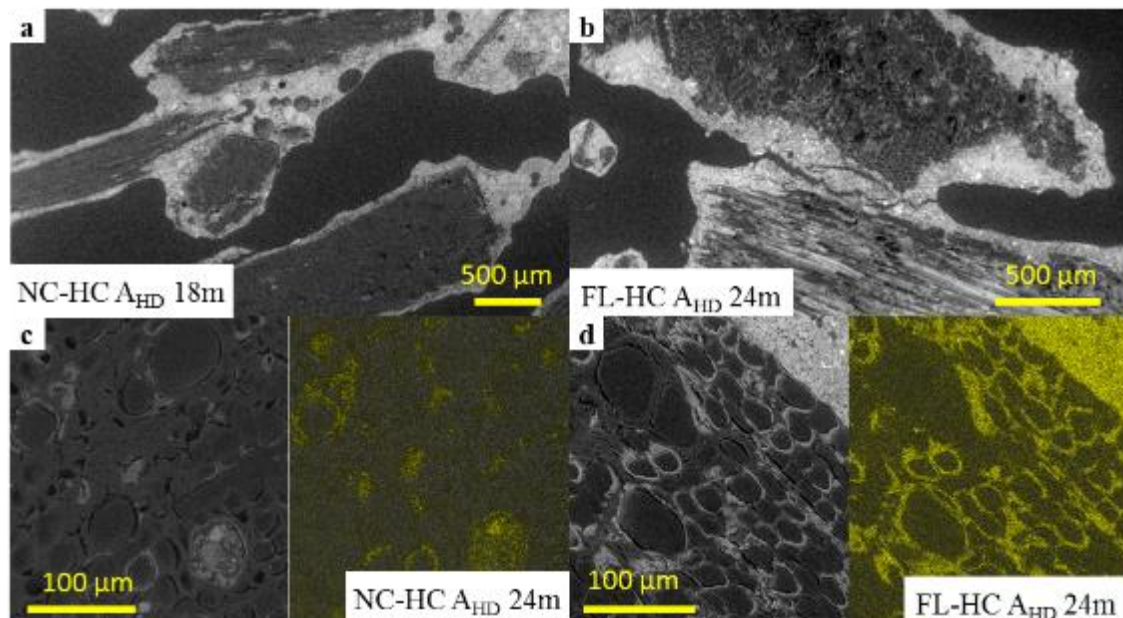


Figure VI-23. Images MEB des bétons pendant le vieillissement accéléré A_{HD} a) NC-HC peu minéralisé après 18 mois – b) FL-HC minéralisé après 24 mois – c) NC-HC après 24 mois avec cartographie EDX du calcium – d) FL-HC après 24 mois avec cartographie en calcium

Grâce à ces observations, on peut mettre en évidence une quantité plus importante de liant dans la porosité des granulats des bétons de types FL-HC. Cette couche de liant déposée sur les parois des cellules indique une minéralisation des granulats végétaux. La cartographie EDX permet d'identifier la présence de calcium à l'intérieur des granulats, ce qui montre qu'il peut s'agir de portlandite ou de carbonates de calcium.

Les observations par microscopie électronique permettent aussi de voir des fissures à l'intérieur de la chènevotte apparaître de façon plus fréquente au fur et à mesure du vieillissement A_{HD} pour les deux bétons de chanvre. Généralement, elles sont de la taille de celle observée Figure VI-24.a, mais peuvent être très larges comme le montre la Figure VI-24.b.

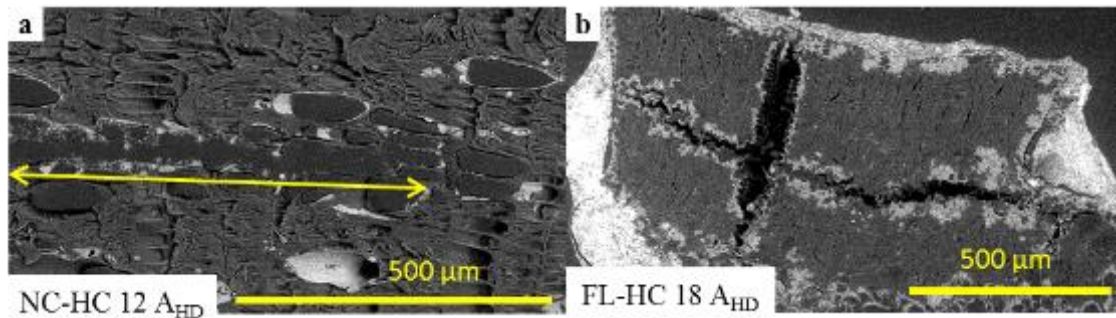


Figure VI-24. Images MEB des granulats végétaux dans les bétons de chanvre pendant le vieillissement accéléré A_{HD} a) fissure dans la chènevotte de NC-HC (flèche) après 12 mois A_{HD} – b) double fissure de la chènevotte de FL-HC après 18 mois A_{HD}

Afin de mieux observer la structure à l'intérieur de la chènevotte, des granulats sont également prélevés des bétons de chanvre et sectionnés à l'aide d'un scalpel pour pouvoir observer des sections de particules. Pour ces observations, les particules sont analysées brutes sans aucune préparation qui pourrait endommager les parois cellulaires du végétal. Sur ces échantillons, des hyphes sont observés dans les cellules végétales (Figure VI-25.a). Ces hyphes sont des filaments qui constituent l'appareil végétatif des moisissures. Leur apparition au cours du vieillissement signifie qu'un développement fongique a eu lieu dans les granulats. Une décohésion des cellules est également observée, caractérisée par l'apparition de porosités entre les cellules correspondant à la dégradation de la lignine (Figure VI-25.b). L'érosion des parois cellulaires est visible par des perforations dans la paroi végétale (Figure VI-25.c). Le diamètre de quelques dizaines de micromètres de ces perforations et leurs formes aléatoires les distinguent des alvéoles visibles en bas à gauche de l'image, présentes naturellement dans les parois végétales. Dans ce cas, cela indique une dégradation de la cellulose et des hémicelluloses qui constituent majoritairement la paroi cellulaire. Cette dégradation de la paroi est aussi visible sur la Figure VI-25.d, obtenue sur un fragment de béton de chanvre enrobé et poli. En effet, si la paroi végétale a initialement une épaisseur entre 1 à 3 μm (partie droite de l'image), elle n'est presque plus visible sur la partie gauche de l'image.

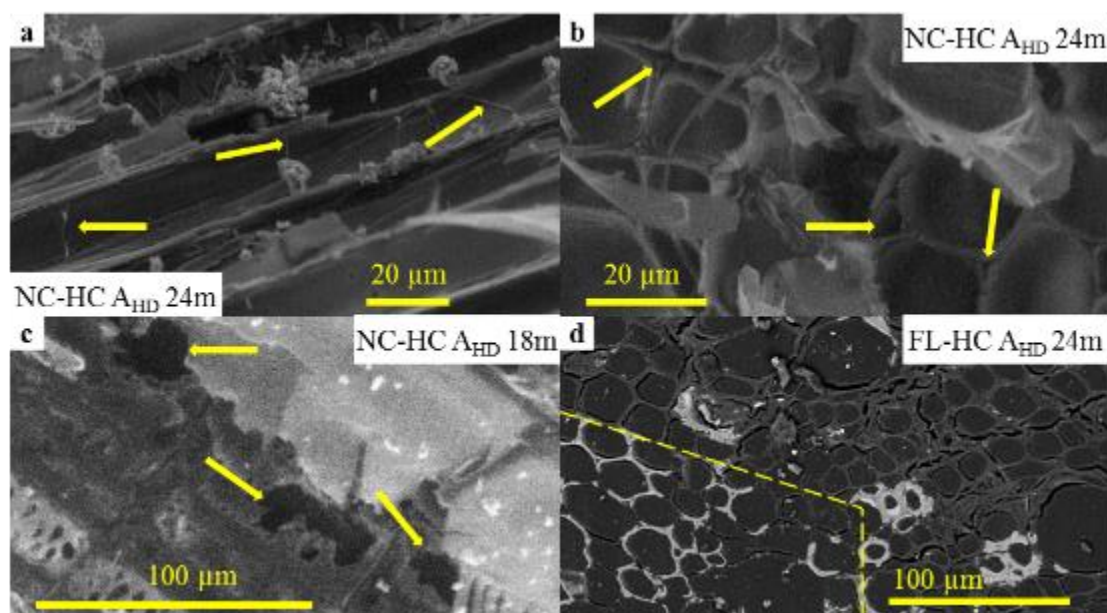


Figure VI-25. Images MEB des granulats de chanvre extraits des bétons pendant le vieillissement accéléré A_{HD} a) hyphes (flèches) présentes à l'intérieur des particules dans NC-HC après 24 mois – b) décohésion (flèches) des cellules végétales dans NC-HC après 24 mois – c) érosion de la paroi cellulaire de la chènevotte (flèches) dans NC-HC après 18 mois – d) réduction de l'épaisseur de la paroi végétale de la chènevotte (délimité en bas à gauche) dans FL-HC après 24 mois

3.3.4. Paramètres acoustiques

A partir des mesures acoustiques, il est possible de déterminer des paramètres qui permettent aussi de décrire la microstructure du béton de chanvre (*via* la porosité acoustique, la résistivité, la tortuosité et la longueur caractéristique visqueuse [GLE12]). Les résultats obtenus sont présentés pour FL-HC et NC-HC sur la Figure VI-26. Dans le cas du vieillissement de référence A_{Ref} , les paramètres acoustiques n'évoluent pas de façon significative au cours du temps et l'ensemble des résultats obtenus dans ces conditions est compris dans la bande grise sur les graphiques de la Figure VI-26.

Pour le vieillissement A_{HD} , la porosité acoustique Φ_{acou} de FL-HC (Figure VI-26.a) diminue de 0 à 3 mois, et augmente entre 3 et 24 mois ($p_{0-3} = 9,6 \times 10^{-4}$ - $p_{3-24} = 5,6 \times 10^{-8}$). Pour NC-HC, aucune évolution de porosité acoustique n'est observée entre 0 et 3 mois, puis une augmentation est visible entre 3 et 24 mois (Figure VI-26.b) ($p_{0-3} = 0,13$ - $p_{3-24} = 1,2 \times 10^{-5}$).

En ce qui concerne la résistivité σ , une augmentation est visible entre 0 et 3 mois pour FL-HC (Figure VI-26.c), suivie d'une diminution jusqu'à 12 mois puis une nouvelle augmentation plus faible jusqu'à 24 mois ($p_{0-3} = 4,1 \times 10^{-4}$ - $p_{3-12} = 1,3 \times 10^{-4}$ - $p_{12-24} = 8,5 \times 10^{-4}$). La même tendance est observée pour NC-HC (Figure VI-26.d) mais avec une amplitude moins marquée. Si les variations sont significatives selon le test ANOVA, les valeurs de p sont proches de la valeur limite fixée de 0,05 entre 0 et 3 mois et entre 3 mois et 12 mois ($p_{0-3} = 0,03$ - $p_{3-12} = 0,3$ - $p_{12-24} = 3,3 \times 10^{-3}$). De plus les variations restent du même ordre de grandeur que les variations de mesure pour A_{Ref} .

