



HAL
open science

Géopolymère en milieu acide : compréhension du processus réactionnel et développement de composites

Virginie Mathivet

► **To cite this version:**

Virginie Mathivet. Géopolymère en milieu acide : compréhension du processus réactionnel et développement de composites. Matériaux. Université de Limoges, 2021. Français. NNT : 2021LIMO0022 . tel-03228598

HAL Id: tel-03228598

<https://theses.hal.science/tel-03228598>

Submitted on 18 May 2021

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.

Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)**

IRCER

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Virginie MATHIVET

Le 26 mars 2021

**Géopolymère en milieu acide : compréhension du processus
réactionnel et développement de composites**

Thèse dirigée par **Sylvie ROSSIGNOL, Jenny JOUIN et Michel PARLIER**

JURY :

Président du jury

M. **Samuel BERNARD**, Directeur de recherche CNRS, CEC

Rapporteurs

M. **Francis REBILLAT**, Professeur, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux

M. **Thierry CUTARD**, Professeur, IMT Mines d'Albi

Examineurs

M. **Michel PARLIER**, Maître de recherche, ONERA

M. **Jenny JOUIN**, Chargée de recherche, IRCER

M. **Sylvie ROSSIGNOL**, Professeure des Universités, IRCER

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs Francis REBILLAT, professeur au LCTS, et Thierry CUTTARD, professeur aux Mines d'Albi, qui ont pris la peine et le temps de juger ce travail, ainsi que Monsieur Samuel BERNARD, directeur de recherche CNRS au CEC, qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) pour leur accueil chaleureux lors de ma première année de thèse. J'y associe l'Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA) qui a soutenu financièrement cette thèse et où j'ai pu effectuer la fin de mes travaux. Je remercie également mes encadrantes Sylvie ROSSIGNOL et Jenny JOUIN, pour la formation et l'aide scientifique qu'elles m'ont accordées tout au long de ces travaux. Je suis reconnaissante à Michel PARLIER, co-encadrant ONERA, qui m'a apporté son expertise sur les composites et son soutien moral.

Je souhaiterais remercier tous les collègues du laboratoire IRCER et de l'ONERA avec qui j'ai travaillé et qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Un merci tout particulier à Marie-Hélène RITTI et Céline LE CINQ qui, en plus de m'avoir aidée scientifiquement, m'ont toujours soutenue et encouragée. Un énorme merci à mes amis doctorants, thésards et ingénieurs, avec lesquels j'ai passé de bons moments avec pour l'IRCER : Hélène, Colin, Julien, Anass, Rémi, Martine et pour l'ONERA : Julie, Louise, Antoine, les Vincents, Florence, Thibaut, Laura (listes non exhaustives). Merci pour votre bonne humeur, votre soutien et entraide.

Enfin, un très grand merci à mes amis et à ma famille. En particulier, à ma mère et mon conjoint Karl qui ont su m'écouter et qui m'ont aidée à surmonter les épreuves. Ma grand-mère Marie-Françoise qui a toujours été là pour moi. Enfin, mon père, ma belle-mère et mes trois frères Nicolas, Sébastien et Quentin qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours académique s'achevant par cette thèse.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I ETAT DE L'ART.....	5
I. Composites à matrice céramique	8
1. Différents types de composites à matrice céramique	8
2. Principaux constituants des composites.....	9
a. Fibres.....	9
b. Eléments assurant la ténacité	11
c. Matrice.....	12
3. Propriétés mécaniques des composites	13
a. Propriétés en traction	13
b. Propriétés hors axe	16
II. Fibres oxydes	17
1. Propriétés thermomécaniques des fibres oxydes	17
a. Fibres de haute résistance thermique	17
b. Fibres à coût et propriétés thermomécaniques intermédiaires	17
2. Résistance chimique des fibres oxydes.....	20
a. Résistance en milieu alcalin	20
b. Résistance en milieu acide	20
III. Matrices géopolymères.....	22
1. Généralités sur les géopolymères.....	22
a. Définition	22
b. Matières premières.....	22
2. Dissolution du métakaolin en milieu acide.....	24
3. Géopolymères acides.....	25
a. Travaux préliminaires.....	25
b. Structures proposées	27
4. Analogie avec des matériaux proches	29
a. Verres constitués d'oxydes $Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$	29
b. $AlPO_4$	32
IV. Composites à matrice géopolymère	34
1. Intérêt économique et procédés	34
2. Composites à matrice géopolymère	35
3. Problématiques induites par l'usage de matrices géopolymères	36

a.	L'impact de la mouillabilité des fibres par la matrice et de sa viscosité	36
b.	La gestion de l'eau	37
c.	Impact des renforts sur la matrice	37
d.	Attaque des fibres	37
e.	Evolution de la matrice et de sa microstructure poreuse en température	38
4.	Résumé	38
V.	Plan de la thèse	42

CHAPITRE II MATIERES PREMIERES, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

51

I.	Matières premières	53
II.	Protocoles expérimentaux	54
1.	Préparation des liants	54
2.	Préparation des composites	56
a.	Imprégnation des tissus	56
b.	Consolidation	58
c.	Stabilisation thermique du composite	58
3.	Nomenclature	59
4.	Traitements thermiques	60
5.	Essais de qualification	60
III.	Techniques de caractérisation	61
1.	Caractérisations physico-chimiques	61
2.	Caractérisations structurales	62
3.	Caractérisations morphologiques et microstructurales	63
4.	Comportement en température	64
5.	Propriétés d'usage des mélanges réactionnels	65
6.	Propriétés d'usage des matrices	66
7.	Propriétés mécaniques	66
a.	Essais de compression	66
b.	Essais de cisaillement à appuis rapprochés	67
c.	Essais de traction	68
d.	Essais de traction sur monofilaments	69

CHAPITRE III IDENTIFICATION DU DOMAINE DE STABILITE THERMIQUE DES MATRICES

GEOPOLYMERES	75
I. Identification des réseaux formés au cours de la géopolymérisation	77
1. Evolutions au cours de la géopolymérisation	77
2. Réseaux formés à l'issue de la géopolymérisation	79
3. Proposition d'un mécanisme	80
II. Détermination des domaines de stabilité de la matrice	82
1. Identification des phases cristallines formées en température	82
2. Vérification des réseaux formés à 1000 °C	84
3. Evolutions en température des propriétés thermiques de la matrice	86
III. Adaptation de la matrice à l'élaboration de composites	88
1. Choix de la température de consolidation	88
2. Choix du traitement de stabilisation.....	89

CHAPITRE IV IMPACT DE LA FORMULATION DE LA MATRICE SUR SES PROPRIETES ET CELLES

DE COMPOSITES A FIBRES DE BASALTE	93
I. Impact de la concentration en phosphore sur l'élaboration et les propriétés du géopolymère	95
1. Etude préliminaire	95
2. Impact de la teneur en eau sur les propriétés du mélange réactionnel.....	97
3. Impact de la teneur en eau sur le géopolymère post-consolidation.....	98
a. Evolution des propriétés d'usage et de la microstructure.....	98
b. Evolution de la structure du géopolymère	100
4. Impact de la teneur en eau sur le géopolymère en température	103
a. Impact sur la porosité du géopolymère après un traitement thermique à 250 °C.....	103
b. Stabilité thermique	106
II. Sélection de la concentration en phosphore de la matrice adaptée à l'élaboration des composites ...	108
1. Etude préliminaire	108
2. Impact de la concentration en phosphore sur les propriétés d'usage du composite	109
a. Propriétés morphologiques	109
b. Propriétés mécaniques	111
c. Microstructures.....	113
3. Amélioration des propriétés du composite par l'ajout de charges	114
a. Sélection de la fraction volumique de charges adaptée à l'élaboration des composites.....	115

b.	Influence de l'ajout de charges sur les propriétés du composite	116
----	---	-----

CHAPITRE V IMPACT DE LA NATURE DES RENFORTS ET DU PROCÉDE SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES123

I. Impact de la nature des fibres sur les composites 125

1.	Présentation des fibres sélectionnées	125
2.	Adaptation de la concentration en phosphore aux nouvelles fibres	126
3.	Impact de la nature des tissus sur les propriétés du composite.....	127
a.	Microstructure	128
b.	Propriétés morphologiques et hors-axes.....	131
c.	Propriétés mécaniques en traction.....	133

II. Détermination des conditions d'élaboration optimales 137

1.	Propriétés morphologiques et mécaniques.....	138
a.	Morphologie des composites en fonction du procédé	138
b.	Propriétés mécaniques	138
2.	Origines du comportement mécanique.....	140
a.	Propriétés hors-axes et porosité des composites.....	140
b.	Propriétés en traction et attaque des fibres.....	142

III. Comportement thermomécanique du composite optimisé 143

1.	Evolution du composite en température.....	143
a.	Composite non traité à 700 °C.....	143
b.	Composite traité à 700 °C.....	144
2.	Origines de la perte de propriétés mécaniques du composite.....	146
a.	Origine microstructurale.....	146
b.	Attaque des fibres.....	147
c.	Perte des phénomènes de déviations de fissures.....	148

CONCLUSION GENERALE.....155

ANNEXES159

1.	Chapitre 1	161
a.	Diagrammes de Pourbaix	161
b.	Attaque acide des argiles	162
2.	Chapitre 2	163

a.	Formulations des matrices et composites employées.....	163
b.	Spectroscopie RMN.....	166
c.	Traitement d'images	170
3.	Chapitre 4	172
a.	Résistance mécanique après traitement thermique.....	172
b.	Microstructures post-traitement thermique	172
c.	Répétabilité des composites à fibres de basalte.....	173
d.	Analyses de matrices géopolymères chargées	174
4.	Chapitre 5	176
a.	Hétérogénéité des éprouvettes de composites à fibres N440	176
b.	Détails des résultats des essais mécaniques des composites	179

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine aéronautique, un enjeu majeur est de réduire la consommation de carburants afin de diminuer le coût de fonctionnement des appareils et leur impact environnemental. Pour atteindre ces objectifs, l'allègement des structures est une solution. Ainsi, les pièces peu sollicitées thermiquement ($< 300\text{ °C}$) usuellement élaborées en alliages d'aluminium ont été remplacées par des composites à matrice organique. Une autre alternative à l'allègement des structures est d'accroître la température de fonctionnement des moteurs ($\sim 1400\text{ °C}$ dans la chambre de combustion), augmentant ainsi leur rendement. A ces températures, seuls des constituants céramiques conservent leurs propriétés mécaniques mais ils sont pénalisés par leur faible ténacité. Par conséquent, des composites à matrice céramique ont été développées puisque l'ajout de renforts fibreux augmente la ténacité grâce à des phénomènes de déviations de fissures au sein de la matrice. Pour des températures supérieures à 1200 °C , seuls des composites avec des constituants de nature non-oxydes sont employés malgré leur coût élevé. Néanmoins, ces coûts restent prohibitifs pour les pièces moins sollicitées thermiquement. Pour cela, des composites composés de constituants oxydes ont été développés pour des applications inférieures à 1000 °C , tels que les arrières corps de moteurs. Pour la gamme de température intermédiaire ($300\text{ à }1000\text{ °C}$), aucune alternative composite à coût modéré n'est disponible entre les composites à matrice organique qui atteignent leurs températures de ramollissement ou de pyrolyse, et les composites à matrice céramique considérés comme trop onéreux. Des matériaux composites moins coûteux sont donc recherchés, sachant que le coût final de ces composites provient à la fois du coût des matières premières et de celui de l'élaboration (ex. élaboration par CVD, etc.). Ainsi, pour être concurrentiel, ces deux points devront être étudiés.

Dans ce contexte, d'après la littérature, les matrices géopolymères semblent être une alternative potentielle grâce à des matières premières peu onéreuses (argiles, solutions basiques ou acides) et leur facilité de mise en œuvre proche de celles des polymères. Afin, d'améliorer les propriétés mécaniques de ces géopolymères, notamment en flexion, des composites ont été élaborés à partir de fibres courtes de différentes natures (métalliques, basalte...). Cependant, peu de travaux ont été menés à partir de fibres longues continues et moins encore avec des tissus. Pour des applications en température ($300\text{ à }1000\text{ °C}$), l'emploi de fibres oxydes est plus intéressant économiquement. Néanmoins, la résistance des fibres oxydes en présence d'alcalins est faible. Par conséquent, une matrice acide serait plus appropriée. Cependant, peu

de travaux existent et notamment leur comportement en température. Afin d'appréhender leur tenue en température, en présence de renforts, l'impact de paramètres clés tels que la composition de la matrice ou le procédé d'élaboration sur les propriétés du composite final n'a jamais été caractérisé.

C'est dans ce contexte que cette étude a été effectuée. Elle a consisté à caractériser les évolutions structurales d'une matrice synthétisée en voie acide afin de développer des composites ayant des propriétés mécaniques adaptées aux applications aéronautiques et se conservant entre 300 et 1000 °C.

Par conséquent, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre présente un état de l'art sur les composites à matrice céramique, avec une attention particulière sur les fibres oxydes et les matrices géopolymères acides ainsi que sur les verrous associés à l'emploi de ces matrices géopolymères. Le deuxième chapitre décrit les matières premières employées, les protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. Le troisième chapitre se focalise sur les évolutions structurales lors de la consolidation et en température d'une matrice modèle afin d'en identifier la gamme de stabilité thermique. Dans le quatrième chapitre, l'impact de la formulation des matrices géopolymères ([P], charges) sur ses propriétés et celles des composites à fibres de basalte a été étudié. Le cinquième chapitre s'attache à identifier l'ensemble matrice-fibres-procédé conduisant aux meilleures propriétés mécaniques et d'en vérifier la stabilité thermique.

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet de publications citées ci-dessous.

ACL 1 : V. Mathivet, J. Jouin, A. Gharzouni, I. Sobrados, H. Celerier, S. Rossignol, M. Parlier, Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 512 (2019) 90–97

ACL 2 : V. Mathivet, J. Jouin, M. Parlier, S. Rossignol, Control of the alumino-silico-phosphate geopolymers properties and structures by the phosphorus concentration, *Materials Chemistry and Physics* 258 (2021)

ACL 3 : H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 493 (2018) 94–98

ACL 4 : H. Celerier, J. Jouin, A. Gharzouni, V. Mathivet, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Relation between working properties and structural properties from ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P NMR and XRD of acid-based geopolymers from 25 to 1000 °C, *Mater. Chem. Phys.* 228 (2019) 293–302

CHAPITRE I

Etat de l'art

I.	COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE	8
1.	Différents types de composites à matrice céramique.....	8
2.	Principaux constituants des composites.....	9
a.	Fibres	9
b.	Éléments assurant la ténacité.....	11
c.	Matrice.....	12
3.	Propriétés mécaniques des composites	13
a.	Propriétés en traction.....	13
b.	Propriétés hors axe	16
II.	FIBRES OXYDES.....	17
1.	Propriétés thermomécaniques des fibres oxydes	17
a.	Fibres de haute résistance thermique	17
b.	Fibres à coût et propriétés thermomécaniques intermédiaires	17
2.	Résistance chimique des fibres oxydes.....	20
a.	Résistance en milieu alcalin	20
b.	Résistance en milieu acide.....	20
III.	MATRICES GEOPOLYMERES.....	22
1.	Généralités sur les géopolymères	22
a.	Définition	22
b.	Matières premières	22
2.	Dissolution du métakaolin en milieu acide.....	24
3.	Géopolymères acides	25
a.	Travaux préliminaires	25
b.	Structures proposées.....	27
4.	Analogie avec des matériaux proches	29
a.	Verres constitués d'oxydes $Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$	29
b.	$AlPO_4$	32

IV. COMPOSITES A MATRICE GEOPOLYMERE	34
1. Intérêt économique et procédés	34
2. Composites à matrice géopolymère	35
3. Problématiques induites par l'usage de matrices géopolymères	36
a. L'impact de la mouillabilité des fibres par la matrice et de sa viscosité	36
b. La gestion de l'eau	37
c. Impact des renforts sur la matrice	37
d. Attaque des fibres	37
e. Evolution de la matrice et de sa microstructure poreuse en température	38
4. Résumé	38
V. PLAN DE LA THESE	42

INTRODUCTION

L'objectif de cet état de l'art est d'identifier succinctement les principaux constituants des composites à matrice céramique, leurs rôles au sein de ces composites ainsi que leurs impacts sur leurs propriétés mécaniques. Les composites à matrice faible, alternatives bas coût des composites oxyde-oxyde, sont notamment détaillés. Les différentes fibres oxydes potentielles, leurs propriétés thermomécaniques et leurs résistance chimiques sont présentées. Enfin, les matrices géopolymères, leurs mécanismes de formation, leurs paramètres de formulation clés et leurs incidences sur leurs propriétés mécanique et thermique sont décrits.

I. COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE

Pour des applications aéronautiques, l'allègement des structures est nécessaire pour diminuer la consommation de carburants (diminution du coût, bénéfices environnementaux) [1]. Cela a notamment conduit au développement de composites à matrice organique pour des pièces peu sollicitées thermiquement [1]. Néanmoins, pour les températures de fonctionnement élevées (~1400 °C dans la chambre de combustion [2]), seuls des constituants de nature céramique sont employables. Cependant, les céramiques massives seules sont inutilisables en raison de leur comportement fragile, *i.e.* peu tenace avec un faible allongement à la rupture (0,1 %). L'introduction de fibres permet des mécanismes de déviations de fissures augmentant cette ténacité [2]. Ces matériaux nommés composites à matrice céramique conservent alors la résistance thermomécanique des céramiques avec une ténacité et une résistance à l'endommagement acceptables pour les applications visées [2].

1. Différents types de composites à matrice céramique

Ces composites sont usuellement composés d'une matrice et de fibres longues. La notation couramment employée pour décrire ces composites est : matériau des fibres/matériau de la matrice [3]. Ainsi, le composite C/SiC est un composite composé de fibres de carbone associées à une matrice de carbure de silicium.

Les composites à matrice céramique peuvent être classés en fonction de la nature chimique de leurs constituants : oxydes et non-oxydes. Les composites non-oxydes sont principalement employés pour des applications à très hautes températures ($T > 1800$ °C) en atmosphère inerte ou pour de courtes durées (ex : réacteurs de fusées, vols hypersoniques [4]). Toutefois, en raison de leur sensibilité à l'oxydation, pour des temps d'utilisation plus longs

(5 000 h), les composites doivent être sollicités à des températures plus basses (~1200 °C) (chambres de combustion de turboréacteurs [2]-composites SiC/SiC). Les composites oxydes-oxydes sont privilégiés pour des applications en atmosphère oxydante pendant de longues durées (ex : 25 000 h pour Solar Turbines Centaur 50S [5]).

2. Principaux constituants des composites

Au sein des composites à matrice céramique, trois constituants majeurs sont présents avec des rôles différents : les renforts, la matrice et un élément permettant la déviation de fissures (Figure 1)

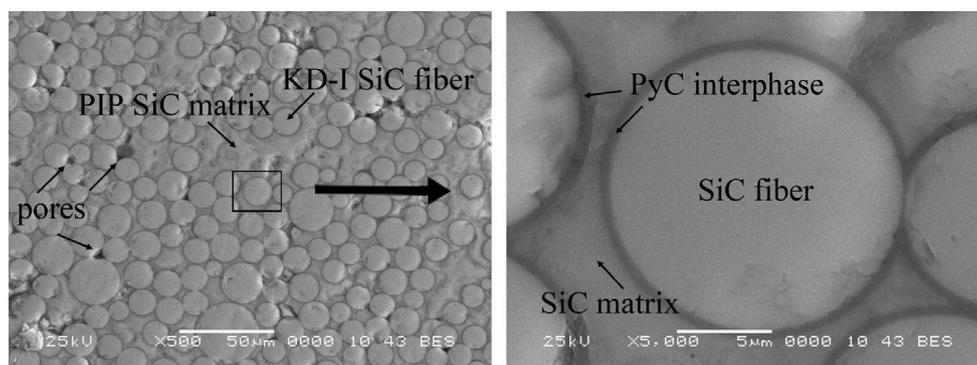


Figure 1 : composite à matrice céramique constitué d'une matrice et de fibres de SiC ainsi que d'une interphase de pyrocarbone [6].

a. Fibres

Dans ces composites, les fibres ont pour but principal de supporter la charge mécanique. Les fibres, régissant les propriétés en traction du composite, sont donc sélectionnées pour leurs propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à la rupture) élevées ainsi que pour leurs propriétés thermochimiques adaptées aux conditions environnementales d'utilisation [3]. Deux catégories de fibres sont utilisées : (1) les fibres non-oxydes et (2) les fibres oxydes. Leurs caractéristiques mécaniques sont récapitulées dans le Tableau 1.

(1) Les fibres non-oxydes les plus courantes sont constituées de carbure de silicium (SiC) et de carbone (C). Celles-ci se caractérisent par des propriétés mécaniques qui se conservent à haute température grâce à leurs liaisons covalentes. De plus, ces fibres possèdent un allongement à la rupture plus élevé que celui des matrices permettant de reprendre la charge une fois la matrice multifissurée (Tableau 1), dont le mécanisme sera explicité par la suite (Chapitre I-I.2.b. et I.3.a.). En revanche, ces dernières sont sensibles à l'oxydation dès

500 °C pour les fibres de carbone [4, 7] et 800 °C pour celles de SiC [8, 9], limitant fortement leur durée d'utilisation en atmosphère non-inerte.

(2) Les fibres oxydes sont plus adaptées pour des applications en atmosphère oxydante pendant de longues durées malgré leurs températures d'utilisation plus faibles (~1000 °C). En effet, celles-ci sont moins chères [3] que les fibres non-oxyde type SiC grâce à leurs modes d'élaboration à partir de sels ou sol-gels filés (ex. : sels d'aluminium pour les fibres d'alumine) [10].

Tableau 1 : données mécaniques en traction des fibres oxydes et non-oxydes (σ_R : contrainte à la rupture, E : module d'Young et ϵ : déformation à la rupture).

Nature des fibres		σ_R (GPa)	E (GPa)	ϵ (%)
Fibres non-oxydes	Carbone [4]	1,5-7,0	200-900	0,2-2,2
	SiC [4]	3,0-5,9	200-400	0,6-1,8
Fibres oxydes [11]		2,3-3,6	260-370	0,9-1,0

Quelle que soit leur composition, les fibres sont couramment employées sous forme de tissés 2D ou 3D [12] (Figure 2 A). Or, l'étape de tissage peut les endommager. Pour faciliter le tissage, un ensimage est usuellement déposé sur les fibres. L'ondulation des mèches due au tissage (Figure 2 B) conduit à une diminution des propriétés mécaniques [12,13].

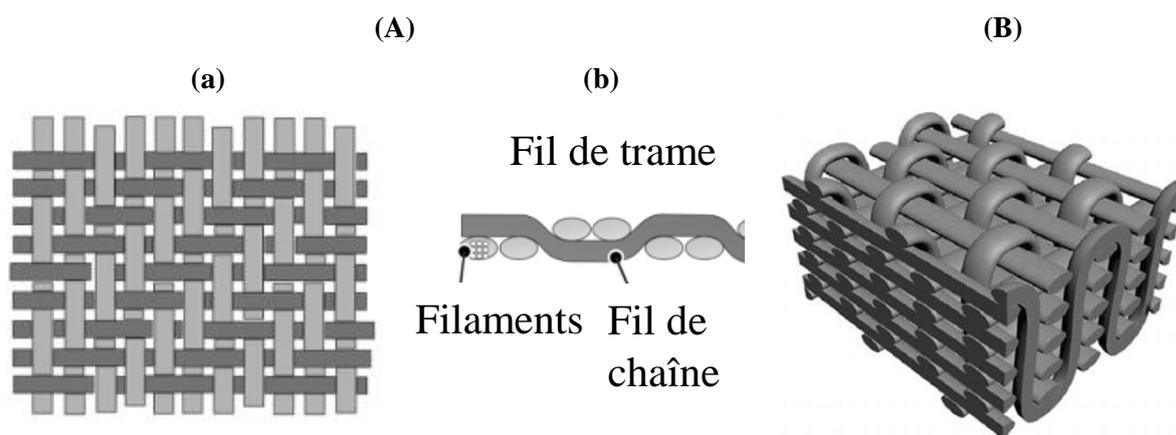


Figure 2 : représentation schématique de tissés (A) 2D en vue (a) du dessus et (b) coupe [13] avec les fils de (▼) chaîne et (▼) de trame, (B) de tissés 3D [14].

b. Eléments assurant la ténacité

La propagation de fissures au sein de la matrice ne doit pas conduire à la rupture des renforts qui supportent majoritairement la charge mécanique. Le mécanisme de déviation de fissures a lieu au niveau de l'interface soit au travers d'une interphase faible (Figure 3 A) soit au travers d'une matrice poreuse (Figure 3B).

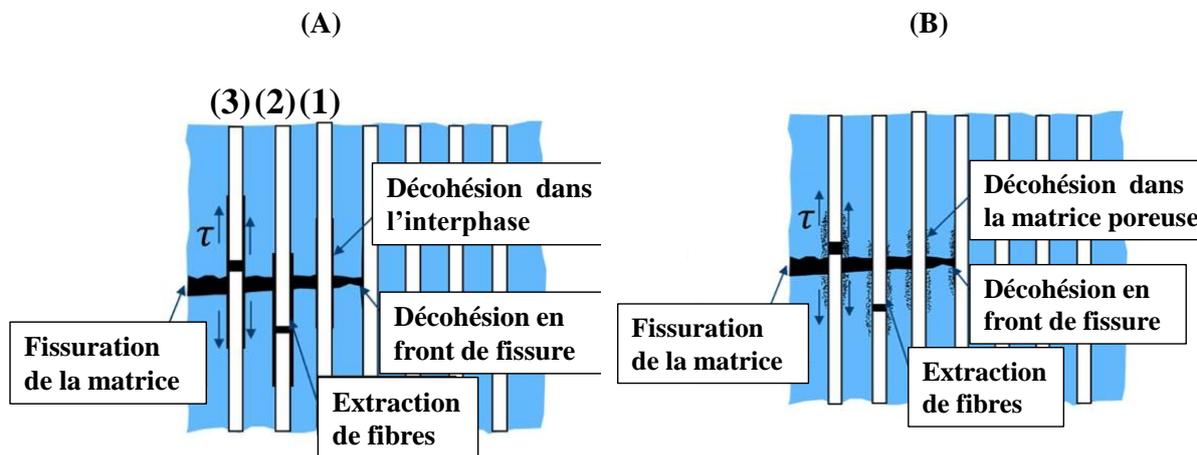


Figure 3 : phénomènes de décohésion et d'extraction des fibres dans le cas de composites à (a) interphase ou à (b) matrice faible [15].

❖ Le mécanisme de déviation de fissures

La fissure se propage autour de la fibre, puis dans l'axe de sollicitation (Figure 3 A-1). La propagation est ralentie par des phénomènes énergivores de décohésion des fibres, en arrière de la fissure (Figure 3 A-2). A l'échelle du composite, de nombreuses fissures matricielles se développent simultanément. La décohésion se poursuit au niveau de ces différentes fissures matricielles jusqu'à atteindre des défauts sur les fibres, entraînant leurs ruptures. Les fibres sont progressivement extraites, ralentissant la propagation des fissures par frottements à l'interface fibres-matrice (Figure 3 A-3) jusqu'à la rupture finale du matériau par délamination ou propagation d'une macrofissure.

Dans le cas de composites à matrice faible, des mécanismes similaires se développent au travers de la rupture de la matrice poreuse à proximité de l'interface fibres-matrice (Figure 3B).

❖ Propriétés mécaniques et nature des interphases

L'interface ou la matrice poreuse doivent également permettre de transmettre les charges entre les fibres et la matrice. Dès lors, ces deux rôles « antagonistes » conduisent à une sélection de l'interface/matrice poreuse de manière à ce qu'elle soit suffisamment faible pour permettre

les phénomènes de déviations de fissures mais pas trop faible pour maintenir les transferts de charges. L'introduction d'une interphase de carbone ou de nitrure de bore est effectuée pour les composites non-oxyde [16], alors qu'une interphase de monazite (LaPO_4) est destinée aux composites oxydes [16].

c. Matrice

La matrice doit permettre mécaniquement de (1) transmettre les efforts et (2) d'assurer les déviations de fissures pour les composites à matrice faible. Elle doit également (3) être compatible avec les fibres et (4) dans certains cas (fibres non-oxyde) protéger de l'oxydation.

(1) Transmission des efforts :

Lors de la rupture d'une fibre, la charge supportée par celle-ci doit être transmise aux fibres adjacentes. Cette transmission est alors assurée par la matrice. Ce phénomène permet de maintenir les propriétés mécaniques du composite malgré la rupture de nombreuses fibres.

(2) Mécanisme de déviations de fissures :

La matrice doit permettre les mécanismes de déviations de fissures. Des matrices à taux de porosité contrôlé sont alors utilisées afin d'avoir une matrice de faible résistance mécanique mais néanmoins suffisante pour conserver des propriétés hors axe convenables. La taille des pores est très fine ($< 1 \mu\text{m}$) avec un taux de porosité au sein de la matrice compris entre 25 et 40 % [16]. Cette microstructure poreuse gouvernant les phénomènes de déviations de fissures, elle doit rester stable dans les conditions d'utilisation [16], *i.e.* pour des températures proches de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sur de longues durées d'utilisation (25000 h) [2]. Ainsi, différentes matrices oxydes ont été employées : alumine, mullite, mixte alumine-mullite. Les compositions à base de mullite (température de frittage plus élevée) sont plus stables celles d'alumine car elles se densifient à des températures plus élevées [16].

(3) Compatibilité avec les fibres :

Les matrices ne doivent pas endommager les fibres lors de l'élaboration des composites ou en utilisation (ex. : absence de réactions entre les fibres et la matrice, coefficients de dilatation proches). Ainsi, les fibres oxydes se dégradant dès $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [4], les matrices doivent être traitées thermiquement à des températures modérées ($< 1000\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$) par frittage partiel/incomplet de poudres fines ou par pyrolyse de précurseurs précéramiques [16].