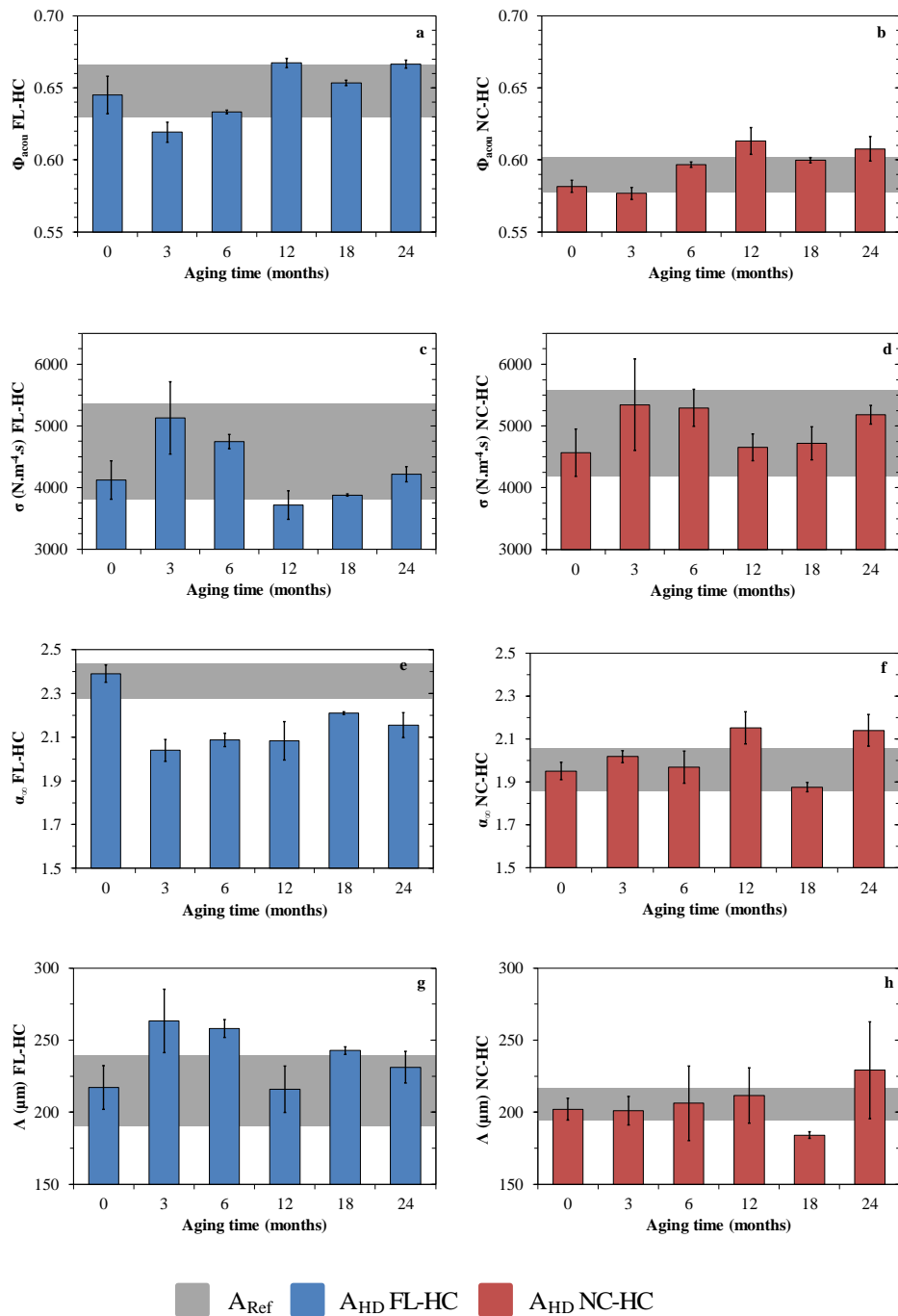


Figure VI-26. Porosité acoustique Φ_{acou} (a-b), résistivité σ (c-d), tortuosité α_∞ (e-f) et longueur caractéristique visqueuse Λ (g-h) pour FL-HC et NC-HC pendant les vieillissements A_{Ref} et A_{HD}

Concernant la tortuosité, α_∞ diminue fortement entre 0 et 3 mois pour FL-HC (Figure VI-26.e) ($p_{0-3} = 1,3 \times 10^{-9}$). Ensuite, elle augmente statistiquement significativement mais sans atteindre sa valeur initiale après 24 mois ($p_{3-24} = 5,6 \times 10^{-8}$). Cette chute de tortuosité n'apparaît pas dans les trois premiers mois de vieillissement pour NC-HC (Figure VI-26.f). Pour ce béton, la tortuosité augmente jusqu'à 24 mois ($p_{0-24} = 4,5 \times 10^{-4}$).

Enfin, la longueur caractéristique visqueuse Λ déterminée pour FL-HC (Figure VI-26.g) suit les mêmes variations que la résistivité, avec une augmentation de sa valeur entre 0 et 3 mois, une diminution jusqu'à 12 mois, suivie d'une nouvelle augmentation jusqu'à 18 mois ($p_{0-3} = 3,8 \times 10^{-3}$ - $p_{3-12} = 1,1 \times 10^{-3}$ - $p_{12-18} = 0,03$ - $p_{18-24} = 0,13$). Aucune variation significative de ce paramètre n'est obtenue pour NC-HC.

4. DISCUSSION

L'évolution des propriétés des bétons de chanvre soumis à deux types de vieillissements différents a été caractérisée à différentes échelles, des propriétés fonctionnelles aux propriétés microstructurales. L'objectif de cette discussion est de faire le lien entre ces différentes échelles d'analyse pour mettre en évidence les principaux phénomènes liés au vieillissement des matériaux étudiés dans ce travail.

4.1. Bétons de chanvre soumis au vieillissement de référence

Les résultats présentés ont montré qu'il n'y a pas d'évolution significative des propriétés fonctionnelles (thermiques, acoustiques, hydrique et mécanique), de la microstructure des bétons de chanvre, ainsi que des propriétés chimiques du liant, quelle que soit la formulation pendant les 24 mois de vieillissement A_{Ref} . Les deux bétons de chanvre ont donc des propriétés stables dans le temps dans les conditions statiques de 50 % HR et à 20°C.

4.2. Bétons de chanvre soumis au vieillissement accéléré

Les propriétés fonctionnelles des bétons de chanvre évoluent pendant le vieillissement accéléré A_{HD} , qui consiste à soumettre les échantillons à des cycles d'humidification/séchage. Les variations mesurées dépendent du type de liant utilisé dans les bétons. La conductivité thermique augmente de manière plus importante pour FL-HC que pour NC-HC. Les isothermes de sorption évoluent de façon similaire pour les deux formulations. Les propriétés acoustiques évoluent sensiblement uniquement pour le béton FL-HC alors que les propriétés mécaniques n'évoluent pas pour les deux types de béton. Les analyses réalisées à l'échelle microscopique permettent d'expliquer ces évolutions.

4.2.1. Evolution des matrices minérales

La caractérisation chimique des liants pendant le vieillissement A_{HD} montre une reprise de l'hydratation des liants pour les deux formulations, en surface comme au cœur des éprouvettes (Figure VI-18). Cela est dû au fait que, dans les conditions A_{HD} , les échantillons sont soumis à une humidité relative moyenne supérieure aux 65 % appliqués pendant la cure. Pendant les périodes où l'humidité relative est élevée, les composés anhydres des liants réagissent avec l'eau pour former plus d'hydrates. Ces analyses chimiques des liants montrent également que les variations d'humidité au cours des cycles permettent aussi de favoriser la carbonatation de la portlandite ou des phases C-S-H qui réagissent avec le CO_2 de l'air (Figure VI-18). Ces réactions ont des conséquences sur plusieurs propriétés des matériaux.

D'une part, une augmentation de la masse volumique des bétons est observée (Figure VI-19). Parallèlement, on peut également observer une augmentation de la conductivité thermique des matériaux (Figure VI-14). Cette évolution de la conductivité thermique est directement liée à l'augmentation de la masse volumique, et donc à la densification de la phase minérale (Figure VI-27). Plusieurs études ont déjà montré ce lien entre conductivité thermique et masse volumique [CER05][COL14]. De plus, cette densification du matériau dépend de la nature chimique du liant, car elle est plus importante pour FL-HC [GOU14].

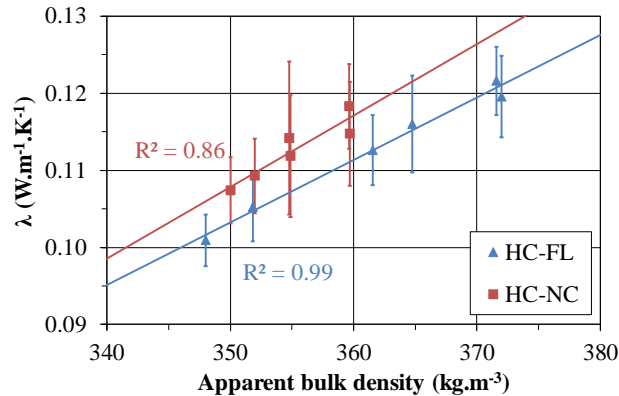


Figure VI-27. Conductivité thermique de FL-HC et de NC-HC en fonction de la masse volumique des bétons pendant le vieillissement A_{HD}

D'autre part, la Figure VI-18 montre que la composition chimique des liants évolue rapidement à la surface des éprouvettes entre 0 et 3 mois puis les réactions d'hydratation et de carbonatation se poursuivent plus lentement entre 3 et 24 mois. Les mêmes variations sont observées en ce qui concerne la résistivité des bétons (Figure VI-26.c et d) : celle-ci augmente significativement entre 0 et 3 mois. L'augmentation de la résistivité entre 12 et 24 mois peut s'expliquer par ce même phénomène, toujours plus marquée pour FL-HC (Figure VI-26). Un phénomène supplémentaire doit être prépondérant sur l'augmentation de masse volumique pour expliquer la diminution de résistivité observée entre 3 et 12 mois. Ce phénomène est évoqué dans le paragraphe suivant.

Cependant, malgré la poursuite des réactions d'hydratation et de carbonatation pendant le vieillissement A_{HD} , ces dernières ont lieu de manière plus importante en surface et ne semblent pas suffisamment avancées dans le volume des éprouvettes pour entraîner une augmentation significative des propriétés mécaniques. De plus, même si la densification de la matrice minérale peut entraîner un renforcement mécanique, celui-ci est probablement compensé par la dégradation de la structure de la chènevotte, visible sur les images MEB (Figure VI-25). Il est difficile dans ce cas de découpler les comportements des deux phases du matériau pour mettre en évidence un effet de renforcement sur les bétons.

4.2.2. Minéralisation de la porosité de la chènevotte

Les observations de microscopie électronique sur les bétons de chanvre (Figure VI-23) montrent une minéralisation de la porosité des particules de chanvre pendant le vieillissement A_{HD} , principalement pour le béton FL-HC. Cette minéralisation est due à une diffusion de la portlandite initialement présente dans la couche de liant autour des particules végétales [MAG12][TOL09]. Lors de la phase d'humidification, l'absorption d'eau dans les bétons entraîne la solubilisation de la portlandite, qui peut alors diffuser à l'intérieur des particules de chènevotte très hydrophiles. Pendant le séchage, l'évaporation d'eau entraîne la précipitation de la portlandite sur les parois des cellules végétales. Cette minéralisation, visible dès 1 mois de vieillissement A_{HD} pour FL-HC, modifie la distribution des tailles des pores des particules de chanvre.

Cette modification de la taille des pores a un impact sur la dissipation de l'onde acoustique. Les trachéides, cellules végétales présentes en grand nombre dans les particules de chènevotte, ont des diamètres de l'ordre de 10 à 20 μm et ne participent pas à la dissipation acoustique [GLE12]. En revanche, les vaisseaux qui ont un diamètre plus large, d'environ 50-80 μm peuvent participer à la dissipation acoustique. La porosité de ces vaisseaux représente moins de 20 % du volume total des pores d'une particule [CEY08][JIA18]. Le système est donc considéré comme ayant une double porosité sensible du point de vue acoustique : la porosité interparticulaire Φ_{inter} et les vaisseaux de la chènevotte.

En revanche, lorsque les vaisseaux sont minéralisés, la taille des pores diminue, limitant l'accès à l'onde acoustique dans les granulats. On passe d'un système de double porosité à un système de simple porosité en conservant seulement la porosité interparticulaire Φ_{inter} . Si l'onde acoustique pénètre moins dans la particule, alors le chemin à parcourir pour traverser le matériau est plus direct, et la tortuosité diminue (Figure VI-26.e et f), tout comme la porosité acoustique (Figure VI-26.a et b). Ces variations de α_{∞} et de Φ_{acou} entraînent le décalage de la courbe d'absorption acoustique vers les hautes fréquences (Figure VI-15.a). Cette minéralisation est beaucoup moins visible pour NC-HC (Figure VI-23), ce liant contenant moins de portlandite. Cela explique que les propriétés acoustiques pour cette formulation restent stables dans le temps durant le vieillissement A_{HD} .

4.2.3. Dégradation des parois végétales

Les bétons de chanvre ont une masse volumique de squelette et une porosité ouverte à l'air qui augmentent au cours du vieillissement jusqu'à 18 mois (Figure VI-20). Cette augmentation de la porosité ouverte à l'air, également observée dans le cas de la chènevotte brute [DEL18c] (Chapitre V), a un impact sur les paramètres acoustiques. En effet, la porosité acoustique et la tortuosité augmentent entre 3 et 24 mois pour FL-HC (après la minéralisation) et entre 0 et 24 mois pour NC-HC. Cela signifie que l'onde acoustique sollicite davantage de pores dans le matériau, en particulier des pores intraparticulaires.