(4) Protection contre l'oxydation :

Pour les fibres non-oxydes, cette matrice a également comme rôle majeur de protéger les fibres de l'environnement extérieur. La matrice sera alors sélectionnée et élaborée de manière à limiter la diffusion des éléments néfastes aux fibres (oxygène, eau...). Pour cela, la formation de phases passivantes sera favorisée soit par oxydation des matrices (ex : SiO₂ en surface de SiC [17]) soit par ajout de charges passivantes (ex : HfO₂ ou ZrO₂ issues de l'oxydation de HfB₂, HfB₂+ Y₂O₃, ZrB₂ [4,17]).

3. Propriétés mécaniques des composites

a. Propriétés en traction

❖ Théorie d'Aveston-Cooper-Kelly [18, 19] :

Une courbe de traction caractéristique de composites à interface faible (tissu 1D, composite modèle) ainsi que les différentes étapes du mécanisme de rupture sont présentées en Figure 4.

(1) La charge est supportée par les fibres et la matrice (Figure 4-1). Dans ce segment, le module d'Young du composite répond à l'Équation 1.

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad \text{Équation 1}$$

Avec E_x et V_x respectivement le module d'Young et la fraction volumique du constituant x et les indices c , m et f définissant respectivement le composite, les constituants matrice et fibres.

(2) La déformation du composite est égale à déformation à la rupture de la matrice ($\epsilon_c = \epsilon_{mu}$), la matrice se rompt alors (Figure 4-2).

(3) un palier peut apparaître correspondant à la poursuite de la fissuration matricielle jusqu'à saturation (Figure 4-3), associée au rechargement des fibres (*i.e.* à la reprise de la charge par les fibres au travers de la matrice multifissurée).

(4) Seules les fibres reprennent la charge et la contrainte croit à nouveau avec un module d'Young plus faible (Figure 4-4) suivant l'Équation 2. En effet, seule la section des fibres contribue à supporter la charge.

$$E_c = E_f V_f \quad \text{Équation 2}$$

Avec E_c et E_f les modules d'Young du composite et des fibres ainsi que V_f la fraction volumique de fibres.

Lorsque la charge atteint la contrainte à la rupture des fibres, les premières fibres cèdent aléatoirement (théorie de Weibull [20, 21]).

(5) La charge est alors redistribuée aux fibres voisines au travers de la matrice (via l'interface). Les fibres continuent à se rompre jusqu'à ce qu'une fissure de grandes dimensions se développe et entraîne la rupture du composite. La contrainte à la rupture du composite est donnée par l'Équation 3.

$$\sigma_c = \sigma_{fu} V_f \tag{Équation 3}$$

Avec σ_c la contrainte à la rupture du composite, σ_{fu} la contrainte à la rupture des fibres et V_f la fraction volumique de fibres.

Cette relation correspond à un modèle théorique avec une interface idéale où plusieurs paramètres ne sont pas pris en compte : le désalignement potentiel des fibres, l'emploi de tissus (2D ou 3D), l'endommagement des fibres, etc. Malgré cela, elle permet de fixer une limite théorique de la contrainte à la rupture maximale.

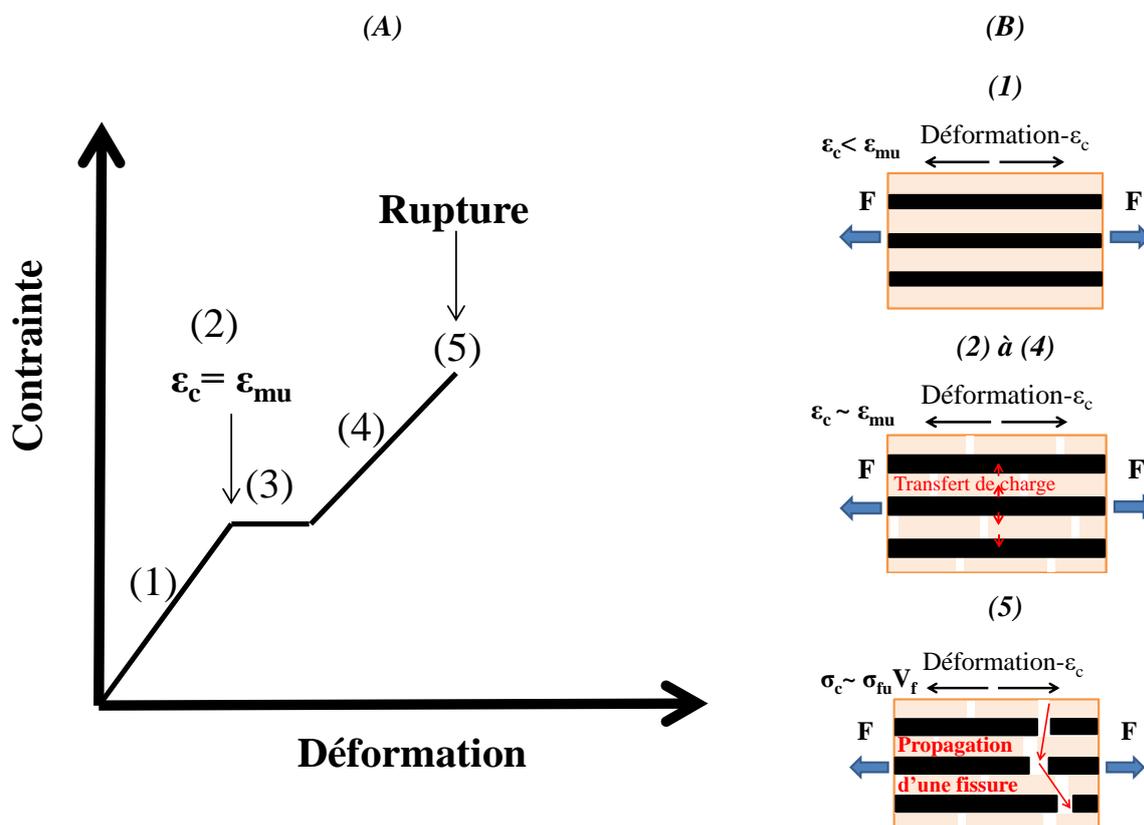


Figure 4 : (A) courbe de traction caractéristique schématisée en traction de composites à interface faible et correspondance avec (B) l'évolution schématisée de la matrice.

❖ Cas particulier des composites oxydes-oxydes à matrice faible

Les courbes caractéristiques de composites oxyde-oxyde (tissus 2D) sont présentées en Figure 5A. Elles sont constituées de trois domaines associés respectivement à (1) un domaine linéaire sans endommagement, puis (2) à la multifissuration de la matrice associée au rechargement des fibres, suivi de (3) la rupture du composite par rupture des fibres ou délaminages [23]. Il est à noter que le premier domaine associé à la fissuration matricielle se termine pour de faibles elongations. En effet, l'élongation à la rupture de la matrice est faible et elle est bien inférieure à celle des fibres.

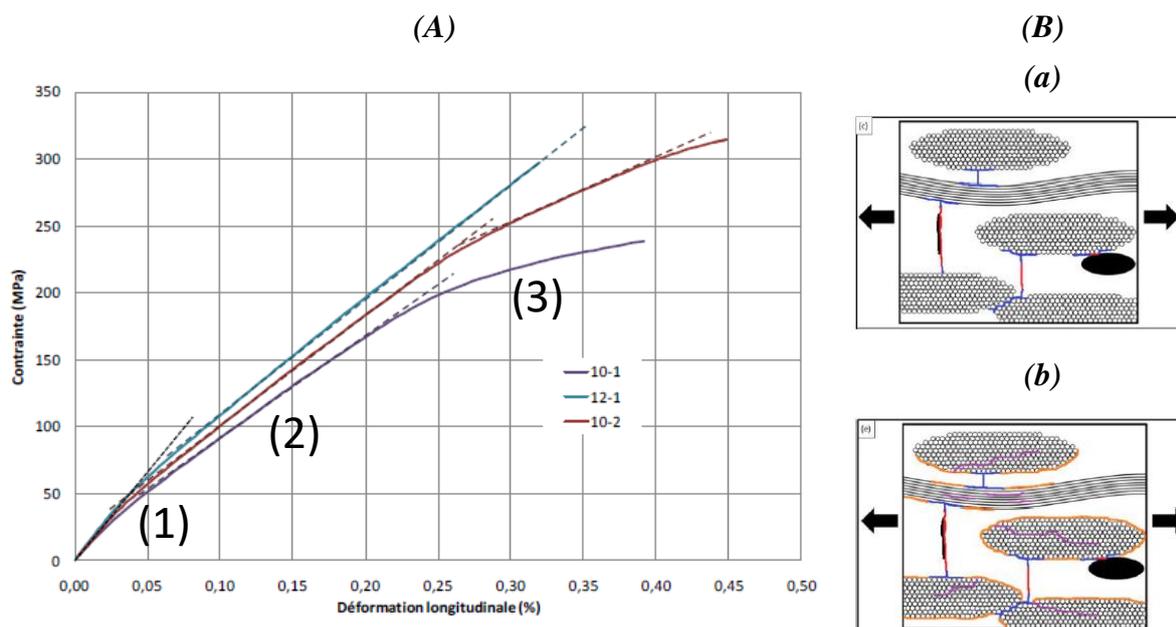


Figure 5 : (A) courbes de traction caractéristiques d'un composite oxyde-oxyde et (B) mécanismes de rupture associés : (a) propagation des fissurations matricielles jusqu'à l'interface fibres-matrice et (b) propagation des fissurations au sein des mèches [23].

Le mécanisme de rupture en traction a été étudié par C. Ben Ramdane [23], il est récapitulé en Figure 5B.

A partir de défauts (fissures, pores) préexistants au sein des zones inter-mèches riches en matrice, des fissures matricielles s'initient puis se propagent dans la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation jusqu'aux mèches avoisinantes (Figure 5B-a).

Une fois les fissures matricielles arrivées sur ces mèches, elles sont déviées à l'interface mèche-matrice et se propagent en périphérie des mèches (Figure 5B-b). La propagation se poursuit de mèches en mèches : par contact direct (sur l'interface mèche-matrice) ou en passant au travers

de la zone intermèche jusqu'à la prochaine mèche. Cette propagation conduit à une désolidarisation entre les fibres et la matrice. Les mèches transversales peuvent alors se redresser conduisant à l'écartement des plis et donc au délaminage du composite. Du fait de la faible résistance de ces matrices, l'extraction puis la rupture des fibres interviennent sur un très large volume.

b. Propriétés hors axe

La résistance des composites étant principalement assurée par les renforts, les propriétés hors-axes des composites sont gouvernées par celles de la matrice, moins résistante mécaniquement que les fibres.

L'emploi de matrices denses, résistantes mécaniquement, pour les composites à interface faible permet de limiter la perte de propriétés hors-axes, limitant la forte anisotropie de ces composites [22].

Pour les composites à matrice faible, les propriétés hors-axes sont fortement diminuées (environ 8-12 MPa) car la matrice ne supporte pas des charges élevées [22]. Ce type de composites est donc très anisotrope (E_{0°/E_{45° élevée) [22]. De plus, les ruptures se produisent principalement par délaminage [22, 23]. Pour limiter cette perte de propriétés hors axe, la diminution du taux de porosité pourrait être envisagée. En revanche, cela conduit à une perte des phénomènes de déviations de fissures et à une rupture fragile du composite [24]. Une solution alternative est l'emploi d'un tissage multicouche s'accompagnant par contre d'une complexification du procédé d'élaboration [16].

Les composites oxyde-oxyde à matrice poreuse sont les plus économiques et restent stables en milieu oxydant à des températures modérées (< 1200 °C). Leurs propriétés mécaniques axiales dépendent principalement de celles des fibres et leurs propriétés hors-axes de celle de la matrice.

II. FIBRES OXYDES

Pour des applications longues durées en milieu oxydant, des fibres oxydes sont les plus adaptées. Cependant, pour conserver l'intérêt bas coût des composites visées, les fibres stables à haute température semblent inappropriées. Des fibres telles que celles de basalte ou de verre sur des gammes de température intermédiaire seraient concurrentielles. Toutefois, leurs résistances dans des milieux corrosifs proches de ceux des matrices géopolymères, envisagées dans le cadre de cette étude, restent à être évaluées.

1. Propriétés thermomécaniques des fibres oxydes

a. Fibres de haute résistance thermique

Les fibres oxydes sont sélectionnées pour des applications en milieux oxydants. Afin d'atteindre les températures d'utilisation les plus élevées, les oxydes les plus stables thermiquement sont α -Al₂O₃, Y₃Al₅O₁₂, BeAl₂O₄ et Al₆Si₂O₁₃ [10]. L'entreprise 3M étant l'un des principaux fournisseurs du marché, la comparaison des fibres de composition α -Al₂O₃ et (3Al₂O₃, 2SiO₂), les plus courantes, a été effectuée à partir de leurs fibres nommées N610 et N720 correspondant aux compositions précédemment citées. Leurs principales caractéristiques sont récapitulées en Tableau 2.

Les fibres N610 sont privilégiées pour des applications nécessitant une rigidité et une contrainte à la rupture élevée. Ces fibres sont constituées de grains d'alumine de taille submicronique (~ 100 nm) augmentant leurs propriétés mécaniques. En revanche, cette microstructure limite leur température d'utilisation. En effet, la vitesse de fluage est inversement proportionnelle à la taille des grains. De plus, lors du maintien en température (> 1000 °C), les grains de taille submicronique à croissance granulaire rapide conduisent à une forte diminution de leurs propriétés mécaniques.

La fibre N720 permet de pallier ces problématiques de fluage. Elle se compose de grains d'alumine alpha et de silice qui forment en température de la mullite entourée les grains d'alumine. La plus grande taille de ces grains (~ 500 nm) limite le fluage. Par contre ces modifications conduisent à des propriétés mécaniques diminuées [11].

b. Fibres à coût et propriétés thermomécaniques intermédiaires

Les fibres précédentes restent coûteuses ~ 1000 euros/m² (coût de production, peu malléable due à un module d'Young élevé). Dès lors, pour des applications à plus basse

température ($< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) et/ou associées à des sollicitations mécaniques modérées, des fibres usuellement sélectionnées pour des applications anti-feux ou isolantes [25] pourraient être envisagées (prix \sim quelques centaines d'euros/m²). Les fibres les plus fréquentes sont celles de verre d'aluminosilicates type basalte. Les fibres aluminosilicatées N312 et N440, développées par 3M, sont également exploitées pour ce type d'application. Toutefois, la fibre N312 ayant une forte teneur en B_2O_3 , elle perd rapidement ses propriétés en température en raison de la vaporisation de l'oxyde de bore dès $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les propriétés de ces fibres sont récapitulées en Tableau 2.

La contrainte à la rupture de ces fibres en grande partie vitreuse résulte majoritairement des défauts présents au sein de ces fibres (défauts de surface, porosité ...) et de leur cristallinité. Ils sont liés principalement au mode d'élaboration de ces fibres et faiblement à leur composition. Au contraire, le module d'Young des fibres découle fortement de la composition. Il augmente pour des compositions riches en alumine ($E_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 400\text{ GPa}$; $E_{\text{SiO}_2} \sim 70\text{ GPa}$) [26]. Les modules d'Young des fibres de verre et de basalte sont donc proches grâce à des compositions en silice et alumine voisines. Au contraire, le module d'Young des fibres N312 puis N440 est plus élevé dû une composition riche en alumine et à la présence de nanocristaux d'alumine. La température d'utilisation est favorisée par des compositions riches en alumine et évolue ainsi dans le même sens que le module d'Young.

Par comparaison aux fibres N720 et N610, ces fibres conservent néanmoins des propriétés modestes avec un module d'Young moindre pour des compositions riches en silice et des phases vitreuses qui limitent leur température d'utilisation.

Tableau 2 : compositions, cristallinités et caractéristiques de fibres oxydes courantes. * oxydes alcalins et alcalino-terreux tels que MgO et CaO.

Type de fibres	Composition (%)				Données cristallines	Contrainte maximale en traction (GPa)	Module d' Young (GPa)	Température maximale d' utilisation (°C)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Autres				
N610 [11]	> 99			Fe ₂ O ₃ +SiO ₂ (<1 %)	α- Al ₂ O ₃	2,8	370	1 000
N720 [11]	85	15			α- Al ₂ O ₃ + mullite	1,9	250	1 150
Verre E [26, 27]	10-15	50-60	0-7		Amorphe	~2,4 - 4,6	~70-85	< 500
Basalte [25]	12-16	50		Fe ₂ O ₃ (6-18 %) + autres oxydes (15-30 %)*	Amorphe	~ 2,8	~ 90	600-800
N440 [11]	70	28	2		γ-Al ₂ O ₃ + amorphes	1,8	190	900-1000
N312 [11]	62,5	24,5	13		Mullite + amorphes	1,6	150	800

2. Résistance chimique des fibres oxydes

Les fibres seront en contact avec des matrices géopolymères basiques (pH~10-12) [28, 29, 30] ou acides (pH~2-4) et donc avec leur milieu de synthèse basique (KOH ou NaOH, pH~13-14) [43,30] ou acides (H_3PO_4 , pH~0-2) [31]. En conséquence, la résistance de ces fibres dans ces différents milieux doit être prise en compte.

a. Résistance en milieu alcalin

Les analyses comparatives menées par le fournisseur 3M sur les fibres N720, N610 et N440 mettent en avant une faible résistance de ces fibres en milieu alcalin KOH ou NaOH. Le protocole d'essais est le suivant : une immersion d'une heure dans des solutions à 10 %m suivi d'un séchage et d'un traitement thermique à 800 °C. Après ces essais, les fibres ont une résistance inférieure à 40 % de leur résistance initiale [11]. Pour les fibres constituées de phases vitreuses, il y a dévitrification du verre avec la rupture des liaisons pontantes des atomes d'oxygène de Si-O-(Si, Al ou B) pour former des liaisons non pontantes (Si, Al ou B)-OH + (Si, Al ou B)-O⁻. Cette dévitrification est néfaste aux propriétés mécaniques [32]. Il est à noter que ces milieux alcalins ne sont pas identiques aux silicates alcalins employés au sein des géopolymères, mais sont ceux qui s'en rapprochent le plus dans la littérature sur ces fibres.

b. Résistance en milieu acide

La résistance en milieu acide des fibres N720, N610 et N440 a également été caractérisée, en suivant le même protocole qu'en milieu basique. Les fibres conservent environ 80 % de leur résistance initiale pour des attaques avec les acides HNO_3 , HCl, H_2SO_4 . Néanmoins, cette résistance est fortement diminuée pour l'acide orthophosphorique (< 40 % résistance initiale) [11].

Pour les fibres vitreuses, l'altération est induite [33] la lixiviation des oxydes basiques et métalliques. Les ions alcalins et métalliques diffusent alors dans le verre. Ils sont remplacés par des ions H^+ au sein du réseau, augmentant la valeur de pH du verre, ce qui facilite la dissolution du réseau de silice. En conséquence, leur résistance en milieu acide diminue avec la présence d'oxydes alcalins tels que CaO, MgO... [33] (*i.e.* elle croit avec une augmentation de la quantité de silice).

Le cas de l'aluminium est particulier. En effet, s'il est présent au sein du réseau, *i.e.* formateur de réseaux, alors il se comportera comme le silicium ou le bore. Au contraire, s'il est présent

sous forme interstitielle, i.e. modificateur de réseaux, il agira comme des ions alcalins (diffusion au sein du verre et remplacement par des H^+) [34]. Au fur et à mesure de l'attaque acide, une couche corrodée, causée par la dissolution d'oxydes basiques, peut apparaître et croître jusqu'à la formation de fissurations en forme de spirale ou axiales, observées sur fibres de basalte (Figure 6) [34, 35, 36, 37].

L'attaque acide peut être accentuée par la formation de complexes ou de sels insolubles lors de la réaction entre l'acide et les ions dissous. Ainsi, la formation de complexes/sels insolubles avec les acides oxaliques et sulfuriques conduit à une cinétique de corrosion d'un ordre de grandeur supérieur par rapport aux acides citriques et nitriques [34].

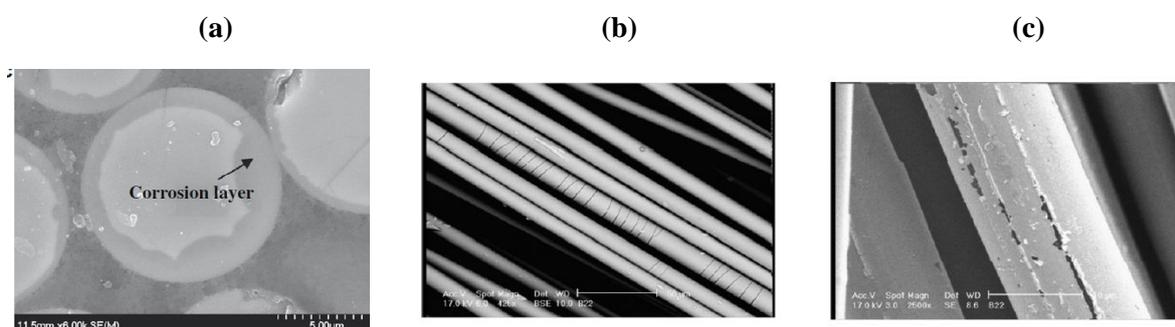


Figure 6 : observations MEB de fibres de basalte corrodées (a) en coupe (3 h dans HCl [35]) ou surface avec la formation de fissures (b) en spirale ou (c) axiales [36].

L'impact de l'acide orthophosphorique a été peu étudié dans la littérature. Cependant, sa corrosivité élevée pourrait s'expliquer par la formation de sels insolubles ou de complexes avec les ions dissous, comme pour les acides oxaliques et sulfuriques [34]. En effet, l'acide orthophosphorique réagit avec l'alumine formant différents composés aluminophosphatés en fonction de la nature de l'alumine ($AlPO_4 \cdot xH_2O$ pour $\alpha-Al_2O_3$, $AlPO_4$ pour $\gamma-Al_2O_3$) [38]. La vitesse de cette réaction augmente avec une diminution de la stabilité de l'alumine (ex : $\alpha-Al_2O_3 \rightarrow \gamma-Al_2O_3$) [38]. Avec les fibres de basalte, l'acide orthophosphorique forme des précipités solides tels que $FePO_4 \cdot 2H_2O$ et $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ [39, 40].

Les composites à fibres oxydes devront être synthétisés en milieu acide avec une proportion élevée de silice, moins corrosif que le milieu alcalin. Par rapport aux contraintes de prix, de propriétés thermomécaniques et de résistance chimique, les fibres de basalte semblent être un bon compromis pour des applications bas coût sur des gammes de températures intermédiaires (< 800 °C).

III. MATRICES GEOPOLYMERES

Les matrices géopolymères pourraient être une alternative aux matrices oxydes de type alumine ou mullite, pour des températures ($< 800\text{ °C}$) avec un coût fortement diminué (métakaolin $< 1\text{ €/kg}$ et $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 60\text{ €/L}$) par rapport à celui des matrices d'alumine ou de mullite ($\sim 145\text{ €/kg}$). A noter que de par la faible résistance en milieu alcalin des fibres oxydes, une synthèse en milieu acide semble préférable.

1. Généralités sur les géopolymères

a. Définition

Un géopolymère en voie basique est un réseau tridimensionnel de tétraèdres de SiO_4^{4-} et d' $\text{AlO}_4^{5-} + \text{M}^+$ avec M^+ un cation alcalin compensateur de charge. Le mécanisme de géopolymérisation établi dans la littérature et est présenté dans la Figure 7 [41]. En premier lieu, il y a dissolution de la source aluminosilicatée par hydrolyse alcaline suivie de la formation d'oligomères. Ces oligomères se réorganisent puis polycondensent pour former d'un réseau tridimensionnel aluminosilicaté [42].

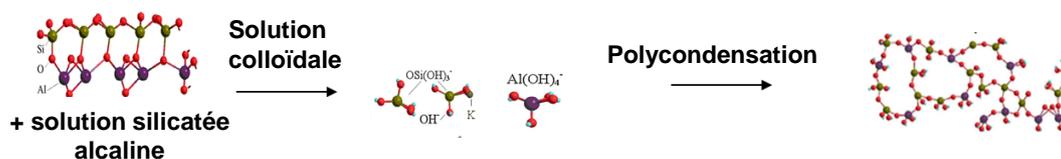


Figure 7 : mécanisme de formation d'un géopolymère en voie basique [41].

Contrairement, aux géopolymères synthétisés en voie basique, ceux élaborés en voie acide sont encore peu connus et font actuellement l'objet de nombreuses publications, principalement à partir de 2018.

b. Matières premières

❖ Sources aluminosilicatées

Les sources aluminosilicatées peuvent provenir de différentes roches comme les argiles. Ces argiles, phyllosilicates, sont constituées de feuillets de tétraèdres (T) d'atomes de silicium en coordinence IV entourés d'atomes d'oxygène et d'octaèdres (O) de cations tels que Al^{3+} , Mg^{2+} en coordinence VI entourés d'atomes d'oxygène (Figure 8). La réactivité des sources aluminosilicatées dépend principalement de leur rapport Si/Al, de leur mouillabilité ainsi que

de leur cristallinité découlant de l'origine de ces sources et de leurs modes de préparation (broyages, traitements thermiques) [43].

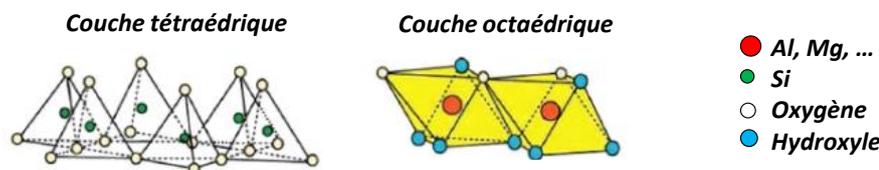
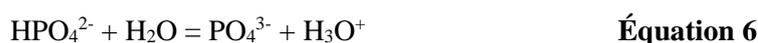


Figure 8 : structure des feuillettes de tétraèdres et octaèdres [44].

Le métakaolin couramment employé provient de la déshydratation et amorphisation du kaolin (argile de type T-O) par traitement thermique. Le traitement thermique le plus pertinent du kaolin en métakaolin repose sur la transformation d' Al^{VI} en Al^V et Al^{IV} , plus réactifs [45]. La température et le temps de calcination sont des paramètres déterminants influant sur la réactivité (taux d'amorphe, quantité d' Al^V et Al^{IV}). Les sources aluminosilicatées contiennent des phases secondaires présentes initialement dans la roche. Les phases secondaires les plus fréquentes sont le quartz, le gypse, l'hématite et les micas.

❖ Précurseur acide

Les géopolymères en milieu acide sont principalement élaborés à partir d'acide orthophosphorique de concentrations comprises entre 4 et 14 M, avec un optimum à 10 M [74] (présenté ultérieurement en partie III.3.a). Cet acide est un triacide de formule H_3PO_4 . En présence d'eau, il se dissocie suivant l'Équation 4, Équation 5 et Équation 6 [46] :



Les valeurs de pKa sont respectivement 2,15 ; 7,20 et 12,42 [1]. Pour des concentrations supérieures à 2 M, la contribution de l'espèce majoritaire $H_2PO_4^-$ diminue et celle de H_3PO_4 augmente [47, 48]. Pour des concentrations plus élevées (> 5,2 M), les phosphates peuvent se lier avec d'autres phosphates via des liaisons hydrogène, formant différents complexes ([49]).

La réactivité du métakaolin dépend principalement de sa mouillabilité, du taux d'amorphe et de taux d' Al^{IV} . L'acide orthophosphorique est présent sous différentes formes en fonction de sa concentration.

2. Dissolution du métakaolin en milieu acide

Le métakaolin peut être dissous en milieu acide sévère ($[\text{HCl}] = 6 \text{ M}$ à $90 \text{ }^\circ\text{C}$) [50]. Lors de cette attaque, les atomes d'aluminium de coordinence 6, 5 et 4 passent en solution [51] (jusqu'à 95 % pour 24 h de traitement [50]). Ces données semblent en accord avec les études de dissolution menées sur des matériaux purs de silice ou d'alumine. Ainsi, pour de faibles pH, la solubilité de la silice reste faible (comparée aux milieux alcalins, $\text{pH} > 12$) et celle de l'alumine est élevée conduisant à une dissolution importante et la formation des ions Al^{3+} (Figure 9), en accord avec les diagrammes de Pourbaix (cf. annexe Chapitre 1a p161). Une description de la dissolution des argiles en milieu acide est présentée en Annexe 1b (p 162).

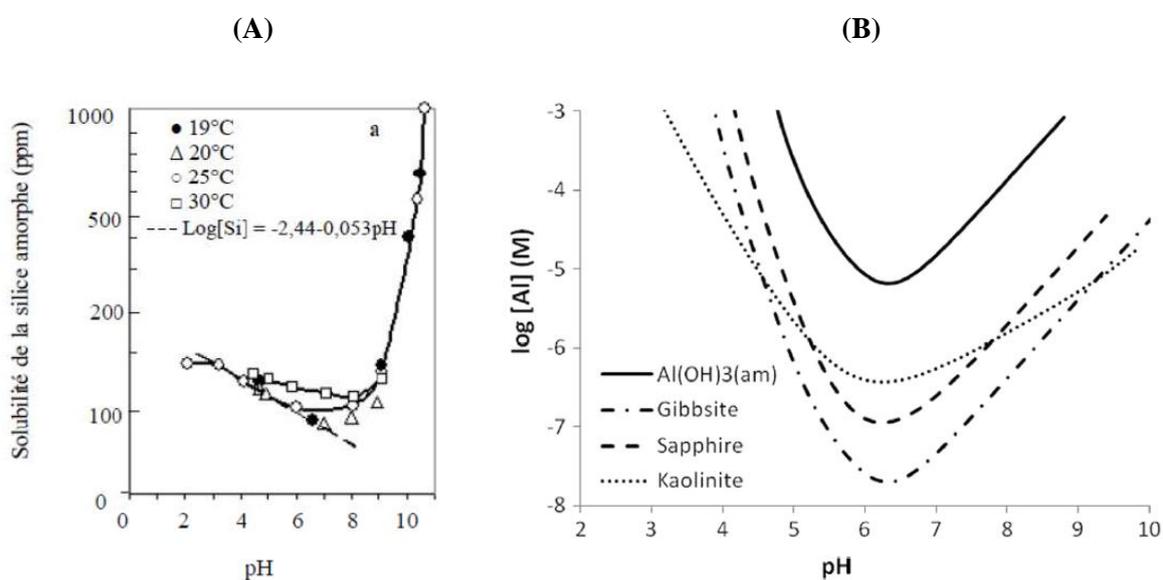


Figure 9 : diagramme de solubilité de la silice amorphe (A) [52] et d'oxyde/hydroxyle d'aluminium (B) [53] en fonction du pH.

Lors d'une attaque acide du métakaolin, les cations d'aluminium passent en solution facilement.

3. Géopolymères acides

a. Travaux préliminaires

❖ Sources aluminosilicatées

Dans la littérature, les études se sont principalement attachées à caractériser la faisabilité de ces géopolymères à partir de différentes sources aluminosilicatées telles que des métakaolins naturels (riches en gibbsite, hématite) ou synthétiques [54], des sous-produits industriels (Fly ash) ou naturels (Volcanic ash). D'après H Celerier *et al.* [55], pour les géopolymères élaborés à partir de métakaolins, la réactivité de ces derniers semble avoir peu d'impact sur les domaines d'existence de ces géopolymères, privilégiant la composition Al/Si/P. Leur réactivité semble dépendre en grande partie de leur composition chimique (rapport Al/P et taux d'amorphe [55]). Leur microstructure influe également, ainsi d'après L. Le-ping, une plus faible granulométrie diminue le temps de consolidation et améliore la résistance en compression finale du géopolymère [56]. Le comportement des différentes phases amorphes et/ou cristallines présentes au sein du métakaolin peuvent modifier la géopolymérisation, notamment si ces dernières sont dissoutes. Ainsi, lors de la géopolymérisation, le quartz et l'anatase ne sont pas dissous [55] alors que la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [57] et l'hématite (Fe_2O_3) [58] le sont, modifiant la structure du géopolymère. HK. Tchakouté *et al.* ont également étudié l'impact de la proportion de gibbsite contenue dans le kaolin avant traitement thermique [57]. Une proportion élevée de gibbsite (devenant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ post calcination) conduit à une diminution de la résistance mécanique associée à une microstructure plus hétérogène [57]. L'emploi de sous-produits industriels a également été testé en association avec l'emploi de métakaolins. En effet, ces sous-produits seuls ne permettent pas de former des géopolymères [59]. L'intérêt principal de l'ajout de ces derniers est d'accélérer la consolidation (*i.e.* la résistance en compression) au premier temps de la géopolymérisation [60, 31]. Les espèces constitutives de ces cendres riches en oxyde de fer, aluminium, calcium et magnésium se dissolvent en milieu acide pour former des cations : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Al^{3+} , Mg^{2+} et Ca^{2+} [60]. Ceci conduit à la formation de phases supplémentaires dans le matériau tels que la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la monetite (CaHPO_4), l'hématite [31] et le phosphate de fer [60].

❖ Source d'acide phosphaté et proportion d'acide au sein du mélange réactionnel

Les premiers travaux ont été menés avec de l'acide orthophosphorique et ont mis en évidence une augmentation de la résistance en compression avec ce milieu réactif par rapport au milieu alcalin [61, 62] (Figure 10).

Le rapport Al/P est un paramètre crucial (Figure 10 A). Ainsi, l'augmentation de ce rapport conduit à une augmentation du temps de consolidation [63] et une diminution de la dissolution du métakaolin [64]. Ceci conduit à une baisse de la résistance en compression [63] associée à une microstructure plus poreuse et hétérogène [63, 65] modifiant également les propriétés thermiques [63, 67] et diélectriques [66, 67]. L'accroissement du rapport Al/P conduit également à une diminution du taux d'amorphe [67, 68] associée à une formation accrue d' AlPO_4 . Un optimum est obtenu pour Al/P=1 [68, 69], car un rapport Al/P trop faible limite également la quantité d'Al disponible et donc la formation des réseaux géopolymères diminuant les propriétés mécaniques du produit fini.

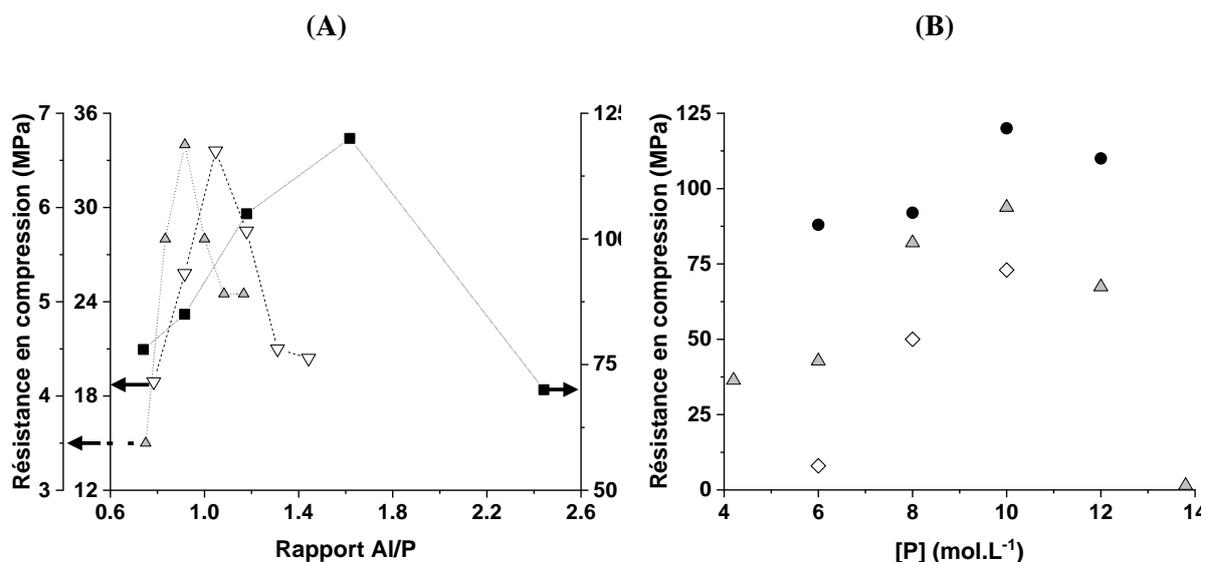


Figure 10 : résistance en compression en fonction (A) du rapport Al/P (■ [77], ▲ [68] et ▽ [69]) et (B) de la concentration en phosphore (● [70], ▲ [57], ▽ [71]).

De la même façon, l'augmentation de la concentration en acide orthophosphorique augmente la dissolution du métakaolin [72] et ainsi que la résistance en compression [70], ce qui est lié à une microstructure moins fissurée et moins poreuse [70] (Figure 10 B). Cependant, une augmentation de la concentration en phosphore limite la formation d' AlPO_4 [73], voire

pour une concentration trop élevée empêche la consolidation [55]. Ainsi, la concentration optimale serait située entre 8 et 10 M [74,71].

Afin d'accélérer la consolidation (*i.e.* la résistance en compression) au début de la géopolymérisation, l'emploi ou la combinaison avec d'autres précurseurs de phosphore ont également été envisagés [75, 76].

❖ Procédé de consolidation

L'impact de la température de consolidation varie selon les auteurs. Ainsi, pour CN Bewa *et al.*, l'augmentation de la température de consolidation (de 25 à 60 °C) est délétère à la résistance en compression [58]. Au contraire pour H Celerier *et al.*, cette augmentation (de 25 à 70 °C) conduirait à un accroissement de la résistance en compression associé à un temps de consolidation plus court [63].

Le taux d'humidité lors de la consolidation impacterait également la structure du géopolymère, l'influence sur les propriétés mécaniques n'ayant pas été caractérisé [77]. L'augmentation du taux d'humidité (de 3 à 98 % HR) favoriserait en effet la formation d'AlPO₄ en plus des réseaux géopolymères présents à 3 % HR [77].

Enfin, la porosité du produit fini peut être adaptée par l'action d'agents porogènes. L'ajout de Triton X [78] et H₂O₂ [79] augmente le taux de porosité, conduisant à une diminution de la résistance en compression. Cet accroissement de la porosité est privilégié pour des applications d'isolants thermiques (diminution de la conductivité thermique). L'ajout d' α -Al₂O₃ a aussi été testé [56]. Contrairement aux auteurs précédents, les charges seraient alors dissoutes favorisant la formation de porosité associée à une augmentation de la résistance en compression [56].

b. Structures proposées

Contrairement à la voie basique, le mécanisme de géopolymérisation en voie acide ne fait pas consensus actuellement. Pour l'ensemble des auteurs cités, la géopolymérisation commencerait par une dissolution des atomes d'aluminium de la source aluminosilicatée conduisant à la libération des ions Al³⁺, en accord avec les études sur l'attaque acide des argiles précédemment exposées [80]. Pour certains auteurs, ces ions Al³⁺ dissous seraient remplacés directement par des ions P⁵⁺ formant des réseaux Si-O-P-O-Al. Pour d'autres auteurs, le métakaolin serait totalement déaluminé avec remplacement des ions Al³⁺ par P⁵⁺ et réactions entre les Al³⁺ en solution avec l'acide phosphorique formant un géopolymère composé de [Si-

O-P-O-Si] (+ AlPO₄). Enfin, certains auteurs considèrent qu’il n’y a pas/peu de remplacement des ions Al³⁺ par P⁵⁺ et réactions entre les Al³⁺ dissous et l’acide développant principalement des réseaux [Al-O-P] + [Si-O-Si] au sein du géopolymère. Les différents réseaux proposés ainsi que les auteurs soutenant ces propositions de réseaux sont résumés en Tableau 3.

Tableau 3 : réseaux géopolymères principaux. *(+Si-O-P quand H₃PO₄ est en excès).

Réseaux proposés	[Si-O-P-O-Al]	[Si-O-P-O-Si] (+ AlPO ₄)	[Al-O-P] + [Si-O-Si] *
Auteurs	Bai [78], Ndjock [60], Le-ping [81], Wang [31,59], Louati (+ AlPO ₄) [68], Zribi (+Al-O-P) [82]	Tchakouté [74] (-Si-O-Si-O-Al-O-Si-O-P-O- [83]), Bewa [58,84], Louati [85]	Celerier [64], Djobo (AlPO ₄ -SiO ₂ -FePO ₄ [72])

Or, les réseaux [Si-O-P-O-Al] et ([Si-O-P-O-Si] + AlPO₄) ne semblent pas a priori corroborés aux évolutions structurales de ces géopolymères en température dont les résultats sont synthétisés en Figure 11. En effet, celles-ci ont mis en évidence la formation dès 250 °C de différents polymorphes d’AlPO₄ et de silice cristalline [81, 84]. Pour des rapports Si/P (*i.e.* Al/P pour une même source aluminosilicaté) élevés, des phosphosilicates se forment [86]. Ainsi, ces premiers résultats semblent indiquer la présence de zones riches en aluminophosphates et de zones riches en silicate à l’issue de la géopolymérisation (pour des rapports Al/P ≤ 1) ce qui semble être en contradiction avec les réseaux [Si-O-P-O-Al] et [Si-O-P-O-Si] précédemment cités. Une étude approfondie reste donc à être menée.

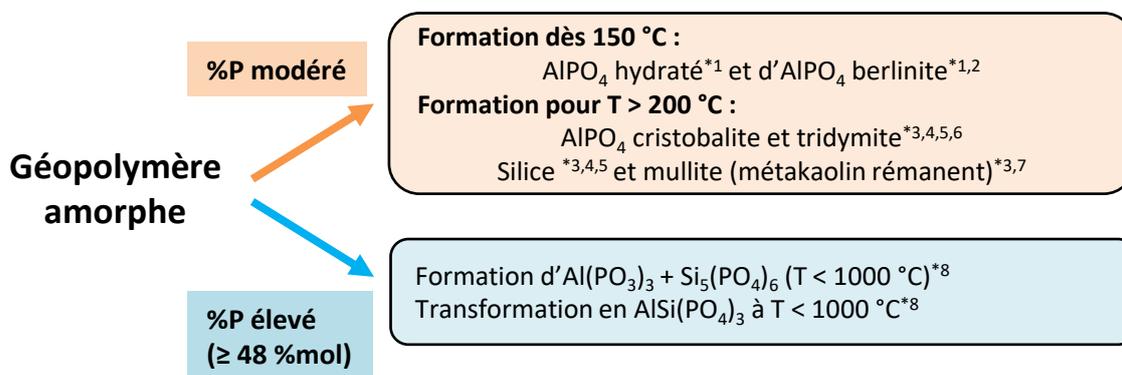


Figure 11 : phases cristallines formées lors du traitement thermique de géopolymères. 1 [66], 2 [75], 3 [81], 4 [64], 5 [59], 6 [84], 7 [31] et 8 [86].

Les études menées sur l’élaboration de géopolymère en voie acide ont permis de mettre en évidence l’intérêt d’utiliser un rapport Al/P proche de 1. Mais des travaux restent à mener pour déterminer ce mécanisme réactionnel et les paramètres influant sur celui-ci.

4. Analogie avec des matériaux proches

Afin de mieux appréhender la structure de ces matériaux géopolymères, il est possible de faire une analogie avec les verres silico-alumino-phosphatés et étudier plus en détails le composé AlPO_4 qui d'après la littérature se forme lors du traitement thermique de ces géopolymères.

a. Verres constitués d'oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Dans le système binaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, les tétraèdres d' AlO_4^{5-} s'insèrent au sein du réseau de la silice et forment à haute température de la mullite [87]. Pour le système binaire $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, les réseaux de silices et de phosphates se développent séparément [88, 89, 90] sauf pour des concentrations élevées en silice conduisant à la formation de structures silicophosphatées tel que SiP_2O_7 [91].

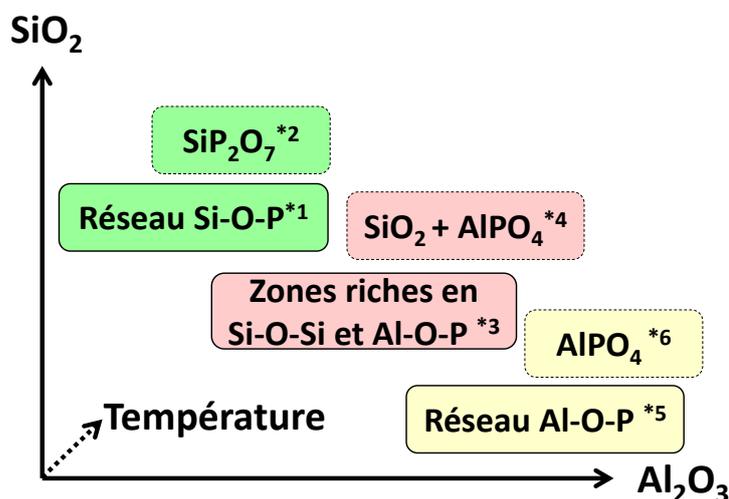


Figure 12 : évolution de la structure d'un verre phosphaté avec l'ajout de SiO_2 et Al_2O_3 .
Références * : 1 [91], 2 [91], 3 [93, 94], 4 [93, 94], 5 [87, 88, 92] et 6 [87, 88, 92].

Au sein du système binaire $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'ajout d' Al_2O_3 favorise la dépolymérisation du réseau phosphaté, rompant les liaisons P-O-P au profit des liaisons P-O-Al, plus stables chimiquement [91]. Pour de faibles concentrations en aluminium, l'aluminium est présent sous forme octaédrique (Al^{VI}) comme pour $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Au contraire, pour des concentrations en aluminium plus élevées, l'aluminium passe de la forme octaédrique (modificateur de réseaux) à la forme tétraédrique (Al^{IV} – formateur de réseaux) comme pour le composé AlPO_4 [88, 91, 92]. Finalement, au sein du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, les liaisons Al-O-P sont formées

préférentiellement aux liaisons Si-O-P (moins stables) [93, 94]. Ceci conduit à la formation en température d' AlPO_4 et de silice, comme observé pour les géopolymères traités thermiquement.

Les verres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ayant été très étudiés, leurs spectres IRTF [95, 96] et RMN [97] sont connus et permettent de caractériser notamment la polymérisation des entités phosphatées.

Pour l'étude des verres de silice, la notation définie par G. Engelhardt ([21]) est usuellement employée, permettant de caractériser l'interconnexion entre les tétraèdres de silice. Cette notation se définit pour un verre aluminosilicaté comme $Q^n(xAl)$ avec n le nombre d'atomes (Si ou Al) entourant l'atome de Si étudié et x le nombre d'atomes d'Al entourant ce même atome de Si. Par exemple (Figure 13A), la configuration présentée en Figure 13A s'écrit $Q^4(2Al)$.



Figure 13 : exemple de notations d'Engelhardt pour les atomes (A) ^{29}Si - $Q^4(2Al)$ et (B) ^{31}P .

Cette notation a été étendue aux verres aluminophosphatés, constitués de tétraèdres de $[\text{PO}_4]^{3-}$. Ces derniers ne peuvent être liés au maximum qu'à trois autres tétraèdres (contre 4 pour Si) par des liaisons covalentes dues à l'hybridation sp^3 du tétraèdre (double liaison avec un des atomes d'oxygène du tétraèdre). Cette notation s'écrit alors $Q^n(xAl)$ avec n le nombre d'atomes de phosphore P entourant l'atome de P étudié et x le nombre d'atomes d'Al entourant ce même atome de P. Par exemple (Figure 13B), la configuration présentée en s'écrit $Q^1(2Al)$. Une notation plus exhaustive, indiquant la coordinence des atomes d'aluminium, peut être employée Q_{yAlOz}^x avec x le nombre d'atomes de phosphore voisins et y le nombre d'atomes d'aluminium voisins en coordinence z (avec $z = 4, 5$ ou 6). Enfin, pour les verres phosphatés, la notation simplifiée Q^n est couramment utilisée avec n le nombre d'atomes de phosphore P entourant l'atome de P. Des informations supplémentaires sont fournies en annexe 2b.

Les analyses par spectroscopies IRTF et RAMAN permettent également d'étudier les évolutions structurales (liaisons) au sein d'un verre en identifiant les différentes contributions présentes en son sein. Par exemple pour la vibration ν_{as} P-O, les contributions des différents Q^n sont présentes à des nombres d'onde différents. L'attribution des différents pics liés aux phosphates et silicates sont regroupés en Figure 14.

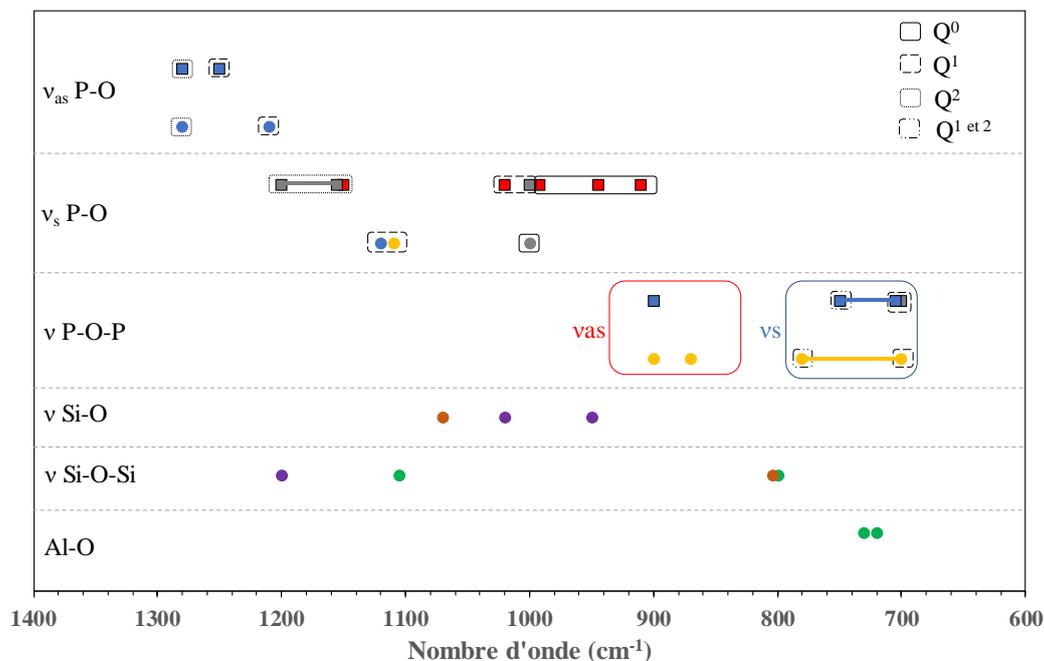


Figure 14 : les différentes positions déduites des attributions IRTF (●) et RAMAN (■) des espèces phosphatés et silicatés (● [98]; ● [99]; ● [100]; ● [101]; ● [102]; ● [103]; ● [104]).

Ces évolutions de structure et de degré de polymérisation peuvent être suivies par RMN. Le déplacement chimique pour ^{31}P correspondant à chacune des structures des verres aluminophosphatés est présenté en Figure 15 a. Le déplacement chimique des atomes d'aluminium permet de compléter les données précédentes avec la signature des coordinences de 4,5 et 6 à environ + 45-60, +10-20 et -20-0 ppm respectivement (cf. Figure 15 b).

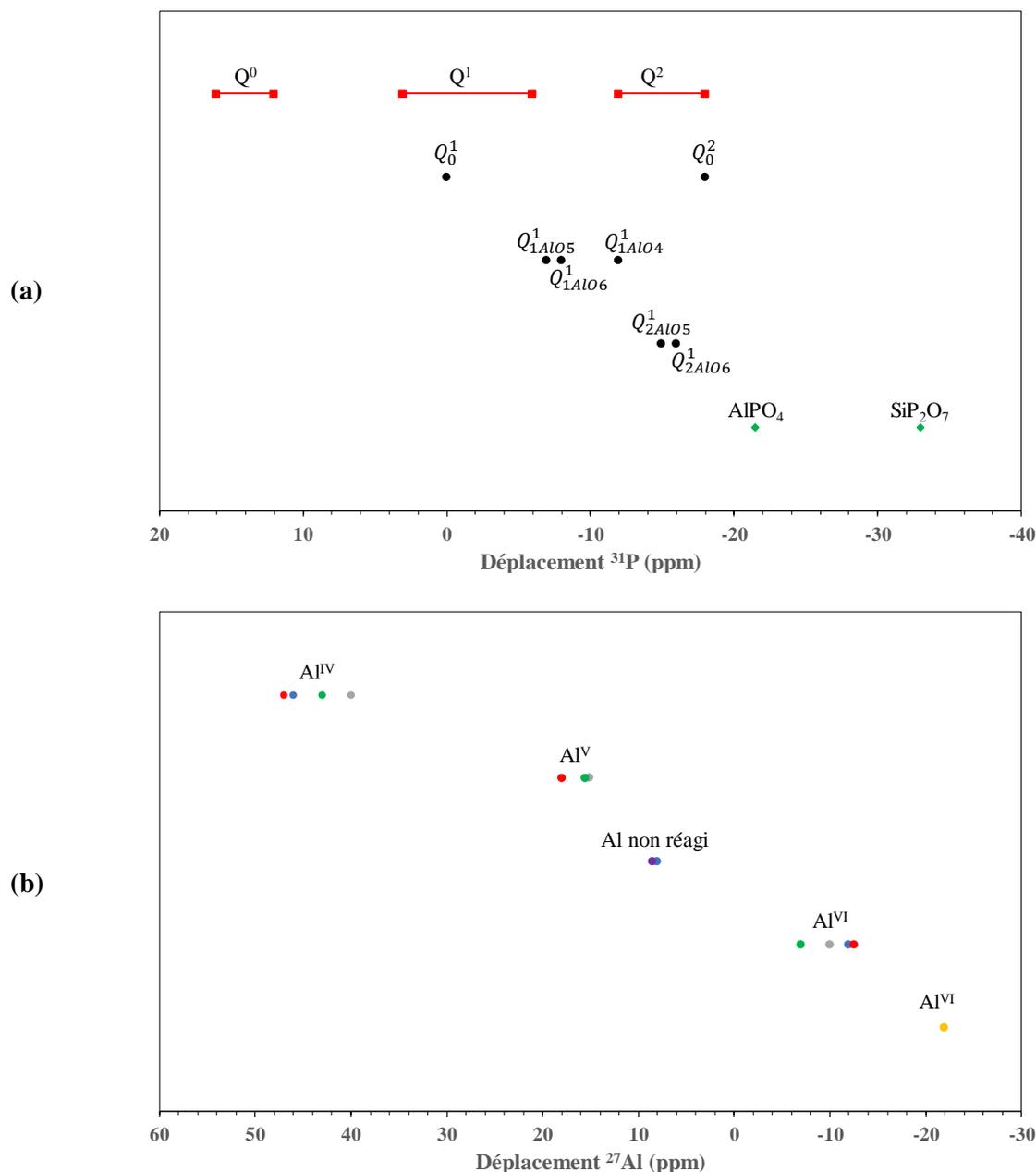


Figure 15 : déplacement chimique pour (a) ^{31}P correspondant aux différentes structures $Q_{y\text{AlO}z}^x$ (■ [88] ; ● [105] ; ▲ [91]) et pour (b) ^{27}Al correspondant aux différentes coordinences de l'atome d'aluminium (● [106] ; ● [107] ; ● [108] ; ● [8888] ; ● [109] ; ● [110]).

b. AlPO_4

Le composé AlPO_4 peut être synthétisé par traitement thermique d'aluminophosphates hydratés naturels tels que la variscite ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et son dimorphe la métavariscite [111, 116], ou synthétiques tel qu' $\text{AlPO}_4\text{-H5}$ par voie sol-gel [112, 113]. La déshydratation menant à la formation AlPO_4 est une réaction irréversible ayant lieu vers $150\text{ }^\circ\text{C}$ [114, 115]. De

nombreux composés aluminophosphatés hydratés existent et leurs formations dépendent de nombreux paramètres comme la valeur de pH, la concentration en H_3PO_4 et la température [116]. Ainsi, la métavariscite se forme préférentiellement dans des solutions concentrées en H_3PO_4 alors que la formation de variscite est favorisée par des solutions diluées [116]. En conséquence, de faibles variations dans la composition du matériau peuvent conduire à des changements majeurs des phases formées [116]. Ceux-ci ont notamment été caractérisés par spectroscopie IRTF [117, 118] et diffraction des rayons X [118, 119].

En température, $AlPO_4$ présente les mêmes transitions de phases cristallines que le composé SiO_2 avec les polymorphes suivants : berlinite (hexagonal), cristobalite (triclinique, hexagonal) et tridymite (orthorhombique, cubique) [120]. Son paramètre de maille selon l'axe c est doublé par rapport à celui de la silice, ce qui est induit par l'alternance de tétraèdres de PO_4^{3-} et AlO_4^{5-} dans les polymorphes. La phase berlinite est la phase stable à basses températures. Elle se transforme en tridymite à 700 °C puis en cristobalite à 1050 °C [121]. Ces différentes phases cristallographiques sont identifiables par diffraction des rayons X [122, 123, 124] et par spectroscopie IRTF. Leurs bandes caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau 4. Quel que soit le polymorphe d' $AlPO_4$, les bandes IRTF entre 1100 et 1300 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations ν P-O et celles entre 400 et 800 cm^{-1} aux vibrations ν Al-O. Pour chaque polymorphe, $AlPO_4$ présente les mêmes transitions de phases α - β que la silice avec α la phase basse température et β la phase haute température. Ces transitions α - β sont réversibles et rapides et ont lieu au travers de légères distorsions du réseau [125]. Ces différentes transformations de phases sont récapitulées en Figure 16.

Tableau 4 : bandes IRTF caractéristiques des phases berlinite (B), tridymite (T) et cristobalite (C) d' $AlPO_4$ et SiO_2 .

Composés	Bandes caractéristiques en spectroscopie IRTF (cm^{-1})
$AlPO_4$ B [121]	1263, 1171, 1130, 1114, 750, 705, 698, 648
$AlPO_4$ C [126] ([127])	1231 (1223), 1171 (1180), 1127 (1127), 735 (733), 714 (712), 623, 565
$AlPO_4$ T [127]	1240, 1128, 725, 625, 475
SiO_2 C [126]	1200, 1160, 1094, 795, 621

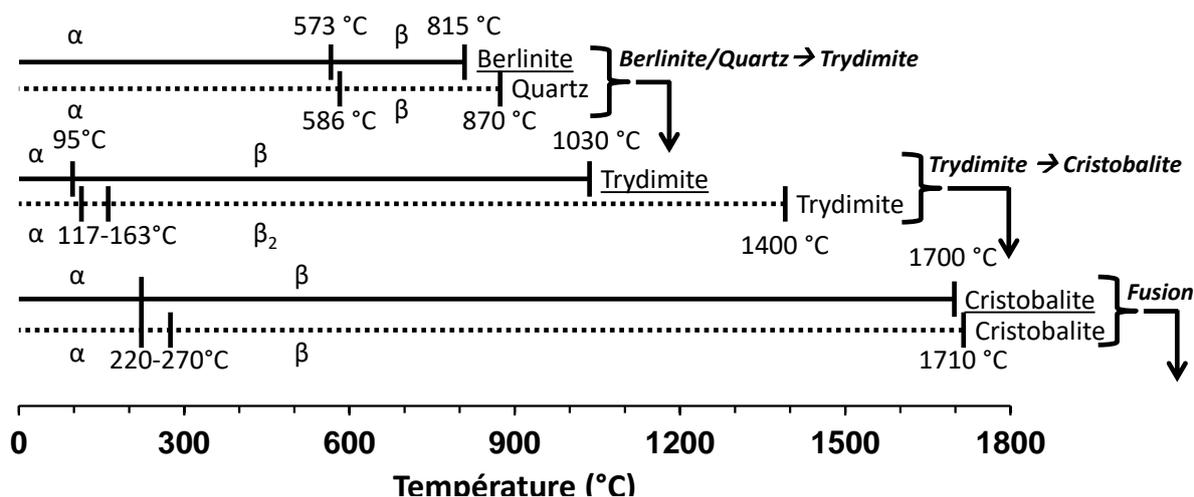


Figure 16 : transitions entre les différents polymorphes (—) d' $AlPO_4$ et (...) SiO_2 [121].

Aucune étude approfondie du mécanisme de formation et des évolutions structurales en température des matrices géopolymères n'a été menée jusqu'à présent. Par conséquent, des travaux seront à réaliser sur ce sujet.