Cela peut être dû aux fissures et aux porosités apparues sur les granulats végétaux observés au MEB (Figure VI-24). Les fissures peuvent être très larges (de 50 à 100 μm), et ainsi permettre d'ouvrir des porosités qui deviennent sensibles en acoustique. Elles peuvent être liées à deux phénomènes : des déchirements des tissus végétaux au cours des cycles d'humidification/séchage du vieillissement A_{HD} , qui entraînent le gonflement et le retrait des particules [NOZ12], ou la consommation des parois végétales par des microorganismes. En effet, même si aucun développement de moisissures n'a été relevé à la surface des bétons de chanvre [DEL18d], des hyphes sont observés à l'intérieur des particules (Figure VI-25.a). Ces deux phénomènes entraînent une modification de la microstructure du végétal, comme par exemple la décohésion des cellules (Figure VI-25.b) et la réduction de la paroi cellulaire (Figure VI-25.c et d). Cette déstructuration peut augmenter la porosité intraparticulaire accessible en acoustique. La perte de masse associée à ces dégradations explique la diminution de la résistivité entre 3 et 12 mois de vieillissement A_{HD} (Figure VI-26).

Ces mêmes résultats ont été observés sur le vieillissement de la chènevotte brute, soumise aux mêmes conditions de vieillissement que les bétons de chanvre dans ce travail [DEL18c] (Chapitre V). Dans cette étude, l'ouverture de la porosité des particules végétales initialement fermée est presque totale et leur masse volumique de squelette évolue de 860 à environ 1400 kg.m^{-3} , se rapprochant de la valeur de masse volumique d'une paroi végétale ($\approx 1480 \text{ kg.m}^{-3}$ [DEL18c][PIC17]).

En utilisant une loi de mélange se basant sur la masse volumique de squelette d'une chaux hydraulique ou d'un ciment [GLE13] et en faisant l'hypothèse qu'ils ne contiennent pas de porosité fermée, on peut calculer les ordres de grandeurs des masses volumiques de squelette de béton de chanvre. Les valeurs obtenues sont respectivement de 2300 et 2660 kg.m^{-3} pour un béton de chaux et un béton de ciment en considérant la masse volumique de la paroi cellulaire à 1480 kg.m^{-3} . Or, les valeurs mesurées dans cette étude pour les bétons de chanvre sont bien inférieures, que ce soit à A_0 mais aussi après les 24 mois de vieillissement A_{HD} (Figure VI-20). Cela indique qu'une part importante de porosité fermée est toujours présente dans le matériau, mais elle est difficile à attribuer aux granulats ou au liant. L'ouverture des porosités est similaire pour les deux formulations de bétons de chanvre, la nature du liant ne semble pas avoir d'impact sur cette modification de microstructure.

En conséquence, étant donnée l'augmentation de la porosité des bétons de chanvre par rapport à A_0 , ces matériaux peuvent absorber une plus grande quantité de vapeur d'eau, ce qui a également une influence sur les isothermes de sorption, comme observé sur la Figure VI-16 après 24 mois de vieillissement A_{HD} .

4.3. Durabilité du béton de chanvre à l'échelle du bâtiment

L'objectif de cette étude est d'évaluer la durabilité du béton de chanvre grâce à des protocoles de vieillissement appliqués en laboratoire à des éprouvettes du matériau brut, en imposant des conditions statiques de température et d'humidité ou des variations d'humidité relative. Afin de pouvoir valider les variations des propriétés mesurées pendant deux ans dans les deux environnements A_{Ref} et A_{HD} , il est nécessaire de comparer ces résultats à ceux issus d'études réalisées sur des parois ou des bâtiments réels en béton de chanvre. Avant toute comparaison, il est important de noter que dans un bâtiment, le béton de chanvre fait partie d'un système constructif où il est protégé à l'intérieur comme à l'extérieur par un enduit par exemple. Le choix de ce système constructif a une influence sur la teneur en eau des parois en bétons de chanvre.

Des études sur des bâtiments réels instrumentés ou des travaux à l'échelle de la paroi permettent de recueillir des données sur l'humidité relative réelle dans un mur de béton de chanvre et d'évaluer l'impact des enduits.

Dans un bâtiment réel, Moujalled *et al.* [MOU18] suivent le comportement hygrothermique de paroi en bétons de chanvre pendant quatre ans. Dans cette étude, un enduit sable-chaux est appliqué immédiatement après la construction des murs, ce qui a fortement ralenti le séchage des parois. Une humidité élevée, avec des variations quotidiennes extérieures entre 60 et 95 % HR, est donc mesurée la première année après la construction. De plus, une application trop rapide de l'enduit sur la paroi limite également la carbonatation du liant [ARI18]. En effet, l'accumulation d'eau dans le béton de chanvre derrière l'enduit limite la diffusion du CO_2 à travers l'enduit, le CO_2 diffusant plus rapidement dans l'air que dans l'eau [CHA16]. Cette eau peut également contribuer à extraire certaines molécules de la chènevotte pouvant inhiber les réactions d'hydratation [DIQ15]. Enfin, des microorganismes peuvent se développer si l'humidité relative reste élevée pendant une longue période [MAR17b]. Dans toutes ces situations, l'humidité relative mesurée dans les bétons de chanvre est élevée car leurs conditions de mise en œuvre ne sont pas celles décrites dans les règles de construction [CeC12].

Des études réalisées sur des parois montrent que l'enduit retarde et diminue la diffusion de vapeur d'eau à travers les parois [COL14b]. Sur des cellules test en béton de chanvre, exposées aux conditions extérieures mais non-habitées [PIOT17], en fonction de la nature de l'enduit utilisé, l'humidité peut augmenter dans les parois en cas de pluie si l'enduit est perméable à l'eau liquide. De même, si l'enduit n'est pas assez perméable à la vapeur d'eau, l'humidité relative dans la paroi augmente progressivement à cause de la faible diffusion de vapeur d'eau à travers les parois, qui limite le séchage. Un développement fongique est alors observé.

Les films pare-vapeur, souvent utilisés pour empêcher un développement fongique pour des laines isolantes, n'empêchent pas le développement fongique dans le cas de bétons de chanvre, la quantité d'eau présente dans le matériau étant initialement élevée [LAT15]. Au contraire, des dégâts peuvent apparaître si des matériaux imperméables à la vapeur sont utilisés car le séchage du béton de chanvre est alors impossible [AQC16].

Dans des conditions d'utilisation normales des bâtiments, lorsque les règles de mise en œuvre du béton de chanvre ont été respectées, les conditions d'humidité relative et de température sont proches de celles correspondant au vieillissement de référence A_{Ref} appliqué dans cette étude. Les résultats montrent alors que la quantité d'eau absorbée dans le matériau n'est pas suffisante pour entraîner des évolutions des propriétés des bétons de chanvre qui ont uniquement été observées pour des humidités relatives plus élevées (98 % HR).

Dans les études portant sur des parois ou des bâtiments, où un enduit a été appliqué à la surface du béton de chanvre, il apparaît qu'une mise en œuvre non adaptée aux matériaux, que ce soit à cause d'un temps de séchage trop court ou d'un choix d'enduit inadapté, entraîne une quantité d'eau élevée dans le béton de chanvre. Les conditions d'utilisations peuvent alors se rapprocher du vieillissement accéléré A_{HD} appliqué dans ce travail. La caractérisation des bétons de chanvre soumis à ces conditions a montré qu'elles pouvaient entraîner une minéralisation des granulats végétaux, des phénomènes de gonflement/retrait et un développement fongique entraînant la dégradation de la chènevotte et des réactions d'hydratation et carbonatation moins avancées pour les liants minéraux.

Les résultats de cette étude devront néanmoins être validés sur un béton de chanvre vieilli dans un bâtiment réel, comme cela peut être fait pour des laines de verre [STA14], afin de confirmer les phénomènes observés dans cette étude et pouvoir estimer la durée de vie du matériau.

5. CONCLUSION

Dans cette étude, l'évolution des propriétés fonctionnelles de deux bétons de chanvre formulés avec deux liants différents est étudiée pendant 2 ans en fonction de différentes conditions environnementales.

Des conditions environnementales stables (50 % HR – 20°C) ont été appliquées aux bétons de chanvre et constituent le vieillissement de référence A_{Ref} . Dans ce cas, aucune variation significative des propriétés chimiques, microstructurales et fonctionnelles n'est observée, que ce soit sur le comportement thermique, acoustique, hydrique ou mécanique.

Un vieillissement accéléré dans une enceinte climatique pendant deux ans est choisi pour évaluer l'évolution des bétons de chanvre lorsqu'ils sont soumis à des cycles alternant des périodes de forte hygrométrie dans le matériau (5 jours à 98 % HR), avec des phases de séchage à plus faible taux d'humidité relative (2 jours à 40 % HR). Des variations de propriétés fonctionnelles sont observées pour les deux formulations. La conductivité thermique augmente au cours des vieillissements, cette augmentation est plus importante pour FL-HC que pour NC-HC. Concernant les propriétés hydriques du matériau, une augmentation de la capacité de sorption de vapeur d'eau est observée entre 20 % et 60 % HR. Les propriétés acoustiques n'évoluent pas pour NC-HC, alors qu'une diminution des performances est visible pour FL-HC. Enfin, aucune variation de propriétés mécaniques n'est observée.

Afin de comprendre ces résultats obtenus à partir de la caractérisation des propriétés fonctionnelles, les propriétés chimiques et microstructurales des bétons de chanvre sont analysées. Différents facteurs ayant un impact sur les propriétés des matériaux sont alors mis en évidence :

- Les réactions d'hydratation et de carbonatation du liant entraînent une augmentation de la masse volumique des éprouvettes et donc une augmentation de la conductivité thermique des bétons de chanvre. Le matériau est alors moins isolant. Cependant, ces réactions ne sont pas suffisamment avancées au cœur des éprouvettes pour modifier la résistance mécanique des bétons ;
- La minéralisation de la porosité des granulats par la portlandite réduit le diamètre des pores de la chènevotte, limitant l'accessibilité des ondes acoustiques dans les granulats. Les performances acoustiques des bétons diminuent par rapport à l'état initial des bétons de chanvre ;
- Le développement fongique à l'intérieur des granulats et les phénomènes de gonflement-retrait pendant les cycles d'humidification/séchage entraînent une ouverture de certaines porosités de la chènevotte initialement fermées. Les propriétés acoustiques sont alors modifiées et la vapeur d'eau peut plus facilement s'adsorber dans le béton de chanvre, augmentant la capacité de sorption de vapeur d'eau du matériau.

La nature chimique du liant a un impact sur les évolutions à long terme des performances des bétons de chanvre. En effet, elle a un rôle sur la densification du liant par carbonatation et sur la minéralisation des granulats, ce qui entraîne des modifications des propriétés thermiques et acoustiques.

Enfin, les conditions hygrothermiques mesurées dans des parois de béton de chanvre dans des conditions réelles indiquent une humidité relative inférieure à 70 % HR lorsque les conditions de mise en œuvre correspondent à celles décrites dans les règles de construction. Dans ce cas, l'évolution des propriétés du matériau dans le temps est certainement plus proche de celle observée dans notre étude pendant le vieillissement A_{Ref} . Les performances du béton de chanvre devraient donc être stables ou n'évoluer que lentement pendant plusieurs années. Cette hypothèse doit être vérifiée en caractérisant un béton de chanvre vieilli dans un bâtiment réel pendant plusieurs années. Il sera alors possible de valider les mécanismes de vieillissement proposés et d'évaluer une durée de vie pour le matériau.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Pour pouvoir atteindre l'objectif de la thèse, qui était de comprendre le vieillissement du béton de chanvre, les propriétés initiales du matériau ont été caractérisées dans le chapitre IV, et des mécanismes de vieillissement de la chènevotte brute ont été identifiés dans le chapitre V. Le chapitre VI a alors porté sur le vieillissement du béton de chanvre dans différentes conditions environnementales pendant deux ans : un vieillissement de référence avec des conditions statiques de température (20°C) et d'humidité relative (50 % HR) ; un vieillissement accéléré faisant varier l'humidité relative de 98 % HR pendant 5 jours à 40 % HR pendant 2 jours à température constante de 30°C ; un vieillissement sévère en extérieur où le béton de chanvre subit différentes conditions climatiques.

Dans la première partie de ce chapitre, le suivi du risque de développement fongique a été réalisé sur les bétons de chanvre. Une des causes de vieillissement de la chènevotte brute étant le développement de moisissures, il est important de contrôler le taux de microorganismes présent dans le matériau pendant son vieillissement. Lors de cette étude, aucun développement fongique n'a été observé en surface et au cœur des éprouvettes après 18 mois de vieillissement A_{Ref} et A_{HD} , et après 12 mois de vieillissement A_{Ext} . Le taux de cellules fongiques n'évolue pas pour les bétons de chanvre sous les deux premiers vieillissements. L'humidité relative est trop faible pour A_{Ref} , et les cycles de séchage limitent le développement fongique pour A_{HD} .

En revanche, en vieillissement extérieur, le taux de cellules fongiques augmente à la surface des éprouvettes pour les deux formulations, dû à une contamination extérieure. Au cœur, dans le cas de la formulation dont le liant a un pH plus faible et pour laquelle la minéralisation est plus faible au sein de la chènevotte, le nombre de cellules fongiques croit. La présence d'eau liquide peut favoriser le développement au cœur du matériau pour cette formulation.

Afin d'identifier les phénomènes liés au vieillissement des bétons de chanvre soumis aux conditions de référence A_{Ref} et au vieillissement accéléré dans l'enceinte climatique A_{HD} , leurs propriétés fonctionnelles, microstructurales et chimiques sont suivies pendant deux ans.

Aucune variation de propriétés n'est obtenue pour le vieillissement A_{Ref} , les propriétés du matériau sont donc stables à 50 % HR et 20°C.

Des évolutions de propriétés fonctionnelles sont observées au cours du vieillissement A_{HD} : la conductivité thermique augmente, ainsi que la capacité de sorption d'eau, et une atténuation des propriétés acoustiques est visible pour la formulation à base de chaux. En revanche, les propriétés mécaniques n'évoluent pas pour les deux formulations. Différents mécanismes de vieillissement sont identifiés à partir de l'étude des propriétés microstructurales et chimiques. Les deux mécanismes de vieillissement de la chènevotte sont retrouvés pour le béton de chanvre, et expliquent l'augmentation de la capacité de sorption d'eau des deux formulations par une ouverture de la porosité fermée :

- Des fissures apparaissent dans les granulats, dues à un vieillissement physique par les cycles de gonflement et retrait des éprouvettes au cours des cycles de sorption et de désorption de vapeur d'eau ;
- Une action des microorganismes entraîne une dégradation des granulats végétaux. Même si aucun développement fongique n'est visible sur les bétons de chanvre, il est observé à l'intérieur des granulats.

Deux mécanismes de vieillissement supplémentaires sont observés dans cette étude, concernant la partie minérale du béton de chanvre.

- La reprise des réactions d'hydratation et de carbonatation entraîne une augmentation de la masse volumique des éprouvettes, et donc l'augmentation de la conductivité thermique ;
- La minéralisation de la porosité de la chènevotte modifie la distribution de taille de pores, et entraîne l'atténuation des propriétés acoustiques.

Pour ces derniers mécanismes, la nature du liant a un impact sur l'amplitude des évolutions de propriétés thermiques et acoustiques.

Aucune variation de propriétés n'est observée à 50 % HR, car les mécanismes observés requièrent une humidité relative élevée. Dans un bâtiment réel, si les règles de construction sont bien appliquées, l'humidité relative au sein du mur est comprise entre les 50 % HR de A_{Ref} et les 80 % HR en moyenne lors de A_{HD} . Ainsi, il est probable que dans des conditions réelles d'utilisation, les propriétés initiales des bétons de chanvre soient conservées.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Le béton de chanvre est un matériau composé de granulats végétaux et d'un liant minéral qui permet de réduire l'impact environnemental des bâtiments et d'améliorer le confort des habitants grâce à ses propriétés d'isolation thermique, son comportement hygrothermique, et ses performances acoustiques. Toutefois, le manque d'information sur ses propriétés à long terme constitue un frein à son développement.

Les objectifs de cette étude étaient d'acquérir une meilleure compréhension du comportement à long terme du béton de chanvre afin d'identifier les points sensibles du matériau ainsi que des paramètres pouvant servir d'indicateur de durabilité.

Pour atteindre ces objectifs, deux bétons de chanvre ont été fabriqués avec une chènevotte et deux liants minéraux différents certifiés pour la fabrication de béton de chanvre : un liant à base de chaux (FC) et un ciment naturel (NC). Les bétons ont été fabriqués suivant les règles de construction de la profession. Une période de cure de 90 jours a été respectée avant toute caractérisation et application des contraintes de vieillissement.

Dans un premier temps, les caractérisations thermiques, hydriques et acoustiques initiales des éprouvettes de béton n'ont pas mis en évidence de différences fonctionnelles entre les deux formulations. Cela est en partie expliqué par leur microstructure similaire du fait d'une même masse volumique visée dans les deux cas. Quel que soit le liant considéré, les valeurs des résistances des deux bétons de chanvre se sont avérées plus faibles que celles attendues. Ce résultat est dû à une hydratation incomplète du liant. Parallèlement, la résistance plus élevée mesurée pour le béton formulé avec le liant NC par rapport au liant FL met en évidence une influence de la composition chimique du liant sur les propriétés mécaniques de ces bétons. Cette hydratation incomplète est expliquée par la présence de composés libres dans les granulats végétaux qui retardent voire bloquent la prise du liant. Après avoir mis en place un protocole d'immersion dans des milieux aqueux permettant d'extraire une quantité maximale de composés extractibles, il apparaît que la chènevotte étudiée contient un taux plus élevé de molécules extractibles et de sucres que d'autres types de chènevottes. Les analyses des solutions d'extraction ont montré que, bien que les sucres aient un effet retardateur de prise important, ils ne sont pas les seuls composés responsables de la modification de l'hydratation.

Dans un deuxième temps, la chènevotte brute est soumise pendant deux ans à un vieillissement dans des conditions statiques de 50 % d'humidité relative et une température de 20°C considérées comme référence. Aucune variation des propriétés n'est observée après deux ans de vieillissement dans cet environnement. Un vieillissement accéléré est également imposé aux particules végétales dans une enceinte en imposant une humidité relative de 98 % pendant 5 jours puis de 40 % pendant 2 jours, à une température constante de 30°C. La chènevotte est aussi placée à l'extérieur, soumise aux variations climatiques. Les vieillissements accéléré et extérieur induisent une augmentation de la capacité de sorption de

vapeur d'eau et des modifications des propriétés acoustiques des granulats. Ces variations sont expliquées par une étude à l'échelle microstructurale et moléculaire. Deux mécanismes de vieillissement sont mis en évidence, (i) les successions de gonflements et retraits des particules végétales liées aux variations d'humidité relative et (ii) l'action de microorganismes à la suite d'un développement fongique à la surface et dans les granulats. Ces phénomènes modifient la microstructure et ainsi les propriétés fonctionnelles de la chènevotte.

Dans un troisième temps, les bétons de chanvre sont soumis aux vieillissements de référence et accéléré dans l'enceinte. Si aucune évolution de propriétés n'est observée après 2 ans de vieillissement de référence, le vieillissement accéléré induit des variations des propriétés fonctionnelles : leur conductivité thermique augmente, leurs performances acoustiques sont atténuées et leur comportement hydrique est modifié. Les deux mécanismes relevés pour la chènevotte brute sont aussi présents pour le béton de chanvre. Une action des microorganismes similaire à celle observée pour la chènevotte en vrac est visible à l'intérieur des granulats, tout comme les effets de l'absorption et de la désorption d'eau dans les matériaux. Deux mécanismes supplémentaires sont relevés. Les liants (iii) évoluent en poursuivant leurs réactions d'hydratation ou de carbonatation, et (iv) peuvent minéraliser la chènevotte par migration de certaines phases. La teneur en portlandite a un effet sur l'amplitude de ces évolutions de la partie minérale.

L'avancement des réactions d'hydratation et de carbonatation du liant, l'action des microorganismes, les cycles de gonflements-retraits, et la minéralisation des granulats n'ont lieu qu'en présence d'une forte hygrométrie, et ne sont pas observés pour le vieillissement de référence, à 50 % HR et 20°C. La maîtrise de l'humidité relative au sein du matériau représente donc un moyen de limiter ces mécanismes de vieillissement dans un bâtiment.

PERSPECTIVES

Le caractère pluridisciplinaire de ce travail focalisé sur la durabilité du béton de chanvre ouvre un grand nombre de perspectives détaillées dans ce paragraphe.

Dans un premier temps, le protocole de vieillissement accéléré devra être validé en le testant sur différents types de bétons de chanvre en modifiant par exemple les formulations, l'origine des chènevottes ou la composition chimique des liants. Pendant ces essais, en plus des propriétés thermiques, acoustiques et mécaniques caractérisées dans cette étude, il serait intéressant de suivre l'évolution des propriétés hygrothermiques des matériaux. En effet, les variations de microstructure mise en évidence dans cette thèse laissent penser que des modifications de propriétés hygrothermiques pourraient avoir lieu. La capacité de sorption d'eau, couplé à la température ou à la diffusion de vapeur sont autant de paramètres à considérer pour bien comprendre les propriétés des bétons de chanvre. Une caractérisation supplémentaire des matériaux vieillis dans l'enceinte climatique, comme la perméabilité à la vapeur, permettra de simuler le comportement hygrothermique des bétons de chanvre après

vieillessement. L'augmentation de la conductivité thermique observée dans nos travaux pourrait être compensée par des propriétés hygrothermiques plus avantageuses.

Concernant les propriétés acoustiques de la chènevotte brute, les mesures après vieillissement ont mis en évidence une participation non négligeable d'une partie des pores des granulats végétaux. Les modifications de la microstructure pouvant influencer les performances acoustiques au cours du vieillissement, il est nécessaire d'estimer de manière plus précise la contribution des différents types de porosité sur les performances acoustiques. La détermination de la masse volumique apparente des particules est un point de départ pour différencier la porosité interparticulaire de la porosité acoustique.

Du point de vue du risque de développement fongique, l'identification des microorganismes les plus couramment présents dans différentes chènevottes permettrait de mieux prédire les risques de développement fongique en fonction de l'humidité relative au sein du mur de béton de chanvre. En effet, si la majeure partie des moisissures ne se développe qu'à partir de 90 % HR, certaines peuvent croître dès 80 % HR, voire même dès 70 % HR.

Ces travaux de thèse ont porté sur des bétons de chanvre à l'échelle du matériau. Néanmoins il faut aussi considérer le système constructif dans son ensemble, notamment en présence d'un enduit. Lorsqu'un enduit est appliqué sur le matériau, les transferts hydriques entre l'environnement et le cœur du matériau sont plus faibles. L'étude du vieillissement accéléré d'éprouvettes recouvertes d'un enduit permettra de comparer les cinétiques d'évolution des propriétés du matériau, mais aussi de vérifier si l'ensemble des phénomènes observés pour le béton seul sont aussi présents lorsqu'un enduit est appliqué en surface.

Enfin, le suivi des propriétés de bétons de chanvre vieillis dans une cellule à l'échelle du mur voire dans un bâtiment réel permettra de valider l'ensemble des mécanismes mis en évidence dans cette étude et d'estimer une durée de vie du matériau. Si les mêmes phénomènes observés lors des vieillissements accélérés sont visibles après un certain temps en situation réelle dans un bâtiment, il serait alors possible de proposer un facteur de vieillissement à partir d'indicateurs de vieillissement préalablement définis. Il est aussi nécessaire que soient définis les critères de durée de vie du matériau, en fixant notamment des seuils minimums de performances thermiques, mécaniques ou acoustiques à ne pas franchir, pour ne pas devoir renouveler l'isolation du bâtiment.

Cette étude a permis également de confirmer l'impact des molécules extractibles des granulats végétaux sur l'hydratation du liant minéral et de mettre en place une méthode de quantification des sucres et des molécules extractibles. Aujourd'hui cette méthode doit être testée sur un plus grand nombre de chènevotte. Différents bétons de chanvre formulés avec des chènevottes d'origines différentes doivent être fabriqués afin de pouvoir relier les propriétés mécaniques des bétons avec le taux d'extractibles et/ou le taux de sucres. Des valeurs seuils permettront d'identifier les lots de chènevottes présentant un risque trop élevé d'engendrer des propriétés mécaniques non adaptées.