IV. COMPOSITES A MATRICE GEOPOLYMERE

Dans ce dernier chapitre, les avantages des matrices géopolymères et les travaux déjà menés sur ce type de matrices seront présentés. L'accent sera mis sur les contraintes induites par l'utilisation de ces matrices lors de l'élaboration et l'utilisation des composites.

1. Intérêt économique et procédés

En plus du coût faible des matières premières, la matrice géopolymère peut être élaborée selon les mêmes procédés que ceux utilisés pour les matrices thermodurcissables facilitant leur potentielle industrialisation. En effet, la matrice géopolymère se rapproche des matrices thermodurcissables, car une fois les réactifs mélangés (argile + milieu alcalin/acide), il y a une durée pendant laquelle la matrice restera malléable (viscosité constante ou décroissante) jusqu'au « durcissement » de cette dernière. D'après la littérature, la mise en forme des composites à matrices géopolymères à fibres longues peut être effectuée par imprégnation de tissus [128], pultrusion [129], infiltration [130, 131] ou RTM-LRI [132]. Les travaux de thèse de A. Furrugia [132] présente une étude rhéologique exhaustive de ces matrices adaptées aux

procédés RTM et LRI. Une fois ces mises en œuvre effectuées, les composites sont consolidés totalement [128, 131] ou partiellement [129] sous pression.

2. Composites à matrice géopolymère

Dans la plupart des travaux synthétisés par R.A. Sa Ribeiro [133], les matrices géopolymères sont renforcées avec des charges (poudres, whiskers) ou des fibres courtes afin d'améliorer les propriétés du matériau en flexion. Pour les matrices renforcées avec des fibres courtes (jusqu'à 15 mm), les fractions massiques de fibres restent faibles (1 à 10 %m) conduisant à des contraintes à la rupture en flexion modérées (inférieures à 30 MPa) [133]. La plupart des fibres employées sont organiques voir biosourcées (laine, chanvre, bambou ...) [133]. Cependant, ces fibres sont peu résistantes en température et ne peuvent donc être envisagées pour nos applications (Figure 17). Pour des emplois en température, des composites à fibres courtes de basalte (plus résistantes thermiquement) ont été testés mais conservent des propriétés en flexion modérées (3-27 MPa [133]).

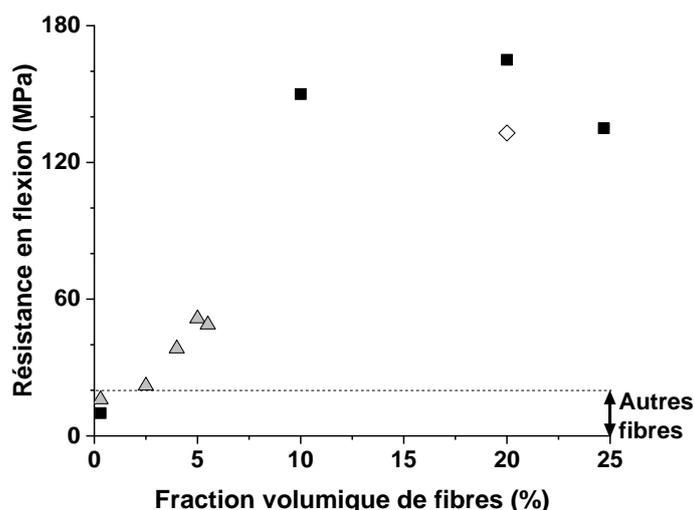


Figure 17 : résistance en flexion de composites en fonction de la fraction volumique de fibres de (■) SiC tissées [131] et de carbone (▲) non tissées [128] et (◇) tissées [130]. Les « autres fibres » désignent les composites élaborés à partir de fibres organiques et de fibres minérales (basaltes) dont les propriétés restent inférieures à 20 MPa [133].

Pour des utilisations à plus hautes températures (> 300 °C), des travaux ont été réalisés sur des fibres longues de carbone et de carbure de silicium conduisant à des résistances en flexion élevées entre 160 [131] et 570 [129] MPa, dépendant de la fraction volumique de fibres (Figure 17). Néanmoins, d'autres auteurs rapportent une perte de propriétés en température entre 25 et 300 °C, avec une matrice non stabilisée thermiquement [134]. L'oxydation en

température des fibres non oxyde reste une limitation bien qu'elle puisse être diminuée avec par exemple l'imprégnation avec un sol de silice du composite poreux [130]. Un optimum de fraction volumique de fibres est montré en Figure 17. Celui-ci dépend du type de fibres (whiskers, fibres courtes ou longues), du tissage (fibres non tissés, tissés) et de la nature des fibres.

3. Problématiques induites par l'usage de matrices géopolymères

Dans cette littérature, très peu de travaux ont été effectués sur des composites à matrice géopolymère et fibres longues et aucun avec une matrice synthétisée en milieu acide. Dans les travaux menés sur des composites à matrice géopolymère alcaline et à fibres longues, l'impact de la formulation de la matrice et l'influence du procédé sur les propriétés finales des composites n'a pas été caractérisé. Ces composites se rapprocheraient des composites à matrice organique d'un point de vue du procédé de synthèse et de ceux à matrice céramique pour leur comportement mécanique. Ainsi, les travaux déjà menés sur ces matériaux proches permettent d'identifier les difficultés potentielles à surmonter lors de la réalisation de composites à matrice géopolymère à fibres longues, qui seront détaillées dans les prochains paragraphes.

- a. L'impact de la mouillabilité des fibres par la matrice et de sa viscosité

De nombreuses études ont été menées sur l'élaboration des composites à matrice organique afin d'optimiser l'imprégnation intermèches et intramèches. Il en ressort que deux flux opèrent simultanément au sein du composite. Le macroflux (Figure 18a) qui conditionne l'imprégnation intermèche (mésopores) dépend principalement de la viscosité de la matrice.

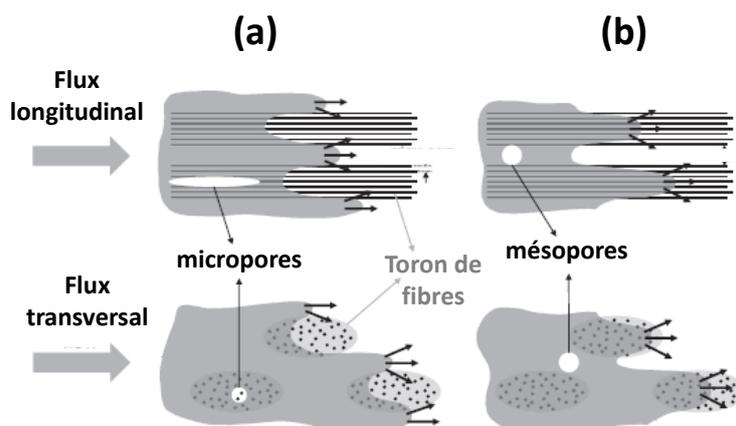


Figure 18 : représentation schématique du (a) macroflux et (b) microflux induisant la formation de méso- et micro-pores respectivement [135].

Le microflux (Figure 18b) qui détermine l'imprégnation intramèche (micropores) est lié principalement à la pression capillaire (*i.e.* de la mouillabilité des fibres) et à la viscosité [135, 136, 137]. Ainsi, la mouillabilité des fibres par la matrice ainsi que sa viscosité seront des paramètres déterminants à contrôler pour permettre l'imprégnation intermèches et intramèches.

b. La gestion de l'eau

La viscosité du mélange réactionnel dépend principalement de la proportion de phase liquide au sein de ce mélange. Par conséquent, afin de faciliter sa mise en œuvre, de l'eau est parfois ajoutée au sein du mélange. Cependant, cette eau n'est pas un simple solvant. Elle participe directement à la réaction. Lors de l'étape dissolution du métakaolin, l'eau prend part à la réaction en réagissant avec les espèces dissoutes (hydratation) et en agissant sur la concentration de la solution d'attaque. Lors de l'étape de polycondensation, l'eau devient un produit de réaction [41]. Il a été montré en milieu basique que cette eau peut modifier les réactions de géopolymérisation [138, 139] et les propriétés d'usage de la matrice (résistance en compression et taux de porosité) [140, 141, 142].

Dès lors, une quantité d'eau minimale doit être conservée pour de dissolution du métakaolin. Ainsi, les étapes de mise en forme sous vide ou de dégazage, couramment employées pour les résines organiques ou pour les matrices de poudres céramiques, ne pourront être employées avec les matrices géopolymères ou devront faire l'objet d'une étude approfondie.

c. Impact des renforts sur la matrice

Dans la littérature, il a été montré que l'ajout de charges [143] ou de fibres courtes [144, 145, 146] permet de limiter le retrait de la matrice géopolymère en température, qui intervient lors de sa déshydratation [147], ainsi que la formation/propagation de fissures. De plus, pour les composites à matrice organique, il a été montré que le solvant/les gaz (air) peuvent être évacués au travers de mèches partiellement imprégnées [135]. Ainsi, l'impact des renforts sur la matrice (structure, porosité...) sera à caractériser.

d. Attaque des fibres

Ce point a déjà été discuté en Chapitre I-II.2. p 20.

e. Evolution de la matrice et de sa microstructure poreuse en température

Dans la littérature, les composites à matrice géopolymère sont envisagés comme des composites à interface faible nécessitant l'utilisation d'interphases adaptées. Aucun travail n'a cherché à tirer profit de la microstructure poreuse de ces matrices pour élaborer des composites de type matrice faible. Ceci permettrait pourtant d'éviter l'emploi d'une interphase faible, souvent onéreuse, et de supprimer la perte de ténacité induite par le développement d'une interface forte en température. Ainsi, la capacité des matrices géopolymères à dévier les fissures sera à caractériser ainsi que la stabilité de leurs microstructures poreuses en température.

Ces matrices synthétisées en milieu acide seraient d'après la littérature constituées de différents polymorphes d' $AlPO_4$. Les transformations polymorphiques s'accompagnant de variations dilatométriques, souvent délétères aux propriétés du composite, seront donc elles aussi à étudier.

4. Résumé

Pour rappel, dans ce chapitre, il a été montré que les propriétés axiales des composites dépendent principalement du transfert de charges fibres-matrice et des phénomènes de déviations de fissures. Ainsi, dans le cas théorique idéalisé de fibres unidirectionnelles, la contrainte à la rupture théorique serait égale à la contrainte théorique des fibres multipliée par la fraction volumique de fibres.

Le transfert de charges à l'interface fibres-matrice provient du contact fibres-matrice (interphase, frottements, etc.) et est donc lié la surface de contact développée entre les fibres et la matrice, *i.e.* de la qualité d'imprégnation des mèches (comme visible sur Figure 19). Ainsi, lorsque la qualité d'imprégnation est améliorée (passant de partielle à totale), la fraction de fibres sollicitées mécaniquement augmente.

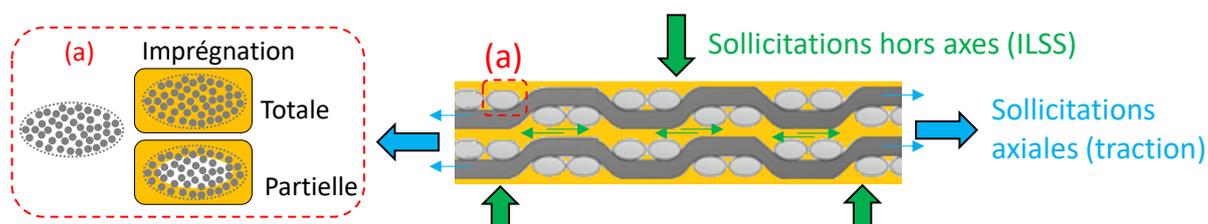


Figure 19 : schéma explicatif des différents types de sollicitation et de l'imprégnation des mèches.

Lors de sollicitations hors axes, la rupture peut intervenir soit à l’interface fibres-matrice (1), soit au sein de la matrice (2). La rupture advient quand la résistance mécanique de l’élément le plus « faible » est atteinte.

(1) La résistance de l’interface dépend du contact fibres-matrice (transfert de charges via l’interphase ou des frottements fibres-matrice) et donc aussi de la surface de contact. Elle est fortement limitée par les défauts tels que les délaminages qui facilitent la propagation des fissures (concentrateurs de contrainte).

(2) La résistance de la matrice poreuse dépend du taux de porosité.

La relation entre les paramètres influant sur les propriétés mécaniques du composite ainsi que leur lien avec les caractéristiques morphologiques et microstructurales de ce composite sont présentées en Tableau 5 et Tableau 6.

Tableau 5 : paramètres influant sur les propriétés mécaniques axiales en traction et hors-axes en cisaillement. $R_{méca}$: résistance mécanique.

	Propriétés mécaniques	
	Axiales	Hors-axes
Paramètres influents	↗ Résistance des fibres	↗ $R_{méca}$ de la matrice (↘ porosité)
	↗ Fraction volumique de fibres	↗ $R_{méca}$ de l’interface fibres-matrices (↘ la présence de défauts/délaminages)
	Taux de porosités matricielles minimum	
	↗ Qualité d’imprégnation des mèches (Faux pour les sollicitations hors-axes si la rupture advient au sein de la matrice)	

Tableau 6 : lien entre ces paramètres influents mécaniquement et les caractéristiques morphologiques et microstructurales du composite.

		Caractéristiques du composite
Paramètres influents	Résistance des fibres	Choix des fibres (<i>i.e.</i> résistance initiale des fibres) Endommagement des fibres lors de l'élaboration ou en utilisation
	Fraction volumique de fibres sollicitées ou de contacts fibres-matrice	Fraction volumique initiale (épaisseur des cales, nombre de plis) Qualité d'imprégnation des mèches (viscosité et mouillabilité) Présence de défauts (gestion de l'évacuation de gaz/vapeurs)
	Taux de porosité matricielle optimal	Formulation (taux d'eau initial) Contact avec les fibres : diffusion de l'eau au travers des fibres Stabilité thermique de la microstructure poreuse

L'utilisation prometteuse de matrices géopolymères obtenues en milieu acide pour l'élaboration de composites à matrice céramique induit de nombreuses problématiques, non traitées dans la littérature, tels que le contrôle de la matrice (mouillabilité, viscosité, stabilité thermique), la gestion de l'eau et le comportement des renforts (impact sur la matrice, attaque chimique des renforts).

CONCLUSION

Les composites oxyde-oxyde à matrice poreuse, *i.e.* évitant l'emploi d'interphases onéreuses, sont les plus économiques et restent stables en milieu oxydant à des températures modérées (< 1200 °C). Leurs propriétés mécaniques axiales dépendent principalement de celles des fibres et leurs propriétés hors-axes de celle de la matrice.

Le choix des fibres sera conditionné par trois paramètres : leurs propriétés thermomécaniques, leur résistance chimique et leur prix. Au sein de ce triptyque, les fibres de basalte semblent être un bon compromis pour des applications bas coût sur des gammes de températures intermédiaires (< 800 °C).

Aucune étude approfondie du mécanisme de formation et des évolutions structurales en température des matrices géopolymères synthétisées en voie acide n'a été menée. Par conséquent, des travaux ont été engagés dans le cadre de cette thèse. Les études sur des matériaux proches (dissolution acide d'argiles, verres phosphatés, aluminophosphates) servent de bases de données pour les techniques de caractérisation usuellement employées (IRTF, RMN, DRX) et comme bases de compréhension des différents phénomènes.

Enfin, bien que l'emploi de matrices géopolymères acides pour l'élaboration de composites à matrice céramique semble prometteuse, de nombreuses interrogations, dues au manque de travaux sur ce type de matériaux, restent en suspens : le contrôle de la matrice (mouillabilité, viscosité, stabilité thermique), la gestion de l'eau et le comportement des renforts (impact sur la matrice, attaque chimique des renforts).

V. PLAN DE LA THESE

L'objectif de cette thèse est de développer des composites à matrice géopolymère en voie acide. Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs moyens ont été mis en œuvre :

(i) L'identification du mécanisme de formation de la matrice géopolymère et de ces évolutions structurales en température sur une matrice modèle.

(ii) L'adaptation de la formulation de cette matrice modèle à l'élaboration des composites (température de consolidation, concentration en phosphore de la matrice). L'impact de la concentration en phosphore sur les propriétés de la matrice et du composite ont alors été analysées.

(iii) La sélection des fibres oxydes permettant le meilleur compromis coût-propriétés mécaniques ainsi que la détermination des paramètres procédés adaptée pour le couple fibres-matrice sélectionné.

Tout ceci afin d'identifier les paramètres matrice-fibres-procédé optimaux pour l'élaboration de composites à matrice géopolymère. A l'issue de ces optimisations, le comportement thermomécanique du composite optimisé a été évalué.

REFERENCES

-
- ¹ J. Cinquin, Les composites en aérospatiale, Techniques de l'Ingénieur (2002) Réf AM5645
- ² Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology, Part VII: Applications, Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, The American Ceramic Society, published 2015 by John Wiley & Sons Inc.
- ³ G. Camus, C. Lorette, R Pailler, F. Rebillat, B. Reignier, F. Teyssandier, Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues, Techniques de l'Ingénieur (2016) Réf AM4803
- ⁴ J. Binner, M. Porter, B. Baker, J. Zou, V. Venkatachalam, V. Rubio Diaz, A. D'Angio, P. Ramanujam, T. Zhang, T. Murthy, Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs – a review, International Materials reviews 65 [7] (2020) 389-444
- ⁵ P. Spriet, Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology- Chapter 21 : CMC applications to gas turbine, Editions Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, 2014
- ⁶ Z. Luo, X. Zhou, J. Yu, Mechanical properties of SiC/SiC composites by PIP process with a new precursor at elevated temperature, Materials Science & Engineering A607 (2014) 155–161
- ⁷ X. Bertran, C. Labrugère, M.A. Dourges, F. Rebillat, Oxidation Behavior of PAN-based Carbon Fibers and the Effect on Mechanical Properties, Oxid Met 80 (2013) 299–309
- ⁸ R. Yao, Z. Feng, L. Chen, Y. Zhang, B. Zhang, Oxidation behavior of Hi-Nicalon SiC monofilament fibres in air and O₂-H₂O-Ar atmospheres, Corrosion Science 57 (2012) 182-191
- ⁹ B. McFarland, E.J. Opila, Silicon carbide fiber oxidation behavior in the presence of boron nitride, Journal of the American Ceramic Society 101 [12] (2018)
- ¹⁰ M.H. Berger, A la recherche de la fibre céramique idéale, HDR Université Pierre et Marie Curie, 2011
- ¹¹ 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles Technical Reference Guide, September 2020, <https://multimedia.3m.com/mws/media/1327055O/3m-nextel-technical-reference-guide.pdf>
- ¹² S. Dai, P.R. Cunningham, S. Marshall, C. Silva, Influence of fibre architecture on the tensile, compressive and flexural behaviour of 3D woven composites, Composites: Part A 69 (2015) 195–207
- ¹³ A. Adumitroaie, E. J Barbero, Beyond plain weave fabrics – II. Mechanical properties, Composite Structures 93 [5] (2011) 1449-1462
- ¹⁴ N. S. Karaduman, Y. Karaduman, H. Ozdemir, G. Ozdemir, Textile Reinforced Structural Composites for Advanced Applications, IntechOpen (2017)
- ¹⁵ Y. Mao, J.W. Coenen, S. Sistla, X. Tan, J. Riesch, L. Raumann, D. Schwalenberg, T. Höschen, C. Chen, Y. Wu, C. Broeckmann, C. Linsmeier, Development of tungsten fiber-reinforced tungsten with a porous matrix, Phys. Scr. 2020 [T171] (2020)
- ¹⁶ F. W. Zok, Developments in Oxide Fiber Composites, J. Am. Ceram. Soc., 89 [11] (2006) 3309–3324
- ¹⁷ V. Guérineau, Mécanismes et cinétiques d'oxydation de matériaux ultraréfractaires sous conditions extrêmes, thèse Université Pierre et Marie Curie, 2017
- ¹⁸ J. Aveston, A. Kelly, Theory of multiple fracture of fibrous Composites, Journal of Materials Science 8 (1973) 352-362
- ¹⁹ K.K. Chawla, Ceramic Matrix Composites, Editions Chapman & Hall, Cambridge, UK, 1993
- ²⁰ D.M. Wilson, L.R Visser, High performance oxide fibers for metal and ceramic composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 32 [8] (2001) 1143-1153
- ²¹ E. Bourgain, J.J. Masson, A new method of modelling strength distributions for ceramic fibers, Composites Science and Technology 43 [3] (1992) 221-228
- ²² D. Koch, K. Tushtev, G. Grathwohl, Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties, Composites Science and Technology 68 (2008) 1165–1172
- ²³ C. B. Ramdane, Étude et modélisation du comportement mécanique de CMC oxyde/oxyde, thèse Université de Bordeaux, 2014

- ²⁴ M.A. Mattoni, J.Y. Yang, C.G. Levi, F.W. Zok, Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [11] (2001) 2594–602
- ²⁵ V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza, A review on basalt fibre and its composites, *Composites Part B: Engineering* 74 (2015) 74-94
- ²⁶ A.R. Bunsell, *Handbook of Ceramic Composites- Chapter Oxide Fibers*, Editions N.P. Bansal N.P., Springer, Boston, MA, 2005
- ²⁷ J.H.A. van der Woude, E.L. Lawton, *Fiberglass and Glass Technology -Chapter 3: Composite Design and Engineering*, Editions Frederick T. Wallenberger Paul A. Bingham, 2010
- ²⁸ C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, N. Texier-andoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal, *Construction and Building Materials* 232-117170 (2020) 1-14
- ²⁹ R. Pouhet, M. Cyr, Alkali–Silica Reaction in Metakaolin-Based Geopolymer Mortar, *Materials and Structures* 48 [3] (2015) 571-583
- ³⁰ A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 410 (2015) 127-134
- ³¹ Y.S. Wang, Y. Alrefaei, J.G. Dai, Influence of coal fly ash on the early performance enhancement and formation mechanisms of silico-aluminophosphate geopolymer, *Cem. Concr. Res.* 127, 105932 (2020)
- ³² N. Mascaraque, M. Bauchy, M. M. Smedskjaer, Correlating the Network Topology of Oxide Glasses with their Chemical Durability, *J. Phys. Chem. B* 121 [5] (2017) 1139–1147
- ³³ Z. B. Liu, Y. B. Zong, H. Y. Ma, W. B. Dai, S. H. Li, Effect of (CaO+MgO)/SiO₂ ratio on crystallisation and properties of slag glass–ceramics, *Advances in Applied Ceramics* 113 [7] (2014) 411-418
- ³⁴ Q. Qiu, M.Kumosa, Corrosion of E-glass fibers in acidic environments, *Composites Science and Technology* 57 [5] (1997) 497-50
- ³⁵ B. Wei, H. Cao, S. Song, Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment, *Mater. Des.* 31 (2010) 4244–4250
- ³⁶ V. Nasir, H. Karimipour, F. Taheri-Behrooz, M.M. Shokrieh, Corrosion behaviour and crack formation mechanism of basalt fibre in sulphuric acid, *Corros. Sci.* 64 (2012) 1–7
- ³⁷ Z. Li, T. Xiao, Q. Pan, J. Cheng, S. Zhao, Corrosion behaviour and mechanism of basalt fibres in acidic and alkaline environments, *Corrosion Science* 110 (2016) 15-22
- ³⁸ X.P. Wang, S. Tian, Preparation, Phase Transformation and Dielectric Properties of Aluminum Phosphate Compounds, *Mater. Sci. Forum* 475–479 (2005) 1197–1200
- ³⁹ N.P. Dergacheva, N.V. Kochetkova, S.V. Fomichev, V.A. Krenev, Basalt leaching with orthophosphoric acid, *Inorg. Mater.* 45 (2009) 1366–1369
- ⁴⁰ N.V. Kochetkova, N. P. Dergacheva, S.V. Fomichev, V.A. Krenev, Interaction of basalt with orthophosphoric acid, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54 (2009) 848–853
- ⁴¹ X. Yao, Z. Zhang, H. Zhua, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta* 493 [1-2] (2009) 49-54
- ⁴² C. Sotelo-Piña, E.N. Aguilera-González, A. Martínez-Luévanos, *Handbook of Ecomaterials, Geopolymers: Past, Present, and Future of Low Carbon Footprint Eco-Materials*, Editions L. Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov, 2017
- ⁴³ A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, thèse Université de Limoges, 2016
- ⁴⁴ E. Joussein, L'Halloysite : origine de la variabilité des propriétés physico-chimiques, thèse Université de Poitiers, 2004
- ⁴⁵ J. Rocha, J. Klinowski, Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite, *Angewandte Chemie International Edition in English* 29 [5] (1990) 553-554

- ⁴⁶ J. Baril, Titration infrarouge de l'acide phosphorique, *Can. J. Chem.*, 78 (2000) 490–507
- ⁴⁷ W. W. Rudolph, Raman- and infrared-spectroscopic investigations of dilute aqueous phosphoric acid solutions, *Dalton Trans.* 39 (2010) 9642–9653
- ⁴⁸ M. Cherif, A New Investigation of Aqueous Orthophosphoric Acid Speciation Using Raman Spectroscopy, *Journal of Solution Chemistry* 29 (2000) 255-269
- ⁴⁹ C. M. Preston, A Laser Raman Spectroscopic Study of Aqueous Orthophosphate Salts, *The Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 814-821
- ⁵⁰ C. Belver, M.A. Bañares Muñoz, M.A. Vicente, Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions, *Chem. Mater.* 14 [5] (2002) 2033–2043
- ⁵¹ P. Komadel, J. Madejová, Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals, *Developments in Clay Science* 1 (2006) 263-287
- ⁵² R.K. Iler, “The chemistry of silica – Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry”. John Wiley and Sons, New York, 1979
- ⁵³ J. Lützenkirchen, A. Abdelmonem, R. Weerasooriya, F. Heberling, V. Metz, R. Marsac, Abstract Adsorption of dissolved aluminum on sapphire-c and kaolinite: Implications for points of zero charge of clay minerals, *Geochemical Transactions* 15 [1] (2014)
- ⁵⁴ Y. He, L.Liu, L.He, X.Cui, Characterization of chemosynthetic $H_3PO_4-Al_2O_3-2SiO_2$ geopolymers, *Ceramics International* 42 [9] (2016) 10908-10912
- ⁵⁵ H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 493 (2018) 94–98
- ⁵⁶ L. Le-ping, C. Xue-min, Q. Shu-heng, Y. Jun-li, Z. Lin, Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 600–603
- ⁵⁷ H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, E. Kamseu, J.N.Y. Djobo, C. Leonelli, The influence of gibbsite in kaolin and the formation of berlinite on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Mater. Chem. Phys.* 199 (2017) 280–288
- ⁵⁸ C.N. Bewa, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, L. Cakanou, T.T. Mbakop, E. Kamseu, C.H. Rüschler, Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. *Appl. Clay Sci.* 198 (2020) 105813
- ⁵⁹ Y.-S. Wang, J.-G. Dai, Z. Ding, W.-T. Xu, Phosphate-based geopolymer: Formation mechanism and thermal stability, *Mater. Lett.* 190 (2017) 209–212
- ⁶⁰ B.I.D.L. Ndjock, J. Baenla, J.B.B. Mbah, A. Elimbi, M. Cyr, Amorphous phase of volcanic ash and microstructure of cement product obtained from phosphoric acid activation, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–10
- ⁶¹ D. S. Perera, J.V. Hanna, J. Davis, M.G. Blackford, B.A. Latella, Y. Sasaki, E.R. Vance Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials, *J Mater Sci* 43 (2008) 6562–6566
- ⁶² H. K. Tchakouté, C. H. Rüschler, Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study, *Applied Clay Science* 140 (2017) 81-87
- ⁶³ H. Celerier, J. Jouin, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid, *Journal of Non-Crystalline Solids* 500 (2018) 493–501
- ⁶⁴ H. Celerier, J. Jouin, A. Gharzouni, V. Mathivet, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Relation between working properties and structural properties from ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P NMR and XRD of acid-based geopolymers from 25 to 1000°C, *Mater. Chem. Phys.* 228 (2019) 293–302
- ⁶⁵ H. Douiri, I. Kaddoussi, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh, Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA, *J. Non-Cryst. Solids* 445–446 (2016) 95–101
- ⁶⁶ M. Sellami, M. Barre, M. Toumi, Synthesis, thermal properties and electrical conductivity of phosphoric acid-based geopolymer with metakaolin, *Appl. Clay Sci.* 180 (2019) 105192