Il a enfin été observé dans cette thèse que la présence de sucres ne suffit pas à expliquer les retards d'hydratation des liants. C'est pourquoi, des méthodes d'analyses plus poussées doivent être mises en place pour identifier et quantifier les différentes molécules présentes dans la solution d'extraction et ayant une influence sur l'hydratation des liants au sein des bétons de chanvre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ABD14] Abdellaoui L., *Etude de la durabilité du béton de chanvre*. Rapport de stage, Polytech' Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, 2014.
- [ADE13] ADEME, *Les chiffres clés du bâtiment. Energie et Environnement*, ISBN 978-2-35838-601-2, 2013.
- [AFN13] AFNOR, *NF V18-122 - Aliments des animaux - Détermination séquentielle des constituants pariétaux - Méthode par traitement aux détergents neutre et acide et à l'acide sulfurique*, 2013.
- [AMZ13] Amziane S. & Arnaud L., *Les bétons de granulats d'origine végétale. Application au béton de chanvre*. Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris, 2013.
- [AMZ16] Amziane S. & Sonebi M., "Overview on biobased building material made with plant aggregate". *RILEM Technical Letters 1*, 31-38, 2016.
- [AMZ17] Amziane S., Collet F., Lawrence M., Magniont C., Picandet V., Sonebi M., "Recommendation of RILEM TC 236-BBM: characterization testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity". *Materials and Structures*, 50 (3), 76-86, 2017.
- [AMZ17b] Amziane S. & Collet F., *Bio-aggregates Based Building Materials*. RILEM State-of-the-Art reports, vol. 23, Springer, 2017.
- [AQC16] Agence Qualité Construction, *Isolants biosourcés : points de vigilance*, ISBN : 978-2-35443-572-1 9782354435721, 2016.
- [ARA06] Arandigoyen M., Alvarez J.I., "Blended pastes of cement and lime: Pore structure and capillary porosity". *Applied Surface Science*, 252 (23), 8077-8085, 2006.
- [ARI15] Arizzi A. & Viles H., "The naturalime project: new insights into the study of hemp-based mortars for new construction and heritage conservation". *1st International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [ARI16] Arizzi A., Viles H., Martin-Sanchez I., Cultrone G., "Predicting the long-term durability of hemp-lime renders in island and coastal areas using Mediterranean, Tropical and Semi-arid climatic simulations". *Science of Total Environment*, 542, 757-770, 2016.
- [ARI18] Arizzi A., Brümmer M., Martin-Sanchez I., Molina E., Cultrone G., "Optimization of lime and clay-based hemp-concrete wall formulations for a successful lime-rendering". *Construction and Building Materials*, 184, 76-86, 2018.
- [ARN01] Arnaud L. & Cerezo V., *Qualification physique des matériaux de construction à base de chanvre*. Rapport de recherche : CNRS, 2001.
- [ARN12] Arnaud L. & Gourlay E., "Experimental study of parameters influencing mechanical properties of hemp concretes". *Construction and Building Materials*, 28 (1), 50-56, 2012.
- [BAL05] Baley C., "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites". *Techniques de l'Ingénieur, Matériaux fonctionnels*, 2005.
- [BAL15] Balciunas G., Pundiene I., Lekunaite-Lukosiune L., Vejelis S., Korjakins A., "Impact of hemp shives aggregates mineralization on physical-mechanical properties and structure of composite with cementitious binding material". *Industrial Crops and Products*, 77, 724-734, 2015.
- [BAL16] Balciunas G., Zvironaite J., Vejelis S., Jagniatinskis A., Gaiducis S., "Ecological, thermal and acoustical insulating composite from hemp shives and spropel binder". *Industrial Crops and Science*, 91, 286-294, 2016.

- [BAL18] Balciunas G., Pundiene I., Boris R., Kairyte A., Zvironaite J., Gargasas J., "Long-term curing impact on properties, mineral composition and microstructure of hemp shive-cement composite". *Construction and Building Materials*, 188, 326-336, 2018.
- [BAN16] Banfill P.F.G., Szadurski E.M., Forster A.M., "Deterioration of natural hydraulic mortars, II: Effect of chemically accelerated leaching on physical and mechanical properties of carbonated materials". *Construction and Building Materials*, 111, 182-190, 2016.
- [BAR15] Bateau H., *L'habitat - Un air sain chez soi*. ADEME, ISBN 979-10-297-0104-7, 2015.
- [BAY15] Le Bayon I., Draghi M., Gabille M., Prégnaç M., Lamoulié J., Jequel M., Roger M., Kutnik M., "Development of a laboratory test method to assess the resistance of bio-based insulation materials against moulds". *First International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [BER15] Bernal S., Provis J., Mejia de Gutierrez R., Van Deventer J., "Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions". *Material and Structure*, 48 (3), 653-669, 2015.
- [BES15] Bessette L., Trémerie B., Béjat T., Piot A., Jay A., Barnes Davin L., "Study of the development of mould on prompt naturel cement-based hemp concrete", *1st International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [BIS06] Bishop M. & Barron A., "Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid and lignosulfate: analytical and spectroscopic study". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (21), 7042-7049, 2006.
- [BIT18] Biteau E., "Réhafutur 1 : Présentation des premiers résultats de l'instrumentation du bâtiment". *RDV L'incontournable béton de chanvre en rénovation*, Loos-en-Gohelle : Cd2e, www.cd2e.com, 2018.
- [BLA84] Blanchette R., "Selective delignification of eastern hemlock by *Ganoderma tsugae*". *Phytopathology*, 74, 153-160, 1984.
- [BLA07] Black C. & Straube J., "Mould growth experiments of full scale wood frame wall assemblies". *11th Building science and technology conference*, Banff, Canada, 2007.
- [BRI14] Brischke C. & Thelandersson S., "Modelling the outdoor performance of wood products - A review on existing approaches". *Construction and Building Materials*, 66, 384-397, 2014.
- [BRI17] Brischke C., Meyer-Veltrup L., Bornemann T., "Moisture performance and durability of wooden facades and decking during six years of outdoor exposure". *Journal of Building Engineering*, 13, 207-215, 2017.
- [BUT04] Bütschi P.-Y., Deschenaux C., Miao B., Srivastana N.-K., "Caractérisation d'une maçonnerie composée d'éléments en aggloméré de chanvre". *Revue canadienne de génie civil*, 31 (3), 526-529, 2004.
- [CAP01] Cappelletto P., Brizzi M., Mongardini F., Barberi B., Sannibale M., Nenci G., Poli M., Corsi G., Grassi G., Pasini P., "Italy grown hemp yield, composition and cannabinoid content". *Industrial Crops and Products*, 13 (2), 101-113, 2001.
- [CAR11] Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D., Lasnier J., Ham-Pichavant F., Cansell F., Aymonier C., "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass". *Biomass Bioenergy*, 35, 298-307, 2011.

- [CAR16] de Carvalho Tavares I.M., Lago-Vanzela E.S., Gomes Rebello L.P., Ramos A.M., Gomez-Alonso S., Garcia-Romero E., Da-Silva R., Hermosin-Gutierrez I., "Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L.) Skeels)". *Food Research International*, 82, 1-13, 2016.
- [CAR17] Carus M., *The European Hemp Industry : Cultivation, processing and applications for fibres, shivs, seeds and flowers*. European Industrial Hemp Association, 2017.
- [CAS15] Castel Y., *Investigation and optimization of hemp concrete properties - Durability test: Shrinkage and Weathering resistance*. Rapport de stage, Polytech' Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, 2015.
- [CAS16] Castel Y., Amziane S., Sonebi M., "Durabilité du béton de chanvre : résistance aux cycles d'immersion hydrique et séchage". *1^{ère} Conférence EuroMaghrébine des BioComposites*, Marrakech, Maroc, 2016.
- [CAU13] CAUE de l'Isère / Crébois Isère, "L'énergie grise en question". *Au Fil du bois Portraits d'architectures*, 3, 2013.
- [CeC12] Construire en chanvre. *Construire en chanvre – Règles professionnelles d'exécution*, SEBTP, Paris, 2012.
- [CER05] Cérézo V., *Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales : approche expérimentale et modélisation théorique*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, Lyon, 2005.
- [CHA10] Chang T.-C., Chang H.-T., Wu C.-L., Chang S.-T., "Influences of extractives on the photodegradation of wood". *Polymer Degradation and Stability*, 95, 516-521, 2010.
- [CHA13] Chamoin J., *Optimisation des propriétés (physiques, hydriques et mécaniques) de bétons de chanvre par la maîtrise de la formulation*. Thèse de doctorat : INSA Rennes, Rennes, 2013.
- [CHA15] Chabannes M., *Formulation et étude des propriétés mécaniques d'agrobétons légers isolants à base de balles de riz et de chènevotte pour l'éco-construction*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines d'Alès, Alès, 2015.
- [CHA15b] Chabannes M., Garcia-Diaz E., Clerc L., Bénézet J.-C., "Studying the hardening and mechanical performances of rice husk and hemp-based building materials cured under natural and accelerated carbonation". *Construction and Building Materials*, 94, 105–115, 2015.
- [CHA16] Chabannes M., Garcia-Diaz E., Clerc L., Bénézet J.-C., "Effect of curing conditions and Ca(OH)₂-treated aggregates on mechanical properties of rice husk and hemp concretes using lime-based binder". *Construction and Building Materials*, 102, 821-833, 2016.
- [CHE17] Chen Y., Yu Q., Brouwers H., "Acoustic performance and microstructural analysis of bio-based lightweight concrete containing miscanthus". *Construction and Building Materials*, 157, 839-851, 2017.
- [CIZ12] Cizer Ö., Van Balen K., Elsen J., Van Gemert D., "Real time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation". *Construction and Building Materials*, 32, 741-751, 2012.
- [COG18] Cogulet A., Blanchet P., Landry V., Morris P., "Weathering of wood coated with semi-clear coating: Study of interactions between photo and biodegradation" *International Biodeterioration & Biodegradation*, 129, 33-41, 2018.

- [COL12] Colinart T., Glouannec P., Chauvelon P., "Influence of the setting process and the formulation on the drying of hemp concrete". *Construction and Building Materials*, 30, 372-380, 2012.
- [COL04] Collet F., *Caractéristion hydrique et thermique de matériaux de génie civil à faibles impacts environnementaux*. Thèse de doctorat, INSA Rennes, Rennes 2004.
- [COL08] Collet F., Bart M., Serres L., Miriel J., "Porous structure and water vapour sorption of hemp-based materials". *Construction and Building Materials*, 22, 1271-1280, 2008.
- [COL11] Collet F., Achchaq F., Djellab K., Marmoret L., Beji H., "Water vapor properties of two hemp wools manufactured with different treatments". *Construction and Building Materials*, 25, 1079-1085, 2011.
- [COL13] Collet F., Chamoin J., Pretot S., Lanos, C., "Comparison of the hygric behaviour of three hemp concretes". *Energy and Buildings*, 62, 294-303, 2013.
- [COL14] Collet F. & Pretot S., "Thermal conductivity of hemp concretes: Variation with formulation, density and water content". *Construction and Building Materials*, 65, 612-619, 2014.
- [COL14b] Collet F. & Pretot S., "Experimental highlight of hygrothermal phenomena in hemp concrete wall". *Building and Environment*, 82, 459-466, 2014.
- [COS18] Costantine G., Maalouf C., Moussa T., Polidori G., "Experimental and numerical investigations of thermal performance of a hemp lime external building insulation". *Building and Environment*, 131, 140-153, 2018.
- [CSH06] Conseil supérieur d'hygiène publique en France, "Contaminations fongiques en milieux intérieurs, Diagnostic, effet sur la santé respiratoire, conduites à tenir", 2006.
- [CUB09] Cuberos A.J.M., De la Torre A., Martin-Sedeno M.C., Moreno-Real L., Merlini M., Ordonez L.M., Aranda M.A.G., "Phase development in convential and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints". *Cement and Concrete Research*, 39 (10), 833-842, 2009.
- [DEH97] Dehoux S., Dehoux P., *Habitat Qualité Santé - clés en mains*, Medieco, Andorre, 1997.
- [DEL18] Delannoy G., Marceau S., Glé P., Gourlay E., Guéguen-Minerbe M., Diafi D., Nour I., Amziane S., Farcas F., "Influence of binder on the multiscale properties of hemp concretes". *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, DOI: 10.1080/19648189.2018.1457571, 2018.
- [DEL18b] Delannoy G., Marceau S., Nguyen L.-P., Diafi D., Guéguen-Minerbe M., Glé P., Gourlay E., Amziane S., Farcas F. "Quantification of molecules and sugars extratible from hemp shiv and impact on hydration reaction". *Cement and Concrete Research*. (A soumettre en 2018).
- [DEL18c] Delannoy G., Marceau S., Glé P., Gourlay E., Guéguen-Minerbe M., Diafi D., Nour I., Amziane S., Farcas F., "Aging of vegetal aggregate used for concrete". *Materials & Design*, (Accepté en 2018).
- [DEL18d] Delannoy G., Guéguen-Minerbe M., Nour I., Marceau S., Glé P., Gourlay E., Diafi D., Amziane S., Farcas F., "Impacts of alkalinity and environmental ageing on fungal growth in hemp concretes". *Proceedings PRO 123 RILEM - Final Conference of RILEM TC 253-MCI*, 347-354, 2018.
- [DHA17] Dhakal U., Berardi U., Gorgolewski M., Richman R., "Hygrothermal performance of hempcrete for Ontario (Canada) buildings". *Journal of Cleaner Production*, 142, 3655-3664, 2017.

- [DIQ13] Diquelou, Y., *Interactions entre les granulats de chanvre et les liants à base de ciment et de chaux : Mécanismes de la prise et propriétés des interfaces formées dans les agrobétons*. Thèse de doctorat, Université de Champagne-Ardenne, Reims, 2013.
- [DIQ15] Diquelou Y., Gourlay E., Arnaud L., Kurek B., "Impact of hemp shiv on cement setting and hardening: Influence of the extracted components from the aggregates and study of the interfaces with inorganic matrix". *Cement and Concrete Composites*, 55, 112-121, 2015.
- [DIQ16] Diquelou Y., Gourlay E., Arnaud L., Kurek B., "Influence of binder characteristics on the setting and hardening of hemp lightweight concrete". *Construction and Building Materials*, 112, 506-517, 2016.
- [DOD90] Dodson V.H., "Pozzolans and the pozzolanic reaction". *Concrete admixtures*, 159-201, Springer Science, New York, 1990.
- [DOU17] Doudart de la Gree G., Yu Q., Brouwers H., "Hydration kinetics of cement containing sugars". *Construction and Building Materials*, 143, 48-60, 2017.
- [DOU18] Doudart de la Gree G., Yu Q., Brouwers H., "Upgrading paper sludge fly ash as supplementary binder for lightweight wood-wool composites". *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30 (3), 1-11, 2018.
- [DUJ18] Dujardin N., Feuillet V., Garon D., Ibos L., Marchetti M., Peiffer L., Pottier D., Séguin V., Theile D., "Impacts of environmental exposure on thermal and mycological characteristics of insulation wools". *Environmental Impact Assessment Review*, 68, 66-80, 2018.
- [EUR18] European Industrial Hemp Association, "Document/Eu-hemp-area-2017". www.eiha.org, 2018.
- [EVA90] Evans P. & Banks W., "Degradation of wood surfaces by water". *Holz als Roh- und Werkstoff*, 48, 159-163, 1990.
- [EVR08] Evrard A, *Transient hygrothermal behaviour of lime-hemp materials*. Thèse de doctorat, Université de Louvain, Louvain, 2008.
- [FER04] Fernandez Bertos M., Simons S.J.R., Hills C.D., Carey P.J., "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂". *Journal of Hazardous Materials*, 27, 193-205, 2004.
- [FER15] Ferreira S.R., Silva F.A., Lima P.R.L., Toledo Filho R.D., "Effect of wetting and drying cycles on the interface of natural fibers with a Portland cement based matrix". *1st International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [FOT17] Fotsing E.R., Lecompte T., Ross A., "Acoustic properties of lime/hemp concrete produced by compression molding". *2nd International Conference on Bio-based Building Materials*, 363-369, Clermont-Ferrand, France, 2017.
- [FOU15] Fourmentin M., *Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Marne-la-Vallée, 2015.
- [FOU16] Fourmentin M., Faure P., Pelupessy P., Sarou-Kanian V., Peter U., Lesueur D., Rodts S., Daviller D., Coussot P., "NMR and MRI observation of water absorption/uptake in hemp shives used for hemp concrete". *Construction and Building Materials*, 124, 405-413, 2016.

- [FRY08] Frybort S., Mauritz R., Teischinger A., Müller U., "Cement bonded composites – A mechanical review". *BioResources*, 3, 602-626, 2008.
- [GAN13] Gandolfi S., Ottolina G., Riva S., "Complete Chemical Analysis of Carmagnola hemp hurds and structural features of its components". *Bioresources*, 8 (2), 2641-2656, 2013.
- [GAR02] Garcia Juenger M. & Jennings H., "New insights into the effects of sugars on the hydration and microstructure of cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 32, 393-399, 2002.
- [GAR98] Garcia-Jaldon C., Dupeyre D., Vignon M., "Fibres from semi-retted bundles by steam explosion treatment" *Biomass & Bioenergy*, 14, 251-260, 1998.
- [GIE14] GIEC, "Chapter 1 Introductory Chapter". *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change*, 111-150, Cambridge University Press, New York, 2014.
- [GIE07] Gierlinger N. & Schwanninger M., "The potential of Raman microscopy and Raman imaging in plant research". *Journal of Spectroscopy*, 21, 69-89, 2007.
- [GLA15] Glantz S., Slinker B., Neilands T., *Primer of Applied Regression & Analysis of Variance – 3rd edition*, McGraw-Hill, New-York, 2015.
- [GLE09] Glé P., *Caractérisation acoustique des matériaux du bâtiment à base de particules végétales présentant plusieurs échelles de porosité*. Rapport de stage, MEGA ENTPE, Vaulx-en-Velin, 2009
- [GLE11] Glé P., Gourdon E., Arnaud L., "Acoustical properties of materials made of vegetable particles with several scales of porosity". *Applied Acoustics*, 72 (5), 249-259, 2011.
- [GLE12] Glé P., Gourdon E., Arnaud L., "Modelling of the acoustical properties of hemp particles". *Construction and Building Materials*, 37, 801-811, 2012.
- [GLE13] Glé P., *Acoustique des matériaux du bâtiment à base de fibres et particules végétales – Outils de caractérisation, modélisation et optimisation*. Thèse de doctorat, MEGA ENTPE, Vaulx-en-Velin, 2013.
- [GOS12] Gosselin C., Scrivener K.L., Feldman S.B., Schwarz W., "The hydration of modern roman cements used for current architectural conservation". *Historic mortars: Characterisation, Assessment and Repair*, 297-308, RILEM bookseries Springer, Berlin, 2012.
- [GOU09] Gourlay E., *De la chènevotte au béton de chanvre, optimisation des propriétés mécaniques et hygrothermiques*. Rapport de stage, MEGA ENTPE, Vaulx-en-Velin, 2009.
- [GOU14] Gourlay E., *Caractérisation expérimentale des propriétés mécaniques hygrothermiques du béton de chanvre : détermination de l'impact des matières premières et de la mise en œuvre*. Thèse de doctorat, MEGA ENTPE, Vaulx-en-Velin, 2014.
- [GOU17] Gourlay E., Glé P., Marceau S., Foy C., Moscardelli S., "Effect of water content on the acoustical and thermal properties of hemp concretes". *Construction and Building Materials*, 139, 513-523, 2017.
- [GOV04] Govin A., *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment - Modification de l'hydratation du ciment par le bois*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint-Etienne, 2004.

- [GOY07] Goyer S., *Caractérisation des propriétés microstructurales et hydriques de bétons légers : application à la modélisation des transferts hydriques*. Rapport de stage, MEGA ENTPE, Vaulx-en-Velin, 2007.
- [GRA16] Graham S., Ogunfayo I., Hall M., Snape C., Quick W., Weatherstone S., Eastwick C., "Changes in mechanical properties of wood pellets during artificial degradation in a laboratory environment". *Fuel Processing Technology*, 148, 395-402, 2016.
- [GRA17] Graham S., Eastwick C., Snape C., Quick W., "Mechanical degradation of biomass wood pellets during long term stockpile storage". *Fuel Processing Technology*, 160, 143-151, 2017.
- [GRA17b] Gradeci K., Labonnote N., Time B., Köhler J., "Mould growth criteria and design avoidance approaches in wood-based materials – A systematic review". *Construction and Building Materials*, 150, 77-88, 2017.
- [GRE95] Green F., Tschernitz T., Kuster T., Highley T., "Hydrolysis of bordered pits during colonization of wood by brown-rot fungi". *International Research group on wood preservation*, 1-17, 1995.
- [GUE15] Guéguen M., Moscardelli S., Van Schoors L., Nour I., Marceau S., "Study of the microbial development impact on bio-based materials", *1st International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [HEL13] Hellebois P., *Etude de l'évolution des propriétés des bétons de chanvre pendant leur vieillissement*. Rapport de stage, Polytech' Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, 2013.
- [HEL13b] Hellebois P., Marceau S., Guéguen M., Amziane S., "Influence of wetting and drying cycles on the properties of hemp concrete". *1st International RILEM Conference on Rheology and Processing of Construction Materials*, Paris, 2013.
- [HIL01] Hills C. & Papadopoulos A., "A review of methods used to determine the size of cell wall microvoids of wood" *Journal of Institute of wood science*, 15, 337-345, 2001.
- [HOA10] Hoang C.P., Kinney K.A., Corsi R.L. and Szanizlo P.J., "Resistance of green building materials to fungal growth". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64, 104-113, 2010.
- [IUP85] IUPAC, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- [JIA17] Jiang Y., Ansell M.P., Jia X., Hussain A., Lawrence M., "Physical characterization of hemp shiv: cell wall structure and porosity". *2nd International Conference on Bio-based Building Materials*, Clermont-Ferrand, France, 2017.
- [JIA18] Jiang Y., Lawrence M., Ansell M., Hussain A., "Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv". *Royal Society Open Science*, 5, 1-15, 2018.
- [JOH13] Johansson P., Bok G. and Ekstrand-Tobin A., "The effect of cyclic moisture and temperature on mould growth on wood compared to steady state conditions", *Building and Environment*, 65, 178-184, 2013.
- [JUA07] Juarez C., Duran A., Valdez P., Fajardo G., "Performance of "Agave Lecheguilla" natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions". *Building and Environment*, 24, 1536-1541, 2007.

- [KEL69] Kellog R. & Wangaard F., "Variation in the cell-wall density of wood". *Wood and Fiber Science*, 3, 180-204, 1969.
- [KOC17] Kochova K., Schollbach K., Gauvin F., Brouwers H., "Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement". *Construction and Building Materials*, 150, 268-275, 2017.
- [KOI05] Koivula M., Kymäläinen H.-R., Virta J., Hakkarainen H., Hussein T., Komulainen J., Koponen H., Hautala M., Hameri K., Kanerva P., Pehkonen A., Sjöberg A.-M., "Emissions from thermal insulations-part 2: evaluation of emissions from organic and inorganic insulations". *Building and Environment*, 40, 803-814, 2005.
- [KUT08] Kutnik M., Suttie E., Brischke C., "Durability, efficacy and performance of bio-based construction materials: Standardisation background and systems of evaluation and authorisation for the European market". *Performance of Bio-Based Building Materials*, 593-610, Woodhead publishing, Duxford, 2017.
- [LAN04] Lanas J., Pérez Bernal J.L., Bello M.A., Alvarez Galindo J.I., "Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars". *Cement and Concrete Research*, 34 (12), 2191-2201, 2004.
- [LAS07] Laskowski J., Liu Q., O'Connor C., "Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface". *International Journal of Mineral Processing*, 84, 59-68, 2007.
- [LAT15] Latif E., Ciupala M., Tucker S., Wijeyesekera D., Newport D., "Hygrothermal performance of wood-hemp insulation in timber frame wall panels with and without a vapour barrier". *Building and Environment*, 92, 122-134, 2015.
- [LAT18] Latif E., Lawrence R.M.H., Shea A.D., Walker P., "An experimental investigation into the comparative hygrothermal performance of wall panels incorporating wood fibre, mineral wool and hemp lime". *Energy & Buildings*, 165, 76-91, 2018.
- [LEC03] Leclaire P., Umnova O., Horoshenkov K.-V., Maillet L., "Porosity measurement by comparison of air volumes". *Review of Scientific Instruments*, 124 (6), 1366-1370, 2003.
- [LEC17] Lecompte T., Levasseur A., Maxime D., "Lime and hemp concrete LCA : a dynamic approach of GHG emissions and capture". *2nd International Conference on Bio-based Building Materials*, Clermont-Ferrand, France, 2017.
- [LET15] Le Tran A.D., Samri D., Douzane O., Promis G., Langlet T., "Effect of temperature-dependant sorption characteristics on the hygrothermal behavior of hemp concrete". *Energy Procedia*, 78, 1449-1454, 2015.
- [LIK14] Likhanov A., "Identification of intervarietal affinity of *rubus idaeus* L. plants on biochemical profiles of phenolic compounds". *Reports of NULES of Ukraine*, 49 (7), 1-12, 2014.
- [LIU15] Liu M., Fernando D., Daniel G., Madsen B., Meyer A., Ale M., Thygesen A., "Effect of harvest time and field retting duration on the chemical composition, morphology and mechanical properties of hemp fibers". *Industrial Crops and Products*, 69, 25-39, 2015.
- [LOA16] Loan T.T. & Navard P., "Treatments of plant biomass for cementitious building materials – A review". *Construction and Building Materials*, 121, 161-176, 2016.
- [LUC14] Lucon O., Üрге-Vorsatz D., Akbari H., Bertoldi P., Cabeza L., Eyre N., Gadgil A., Harvey L.D.D., Jiang Y., Liphoto E., Mirasgedis S., Murakami S., Parikh J., Pyke C., Vilarino