- ⁶⁷ H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, Mourad Arous, Z. Fakhfakh, Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 , *Materials Letters* 116 (2014) 9-12
- ⁶⁸ S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Geopolymers Based on Phosphoric Acid and Illito-Kaolinitic Clay, *Advances in Materials Science and Engineering* 7 (2016) 1-7
- ⁶⁹ S. Louati, W. Hajjaji, S. Baklouti, B. Samet, Structure and properties of new eco-material obtained by phosphoric acid attack of natural Tunisian clay, *Appl. Clay Sci.* 101 (2014) 60–67
- ⁷⁰ T. Dong, Y. Zhang, Y. Jiang, G. Zhao, X. Yu, Workability and mechanical property of metakaolin phosphate acid based geopolymer, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 267 (2019) 022002
- ⁷¹ J.N.Y. Djobo, D. Stephan, A. Elimbi, Setting and hardening behavior of volcanic ash phosphate cement, *J. Build. Eng.* 31 (2020) 101427
- ⁷² J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, D. Stephan, Phase and dimensional stability of volcanic ash-based phosphate inorganic polymers at elevated temperatures, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–12
- ⁷³ M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, C. Zanelli, M. Doggy, M. Dondi, E. Srasra, Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 510-516
- ⁷⁴ H. K. Tchakouté, C. H. Rüscher, E. Kamseu, F. Andreola, C. Leonelli, Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements, *Applied Clay Science* 147 (2017) 184–194
- ⁷⁵ Y.-S. Wang, J.L. Provis, J.-G. Dai, Role of soluble aluminum species in the activating solution for synthesis of silico-aluminophosphate geopolymers. *Cem. Concr. Compos.* 93 (2018) 186–195
- ⁷⁶ C. Guo, K. Wang, M. Liu, X. Li, X. Cui, Preparation and characterization of acid-based geopolymer using metakaolin and disused polishing liquid, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9287–9291
- ⁷⁷ T. Dong, S. Xie, J. Wang, Z. Chen, Q. Liu, Properties and characterization of a metakaolin phosphate acid-based geopolymer synthesized in a humid environment, *J. Aust. Ceram. Soc.* 56 (2020) 175–184
- ⁷⁸ C. Bai, A. Conte, P. Colombo, Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing, *Mater. Lett.* 188 (2017) 379–382
- ⁷⁹ Q. Shuai, Z. Xu, Z. Yao, X. Chen, Z. Jiang, X. Peng, R. An, Y. Li, X. Jiang, H. Li, Fire resistance of phosphoric acid-based geopolymer foams fabricated from metakaolin and hydrogen peroxide, *Mater. Lett.* 263 (2020) 127228
- ⁸⁰ P. Komadel, J. Madejová, Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals, *Developments in Clay Science* 1 (2006) 263-287
- ⁸¹ L. Le-ping, C. Xue-min, H. Yan, L. Si-dong, G. Si-yu, The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures, *Materials Letters* 66 (2012) 10–12
- ⁸² M. Zribi, B. Samet, S. Baklouti, Mechanical, microstructural and structural investigation of phosphate-based geopolymers with respect to P/Al molar ratio, *Journal of Solid State Chemistry* 281 (2020) 121025
- ⁸³ H. K. Tchakouté, D. Fotio, C.H. Rüscher, E. Kamseu, J.N.Y. Djobo, M. C. Bignozzi, C. Leonelli, The effects of synthesized calcium phosphate compounds on the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements, *Construction and Building Materials* 163 (2018) 776–792
- ⁸⁴ C. N. Bewa, H.K. Tchakouté, D. Fotio, C. H. Rüscher, E. Kamseu, C. Leonelli, Water resistance and thermal behavior of metakaolin-phosphate-based geopolymer Cements, *Journal of Asian Ceramic Societies* 6 [3] (2018) 271-283
- ⁸⁵ S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Acid-based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 571–578
- ⁸⁶ M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, C. Zanelli, M. Doggy, M. Dondi, E. Srasra, Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 510–516

- ⁸⁷ P.F.James, Y. Iqbal, U.S.Jais, S.Jordery, W.E.Lee, Crystallisation of silicate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 219 (1997) 17-29
- ⁸⁸ R. J. Kirkpatrick, R. K. Brow, Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5 [1] (1995) 9-21
- ⁸⁹ H Grussaute, Les dopants phosphates dans les verres silicatés, thèse Université de Lille 1, 1998
- ⁹⁰ M. W. G Lockyer, D. Holland, R. Dupree, NMR investigation of the structure of some bioactive and related glasses, *J. Non-Cryst. Solids.*, 188, 207-219
- ⁹¹ R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, J.A. Collins, M.W.G. Lockyer, Magic angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 112 (1989) 111
- ⁹² E.E. Metwalli, R.K. Brow, F.S. Stover, Cation Effects on Anion Distributions in Aluminophosphate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1025
- ⁹³ H. Gan, P. Hess, Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses, *Amer. Mineral.*, 77 (1992) 495-506
- ⁹⁴ M.J. Toplis, D.B. Dingwell, G. Libourel, The effect of phosphorus on the iron ratio, viscosity, and density of an evolved ferro-basalt, *Contrib. Mineral. Petrol.* 11 (1994), 293-204.
- ⁹⁵ Y Cao, C. Shao, F. Wang, W. Xu, S. Wang, L. Hu, C. Yu., Local environment regulation and performance analysis in Nd³⁺-doped SiO₂-Al(PO₃)₃ binary composite glass, *J. Non-Cryst. Solids* 481 (2018) 164-169
- ⁹⁶ M. Kamal, I.K. Battisha, M.A. Salem, A.M.S. El Nahrawy, Structural and thermal properties of monolithic silica-phosphate (SiO₂-P₂O₅) gel glasses prepared by sol-gel technique, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58 (2011) 507-517
- ⁹⁷ C. Coelho, T. Azais, L. Bonhomme-Coury, J. Maquet, D. Massiot, C. Bonhomme, Application of the MAS-J-HMQC experiment to a new pair of nuclei {²⁹Si,³¹P}: Si₅O(PO₄)₆ and SiP₂O₇ polymorphs, *J. Magn. Reson.* 179 (2006) 114-119
- ⁹⁸ M. Rokita, M. Handke et W. Mozgawa, Spectroscopic studies of the amorphous SiO₂-AlPO₄ materials, *Journal of Molecular Structure* 511-512 (1999) 277-280
- ⁹⁹ C. Soubelet, M. Albano et M. Conconi, Sintering, microstructure and hardness of Y-TZP- 64S bioglass ceramics, *Ceramics International* 1 [15] (2018) 4868-4874
- ¹⁰⁰ H. Ting, S. Page, G. Poologasundarampillai, S. Chen, B. Yu, J. Hanna, J. Jones, Phosphate content affects structure and bioactivity of sol-gel silicate bioactive glasses, *Int J Appl Glass Sci* 8 (2017) 372-382
- ¹⁰¹ P. K. Jha, O. Pandey, K. Singh, FTIR spectral analysis and mechanical properties of sodium phosphate glass-ceramics, *Journal of Molecular Structure* 1083 (2015) 278-285
- ¹⁰² B. Tiwari, A Dixit, GP Kothiyal, M Pandey, SK Deb, Preparation and characterization of phosphate glasses containing titanium, *BARC Newsletter* 1285 (2007)
- ¹⁰³ D. Brauer, D. Möncke, *RSC Smart Materials No 23 – Chapter 3: Introduction to the Structure of Silicate, Phosphate and Borate Glasses* (2017)
- ¹⁰⁴ H.J. de Jager, L. Prinsloo, The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy, *Thermochimica Acta* 376 [12] (2001) 187-196
- ¹⁰⁵ L. v. Wullen, G. Tricot, S. Wegner, An advanced NMR protocol for the structural characterization of aluminophosphate glasses, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 32 (2007) 44-52
- ¹⁰⁶ J. Varlec, A. Krajnc, M. Mazaj, A. Ristić, K. Vanatalu, A. Oss, A. Samoson, V. Kaučič, G. Mali, Dehydration of AlPO₄-34 studied by variable-temperature NMR, XRD and first-principles calculations, *New J. Chem.* 40 (2015) 4178-4186
- ¹⁰⁷ W.Z. Renshun Xu, J. Xu, Z. Tian, F. Deng, X. Han, X. Bao, Multinuclear Solid-State NMR Studies on the Formation Mechanism of Aluminophosphate Molecular Sieves in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 5848-5854

- ¹⁰⁸ Y. Fang, X. Li, X. Liang, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, Characterization and fluorine-free microwave hydrothermal synthesis of AlPO₄-5 molecular sieves as adsorbents, *J Porous Mater* 24 (2017) 315–325
- ¹⁰⁹ C. Chen, B. Feng, S. Hu, Y. Zhang, S. Li, L. Gao, X. Zhang, K. Yu, Control of aluminum phosphate coating on mullite fibers by surface modification with polyethylenimine, *Ceramics International* 44 (2018) 216–224
- ¹¹⁰ S.W. Yung, S.M. Hsu, C.C. Chang, K.L. Hsu, T.S. Chin, H.I. Hsiang, Y.S. Lai, Thermal, chemical, optical properties and structure of Er³⁺-doped and Er³⁺/Yb³⁺-codoped P₂O₅-Al₂O₃-ZnO glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 [14] (2011) 1328-1334
- ¹¹¹ A.M. Arjona, M.A. Alario Franco, Kinetics of the thermal dehydration of variscite and specific surface area of the solid decomposition products, *J. Therm. Anal.* 5 (1973) 319-328
- ¹¹² W. Mekky, P.S. Nicholson, Nano- aluminum-phosphate via a polymerized organic-inorganic complex route, *J. Mater. Process. Technol.* 190 (2007) 393-396
- ¹¹³ R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Springer Science & Business Media (1998)
- ¹¹⁴ P. Prado-Herrero, J. Garcia-Guinea, E. Crespo-Feo, V. Correcher, Temperature-induced transformation of metavariscite to berlinite, *Phase Transit. Multinatl. J.* 83 [6] (2010) 440–449
- ¹¹⁵ K. Sakamoto, Y. Tsunawaki, H. Nakayama, S. Yamaguchi, J. Ichihara, M. Tsuhako, Effect of phosphoric acid on thermal phase transformation of crystalline aluminium phosphates, *Phosphorus Res. Bull.* 6 (1996) 265–268
- ¹¹⁶ K. Druppel, A. Hosch, G. Franz, The system Al₂O₃-P₂O₅-H₂O at temperatures below 200 °C: Experimental data on the stability of variscite and metavariscite AlPO₄·2H₂O, *Am. Mineral.* - AMER Miner. 92 (2007) 1695–1703
- ¹¹⁷ R. Frost, R. Scholz, F. Belotti, A. López, F. Theiss, A vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral vantasselite Al₄(PO₄)₃(OH)₃·9H₂O, *Spectrochim. Acta, Part A*, 147 (2015) 185–192
- ¹¹⁸ B. Boonchom, S. Kongtaweelert, Study of kinetics and thermodynamics of the dehydration reaction of AlPO₄ · H₂O, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 [2] (2010) 531–538
- ¹¹⁹ F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1961) 1762–1776
- ¹²⁰ H.A. Graetsch, High-temperature phase transitions and intermediate incommensurate modulation of the tridymite form of AlPO₄, *Zeitschrift für Kristallographie. Z Krist.* 222 [5] (2007) 226–233
- ¹²¹ K. Byrappa, S. Srikanthaswamy, Recent progress in the growth and characterization of aluminum orthophosphate crystals, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 21 (1991) 199–254
- ¹²² R.C.L. Mooney, The crystal structure of aluminium phosphate and gallium phosphate, low-cristobalite type, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 728–734
- ¹²³ H.A. Graetsch, Two forms of aluminium phosphate tridymite from X-ray powder data, *Acta Crystallogr. C* 56 (2000) 401–403.
- ¹²⁴ R. Brill, A. Debretteville, On the chemical bond type in AlPO₄, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 567–570
- ¹²⁵ W.R. Beck, Crystallographic Inversions of the Aluminum Orthophosphate Polymorphs and Their Relation to Those of Silica, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 [4] (1949) 147–151
- ¹²⁶ M.Rokita, M.Handke, W.Mozgawa, Spectroscopic studies of polymorphs of AlPO₄ and SiO₂, *Journal of Molecular Structure* 450 [1-3] (1998) 213-217
- ¹²⁷ N.V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, SpringerMineralogy, Springer International Publishing, Switzerland, 2016
- ¹²⁸ S Yan, P He, D. Jia, Z. Yang, X. Duan, S. Wang, Y. Zhou, Effect of fiber content on the microstructure and mechanical properties of carbon fiber felt reinforced geopolymer composites, *Ceramics International* 42 (2016) 7837–7843
- ¹²⁹ D.H. Tran, D. Kroisová, P. Louda, O. Bortnovsky, P. Bezucha, Effect of curing temperature on flexural properties of silica-based geopolymer carbon reinforced composite, *JAMME* 37 [2] (2009)

- ¹³⁰ P. He, D. Jia, T. Lin, M. Wang, Y. Zhou, Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites, *Ceramics International* 36 (2010) 1447–1453
- ¹³¹ P He, D. Jia, B. Zheng, S. Yan, J. Yuan, Z. Yang, X. Duan, J. Xu, P. Wang, Y. Zhou, SiC fiber reinforced geopolymer composites, part 2 : Continuous SiC fiber, *Ceramics International* 42 (2016) 12239–12245
- ¹³² A. Farrugia ; Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide, thèse Université de Toulouse, 2013
- ¹³³ R.A. Sa Ribeiro, M.G. Sa Ribeiro, W.M. Kriven, A Review of Particle- and Fiber- Reinforced Metakaolin-Based Geopolymer Composites, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 [3] (2017) 307-322
- ¹³⁴ D. Pernica, P. N. B. Reis, J. A. M. Ferreira, P. Louda, Effect of test conditions on the bending strength of a geopolymer-reinforced composite, *J Mater Sci* 45 [3] (2010) 744–749
- ¹³⁵ G.-W. Lee, N.-J. Lee, J. Jang, K.-J. Lee, J.-D. Nam, Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites, *Composites Science and Technology* 62 (2002) 9–16
- ¹³⁶ N. Patel, V. Rohatgi, L.L. James, Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass mat, *Polymer Engineering and Science* 35 (1995) 837-851
- ¹³⁷ M. Mehdikhani, L. Gorbatikh, I. Verpoest, S.V. Lomov, Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics and effects on mechanical performance, *Journal of Composite Materials* 53 [12] (2019) 1579–1669
- ¹³⁸ M. S. Muñoz-Villarreal, A. Manzano-Ramírez, S. Sampieri-Bulbarela, J. Ramón Gasca-Tirado, J.L. Reyes-Araiza, J.C. Rubio-Ávalos, J.J. Pérez-Bueno, L.M. Apatiga, A. Zaldivar-Cadena, V. Amigó-Borrás, The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer, *Mater. Lett.* 65 (2011) 995–998
- ¹³⁹ Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 218–223
- ¹⁴⁰ S. Park, M. Pour-Ghaz, What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin ?, *Constr. Build. Mater.* 182 (2018) 360–370
- ¹⁴¹ K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K.J.D. MacKenzie, Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications, *Journal of the European Ceramic Society* 29 [10] (2009) 1917-1923
- ¹⁴² M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers, *Journal of the American Ceramic Society* 95 [7] (2012)
- ¹⁴³ C. Kuenzel, L. Li, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers, *Construction and Building Materials* 66 (2014) 442-446
- ¹⁴⁴ J.L. Vilaplana, F.J. Baeza, O. Galao, E.G. Alcocel, E. Zornoza, P. Garcés, Mechanical properties of alkali activated blast furnace slag pastes reinforced with carbon fibers, *Construction and Building Materials* 116 (2016) 63-71
- ¹⁴⁵ S. Aydın, B. Baradan, The effect of fiber properties on high performance alkali-activated slag/silica fume mortars, *Composites Part B: Engineering* 45 [1] (2013) 63-69
- ¹⁴⁶ N. Ranjbar, M. Mehrali, M. Mehrali, U. J. Alengaram, M. Zamin Jumaat, High tensile strength fly ash based geopolymer composite using copper coated micro steel fiber, *Construction and Building Materials* 112 (2016) 629-638
- ¹⁴⁷ N.K. Lee, J.G. Jang, H.K. Lee, Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages, *Cement and Concrete Composites* 53 (2014) 239-248

CHAPITRE II

Matières premières, protocoles
expérimentaux et techniques
de caractérisation

I.	MATIERES PREMIERES.....	53
II.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	54
1.	Préparation des liants	54
2.	Préparation des composites.....	56
a.	Imprégnation des tissus.....	56
b.	Consolidation	58
c.	Stabilisation thermique du composite.....	58
3.	Nomenclature	59
4.	Traitements thermiques.....	60
5.	Essais de qualification	60
III.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	61
1.	Caractérisations physico-chimiques	61
2.	Caractérisations structurales.....	62
3.	Caractérisations morphologiques et microstructurales	63
4.	Comportement en température	64
5.	Propriétés d'usage des mélanges réactionnels	65
6.	Propriétés d'usage des matrices.....	66
7.	Propriétés mécaniques.....	66
a.	Essais de compression	66
b.	Essais de cisaillement à appuis rapprochés	67
c.	Essais de traction	68
d.	Essais de traction sur monofilaments	69

INTRODUCTION

Ce chapitre présente les différentes matières premières utilisées pour l'élaboration des matrices et des composites. Le protocole de synthèse de ces matériaux est ensuite explicité avec les différents paramètres de formulation et de procédés testés. Enfin, les techniques de caractérisation physico-chimiques, thermiques, structurales, morphologiques et mécaniques utilisées pour caractériser ces matériaux sont présentées.

I. MATIERES PREMIERES

Les matières premières utilisées sont regroupées au sein du Tableau 7. Le kaolin KI est calciné en four statique à 750 °C pendant 4 h (rampe à 5 °C/min) pour obtenir le métakaolin MI. Les solutions d'acide orthophosphorique sont obtenues par dilution d'une solution commerciale (Tableau 7 A).

Des fibres cristallisées à base d'alumine sont fournies par 3M : N610 et N440 (Tableau 7 B). Ces fibres sont employées sous forme de tissus bidimensionnels. La fibre N610 est constituée d'alumine quasiment pure (< 99 %m) de type α alors que la fibre N440 est constituée à 70 %m d'alumine de type γ (moins stable thermiquement) et de 28 %m de silice stabilisée avec 2 %m de B_2O_3 . Lors de leur élaboration, ces fibres sont recouvertes d'un ensimage d'alcool polyvinylique (PVA) avec des additifs pour faciliter les opérations de tissage et les manipulations des tissus. Les fibres de basalte sont produites par Isomatex. Ce sont des fibres aluminosilicatées amorphes livrées sous forme de tissus bidimensionnels. Quelle que soit la nature de la fibre (N440, N610 ou basalte), l'ensimage d'origine des tissus est conservé (*i.e.* sans traitement de désensimage), afin de faciliter leurs manipulations lors de l'étape d'imprégnation et pour protéger les fibres de l'environnement agressif de la matrice.

Tableau 7 : données relatives aux matières premières - (A) métakaolin, acide orthophosphorique et charges d'alumine, (B) fibres.

(A)

Nom	Fournisseur	Composition / pureté (%m)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	D50 (µm)	Si/Al
KI	IMERYS	SiO ₂ : 54 ; Al ₂ O ₃ : 46	2,557	6,0	1,00
H ₃ PO ₄	VWR	H ₃ PO ₄ : 85-90 ; H ₂ O : 10-15	1,689		
Al ₂ O ₃	Baikowski	Al ₂ O ₃ : 100	3,97	0,12	

(B)

Nom	Fournisseur	Composition		Phase cristalline	Tissage	Ensimage	Diamètre des filaments (µm)
		SiO ₂ (% _m)	Al ₂ O ₃ (% _m)				
Fibres N610	NEXTEL		99	α Al ₂ O ₃	Satin	PVA + Additifs	11-13
Fibres N440	NEXTEL	28	70	γ Al ₂ O ₃ + silice amorphe	Satin	PVA + Additifs	10-12
Fibres basalte	ISOMATEX			Amorphe	Satin		9-11

II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Préparation des liants

Les différentes étapes et paramètres de la synthèse de la matrice sont décrits en Figure 20. Différentes variables sont étudiées afin d'optimiser la formulation des matrices géopolymères : concentration en phosphore, ajout de charges et mode de dispersion. Certains paramètres du procédé d'élaboration des composites sont également étudiés : conditions de consolidation et de pressage. L'acide orthophosphorique (14,7 M) est dilué dans une proportion variable d'eau déminéralisée pendant 5 min sous agitation magnétique (~ 250 rpm) afin

d'obtenir une solution d'acide diluée de concentration variable. La solution d'acide diluée et le métakaolin sont ensuite malaxés pendant 5 min à vitesse constante (~ 400 rpm).

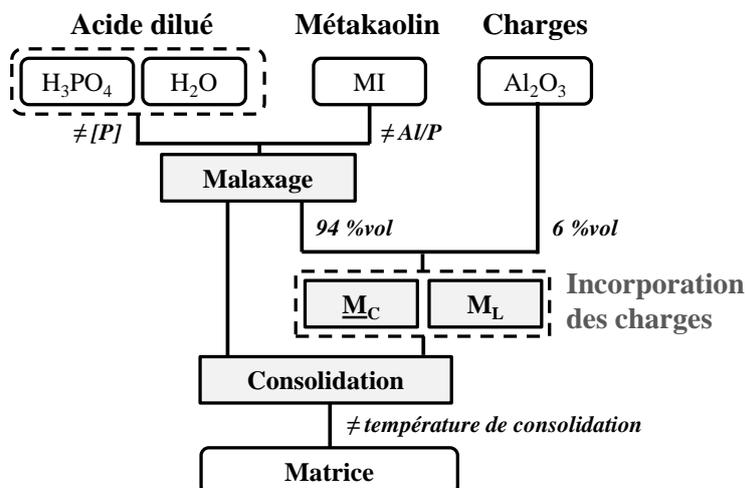


Figure 20 : protocole de synthèse des matrices géopolymères.

Des charges d'alumine peuvent être ajoutées à ce mélange correspondant à 6 % vol, *i.e.* 19 % m (cf. chapitre IV-II3a p115). Deux protocoles sont alors testés (Tableau 8). Pour le protocole M_C , les charges sont introduites progressivement dans le mélange réactionnel qui continue à être malaxé à la vitesse de ~ 400 rpm. L'ensemble est malaxé 5 min à l'air (M_C). Dans le cadre d'un malaxage long (M_L), le mélange réactionnel initial est transféré dans un bécher hermétique afin de limiter les pertes d'eau lors de cette élaboration (~ 24 h). Les charges sont ajoutées, puis l'ensemble est mélangé une heure à ~ 250 rpm. Le mélange est alors laissé au repos pendant 23 h, puis ré-agité 15 minutes avant utilisation (Tableau 8).

Tableau 8 : protocoles de mélanges étudiés et notation associée.

Nomenclature	Protocole de mélange
M_C	Introduction des charges, suivi de 5 min de malaxage
M_L	Introduction des charges et mélange pendant 1 h, puis 23 h de repos et 15 min d'agitation avant utilisation.

La nomenclature utilisée pour désigner la formulation de la matrice sera : X/P_Y avec X le rapport Al/P, P la concentration de la solution d'acide dilué et Y la charge employée et son mode de mélange, le cas échéant. Par exemple la notation suivante 1/4,2_Al₂O₃/M_C signifie que

la matrice a été élaborée avec un rapport Al/P = 1, à partir d'une solution d'acide diluée à 4,2 M et où des charges d' Al_2O_3 ont été ajoutées selon le protocole de mélange M_c .

L'ensemble des formulations de matrices sont récapitulées en annexe 2a (p 163).

2. Préparation des composites

a. Imprégnation des tissus

Une fois le mélange réactionnel malaxé, l'imprégnation est effectuée. Avant l'imprégnation, les éléments nécessaires au pressage sont mis en place. Ceux-ci se composent d'une plaque métallique sur laquelle est disposée des protections en téflon, afin de limiter les contacts entre le milieu corrosif et la plaque métallique (Figure 21). Sur ces protections, un tissu d'arrachage est placé, facilitant le démoulage.

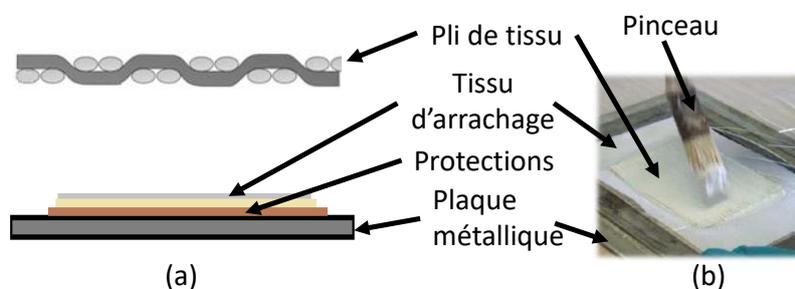


Figure 21 : mise en place avant la première imprégnation avec (a) la représentation des différents constituants nécessaires et (b) une visualisation de ces éléments sur une photographie.

Pour effectuer l'imprégnation des tissus, un pli de tissu est déposé sur le tissu d'arrachage (Figure 22 A). La matrice est alors répartie sur l'ensemble de sa surface avec un pinceau. Ce premier pli est ensuite retourné et plaqué sur le tissu d'arrachage. Un rouleau est alors appliqué sur toute la surface pour faciliter l'imprégnation.

Un pli de tissu, i.e. 2^e pli, est ensuite placé sur ce 1^{er} pli imprégné. Puis, de la matrice est déposée au pinceau (Figure 22 B.a.). Un pli de tissu, i.e. 3^e pli, est alors placé sur ce pli imprégné (Figure 22 B.b.). Plusieurs passages au rouleau sont alors exercés sur toute la surface (Figure 22 B.c.). Les opérations (a, b et c) sont ensuite répétées jusqu'à l'imprégnation de l'ensemble des plis. La masse de matrice déposée est contrôlée (i.e. mesurée et comparée à une valeur théorique) pour chaque pli de tissu imprégné (après l'état d'imprégnation de chaque tissu (a)).

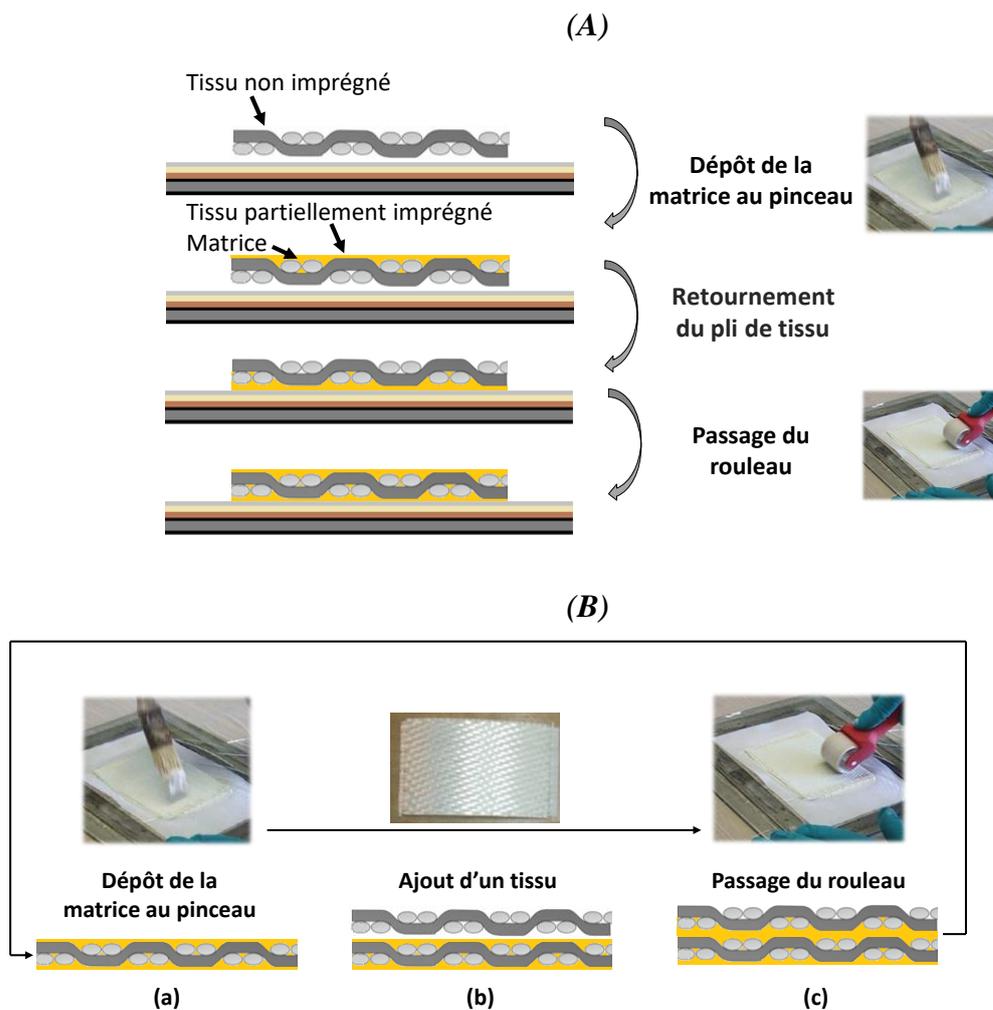


Figure 22 : imprégnation (A) du premier pli de tissu, puis (B) des plis suivants.

Une fois l'ensemble des plis imprégnés, une cale est mise en place autour du composite (Figure 23). Cette cale sert à fixer la fraction volumique de fibres maximale du composite, celle-ci étant corrélée à l'épaisseur du composite. L'épaisseur de cette cale correspond à l'épaisseur que le composite final devra avoir après pressage pour atteindre la fraction volumique de fibres souhaitée de 50 %vol. Une fois l'épaisseur des cales atteinte, tout phénomène (ex. : perte de solvant, retrait volumique...) permettant d'accroître ce taux volumique (*i.e.* diminuer l'épaisseur du composite) sera rendu inefficace. Ainsi, lors du pressage, le composite passe de l'épaisseur h_1 à l'épaisseur de la cale h_2 (Figure 23). Les éléments nécessaires au pressage (tissu d'arrachage, protections, plaque métallique) sont placés délicatement sur le pli supérieur. L'ensemble est alors placé dans une protection (*i.e.* sac) hermétique (Figure 23 A et B).

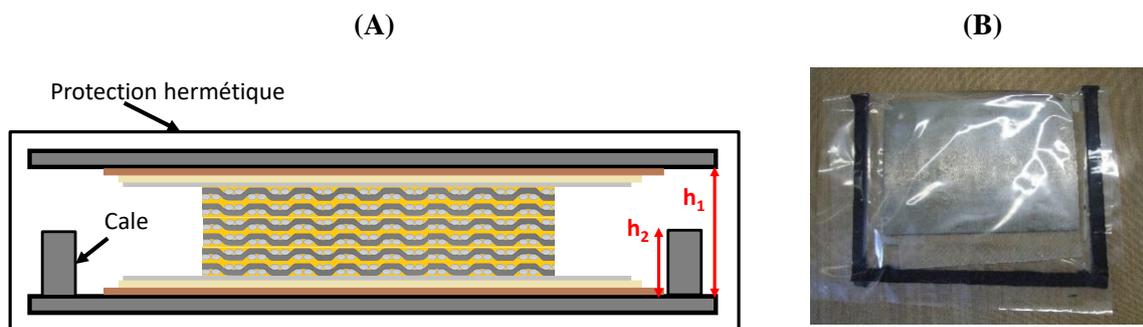


Figure 23 : mise en place finale de la cale, des éléments nécessaires au pressage et de la protection hermétique.

b. Consolidation

Le composite est consolidé. Le protocole de consolidation usuel (nommé « $C_{6/44}$ ») se déroule selon le cycle suivant : pressage sous presse à 25 bars au manomètre pendant 6 h à 70 °C. Puis, le composite est placé à l'étuve à 70 °C jusqu'à consolidation (44 h). Le pressage et la consolidation sont effectués en conditions endogènes, *i.e.* sans quitter la protection hermétique (Figure 23). La nomenclature employée est $C_{\text{temps de consolidation sous presse (h)} / \text{temps de consolidation à l'étuve (h)}}$. Par exemple, la désignation $C_{50/0}$ correspond à une consolidation uniquement effectuée sous presse (0 h d'étuve).

c. Stabilisation thermique du composite

Un traitement thermique de stabilisation est effectué. Le traitement thermique usuel consiste en une montée à 5 °C/min jusqu'à 250 °C suivie d'un palier de deux heures. Les raisons de ce cycle de stabilisation sont explicitées en chapitre III.