- M.V. Graham P., Petrichenko K., Eom J., Kelemen A., Krey V., "Chapter 9 Buildings". *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change*, 671-738, Cambridge University Press, New York, 2014.
- [MAA14] Maalouf C., Le Tran A.D., Umurigirwa S.B., Lachi M., Douzane O., "Study of hygrothermal behaviour of a hemp concrete building envelope under summer conditions in France". *Energy and Buildings*, 77, 48-57, 2014.
- [MAC99] MacVicar R., Matuana L.M., Balatincez J.J., "Ageing mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites". *Cement and Concrete Composites*, 21, 189-196, 1999.
- [MAG10] Magniont C., *Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, 2010.
- [MAG12] Magniont C., Escadeillas G., Coutand M., Oms-Multon C., "Use of plant aggregates in building ecomaterials". *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16, 17-33, 2012.
- [MAG17] Magniont C. & Escadeillas G., "Chemical Composition of Bio-aggregates and Their Interactions with Mineral Binders". *Bio-aggregates Based Building Materials*, RILEM State-of-the-Art reports 23, 1-37, Springer, Dordrecht, 2017.
- [MAR15] Marceau S., Glé P., Guéguen M., Gourlay E., Moscardelli S., Nour I., Amziane S., Abdellaoui L., "Assessment of the durability of bio-based building materials". *1st International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [MAR17] Marceau S. & Delannoy G., "Durability of Bio-based concretes". *Bio-aggregates Based Building Materials*, RILEM State-of-the-Art reports 23, 167-187, Springer, Dordrecht, 2017.
- [MAR17b] Marceau S., Glé P., Guéguen-Minerbe M., Gourlay E., Moscardelli S., Nour I., Amziane S., "Influence of accelerated aging on the properties of hemp concretes". *Construction and Building Materials*, 139, 524-530, 2017.
- [MAT95] Mathlouthi M. & Reiser P., *Sucrose: properties and applications*, Springer, Bury St. Edmunds, 1995.
- [MAZ01] Mazerian M., Gozali E., Dahmardeh G., "The influence of wood extractives and additives on the hydration kinetics of cement paste and cement-bonded particleboard". *Journal of Applied Sciences*, 11 (12), 2186-2192, 2001.
- [MAZ16] Mazhoud B., Collet F., Pretot S., Chamoins J., "Hygric and thermal properties of hemp-lime plasters". *Building and Environment*, 96, 206-216, 2016.
- [MEL13] Melo Filho J.A., de Andrade Silva F., Toledo Filho R. D., "Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems". *Cement and Concrete Composites*, 40, 30-39, 2013.
- [MER13] Merzouki T., Bouasker M., Houda Khalifa N., Mounanga P., "Contribution to the modeling of hydration and chemical shrinkage of slag-blended cement at early age". *Construction and Building Materials*, 44, 368-380, 2013.
- [MIC18] Micromeritics, *AccuPyc II 1340 Pycnometer*, www.micromeritics.com/Product-Showcase/AccuPyc-II-1340.aspx, 2018.

- [MIL08] Miloski K., Wallace K., Fenger K., Schneider E., Bendinskas K., "Comparaison of biochemical and chemical digestion and detection methods for carbohydrates". *American Journal of Undergraduated Research*, 7 (2), 7-18, 2008.
- [MOH05] Mohr B.J., Nanko H., Kurtis K.E., "Durability of thermomechanical pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling". *Cement and Concrete Research*, 35, 1646-1649, 2005.
- [MOH06] Mohr B.J., Biernacki J.J., Kurtis K.E., "Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber-cement composites". *Cement and Concrete Research*, 36, 1240-1251, 2006.
- [MOR13] Morandea A., *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Marne-la-Vallée, 2013.
- [MOU18] Moujalled B., Aït Ouméziane Y., Moissette S., Bart M., Lanos C., Samri D., "Experimental and numerical evaluation of the hygrothermal performance of a hemp lime concrete building: A long term case study". *Building and Environment*, 136, 11-27, 2018.
- [NA14] Na B., Wang Z., Wang H., Lu X., "Wood-cement compatibility review". *Wood research*, 59 (2), 813-826, 2014.
- [NAT98] Nations Unies, "Protocole de Kyoto à la Convention - Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques", 1998.
- [NAT15] Nations Unies, "Accord de Paris à la Convention - cadre sur les changements climatiques", *Cop 21*, 2015.
- [NGU10] Nguyen T.T., *Contribution à l'étude de la formulation et du procédé de fabrication d'éléments de construction en béton de chanvre*. Thèse de doctorat : Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2010.
- [NGU10b] Nguyen T.T., Picandet V., Carre P., Lecompte T., Amziane S., Balet C., "Effect of compaction on mechanical and thermal properties of hemp concrete". *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 14, 545-560, 2010.
- [NGU16] Nguyen S.T., Tran-Le A.D., Vu M.N., To Q.D., Douzane O., Langlet T., "Modeling thermal conductivity of hemp insulation material: A multi-scale homogenization approach". *Building and Environment*, 107, 127-134, 2016.
- [NIY16] Niyigena C., Amziane S., Chateauneuf A., Arnaud L., Bessette L., Collet F., Lanos C., Escadeillas G., Lawrence M., Magniont C., Marceau S., Pavia S., Peter U., Picandet V., Sonebi M., Walker P., "Variability of the mechanical properties of hemp concrete". *Materials Today Communications*, 7, 122-133, 2016.
- [NIY16] Niyigena C., *Variabilité des performances de bétons de chanvre en fonction des caractéristiques de la chènevotte produite en Auvergne*. Thèse de doctorat, Institut Pascal, Université Clermont-Auvergne, 2016.
- [NIY18] Niyigena C., Amziane S., Chateauneuf A., "Multicriteria analysis demonstrating the impact of shiv on the properties of hemp concrete". *Construction and Building Materials*, 160, 211-222, 2018.
- [NOG12] Noguchi T., Obataya E., Ando K., "Effects of aging on the vibrational properties of wood". *Journal of Cultural Heritage*, 13S, S21-S25, 2012.
- [NOZ12] Nozahic V., Amziane S., Torrent G., Saïdi K., De Baynast H., "Design of green concrete made of plant-derived aggregates and a pumice-lime binder". *Cement and Concrete Composites*, 34 (2), 231-241, 2012.

- [NOZ12b] Nozahic V., *Vers une nouvelle démarche de conception des bétons de végétaux lignocellulosiques basée sur la compréhension et l'amélioration de l'interface liant/végétal*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont II, 2012.
- [NOZ12c] Nozahic V. & Amziane S., "Influence of sunflower aggregates surface treatments on physical properties and adhesion with a mineral binder". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43 (11), 1837-1849, 2012.
- [OBA17] Obataya E., "Effect of natural and artificial ageing on the physical and acoustical properties of wood in musical instruments". *Journal of Cultural Heritage*, 27, 63-69, 2017.
- [OLN08] Olny X. & Panneton R., "Acoustical determination of the parameters governing thermal dissipation in porous media". *Journal of the Acoustical Society of America*, 123 (2), 814-824, 2008.
- [OUM16] Oumeziane Y.A., Moissette S., Bart M., Lanos C., "Influence of temperature on sorption process in hemp concrete". *Construction and Building Materials*, 106, 600-607, 2016.
- [PAN06] Panneton R. & Olny X., "Acoustical determination of the parameters governing viscous dissipation in porous media". *Journal of the Acoustical Society of America*, 119 (4), 2027-2040, 2006.
- [PAS92] Pasanen A.-L., Juutinen T., Jantunen M.J., Kalliokoski P., "Occurrence and moisture requirements of microbial growth in building materials". *International biodeterioration and biodegradation*, 30, 272-283, 1992.
- [PAS00] Pasanen A.-L., Kasanen J.-P., Rautiala S., Ikäheimo M., Rantamäki J., Kääriäinen H., Kalliokoski P., "Fungal growth and survival in building materials under fluctuating moisture and temperature conditions". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 117-127, 2000.
- [PEE72] Peek R., Liese W., Parameswaran N., "Infektion und Abbau des Wurzelholzes von Fichten durch *Fomes annosus*". *European Journal of Forest Pathology*, 2, 237-248, 1972.
- [PEJ08] Pejic B., Kostic M., Skundric P., Praskalo J., "The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers". *Bioresource technology*, 99, 7152-7159, 2008.
- [PES06] Peschard A., Govin A., Pourchez J., Fredon E., Bertrand L., Maximilien S., Guilhot B., "Effect of polysaccharide on the hydration of cement suspension". *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1439-1445, 2006.
- [PIC17] Picandet V., "Bulk density and compressibility". *Bio-aggregates Based Building Materials*, RILEM State-of-the-Art reports 23, 167-187, Springer, Dordrecht, 2017.
- [PIO17] Piot A., Béjat T., Jay A., Bessette L., Wurtz E., Barnes-Davin L., "Study of a hemp concrete wall exposed to outdoor climate: Effects of the coating". *Construction and Buildings Materials*, 139, 540-550, 2017.
- [POP13] Popescu C. & Popescu M., "A near infrared spectroscopic study on the structural modifications of lime (*Tilia cordata* Mill.) wood during hydro-thermal treatment". *Spectrochimia acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 115, 227-233, 2013.

- [RAH16] Rahim M., Douzane O., Le Tran A.D., Langlet T., "Effect of moisture and temperature on thermal properties of three bio-based materials". *Construction and Building Materials*, 111, 119-127, 2016.
- [RAM05] Ramakrishna G. & Sundararajan T., "Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar". *Cement and Concrete Composites*, 27, 575-582, 2005.
- [RAT16] Ratiarisoa R., Magniont C., Ginestet S., Oms C., Escadeillas G., "Assessment of distilled lavender stalks as bioaggregate for building materials: Hygrothermal properties, mechanical performance and chemical interactions with mineral pozzolanic binder". *Construction and Building Materials*, 124, 801-816, 2016.
- [RIG14] Riggio M., Sandak J., Sandak A., Pauliny D., Babinski L., "Analysis and prediction of selected mechanical/dynamic properties of wood after short and long-term waterlogging". *Construction and Building Materials*, 68, 444-454, 2014.
- [ROD05] Rode C., et al., "Nordtest project on moisture buffer value of materials". *AIVC Conference Energy performance regulation*, Brussels, Belgique, 2005.
- [ROS14] La Rosa A.D., Recca A., Gagliano A., Summerscales J., Latteri A., Cozzo G., Cicala G., "Environmental impacts and thermal insulation performance of innovative composite solutions for building applications". *Construction building Materials*, 55, 406-414, 2014.
- [ROW05] Rowell R., Petterson R., Han J., Rowell J., Tshabalala M., "Chapter 3. Cell Wall chemistry". *Handbook of Wood chemistry and Wood composites*, 33-72, Taylor and Francis, Boca-Raton, 2005.
- [RUD17] Rudy B., Labat M., Aubert J.-E., "Comparison of the saturated salt solution and the dynamic vapor sorption techniques based on the measured sorption isotherm of barley straw". *Construction and Building Materials*, 141, 140-151, 2017.
- [SAB17] Sabathier V., Louvel S., Magniont C., Evon P., Labonne L., "Incidence of the water-soluble compounds contained into lavender and sunflower bioaggregates on the hardening process of mineral binders". *2nd International Conference on Bio-based Building Materials*, Clermont-Ferrand, France, 2017.
- [SAM08] Samri D., *Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction : approche expérimentale et modélisation numérique*. Thèse de doctorat, MEGA ENTPE, Vaulx-en-Velin, 2008.
- [SAR14] Saraya M.E.S., "Study physico-chemical properties of blended cements containing fixed amount of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study". *Construction and Building Materials*, 72, 104-112, 2014.
- [SAS15] Sassoni E, Manzi S., Motori A., Montecchi M., Canti M., "Experimental study on the physical-mechanical durability of innovative hemp-based composites for the building industry". *Energy and Buildings*, 104, 316-322, 2015.
- [SCH03] Schwarze F., DeFlorio G., Fink S., "Resistance of parenchyma cells in wood to degradation by brown rot fungi". *Mycological Progress*, 2, 267-274, 2003.
- [SCH07] Schwarze F., "Wood decay under the microscope". *Fungal Biology Reviews*, 21, 133-170, 2007.
- [SED07] Sedan D., *Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composites*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, 2007.