Le traitement thermique est réalisé soit en étuve (usuel), soit sous presse afin de diminuer le taux de porosité des composites et d'accroître la fraction volumique de fibres. La nomenclature employée est T_x avec $x = \text{« ét »}$ pour un traitement thermique à 250 °C effectué à l'étuve et $x = \text{« pr »}$ pour un traitement thermique à 250 °C effectué sous presse.

L'ensemble des étapes d'élaboration des composites est résumé en Figure 24.

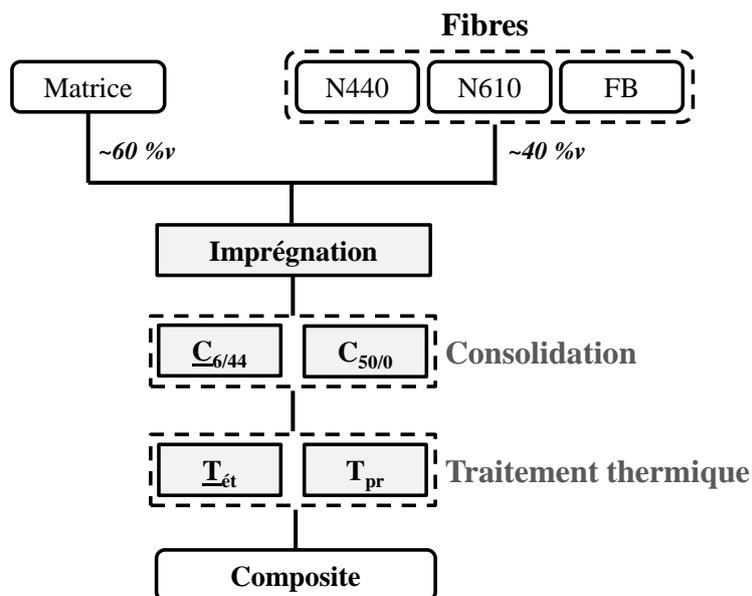


Figure 24 : protocole de synthèse des composites à matrice géopolymère.

L'ensemble des formulations de composites et leurs conditions d'élaboration associées est récapitulé en annexe 2a (p 163).

3. Nomenclature

La nomenclature générale employée pour désigner les composites sera la suivante :

$$Fz/(X/P_Y)/(C_{b/c}\ T_e)$$

Avec Fz : le type de fibres ; $(X-[P]_Y-M_a)$: les données concernant la matrice (cf. Chapitre II- III p54) ; $(C_{b/c}\ T_e)$: les données concernant le procédé d'élaboration du composite avec $C_{b/c}$: les conditions de consolidation et T_e : les conditions de traitement thermique.

L'ensemble des protocoles d'élaboration et leurs nomenclatures sont récapitulés dans le Tableau 9. L'ensemble des protocoles de mélange, de consolidation et de traitement thermique usuels seront repérés par un soulignement de la première lettre de la nomenclature employée.

Pour une meilleure lisibilité, dans les chapitres III, IV et V, au début de chaque paragraphe, les paramètres communs de formulations et de protocoles d'élaboration seront indiqués. Les notations matériaux feront alors uniquement référence aux paramètres qui varient au sein du paragraphe.

Tableau 9: protocoles de (A) consolidation et (B) traitement thermique ainsi que leur nomenclature associée.

	Nomenclature	Protocole de traitement thermique
(A)	$\underline{C}_{6/44}$	Consolidation usuelle : 6 h de pressage, suivi de 44 h de consolidation à l'étuve à 70 °C.
	$\underline{C}_{50/0}$	Le composite est uniquement consolidé sous presse pendant 50 h (70 °C).
(B)	$\underline{T}_{ét}$	Traitement thermique usuel : le composite est traité thermiquement à l'étuve à 250 °C.
	\underline{T}_{pr}	Le composite est traité thermiquement sous presse à 250 °C.

4. Traitements thermiques

Différents traitements thermiques sont effectués sur les matrices (monolithes) ou sur les composites. Ces traitements consistent en une rampe à 5 °C/min jusqu'à la température donnée suivi d'un palier de deux heures et d'un refroidissement à la vitesse du four. Cette température dépend de l'essai effectué et sera précisée le cas échéant. Pour les tenues au feu effectuées sur les matrices géopolymères, cette température est de 1000 °C.

Le désensimage des fibres est effectué par des traitements thermiques à des températures supérieures à 500 °C pour s'assurer de la pyrolyse de l'ensimage organique.

5. Essais de qualification

La qualité d'imprégnation des tissus est caractérisée expérimentalement. Pour chaque type de tissu, le protocole suivant est mis en place : de la matrice (avec une [P] définie) est appliquée au pinceau sur un pli du tissu. L'imprégnation est considérée comme facile si la matrice se répartit aisément et de manière homogène sur la surface du tissu (Figure 25 A). L'imprégnation est considérée comme moyenne/difficile si la matrice se répartit sur la surface du tissu avec difficulté (force supplémentaire, ...). Dans ce cas-là, la matrice semble asséchée. L'imprégnation est considérée comme impossible si la matrice ne s'étale pas ou se décolle du tissu lors de l'étalement (Figure 25B).

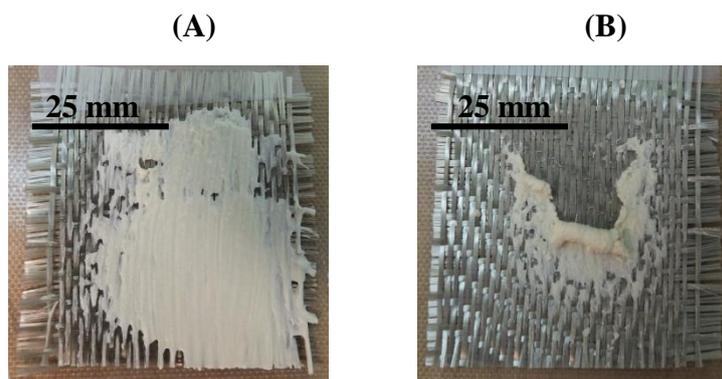


Figure 25 : exemples d'imprégnation de tissus de fibres de basalte avec des matrices géopolymères - (A) imprégnation facile et (B) imprégnation impossible.

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisations physico-chimiques

Les mesures de valeurs de pH sont effectuées à partir de l'appareil Eutech Instruments pH 510 équipé d'une électrode pH electrode SenTix 22 couvrant la gamme de pH de 0 à 14. Avant chaque campagne de mesure, la sonde pH est étalonnée à partir de solutions étalon à des valeurs de pH de 0, 4 et 7. Les mesures sont réalisées à température ambiante. Pour les mesures de valeurs de pH des mélanges réactifs, l'électrode est immergée directement au sein du mélange réactif. La valeur de pH est mesurée 1 minute après immersion. Trois essais sont effectués par composition. Pour suivre l'évolution des valeurs de pH, les échantillons sont placés dans des contenants hermétiques de dimensions : 32 mm de diamètre et 80 mm de hauteur. Ils sont ensuite recouverts d'eau distillée (pH~ 6,4) l'Équation 7 soit vérifiée.

$$\frac{m_{\text{géopolymère}}}{m_{\text{eau}}} = 1 \quad \text{Équation 7}$$

Avec $m_{\text{géopolymère}}$ la masse de l'échantillon de géopolymère consolidé et m_{eau} la masse d'eau ajoutée.

Les demandes en eau sont réalisées sur différents types de tissus. Ces tests ne sont pas normalisés. Les essais sont menés selon le protocole suivant : un pli de tissu sec est pesé avant immersion. Il est ensuite immergé à l'aide d'une pince dans de l'eau distillée pendant 60 secondes. Le tissu mouillé est ensuite posé 1 à 2 secondes sur du papier absorbant pour chaque

face afin d'ôter l'eau excédentaire (film d'eau en surface des plis). Les tissus sont ensuite immédiatement pesés. Pour chaque type de tissu, trois éprouvettes de tissu sont testées.

La demande en eau est ensuite calculée en Équation 8:

$$\text{Demande en eau} = 1 - \left(\frac{m_{\text{immergé}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} \right) \quad \text{Équation 8}$$

Avec $m_{\text{immergé}}$ la masse du pli de tissu pesée après immersion et m_{sec} la masse du pli de tissu sec avant immersion.

Des suivis de séchage des matrices sans renfort sont réalisés préalablement aux mesures de porosité par la méthode d'Archimède, afin de diminuer la présence d'humidité au sein des échantillons. Les échantillons sont placés dans un dessiccateur en verre avec du gel de silice (< 30 %HR), changé régulièrement. Les échantillons sont pesés à intervalles réguliers : toutes les demi-journées (8 h, 17 h) au début du séchage puis une fois par jour pour des temps longs. L'étude des cinétiques de séchage donne des indications sur la quantité d'eau présente initialement, le type de porosité (ouverte) et leurs interconnexions [148].

2. Caractérisations structurales

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de définir les différents groupements moléculaires présents au sein d'un matériau. En effet, lorsque celui-ci est irradié par le faisceau infrarouge, les liaisons vibrent lors de leur interaction avec le rayonnement. Chaque liaison possède ses modes propres de vibration caractéristiques. Les mesures sont réalisées avec l'appareil THERMOFICHER SCIENTIFIC NICOLET 380. Le mode réflexion (ATR) est exploité pour les échantillons en cours de consolidation. Le mode transmission a été utilisé pour les échantillons consolidés et traités thermiquement. Pour cela, les échantillons sont broyés. Des pastilles de KBr, où une faible quantité d'échantillon est ajoutée, sont alors élaborées. Les acquisitions sont effectuées entre 4000 et 500 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC (Nicolet Instrument) permet l'acquisition et le traitement des données.

Les analyses par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide sont effectuées pour identifier les réseaux formés au sein des matrices géopolymères en caractérisant l'environnement proche d'atomes caractéristiques, dans notre cas P, Al et Si. Ces analyses sont menées au sein du laboratoire Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid sur un spectromètre

Bruker AVANCE-400 à température ambiante. Les spectres ^{31}P , ^{29}Si and ^{27}Al ont été enregistrés respectivement à 161,98 ; 79,49 et 104,26 MHz. Le détail de cette technique est présenté en annexe 2.b. p 166 (principe de fonctionnement, protocole détaillé, etc.).

La diffraction des rayons X pour identifier les phases cristallines est réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance. Les acquisitions sont mesurées avec un angle 2θ variant de 5 à 60 °, un pas de 0.02 ° et un temps équivalent de 50 s par pas. L'identification des phases cristallines présentes est effectuée à l'aide du logiciel Eva. La décomposition des contributions des différents réseaux amorphes et contributions cristallines est déterminée à l'aide du logiciel Peakoc software [149]. Ces décompositions sont effectuées entre 5 et 60 ° en utilisant une fonction de Voigt prenant en compte les longueurs d'onde $\text{CuK}_{\alpha 1}$ et $\text{CuK}_{\alpha 2}$. Le fond continue est simulé par un polynôme de second degré.

3. Caractérisations morphologiques et microstructurales

La fraction volumique de porosité ouverte des matrices et composites (P_o) est caractérisée par la méthode de la pesée hydrostatique fondée sur la détermination de la poussée d'Archimède s'exerçant sur une éprouvette imbibée d'eau [150]. Les matrices sans renfort sont préalablement séchées, comme expliqué précédemment. L'éprouvette est pesée à sec ($m_{\text{sèche}}$), puis est imprégnée d'eau sous vide, pesée dans un récipient d'eau ($m_{\text{immergée}}$), brièvement séchée avec un tissu humide et est repesée ($m_{\text{saturée d'eau}}$).

La fraction volumique de porosité ouverte est alors calculée à partir de l'Équation 9 :

$$P_o(\%) = \frac{m_{\text{saturée d'eau}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{saturée d'eau}} - m_{\text{immergée}}} \quad \text{Équation 9}$$

La fraction volumique de fibres est déterminée à partir de l'épaisseur du composite grâce à l'Équation 10.

$$V_f = \frac{N_{\text{plis}} * \sigma_{\text{mèches}}}{e * \rho_{\text{mèches}}} \quad \text{Équation 10}$$

Avec : N_{plis} = nombre de plis de tissu du composite, $\sigma_{\text{mèches}}$ = densité surfacique des mèches, $\rho_{\text{mèches}}$ = masse volumique des mèches, e = épaisseur du composite.

La microstructure des matrices et des composites est caractérisée à l'aide des microscopes électroniques à balayage ZEISS DSM 962 et le ZEISS DSM 982 GEMINI. Les échantillons

sont préalablement découpés à la micro tronçonneuse et enrobés à froid dans une résine époxy. Ils sont alors polis à partir d'abrasifs sous forme de tissus diamantés, puis des suspensions diamantées de granulométrie décroissante jusqu'à une granulométrie de 1 micron. Les échantillons polis sont ensuite métallisés (dépôt carbone). Un exemple de microstructure est présenté en Figure 26. Différents plis de tissus sont observables en Figure 26 A. Ces plis de tissus sont constitués de mèches qui sont elles-mêmes composées de centaines de fibres. Des fissures sont également présentes entre les plis de tissus. Le zoom en Figure 26 B montre des mèches dans le sens parallèle (« mèche (1) ») et perpendiculaire (« mèche (2) ») à la coupe ainsi que de la matrice présente au sein des mèches et hors des mèches (appelée « matrice interplis »). Sur cette coupe, un début de délaminage est matérialisé par une fissure se propageant à l'interface entre deux mèches ou entre de la matrice interplis et une mèche.

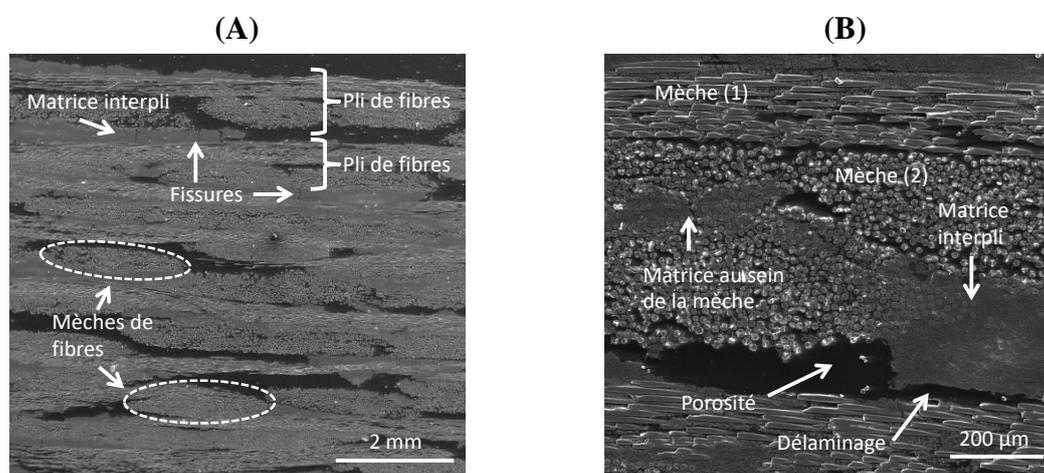


Figure 26 : photos MEB d'un composite à fibres de basalte 1/[4,2] élaboré selon $C_{6/44}$ $T_{ét}$ pour un (a) faible et (b) fort grandissement.

4. Comportement en température

Les analyses thermogravimétriques (ATG-ATD) sont réalisées sur un appareil SDT Q600 TA Instruments dans des creusets en platine. Le cycle thermique est effectué sous un flux d'air de 100 cm³/min. Les données sont ensuite analysées grâce au logiciel TA Universal Analysis. Les échantillons ont préalablement été placés (pendant au moins 10 h) dans une enceinte climatique régulée à 80 % d'humidité et à 20 °C pour être dans les mêmes conditions de séchage.

Les analyses dilatométriques sont effectuées sur un appareil SETSYS Evolution (SETARAM Instrumentations) avec un palpeur en alumine. Le cycle thermique est mené sous un flux d'air de 20 cm³/min. Les données sont ensuite analysées grâce au logiciel Processing. Pour être dans les mêmes conditions de « séchage », les échantillons ont préalablement été placés dans un dessiccateur avec une solution saturée de NaCl (humidité relative entre 75-80 %) à température ambiante et pendant au moins 24 h. Les échantillons sont polis à sec pour pouvoir être insérés dans la cellule de mesure et obtenir les dimensions requises souhaitées.

Dans les deux cas, le cycle thermique suivi est identique : une rampe à 5 °C/min de 30 à 1000 °C suivi d'un palier de 15 min et d'un refroidissement lent jusqu'à l'ambiante (*i.e.* à la vitesse du four).

5. Propriétés d'usage des mélanges réactionnels

Les essais rhéologiques, menés sur les mélanges réactionnels de matrice, sont effectués sur un appareil BROOKFIELD DV2T à l'aide d'un mobile LV-04 permettant de mesurer la viscosité dans la gamme 1-2000 Pa.s. Les matrices ayant un comportement rhéofluidifiant (Figure 27), potentiellement lié à des phénomènes de déstructuration [151], les mesures ont été réalisées après stabilisation (~ 60 s) à vitesse constante.

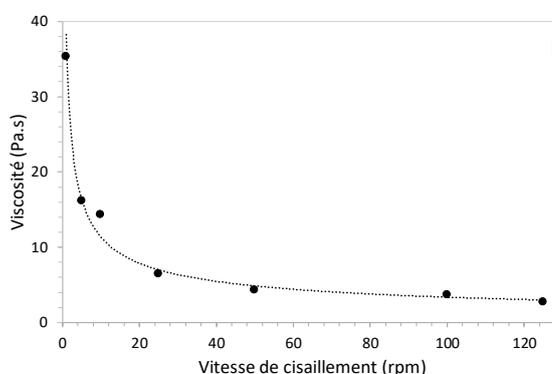


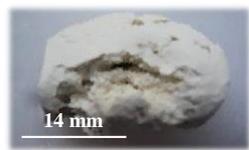
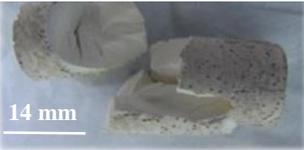
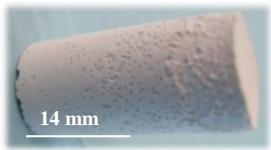
Figure 27 : viscosité en fonction du taux de cisaillement du mélange réactionnel 1/8,9.

Le temps de consolidation est défini comme le moment où le géopolymère est considéré comme solide, *i.e.* il n'est plus déformable manuellement. De manière pratique, le mélange réactif est « piqué » à l'aide de la pointe d'un scalpel. Il est considéré comme consolidé quand la pointe ne marque plus la surface du géopolymère. Le temps de consolidation a été vérifié toutes les 1h30 pour les géopolymères consolidant en plus de 40 h. Pour chaque composition, deux échantillons sont synthétisés avec environ 10 h de décalage (~ temps d'absence hors site la nuit), afin d'avoir un suivi continu.

6. Propriétés d’usage des matrices

Les tenues au feu sont effectuées sur des échantillons sept jours après leur consolidation. Les échantillons sont alors soumis à un traitement thermique à 1000 °C. Leur résistance est ensuite évaluée visuellement et par rupture manuelle selon le protocole présenté en Tableau 10.

Tableau 10 : critères d’évaluation de la tenue au feu.

Résistance (%)	0	50	100
Photographies			
Tenue au feu	L'échantillon a fondu ou s'est cassé au cours du traitement	L'échantillon ne résiste pas mécaniquement	L'échantillon résiste mécaniquement

7. Propriétés mécaniques

a. Essais de compression

La résistance en compression des échantillons monolithiques sans renfort fibreux est mesurée sur une machine d’essais mécaniques Lloyd EZ20 (solicitations compression-traction). Les essais sont menés sept jours après consolidation et pour chaque composition étudiée cinq échantillons sont testés. Les échantillons calibrés ont un diamètre de 15 mm et une hauteur de 30 mm (Figure 28A).

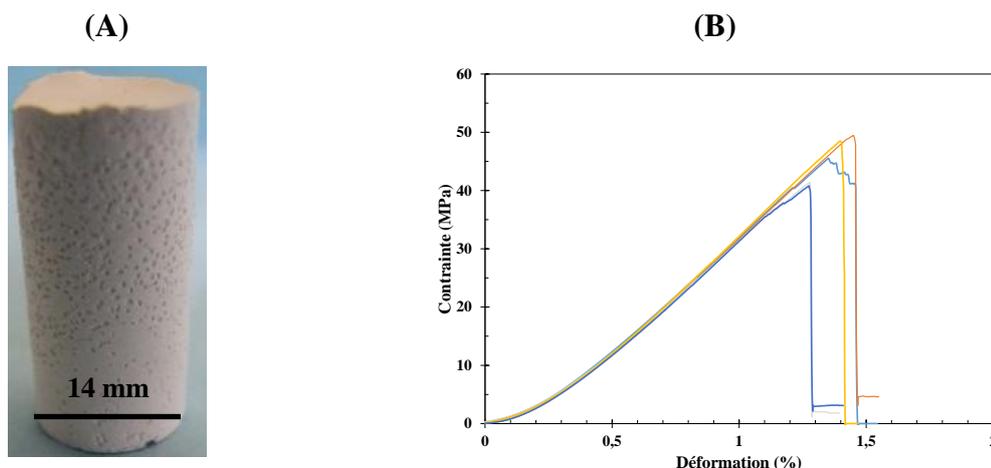


Figure 28 : (A) éprouvettes de compression après 7 jours avant rectification de 1,2/7,4 et (B) courbes de contraintes en fonction de la déformation.

Ils sont préalablement rectifiés afin d’obtenir des surfaces planes et parallèles. La cellule de charge de capacité maximale de 20 kN est utilisée lors de l’essai et une vitesse de 0,5 mm/min est imposée [152]. Un exemple de courbes de compression en fonction de la déformation est présenté en Figure 28B.

b. Essais de cisaillement à appuis rapprochés

Des essais de cisaillement à appuis rapprochés (nommé « ILSS ») sont réalisés sur une machine de traction Zwick Z010. Lors de ces essais, la matrice interplis et l’interface fibres-matrice sont principalement sollicitées, la résistance obtenue en dépend donc principalement. La résistance ILSS (R_{ILSS}) est calculée selon l’équation 4 :

$$R_{ILSS}(MPa) = \frac{3 * F}{4 * b * h} \quad \text{Équation 11}$$

Avec F : la force à la rupture en cisaillement (N), b : la largeur moyenne de l’échantillon (mm) et h : l’épaisseur moyenne de l’échantillon (mm).

Un exemple de courbe ILSS est présenté en Figure 29B. Pour ces essais, des éprouvettes de 10 mm de largeur et 20 mm de longueur sont découpées (Figure 29A). Lors des essais, un entraxe de 15 mm est sélectionné et avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm/min. Cet entraxe correspond à 5 fois l’épaisseur de l’éprouvette [153]. Les résultats détaillés pour chaque composite testé sont présentés en annexe 4.b. (p 179).

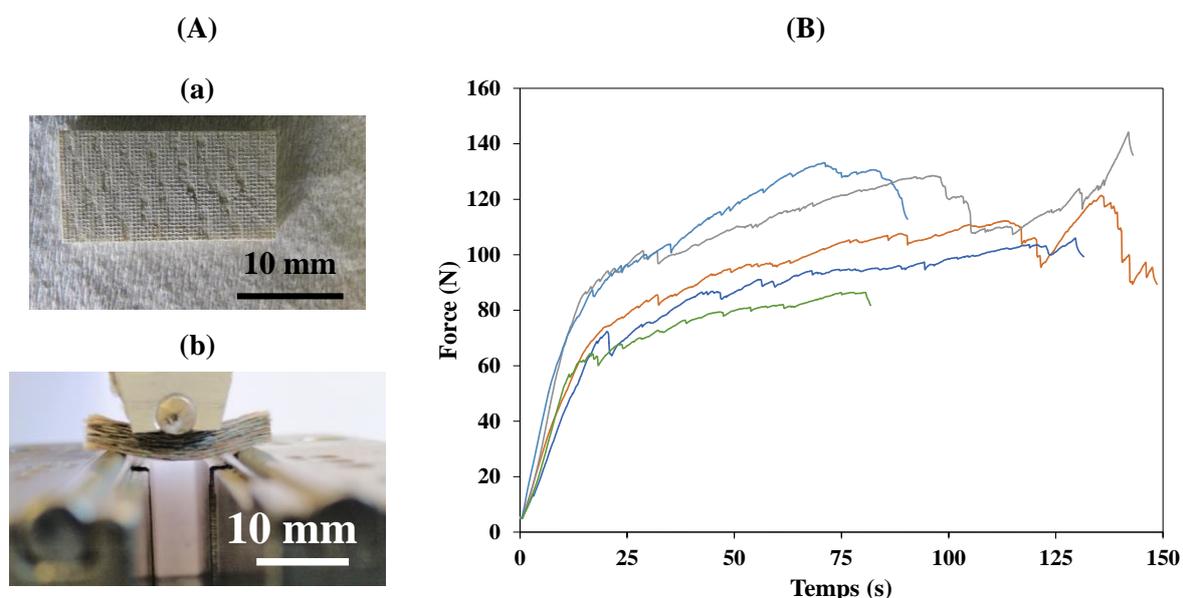


Figure 29 : (A) (a) éprouvette après découpe et (b) essais ILSS du composite à fibres N610 1/8,9 élaboré selon M_c $C_{6/44}$ $T_{ét}$ et (B) courbes de la force en fonction du temps.

c. Essais de traction

Des essais de traction sont menés sur une machine de traction MTS10. Pour ces essais, des éprouvettes de 16 mm de largeur et 140-160 mm de longueur sont découpées. Lors des essais, une distance de 100 mm entre les mors est sélectionnée ainsi qu'une vitesse de déplacement de la traverse de 0,5 mm/min [154]. Un extensomètre mécanique est placé sur les éprouvettes pour déterminer leur allongement au cours de l'essai (Figure 31A). Les courbes caractéristiques sont présentées en Figure 30. La courbe de la contrainte en fonction du temps (Figure 30A) permet d'identifier la contrainte à la rupture. La rupture est caractérisée par une diminution brutale de la contrainte. La courbe de la contrainte en fonction de l'allongement noté ε (Figure 30B) permet d'identifier l'allongement à la rupture. L'allongement est déterminé à partir des mesures de l'extensomètre. Après la rupture, les valeurs d'allongement peuvent devenir aberrantes car la rupture entraîne une perte de contact entre l'extensomètre et l'éprouvette. L'aire sous la courbe jusqu'à la rupture est liée à l'énergie nécessaire à la rupture du composite. Ainsi, plus l'aire est importante plus l'énergie nécessaire à la rupture du composite sera importante.

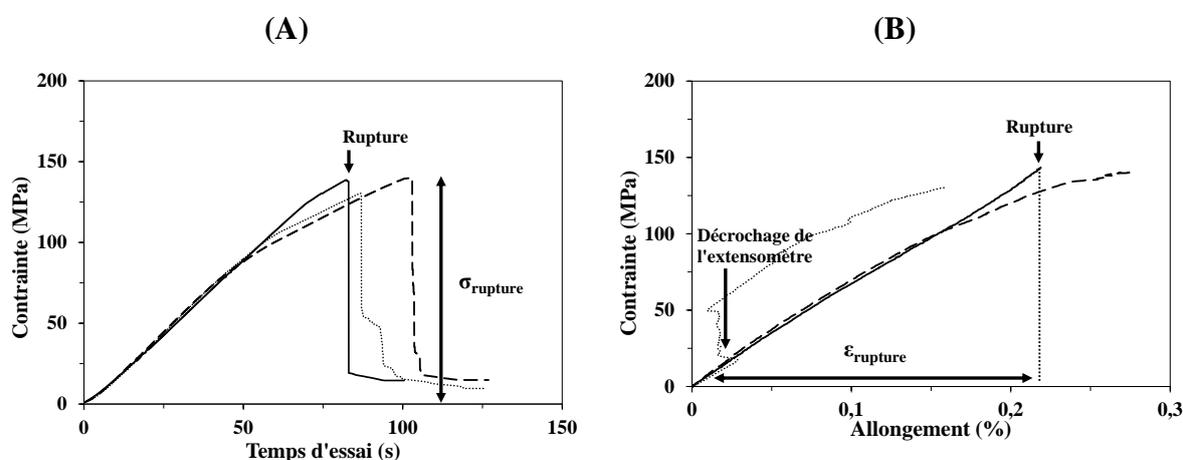


Figure 30 : contrainte en fonction (A) du temps d'essai et (B) de l'allongement pour les éprouvettes (—) 1, (---) 2 et (...) 3 du même composite à fibres N610 de 1/5,5 élaboré selon Mc-C6/44-Tét.

Pour certains composites, des instrumentations supplémentaires ont été installées afin de suivre les émissions acoustiques émises pendant l'essai de traction. Durant les essais de traction,

l'endommagement des composites s'accompagne d'événements acoustiques. Le montage de traction est présenté en Figure 31A.

Pour cela, l'énergie acoustique et l'énergie acoustique cumulée sont étudiées en fonction du temps d'essai/allongement à la rupture (Figure 31B). Contrairement aux composites à matrice organique, la corrélation directe reste complexe entre ces phénomènes acoustiques et des endommagements précis tels que des ruptures de la matrice, interfaciale et de fibres [154, 155]. Elle n'a pas donc été exploitée dans ces travaux. L'ensemble des courbes de traction des composites étudiés dans ce manuscrit est présenté en annexe 4.b. (p 179).

L'énergie cumulée est calculée selon **Équation 12**.

$$E_{cumulée}(n) = \sum_0^n E_i \quad \text{Équation 12}$$

Avec E_i l'énergie mesurée au temps i et n le temps où l'énergie cumulée est calculée.