- [SED07b] Sedan D., Pagnoux C., Chotard T., Smith A., Lejolly D., Gloaguen V., Krausz P., "Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres". *Journal of Materials Science*, 42, 9336-9342, 2007.
- [SED08] Sedan D., Pagnoux C., Smith A. & Chotard T., "Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction". *Journal of European Ceramic Society*, 28, 183-192, 2008.
- [SEN17] Sentenac C., Sonebi M., Amziane S., "Investigation on the performance and durability of treated hemp concrete with water repellent". *2nd International Conference on Bio-based Building Materials*, Clermont-Ferrand, France, 2017.
- [SHA15] Shahidi F. & Ambigaipalan P., "Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects: A review". *Journal of Functional Foods - Part B*, 18, 820-897, 2015.
- [SHE00] Sheridan J.J., "Monitoring CCPs in HACCP systems". *HACCP in the meat industry*, 203-226, Woodhead publishing series, Cambridge, 2000.
- [SIL15] Silva B.A., Ferreira Pinto A.P., Gomes A., "Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works". *Construction and Building Materials*, 94, 346-360, 2015.
- [SIV10] Sivaraja M., Kandasamy, Velmani N., Pillai M.S., "Study on durability of natural fibre concrete composites using mechanical strength and microstructural properties". *Bulletin of Material Science*, 33, 719-729, 2010.
- [SLA92] Slabbert N., "Complexation of condensed tannins with metal ions". *Plant Polyphenols*, 421-436, Springer, Basic Life Science, Boston, 1992.
- [SMI12] Smith B., Roberts L., Funkhouser G., Gupta V., Chmelka B., "Reactions and surface interactions of saccharides in cement slurries". *Langmuir*, 28, 14202-14217, 2012.
- [SON15] Sondergger W., Kranitz K., Bues C., Niemz P., "Aging effects on physical and mechanical properties of spruce, fir and oak wood". *Journal of Cultural Heritage*, 16 (6), 883-889, 2015.
- [SON15] Sonebi M., Wana M., Amziane S., Khatib J., "Investigation of the mechanical performance and weathering of hemp concrete". *1st International Conference on bio-based building materials*, Clermont-Ferrand, France, 2015.
- [STA14] Stazi F., Tittarelli F., Politi G., Di Perna C., Munafo P., "Assessment of the actual hygrothermal performance of glass mineral wool insulation applied 25 years ago in masonry cavity walls". *Energy and Buildings*, 68, 292-304, 2014.
- [STA15] Staněk T. & Sulovský P., "Active low-energy belite cement". *Cement and Concrete Research*, 68, 203-210, 2015.
- [STE17] Stefanowski B., Curling S., Ormondroyd G., "A rapid screening method to determine susceptibility of bio-based construction and insulation products to mould growth". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 116, 124-132, 2017.
- [TAL06] Talon A., *Evaluation des scénarii de dégradation des produits de construction*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2006.
- [THO15] Thonier G., Tostivint C., Bono P., *ONRB : enjeux de la valorisation de la biomasse en matériaux biosourcés*. Bio by Deloitte et FRD, 2015.
- [THO83] Thomas N. & Birchall, J., "The retarding action of sugars on cement hydration". *Cement and Concrete Research*, 13, 830-842, 1983.

- [TOL09] Toledo Filho R.D., de Andrada Silva F., Fairbain E.M.R., de Almeida Melo Filho J., "Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates". *Construction and Building Materials*, 23, 2409-2420, 2009.
- [TRA10] Le Tran A.D., *Etude des transferts hygrothermiques dans le béton de chanvre et leur application au bâtiment*. Thèse de doctorat, URCA, Reims, 2010.
- [TRO16] Tronet P., Lecompte T., Picandet V., Baley C., "Study of lime hemp concrete (LHC) – Mix design, casting process and mechanical behavior". *Cement and Concrete Composites*, 67, 60-72, 2016.
- [VAI06] Vaickelionis G. & Vaickelioniene R., "Cement hydration in the presence of wood extractives and pozzolan mineral additives". *Ceramics - Silikaty*, 50 (2), 115-122, 2006.
- [VAL16] del Valle-Zermeno R., Aubert J., Laborel-Préneron A., Formosa J., Chimenos J., "Preliminary study of the mechanical and hygrothermal properties of hemp-magnesium phosphate cements". *Construction and Building Materials*, 105, 62-68, 2016.
- [VEL09] Velosa A.L. & Cachim P.B., "Hydraulic-lime based concrete: strength development using a pozzolanic addition and different curing conditions". *Construction and Building Materials*, 23 (5), 2107-2111, 2009.
- [VER14] Verdier T., Coutand M., Bertron A., Roques C., "A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods". *Building and Environment*, 80, 136-149, 2014.
- [VIC06] Vicat, *Utilisation du ciment naturel prompt en mélange avec les chaux hydrauliques naturelles*. Cahier technique : Centre technique Louis Vicat - Laboratoire Matériaux et Microstructures, L'Isle d'Abeau, 2006.
- [VIE18] Viel M., Collet F., Lanos C., "Chemical and multi-physical characterization of agro-resources' by-product as a possible raw building material". *Industrial Crops and Products*, 120, 214-237, 2018.
- [WAL14] Walker R., Pavia S., Mitchell R., "Mechanical properties and durability of hemp-lime concretes". *Construction and Buildings Materials*, 61, 340-348, 2014.
- [WEI00] Wei Y., Zhou Y., Tomita B., "Study of hydration behaviour of wood cement-based composite II: effect of chemical additives on the hydration characteristics and strengths of wood-cement composites". *Journal of Wood Science*, 46, 444-451, 2000.
- [WEI14] Wei J. & Meyer C., "Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated ageing environment conditions". *Corrosion Sciences*, 88, 118-132, 2014.
- [WEI15] Wei J. & Meyer C., "Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites". *Cement and Concrete Research*, 73, 1-16, 2015.
- [WEY00] Weyman-Kaczmarkowa W. & Pedziwilk Z., "The development of fungi as affected by pH and type of soil, in relation to the occurrence of bacteria and soil fungistatic activity". *Microbiological Research*, 155, 107-112, 2000.
- [WOO12] Wood I., Elliston A., Ryden P., Bancroft I., Roberts I., Waldron K., "Rapid quantification of reducing sugars in biomass hydrolysates: Improving the speed and precision of the dinitrosalicylic acid assay". *Biomass and Bioenergy*, 44, 117-121, 2012.

- [XIA18] Xia Y., Chen T., Wen J., Zhao Y., Qiu J., Sun R., "Multi-analysis of chemical transformations of lignin macromolecules from waterlogged archaeological wood". *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 407-416, 2018.
- [YAN96] Yang B. & Montgomery R., "Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants". *Carbohydrate Research*, 280, 27-45, 1996.
- [YIN17] Yin J., Yuan T., Song K., Li H., Zhao G., Yin Y., "Effect of compression combined with steam treatment on the porosity, chemical composition and cellulose crysalline structure of wood cell walls". *Carbohydrate Polymers*, 155, 163-172, 2017.
- [ZHA18] Zhang D., Zhao J., Wang D., Xu C., Zhai M., Ma X., "Comparative study on the properties of three hydraulic lime mortar systems : Natural hydraulic lime mortar, cement-aerial lime-based mortar and slage-aerial lime-based mortar". *Construction and Building Materials*, 186, 42-52, 2018.
- [ZWI49] Zwikker C. & Kosten C., *Sound absorbing Materials*. Elsevier, New York, 1949.

Résumé – Durabilité d’isolants à base de granulats végétaux

L'utilisation de matériaux isolants à base de granulats végétaux est en plein essor notamment pour la réhabilitation du bâti ancien, améliorant ainsi le confort des habitants. Ces matériaux possèdent des propriétés thermiques, hydriques et acoustiques appréciables. Cependant, leur développement est encore limité par le manque d'information sur l'évolution de leurs performances à long terme. Ainsi, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'évolution des propriétés fonctionnelles du béton de chanvre, en identifiant les mécanismes de vieillissement lorsque le matériau est exposé à différents types d'environnements.

Pour cela, deux bétons de chanvre formulés avec une même chènevotte et deux liants de nature chimique différente sont retenus. L'approche utilisée dans cette étude est pluridisciplinaire (chimique, physico-chimique, microbiologique, microstructurale, acoustique, thermique et mécanique) et multi échelle. L'étude des propriétés chimiques et microstructurales permet de comprendre les variations des propriétés fonctionnelles.

Dans un premier temps, la caractérisation initiale des deux formulations a permis de mettre en évidence l'absence d'influence de la nature du liant sur les propriétés fonctionnelles des isolants, ce qui peut être en partie expliqué par des microstructures similaires. Une faible résistance mécanique des matériaux, liée à l'inhibition de la prise des liants en raison de leurs interactions avec les molécules extraites de la chènevotte, a également été mise en évidence.

Dans un second temps, les bétons de chanvre ainsi que la chènevotte brute sont soumis à un vieillissement accéléré en imposant des cycles d'humidification/séchage pendant deux ans. Les modifications des performances des matériaux à différentes échéances sont comparées à celles d'échantillons de référence placés à 50% d'humidité relative et une température constante contrôlée. Dans les conditions de référence, aucune variation de propriétés n'est observée. Pour le vieillissement accéléré, les variations de propriétés mises en évidence sont induites par différents paramètres. Dans le cas de la chènevotte brute, l'action des microorganismes et l'adsorption d'eau entraînent une perte de masse et l'ouverture des porosités à l'origine des variations des propriétés acoustiques et hydriques. Pour le béton de chanvre, aucun développement fongique n'est observé en surface du matériau. En revanche, l'action de microorganismes est bien visible à l'intérieur des granulats végétaux, et des mécanismes supplémentaires sont identifiés : les réactions d'hydratation et de carbonatation au sein du liant ainsi que la minéralisation de la chènevotte entraînent des variations de propriétés thermiques, acoustiques et hydriques en modifiant la microstructure des bétons de chanvre.

En conclusion, l'absence de variations des propriétés des bétons de chanvre dans les conditions de référence laisse penser que dans un bâtiment réel, leurs propriétés peuvent être stables dans le temps, les pathologies observées étant alors liées à une mise en œuvre défectueuse. Pour aller plus loin, les résultats obtenus lors de ce travail devront être validés par une étude *in situ* qui permettrait d'estimer la durée de vie de ces matériaux.

Mots-clés : Durabilité ; Biosourcé ; Béton de chanvre ; Multi-échelle ; Vieillessement accéléré.

Abstract – Durability of bio-aggregates based insulation materials

The use of insulating materials based on plant aggregates is growing quickly, especially for the rehabilitation of old buildings, thus improving the comfort of residents. These materials have significant thermal, hydric and acoustic properties. However, their development is still limited by the lack of information on the evolution of their long-term performances. Thus, the objective of this study is to evaluate the evolution of the functional properties of hemp concretes, by identifying the aging mechanisms when the material is exposed to different types of environments.

For this aim, two hemp concretes formulated with one type of hemp and two binders with different chemical nature are retained. The approach of this study is multidisciplinary (chemical, physico-chemical, microbiological, microstructural, acoustic, thermal and mechanical) and multi-scale. The study of chemical and microstructural properties allows the understanding of the variations in functional properties.

Firstly, the initial characterization of the both hemp concretes made it possible to demonstrate the absence of impact of the nature of the binder on the functional properties of the insulators, which can be partly explained by their similar microstructure. A weak mechanical resistance of the materials was also highlighted, related to the inhibition of the setting of the binders because of their interactions with the molecules extracted from the shiv.

Secondly, hemp concretes and bulk shiv hemp are subjected to an accelerated aging by imposing cycles of humidification / drying during two years. The modifications of the material performances at different time scales are compared to reference samples stored at 50% of relative humidity and a constant controlled temperature. Under reference conditions, no variation in properties is observed. For accelerated aging, the variations in properties highlighted are induced by several parameters. In the case of bulk shiv, the action of microorganisms and the adsorption of water lead to a loss of mass and to the opening of porosities, leading to variations in acoustic properties. For hemp concretes, no fungal development is observed on the surface of the material. On the other hand, the action of microorganisms is clearly visible inside the plant aggregates, and additional mechanisms are identified: the hydration and carbonation reactions within the binder as well as the mineralization of the vegetal particles cause variations in thermal, acoustic and hydric properties by modifying the microstructure of hemp concretes.

In conclusion, the absence of variations in the properties of hemp concretes in the reference conditions suggests that in a real building, their properties can be stable over time, the observed pathologies then being due to a faulty implementation. To go further, the results obtained during this work have to be validated by an in-situ study to be able to estimate the lifespan of these materials.

Keywords: Durability ; Biobased ; Hemp concrete ; Multiscale ; Accelerated aging.