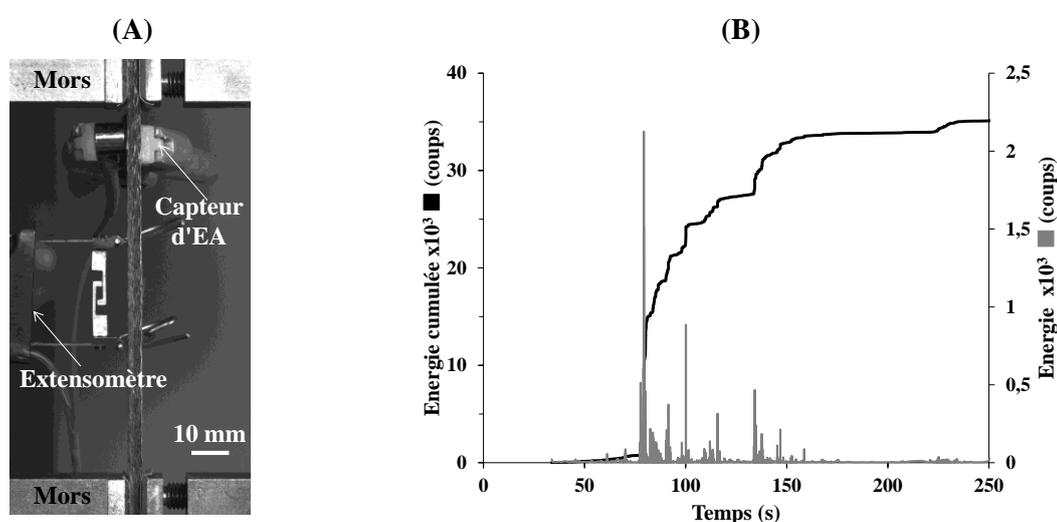


Figure 31 : (A) mise en place d'un essai de traction ; (B) énergie acoustique et énergie acoustique cumulée en fonction du temps d'essai du composite à fibres N440 de 1/5,5 élaboré selon \underline{M}_c $\underline{C}_{6/44}$ $\underline{T}_{ét}$.

d. Essais de traction sur monofilaments

Des essais de traction sont réalisés sur des monofilaments à l'aide d'un appareillage conçu au sein de l'ONERA (Figure 32).

Le protocole de préparation des échantillons se déroule en plusieurs étapes (Figure 32 B). Tout d'abord, une mèche du matériau est sélectionnée puis une fibre/un monofilament en est extrait manuellement. Ce monofilament est alors déposé et collé à l'aide de cire sur un support dédié, *i.e.* cadre plastique. Ce dernier est alors fixé sur la machine de traction. Les bords latéraux du support sont ensuite fondus, à l'aide d'un fer à souder, pour désolidariser les deux extrémités de la fibre. L'essai de traction débute par le déplacement de la partie mobile de la machine à vitesse constante dans le sens de traction de l'échantillon. Lors de ce déplacement, la force induite est mesurée jusqu'à rupture de la fibre, visible par une diminution brutale de la charge.

Un exemple de courbe de traction sur monofilament est présenté en Figure 33. La force est mesurée en volt. La conversion en Newton est effectuée grâce à des calibrations préalablement menées avec des masses calibrées.

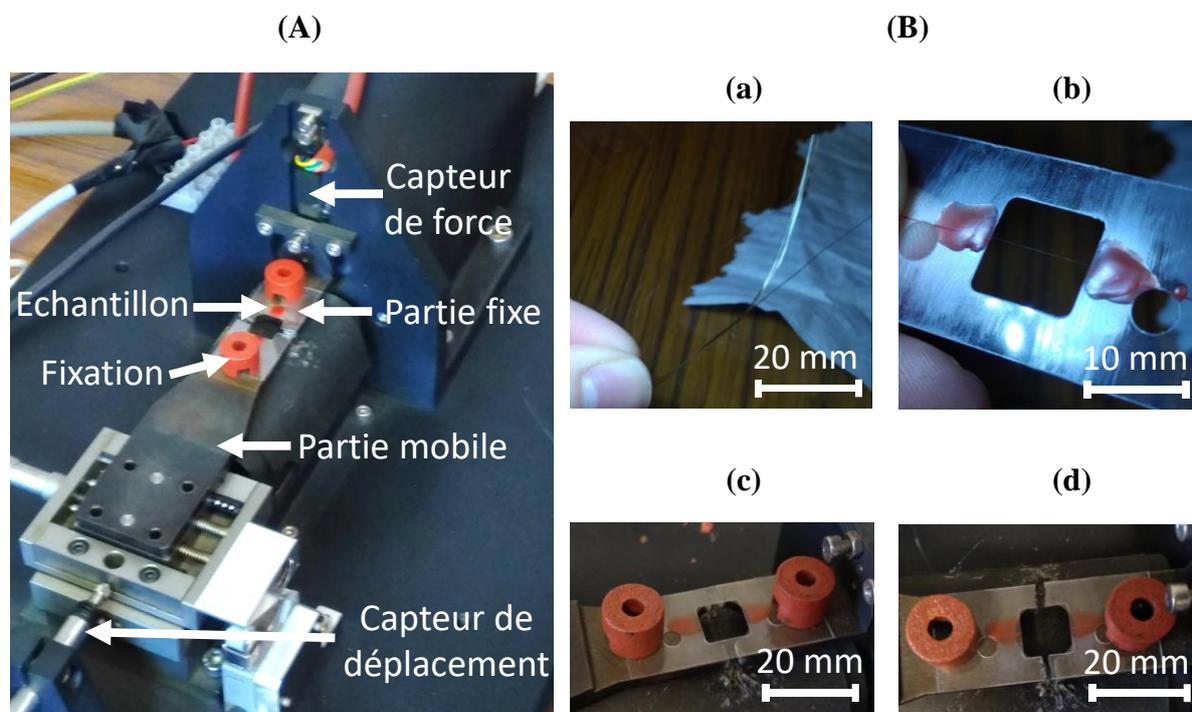


Figure 32 : photographies de (A) l'appareillage de traction sur monofilaments et (B) des différentes étapes de préparation des échantillons : (a) extraction d'un monofilament, (b) fixation du monofilament sur son support, (c) installation du support sur l'appareillage de traction, (d) fusion des bords du support.

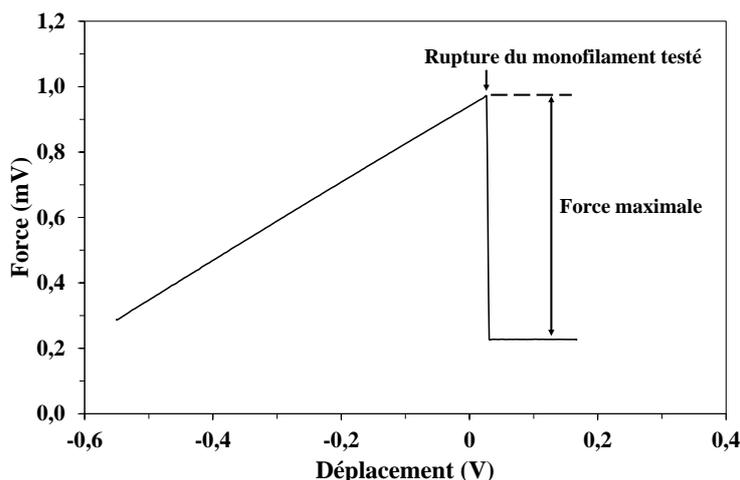


Figure 33 : courbe de traction sur un monofilament de N440 brut.

Pour chaque matériau sélectionné, *i.e.* nature de fibres et conditions d’élaboration différentes, une série d’au moins quinze monofilaments a été testée. Les échantillons où les monofilaments étaient rompus avant essai ou qui ont glissé lors de l’essai (mauvaise fixation) n’ont pas été pris en compte. De plus, les échantillons rompant à environ deux fois la valeur médiane de la série ont été exclus (~1 à 3 échantillons par série). En effet, cela est dû à une mauvaise extraction où deux monofilaments ont été collés sur le support au lieu d’un seul monofilament (cf. annexe 4b p 179). La contrainte à la rupture a été calculée en divisant la force mesurée par l’aire radiale des monofilaments. Cette aire est calculée à partir du diamètre de ces monofilaments. Pour chaque type de fibres, un même diamètre a été utilisé pour l’ensemble des monofilaments. Celui a été choisi à partir des données fournisseurs et il est respectivement de 10, 11 et 12 μm pour les fibres de basalte, N440 et N610.

Tableau 11 : contrainte à la rupture moyenne de monofilaments extraits de tissus de fibres de basalte, N440 et N610, avant utilisation au sein des composites et pour les tissus de fibres de basalte après un traitement thermique à 250 °C.

	Basalte		N610	N440
	X	250 °C		
Contrainte à la rupture Monofilaments (GPa)	2,7 ($\pm 1,1$)	2,4 ($\pm 0,7$)	2,9 ($\pm 0,5$)	2,3 ($\pm 0,3$)

Les valeurs de contraintes à la rupture pour les fibres N610 (2,9 GPa) sont conformes à celles du fournisseur avec une contrainte à la rupture de 2,8 GPa [156]. Pour les fibres N440 et de basalte, les valeurs obtenues lors des essais s'avèrent supérieures à celles des fournisseurs étant respectivement de 1,8 [156] et 1,6-2,0 GPa. D'après les données fournisseurs, pour les fibres N440 et N610, leurs propriétés mécaniques doivent se conserver jusqu'à respectivement 900 et 1000 °C [156]. Les fibres de basalte étant sensibles thermiquement des tractions sur des monofilaments traités thermiquement à 250 °C ont été effectuées. La contrainte de ces monofilaments traités à 250 °C est de 2,4 GPa ($\pm 0,7$). Ainsi, les propriétés de ces fibres se conservent au moins jusqu'à 250 °C. Cette différence pourrait être induite par l'emploi d'un diamètre fixe choisi à partir des données des fournisseurs, non représentatif du diamètre réel de ces fibres. En effet, d'après les micrographies MEB des composites, les monofilaments de N440 ne sont pas cylindriques mais plutôt en forme d'os et le diamètre des monofilaments de basalte est variable d'une fibre à l'autre. Seules ceux de N610 sont cylindriques et de diamètre relativement constant. Ces essais permettent donc principalement de comparer l'évolution de la résistance mécanique des monofilaments en fonction des conditions d'élaboration.

REFERENCES

¹⁴⁸ Etienne Portuguez, Gouttes millimétriques d'eau en milieu confiné : comportement au cours du séchage, thèse Université de Limoges, 2019

¹⁴⁹ O. Masson, PEAKOC profile fitting software v1.0, accès en 2006. <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/OurSoftware/PEAKOC>

¹⁵⁰ NF ISO 5017- Produits réfractaires façonnés denses - Détermination de la masse volumique apparente, de la porosité ouverte et de la porosité totale

¹⁵¹ A. Farrugia ; Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en œuvre par voie liquide, thèse Université de Toulouse, 2013

¹⁵² ASTM D1633 - 00- Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders. 2007

¹⁵³ BS EN 658-5:2002- Advanced technical ceramics — Mechanical properties of ceramic composites at room temperature —Part 5: Determination of interlaminarshear strength by short span bend test (three points)

¹⁵⁴ C. B. Ramdane, Étude et modélisation du comportement mécanique de CMC oxyde/oxyde, thèse Université de Bordeaux, 2014

¹⁵⁵ V Kostopoulos, T.H. Loutas, A. Kontsos, G. Sotiriadis, Y.Z. Pappas, On the identification of the failure mechanisms in oxide/oxide composites using acoustic emission, NDT & E International 36 [8] (2003) 571-580

¹⁵⁶ 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles Technical Reference Guide, September 2020, <https://multimedia.3m.com/mws/media/1327055O/3m-nextel-technical-reference-guide.pdf>

CHAPITRE III

Identification du domaine de
stabilité thermique des
matrices géopolymères

I.	IDENTIFICATION DES RESEAUX FORMES AU COURS DE LA GEOPOLYMERISATION	77
1.	Evolutions au cours de la géopolymérisation	77
2.	Réseaux formés à l'issue de la géopolymérisation	79
3.	Proposition d'un mécanisme.....	80
II.	DETERMINATION DES DOMAINES DE STABILITE DE LA MATRICE.....	82
1.	Identification des phases cristallines formées en température	82
2.	Vérification des réseaux formés à 1000 °C	84
3.	Evolutions en température des propriétés thermiques de la matrice.....	86
III.	ADAPTATION DE LA MATRICE A L'ELABORATION DE COMPOSITES.....	88
1.	Choix de la température de consolidation.....	88
2.	Choix du traitement de stabilisation	89

INTRODUCTION

Peu de travaux dans la littérature font état des mécanismes de formation des matrices géopolymères en voie acide. En conséquence, dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur l'identification des réseaux au sein de ces matrices lors de la consolidation. Puis, les composites étant sollicités thermiquement, l'évolution de ces réseaux en température a été caractérisée afin d'identifier les domaines de stabilité de la matrice géopolymère. La matrice modèle consolidant en vingt et un jours, l'impact d'une activation thermique a ensuite été étudié afin de minimiser le temps de consolidation pour une application industrielle. Les parties I et II de ce chapitre sont basées sur les résultats présentés dans l'article ACL1 [157].

I. IDENTIFICATION DES RESEAUX FORMES AU COURS DE LA GEOPOLYMERISATION

L'étude des mécanismes de formation des réseaux géopolymères lors de la consolidation est nécessaire pour la compréhension des propriétés d'usage des géopolymères, notamment leur comportement en température. Pour faciliter ces travaux, une température de consolidation basse (*i.e.* 20 °C) a été privilégiée et un métakaolin à faible teneur en impuretés MI (également nommé M3) a été sélectionné [158].

1. Evolutions au cours de la géopolymérisation

Le mécanisme de géopolymérisation des matrices synthétisées en milieu acide a été étudié en identifiant l'évolution des différentes liaisons chimiques et des différents réseaux par spectroscopie IRTF et diffraction des rayons X. Les analyses ont été effectuées en fonction du temps. Par souci de lisibilité, les spectres IRTF et diffractogrammes caractéristiques des principales étapes de la consolidation sont présentés (Figure 34, Figure 35).

Le spectre (Figure 34) du mélange réactionnel (1 jour de consolidation) présente des bandes de vibration à 3553, 3355 et 3230 cm^{-1} attribuées à la vibration des groupements hydroxyles de l'eau (ν O-H) et une bande à 2840 cm^{-1} attribuée l'acide orthophosphorique (ν P-O-H). Les bandes à 1060 et 800 cm^{-1} correspondent respectivement aux bandes de vibration ν_{as} Si-O-Si (Q^n) et δ Si-O-Si du métakaolin. Les bandes à 970 et 870 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux ν_s P-O (Q^0) et ν_s P-OH de l'acide phosphorique. Lors de la consolidation, l'intensité des bandes liées aux vibrations des groupements hydroxyles évolue. De plus, une bande à 3140 cm^{-1} attribuée à la vibration des groupements hydroxyles de SiO-H apparaît et augmente à partir du septième jour. L'intensité de la bande de ν_s P-O (Q^1) à 1050-1100 cm^{-1}

augmente et celle de la bande de ν P-O (Q^0) à 970 cm^{-1} diminue. De même, la bande de ν P-OH à 870 cm^{-1} diminue au profit de celle des ν P-O-P à 900 cm^{-1} . La bande de δ Si-O-Si à 800 cm^{-1} n'évolue pas au cours du temps. Ainsi, lors de la consolidation, il y a des réactions de polycondensation formant des réseaux phosphatés et des phases hydratées. Toutefois, l'analyse des spectres IRTF reste complexe puisque les bandes de vibration des ν Si-O-Si (Q^n) sont présentes dans la même gamme de fréquence ($1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) que celles des liaisons ν P-O des réseaux phosphatés.

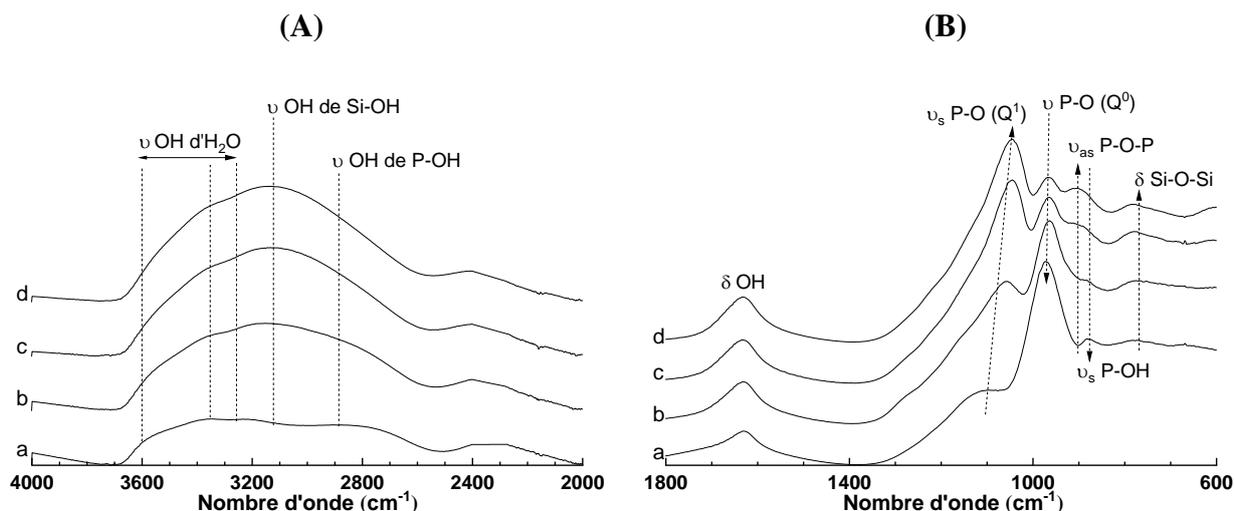


Figure 34 : (A) spectres IRTF entre (A) 4000-2000 et (B) 1800-600 cm^{-1} à (a) 1, (b) 7, (c) 14 et (d) 20 jours de consolidation.

Un suivi à différents temps de consolidation a été mené par diffraction des rayons X (Figure 35). Les diffractogrammes présentent trois contributions à approximativement 10° , 22° et 27° attribuées respectivement aux réseaux de silice hydratée, de silice amorphe et du géopolymère phosphoalumineux. Au cours de la consolidation, l'intensité du dôme attribué à la silice amorphe diminue au profit de ceux de la silice hydratée et du réseau géopolymère. Ainsi, au cours de la consolidation, la silice amorphe du métakaolin se dissout progressivement pour former le réseau géopolymère et un réseau de silice hydratée. Lors de la consolidation, le métakaolin se dissout formant des oligomères qui vont ensuite polycondenser pour former des réseaux phosphatés et de la silice hydratée.

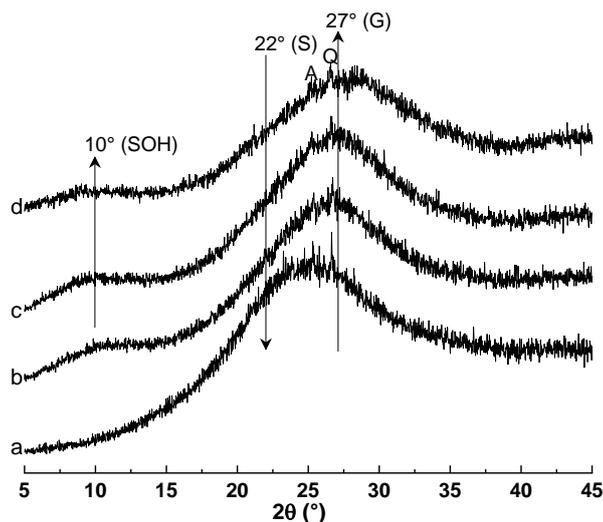


Figure 35 : diffractogrammes du géopolymère à différents temps de consolidation : (a) 1, (b) 7, (c) 14 jours de consolidation et (d) du géopolymère consolidé. A : anatase (01-071-1166), Q : quartz (00-046-1045) et avec SOH, S et G définis respectivement comme les contributions à 10, 22 et 27 °.

2. Réseaux formés à l'issue de la géopolymérisation

Afin de déterminer avec précision les différents réseaux formés, des analyses par spectroscopie RMN du solide (^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al) ont été effectuées sur le géopolymère consolidé (Figure 36). Le spectre ^{31}P présente des contributions à -1 (4 %), -7 (16 %) et -16 ppm (80 %) attribuées respectivement aux Q^0 , $\text{Q}^0(1\text{Al})$ et $\text{Q}^1(2\text{Al})$. Le spectre ^{27}Al est constitué de deux contributions à -13 (58 %) et -22 ppm (42 %) correspondant à des atomes d'aluminium en coordinence octaédrique dans un réseau aluminophosphaté. Le spectre ^{29}Si présente cinq contributions à -90 (3 %), -94 (5 %), -102 (41 %), -106 (8 %) et -111 ppm (41 %) attribuées respectivement aux liaisons Si-O-Al $\text{Q}^4(3\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$, à du quartz ($\text{Q}^4(0\text{Al})$) et à l'acide silicique.

Ainsi, le géopolymère consolidé est constitué de deux réseaux principaux : un réseau aluminophosphaté et un réseau de silice hydratée avec des liaisons Si-O-Al provenant du métakaolin.

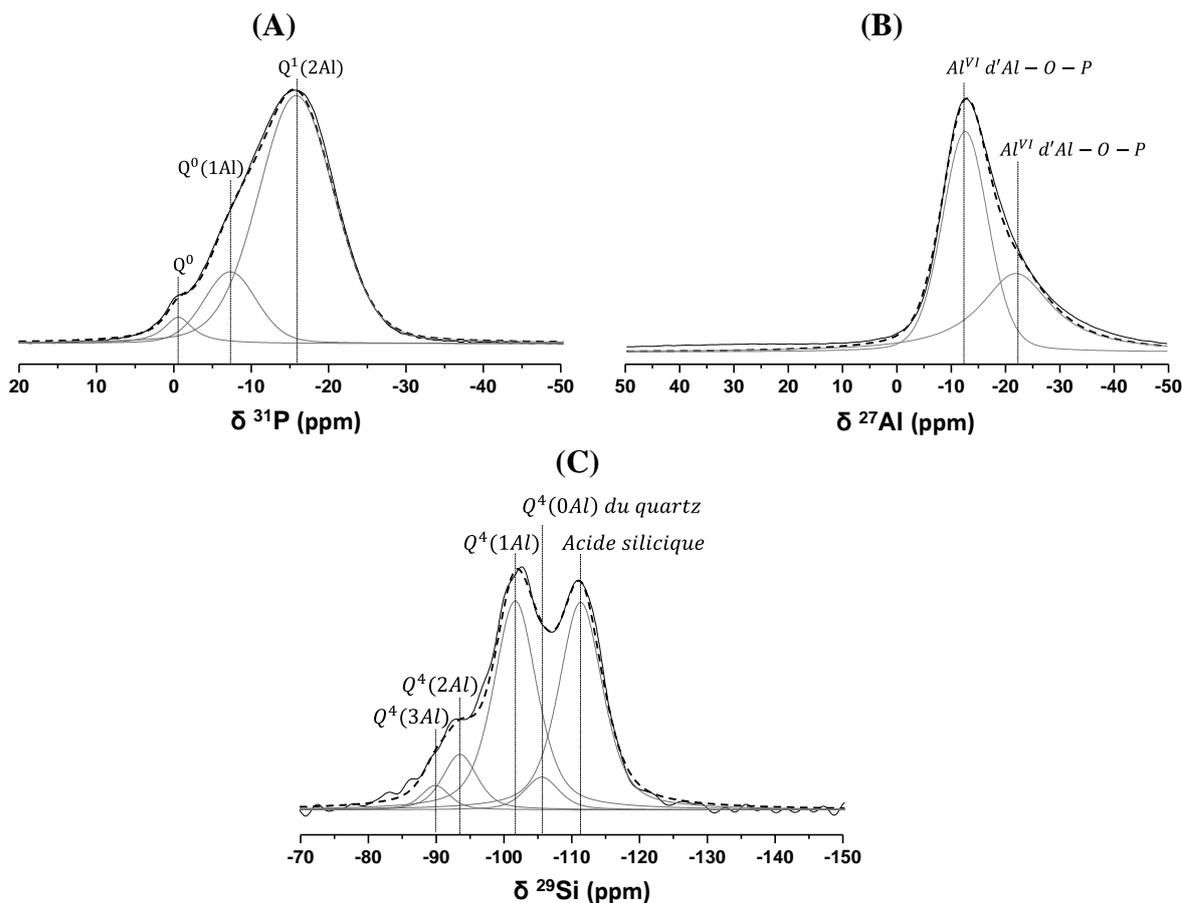


Figure 36 : spectres RMN ^{31}P (A), ^{27}Al (B) et ^{29}Si (C) et leurs décompositions du géopolymère consolidé.

3. Proposition d'un mécanisme

Les études menées par les suivis IRTF et DRX ont permis d'identifier les différentes étapes du mécanisme de formation du géopolymère (cf. ACL1). Pour cela, les rapports $\frac{I_{\nu \text{ P-O } Q^1(1045 \text{ cm}^{-1})}}{I_{\nu \text{ P-O } Q^0(970 \text{ cm}^{-1})}}$ en spectroscopie IRTF et $\frac{I_G}{I_S}$ en diffraction des rayons X ont été sélectionnés et leurs évolutions sont présentées en Figure 37. Ils sont caractéristiques de la formation du réseau géopolymère (transformation de P-O Q^0 en Q^1 et intensité d' I_G) et de la dissolution du métakaolin (intensité d' I_S). Quatre étapes ont ainsi pu être identifiées. Entre zéro et quatre jours (phase I), les rapports d'intensité restent constants. Puis, entre quatre et onze jours (phase II), ces deux rapports augmentent. Entre onze et seize jours (phase III), il est observé des changements, les cinétiques de formation sont modifiées avec une augmentation pour le rapport $\frac{I_{\nu \text{ P-O } Q^1(1045 \text{ cm}^{-1})}}{I_{\nu \text{ P-O } Q^0(970 \text{ cm}^{-1})}}$ et une diminution pour le rapport $\frac{I_G}{I_S}$. A partir du seizième jours (phase IV),

les deux rapports atteignent un plateau et restent constants. Les réactions de formation du réseau géopolymère se terminent.

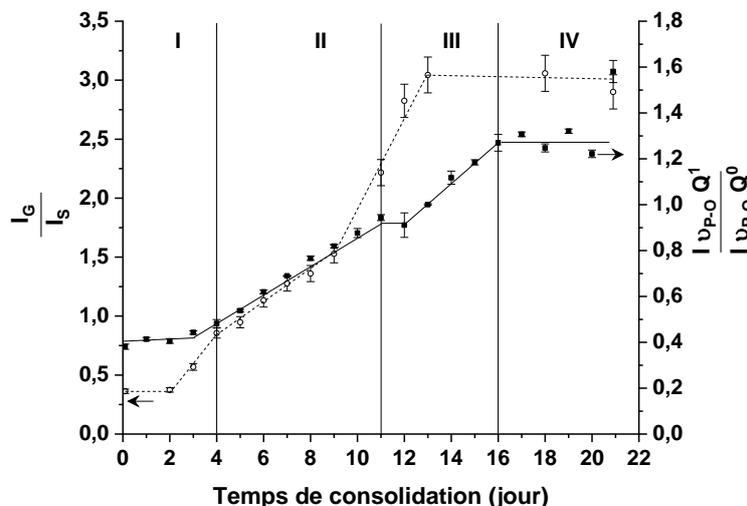


Figure 37 : évolution des rapports $\frac{I_{v P-O Q^1} (1045 \text{ cm}^{-1})}{I_{v P-O Q^0} (970 \text{ cm}^{-1})}$ pour les spectres IRTF (■) et $\frac{I_G}{I_S}$ pour les diffractogrammes DRX (○) à différents temps de consolidation.

Les différentes étapes du mécanisme de formation sont récapitulées en Figure 38. Lors de l'étape I, le métakaolin se dissout et les oligomères se forment (rapports constants). Puis, lors de l'étape II, il y a formation du réseau géopolymère avec en parallèle la formation de phases hydratées observées en diffraction des rayons X et spectroscopie IRTF. Lors de l'étape III, la polycondensation du réseau géopolymère se poursuit. De plus, les liaisons Si-O-Al se rompent et interagissent avec les réseaux hydratés formés (changement de vitesse). Finalement, les réactions de formation du réseau géopolymère se terminent à l'étape IV (rapports constants).

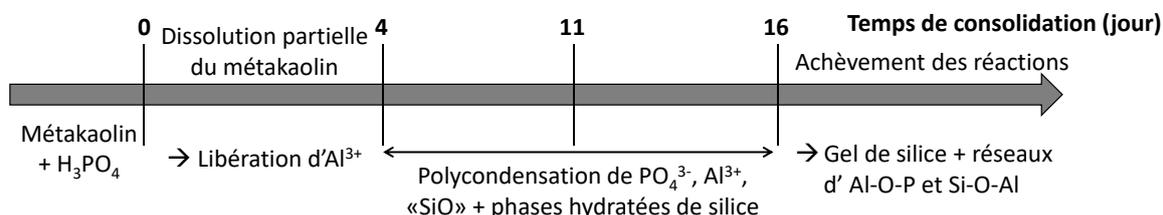


Figure 38 : résumé du mécanisme de formation du géopolymère.

Le mécanisme de formation du géopolymère s'opère en quatre étapes et le géopolymère ainsi formé est constitué de réseaux aluminophosphatés et siliceux plus ou moins hydratés

II. DETERMINATION DES DOMAINES DE STABILITE DE LA MATRICE

Les matrices des composites seront soumises à des sollicitations thermiques jusqu'à 1000 °C. De ce fait, leur évolution structurale en température ainsi que leur impact sur les propriétés thermiques ont été investigués. Les évolutions structurales en température sont plus amplement décrites au sein de l'article ACL1.

1. Identification des phases cristallines formées en température

Afin d'identifier les évolutions structurales en température, la matrice a été caractérisée par diffraction des rayons X après des traitements thermiques de 50 à 1000 °C (Figure 39).

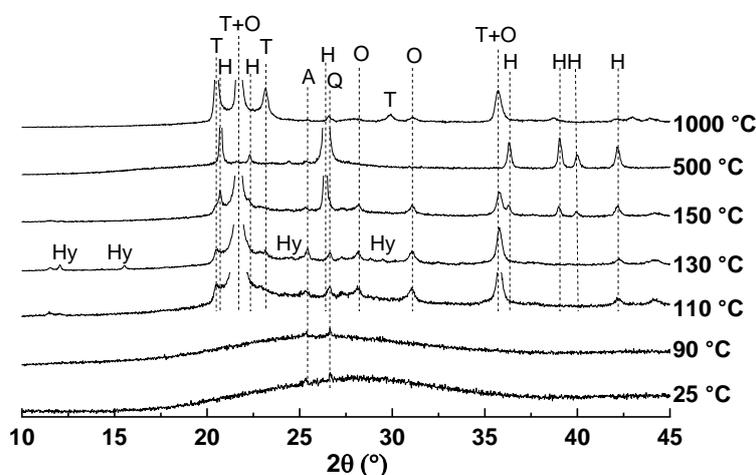


Figure 39 : diffractogrammes réalisés après des traitements thermiques à différentes températures avec T : $AlPO_4$ tridymite (triclinique 01-070-4689), O : $AlPO_4$ cristobalite (orthorhombique 01-072-1161), H : $AlPO_4$ berlinite (hexagonale 01-089-4201), Hy : aluminophosphates hydratés comme $Al(H_2PO_4)_3$ (01-14-0377) et $Al(H_2PO_4)(HPO_4)H_2O$ (00-76-376), A : anatase (01-071-1166), Q : quartz (00-046-1045).

L'échantillon consolidé présente un dôme centré à 27 ° caractéristique du réseau amorphe géopolymère. Pour des traitements thermiques entre les températures de 50 et 90 °C, ce dôme se décale vers des angles de diffraction plus faibles dû à la dilatation thermique. Lors du traitement thermique à 110 °C, des phases $AlPO_4$ cristobalite et tridymite apparaissent. Des phases aluminophosphatés hydratés cristallisent à partir de 130 °C. Une fois ces phases traitées à 150 °C, la phase $AlPO_4$ berlinite apparaît. Puis à la température de 200 °C, les phases hydratées disparaissent. Pour les traitements thermiques effectués entre 200 et 500 °C,

l'intensité des raies de diffraction de la berlinite augmente au détriment de celles de la cristobalite et de la tridymite qui disparaissent à 500 °C. A 1000 °C, les raies de diffraction de la berlinite disparaissent et celles de la tridymite et de la cristobalite réapparaissent.

Afin de mieux appréhender les transitions de phases d'AlPO₄ en température, des décompositions des aires des raies caractéristiques de la phase berlinite (26,6 °) et de l'ensemble des phases tridymite et cristobalite (21,7 °) ont été effectuées. Ces décompositions ont été réalisées à l'aide du logiciel Peakoc aux différentes températures de traitement thermique et sont données dans la Figure 40. Pour des températures inférieures à 100 °C (I), aucune phase cristalline n'est présente. A partir de 110 °C (II), la raie attribuée à AlPO₄ tridymite+cristobalite apparaît. A partir de 150 °C (III), l'aire de la raie attribuée à AlPO₄ tridymite+cristobalite diminue et celle d'AlPO₄ berlinite augmente. A partir de 650-700 °C (IV), une inversion s'opère avec une augmentation de l'aire de la raie attribuée à AlPO₄ tridymite+cristobalite et une diminution d'AlPO₄ berlinite.

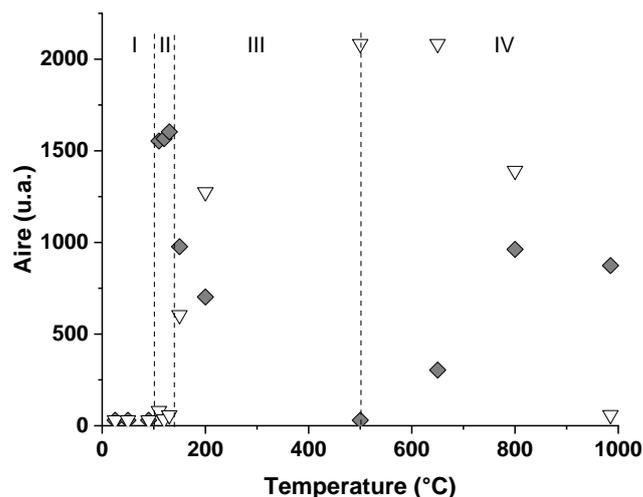


Figure 40 : valeurs des aires des pics AlPO₄ tridymite+cristobalite à 21,7 ° (◆) et AlPO₄ berlinite à 26,6 ° (▽) à différentes températures de traitements.

Comme la phase AlPO₄ présente des structures cristallines proches de celles de la silice, des analyses par spectroscopie IRTF ont été réalisées après traitement thermique et ont confirmé les transitions de phase observées par diffraction des rayons X (cf. ACL1). Les différentes transformations de phases identifiées en température sont récapitulées dans la Figure 41. Ainsi, jusqu'à 110 °C, la structure du géopolymère est constituée de réseaux amorphes aluminophosphatés et de silice hydratée. A partir de 110 °C, ces réseaux se déshydratent

conduisant à la cristallisation de phases aluminophosphatées hydratées ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ et $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\text{H}_2\text{O}$) ainsi qu'à la cristallisation d' AlPO_4 tridymite et cristobalite. Ces phases d' AlPO_4 tridymite et cristobalite cristallisent normalement uniquement à haute température [159, 160, 161]. Cependant, des travaux [162] ont mis en évidence leur formation à basse température en présence d'acide phosphorique. A plus haute température, la déshydratation se poursuit entraînant la disparition des phases aluminophosphatées hydratées et la transformation dès la température de 150 °C des phases tridymite et cristobalite d' AlPO_4 en phase berlinite. Cette transition a également été observée dans la littérature [162]. A partir de 700 °C, la phase berlinite d' AlPO_4 se transforme en suivant les transitions de phase usuellement proposées dans la littérature [159].

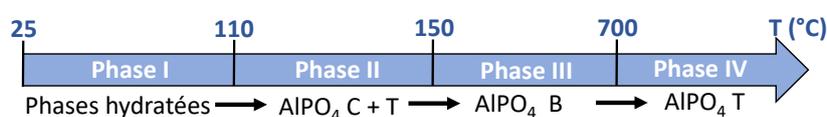


Figure 41 : formation des différentes polymorphes d' AlPO_4 en température avec T : tridymite, C : cristobalite et B : berlinite.

La déshydratation conduit à la formation d' AlPO_4 de type cristobalite et tridymite et d'aluminophosphates hydratés métastables qui se transforment en AlPO_4 berlinite puis tridymite en température.

2. Vérification des réseaux formés à 1000 °C

Des analyses par spectroscopie RMN du solide ont été réalisées après un traitement thermique à 1000 °C (Figure 42) afin de caractériser les différentes phases et liaisons formées au sein du géopolymère après traitement thermique, notamment les évolutions structurales de la silice hydratée non observées par diffraction des rayons X et par spectroscopie IRTF.

Les spectres RMN après traitement thermique à 1000 °C sont présentés en ACL1. Après traitement thermique à 1000 °C, le spectre ^{31}P est constitué de trois contributions à -28 (38 %), -31 (54 %) et -38 ppm (8 %) attribuées respectivement aux phases d' AlPO_4 et à des liaisons $-\text{P}=\text{O}$ dans de la silice vitreuse. Le spectre de ^{27}Al est composé d'une unique contribution à 39 ppm correspondant à des atomes d'aluminium présents au sein de phases AlPO_4 . Dans le spectre ^{29}Si , trois contributions ont été identifiées à -104 (2 %), -114 (97 %) et -124 ppm (1 %) attribuées respectivement au quartz, à de la silice amorphe et aux liaisons Si-O-P. Ces nouvelles

liaisons Si-O-P et -P=O (dans la silice vitreuse) montrent que le réseau siliceux est complexe. L'évolution des contributions RMN avant et après traitement thermique à 1000 °C est présentée en Figure 42. Après traitement thermique, les réseaux aluminophosphatés hydratés se réorganisent et cristallisent en différents polymorphes d'AlPO₄ passant d'une coordinence de 6 à 4. La silice hydratée se transforme en silice désordonnée. Les liaisons rémanentes Si-O-Al du métakaolin disparaissent et quelques liaisons Si-O-P se forment entre les polymorphes d'AlPO₄ et le réseau de silice.

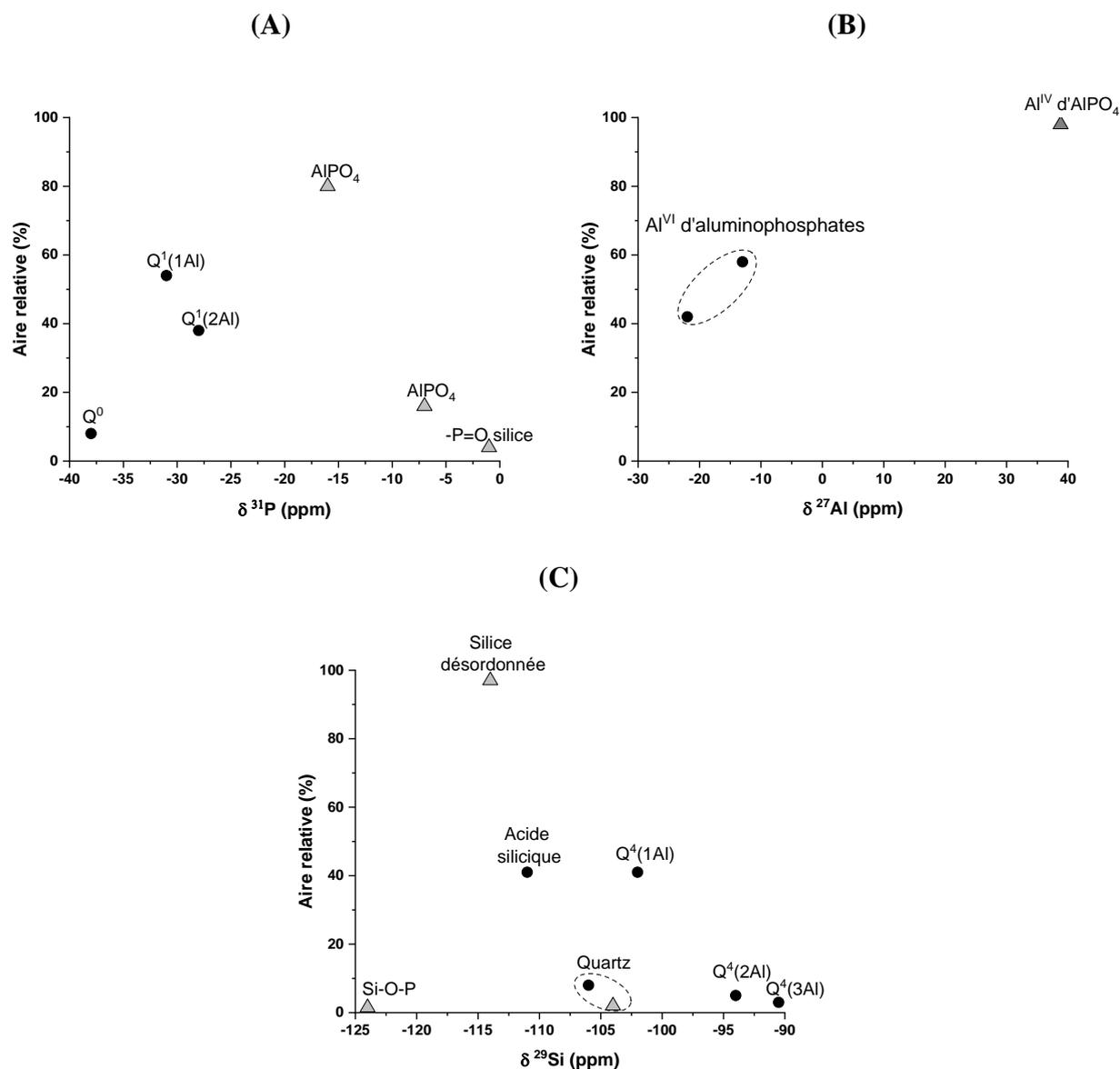


Figure 42 : valeurs de l'aire relative des différentes contributions ³¹P (A), ²⁷Al (B) et ²⁹Si (C) en fonction du déplacement chimique pour le géopolymère avant (●) et après traitement thermique (Δ) à 1000 °C.

La structure du géopolymère en température évolue vers la cristallisation de différents polymorphes d'AlPO₄ et à la formation de silice amorphe à haute température.

3. Evolutions en température des propriétés thermiques de la matrice

Afin de comprendre le comportement en température, des analyses thermiques différentielles et dilatométriques ont été réalisées. En température, il y a déshydratation des différents réseaux aluminophosphatés et de la silice hydratée conduisant à la formation de la phase d'AlPO₄ et de silice amorphe. De plus, différentes transitions entre les polymorphes d'AlPO₄ ont lieu. Ainsi, dans cette partie de l'étude, l'impact de ces évolutions structurales sur les propriétés thermiques de la matrice sera caractérisé afin notamment d'identifier son domaine de stabilité.

Les résultats des analyses thermogravimétriques et dilatométriques sont présentés en Figure 43.

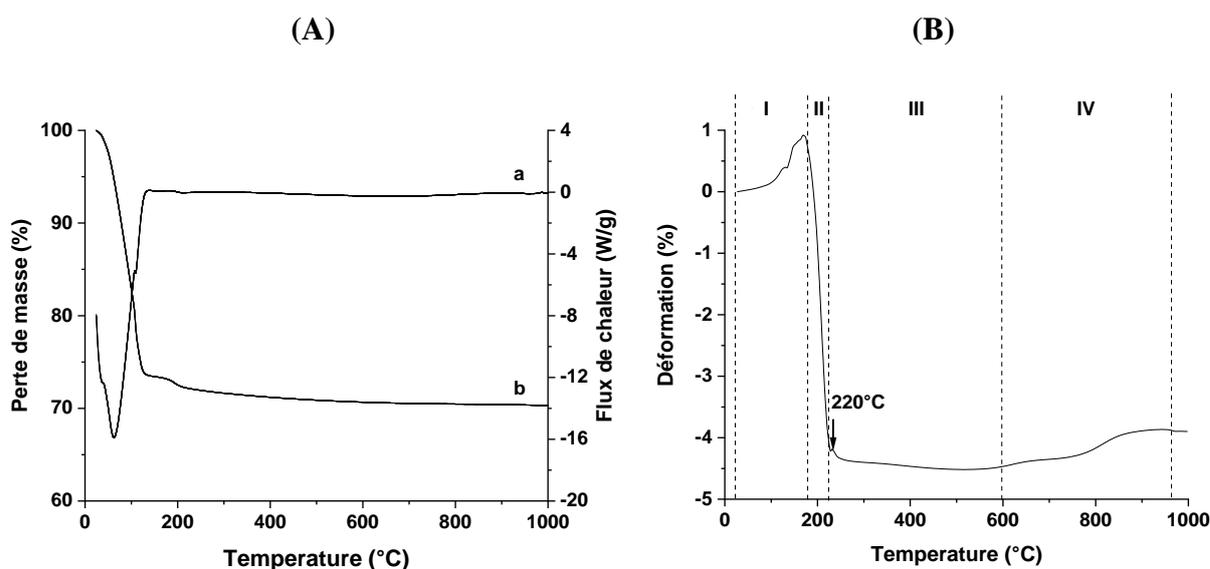


Figure 43 : (A) analyses thermogravimétriques ((a) flux de chaleur, (b) perte de masse) et (B) analyse dilatométrique.

Entre 25 et 150 °C, une perte de masse de 27 % associée à des réactions endothermiques est constatée et est attribuée à la perte d'eau non/faiblement liée du géopolymère lors de déshydratation. Entre 150 et 250 °C, une seconde perte d'eau de 1,5 % est constatée et attribuée à la perte d'eau liée associée à la disparition de phases hydratées, rapportées en spectroscopie IRTF et en diffraction des rayons X.

En dilatométrie, aucune variation dimensionnelle n'est identifiée entre 25 et 80 °C. Puis, l'échantillon se dilate (+ 1 %) entre 80 et 180 °C avec des dilatations majeures identifiées à environ 130, 150 et 180 °C (phase I). Ces phénomènes semblent associés aux changements structuraux des phases cristallines hydratées aluminophosphatées. Une explication possible serait que la vapeur d'eau n'ait pas le temps nécessaire pour diffuser au sein du matériau. Ceci créerait une forte pression au sein des pores peu perméables conduisant à la dilatation du matériau voir à sa fissuration (visible sur certains échantillons). Entre 180 et 210 °C, un fort retrait (-5 %) est constaté (phase II). Ceci pourrait s'expliquer par deux phénomènes. Un retrait du matériau suite à la perte d'eau physisorbée et faiblement chimisorbée, conduisant à des retraits par retrait chimique (volume des réactifs > volume des produits) [163] ou par pression capillaire (retrait d'autodessiccation)] [7]. De plus, ce retrait pourrait aussi être induit par la transformation des phases métastables d' AlPO_4 cristobalite et tridymite en AlPO_4 berlinite [162], débutant dès 150 °C d'après les analyses DRX. En effet, d'après la littérature [164], les phases tridymite ($2,264 \text{ g.cm}^{-3}$) et cristobalite ($2,304 \text{ g.cm}^{-3}$) ont une densité plus faible que celle de la phase berlinite ($2,618 \text{ g.cm}^{-3}$). La transition de la phase tridymite et/ou cristobalite à la phase berlinite conduit conséquemment à un retrait. Une dilatation est alors constatée à 220 °C et pourrait être due à la transformation α - β de la phase AlPO_4 tridymite [165]. En revanche, des travaux seraient à mener pour confirmer cette hypothèse.

Entre 250 et 700 °C, l'échantillon est stable avec un faible retrait attribué à la perte des hydroxyles. A partir de 700-800 °C, l'échantillon se dilate. Au regard des analyses structurales précédentes, cette dilatation semble être induite par la transformation de la phase berlinite d' AlPO_4 en phase tridymite en adéquation avec la littérature [164].

L'accroissement de la température change la structure du géopolymère en raison de la déshydratation des différents réseaux (jusqu'à 200 °C) menant à la cristallisation de différents polymorphes d' AlPO_4 et à la formation de silice amorphe à haute température. Ceci entraîne des variations dimensionnelles importantes avec un fort retrait jusqu'à 250 °C et une dilation à partir de 700 °C. Par conséquent, la matrice reste stable entre 250 et 700 °C.

III. ADAPTATION DE LA MATRICE A L'ELABORATION DE COMPOSITES

Les travaux précédents ont été menés sur une matrice modèle consolidée à basse température (*i.e.* 20 °C) pour avoir une cinétique de consolidation modérée/lente afin de pouvoir étudier ses évolutions structurales. Cependant, le temps de consolidation de cette matrice est trop long pour les applications composites envisagées. Dans cette étude, l'impact d'une activation thermique a donc été caractérisé.

1. Choix de la température de consolidation

Plusieurs températures de consolidation ont été testées : 20, 50, 70, 90 et 110 °C. Pour des températures de consolidation supérieures à 70 °C, les réactions de consolidation sont trop exothermiques conduisant à une déformation importante de la matrice ainsi qu'à la formation de porosités de grandes dimensions (Figure 44). Les températures de consolidation de 50 et 70 °C ont ainsi été retenues.

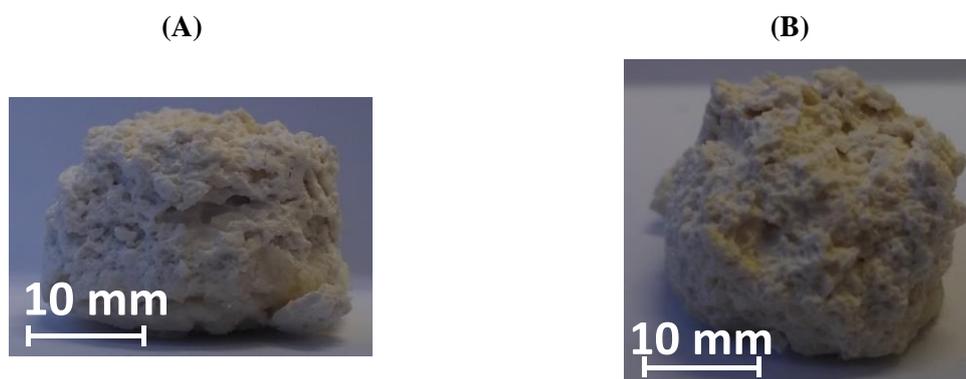


Figure 44 : photographies des matrices après une consolidation à (A) 90 et (B) 110 °C.

Le temps de consolidation et la résistance en compression de ces matrices ont été comparés à ceux de la matrice modèle et sont présentés en Figure 45. Lorsque la température de consolidation augmente, le temps de consolidation diminue de manière exponentielle (loi d'Arrhenius). Ainsi, le temps de consolidation passe de 21 jours à 20 °C à 46 heures à 70 °C. Lorsque la température de consolidation augmente, la résistance en compression des matrices augmente également passant de moins de 10 MPa à 20 °C à 98 MPa à 70 °C.

En conséquence, la température de consolidation de 70 °C a été sélectionnée car elle présente le temps de consolidation le plus court et la meilleure résistance en compression. Cette tendance a déjà été constatée pour les géopolymères en milieu basique [166].

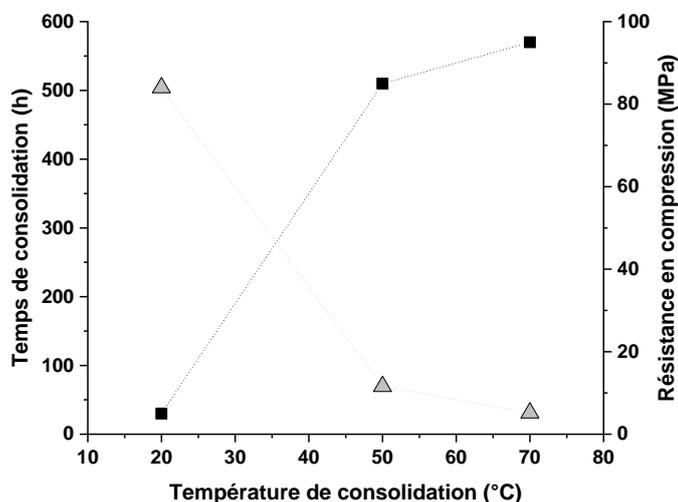


Figure 45 : (Δ) temps de consolidation et (■) contrainte à la rupture en compression en fonction de la température de consolidation partir de 25 °C.

L'impact de la température d'activation sur la structure et les propriétés du géopolymère a été également étudié par H. Célérier [167], avec les géopolymères nommés 1-M3-20 et 1-M3-70. Le géopolymère consolidé à 70 °C serait plus polymérisé que celui synthétisé à 20 °C et présenterait également une meilleure résistance en compression.

2. Choix du traitement de stabilisation

Le composite pouvant être sollicité thermiquement, les propriétés thermiques de la matrice consolidée à 70 °C ont été caractérisées afin d'identifier le domaine de stabilité thermique de cette matrice et le comparer à celui de la matrice modèle (Figure 46).

La matrice consolidée à 70 °C présente un thermogramme similaire à celui de la matrice modèle avec des pertes de masse similaires, associées à des phénomènes endothermiques dus à la perte d'eau. De plus, en température, cette matrice présente des variations dilatométriques similaires à celles de la matrice consolidée à 20 °C à l'exception des phénomènes de dilatation observés entre 80 et 180 °C pour cette dernière.

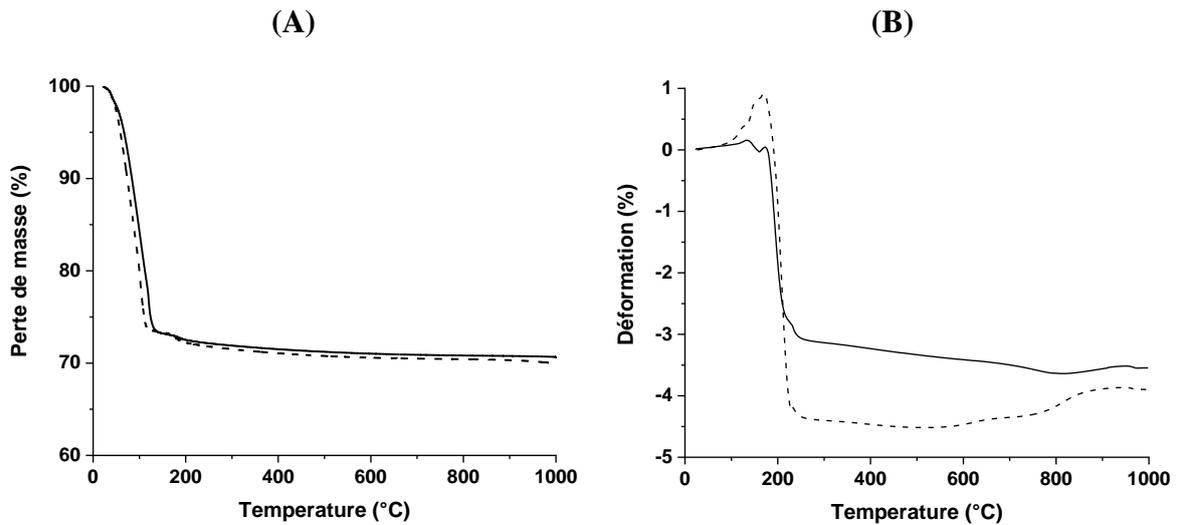


Figure 46: analyses (A) thermogravimétriques (perte de masse) et (B) dilatométriques des échantillons consolidés à (---) 20 et (—) 70 °C.

La matrice consolidée à 70 °C présente des évolutions structurales similaires à celles de la matrice modèle. Elle est stable à partir de 250 °C jusqu'à 700 °C. Par conséquent, pour l'élaboration des composites, un traitement thermique à 250 °C sera nécessaire afin de stabiliser la microstructure de la matrice.

CONCLUSION

Ce chapitre s'attachait à caractériser les évolutions structurales lors de la consolidation et en température d'une matrice géopolymère modèle.

Ces travaux ont permis :

D'identifier le mécanisme de formation du géopolymère qui s'opère en quatre étapes : la dissolution du métakaolin, la polycondensation d'un réseau aluminophosphaté et la formation de phases hydratées, la rupture des liaisons Si-O-Al rémanentes et la modification des réseaux hydratés formés, l'achèvement des différentes réactions de polycondensation. Le géopolymère ainsi formé est constitué de réseaux aluminophosphatés et de phases hydratées comme des gels de silice.

De caractériser les évolutions structurales du géopolymère en température qui débute par une étape de déshydratation des différents réseaux (jusqu'à 200 °C) menant à la cristallisation de différents polymorphes d' AlPO_4 et à la formation de silice amorphe à haute température. De ces travaux, un domaine de stabilité thermique entre 250 et 700 °C a été déterminé.

D'adapter la température de consolidation afin d'atteindre des temps de consolidation compatibles avec l'élaboration des composites. La température de consolidation de la matrice a été augmentée à 70 °C pour diminuer le temps de consolidation. Cette matrice a une résistance en compression accrue (~ 95 MPa) et conserve un domaine de stabilité thermique entre 250 et 700 °C.

Toutefois, lors des essais préliminaires d'élaboration de composites à fibres de basalte, il a été constaté que la matrice était trop visqueuse pour le procédé d'élaboration. De ce fait, le prochain chapitre s'attachera à adapter la formulation de la matrice pour pouvoir élaborer un composite.

REFERENCES

-
- ¹⁵⁷ V. Mathivet, J. Jouin, A. Gharzouni, I. Sobrados, H. Celerier, S. Rossignol, M. Parlier, Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments, *J. of Non-Cryst. Solids*, 512 (2019) 90–97
- ¹⁵⁸ A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Control of Polycondensation Reaction Generated from Different Metakaolins and Alkaline Solutions, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 365–376
- ¹⁵⁹ K. Byrappa, S. Srikantaswamy, Recent progress in the growth and characterization of aluminum orthophosphate crystals. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 21 (1991) 199–254
- ¹⁶⁰ H. Graetsch., High-temperature phase transitions and intermediate incommensurate modulation of the tridymite form of $AlPO_4$: *Zeitschrift für Kristallographie, Z Krist.* 222 (2007) 226–233
- ¹⁶¹ H., Kominami, K. Matsuo, Y. Kera, Crystallization and Transformation of Aluminum Orthophosphates in Organic Solvent Containing a Small Amount of Water, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2506–2508
- ¹⁶² K. Sakamoto, Y. Tsunawaki, H. Nakayama, S. Yamaguchi, J. Ichihara, M. Tsuhako, Effect of phosphoric acid on thermal phase transformation of crystalline aluminium phosphates. *Phosphorus Res. Bull.* 6 (1996) 265–268
- ¹⁶³ F. Benboudjema, A. Darquennes, Fissuration par retrait gêné dans les ouvrages en béton armé, *Techniques de l'Ingénieur – réf C2255 v1* (2015)
- ¹⁶⁴ C. Chen, B. Feng, S. Hu, Y. Zhang, S. Li, L. Gao, X. Zhang, K. Yu, Control of aluminum phosphate coating on mullite fibers by surface modification with polyethylenimine, *Ceram. Int.* 44 (2018) 216–224
- ¹⁶⁵ W. R. Beck, Crystallographic Inversions of the Aluminum Orthophosphate Polymorphs and Their Relation to Those of Silica, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949) 147–151
- ¹⁶⁶ D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 729–746
- ¹⁶⁷ H. Celerier, J. Jouin, A. Gharzouni, V. Mathivet, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Relation between working properties and structural properties from ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P NMR and XRD of acid-based geopolymers from 25 to 1000°C, *Mater. Chem. Phys.* 228 (2019) 293–302

CHAPITRE IV

Impact de la formulation de la
matrice sur ses propriétés et
celles de composites à fibres
de basalte

I.	IMPACT DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHORE SUR L'ELABORATION ET LES PROPRIETES DU GEOPOLYMERE.....	95
1.	Etude préliminaire	95
2.	Impact de la teneur en eau sur les propriétés du mélange réactionnel	97
3.	Impact de la teneur en eau sur le géopolymère post-consolidation	98
a.	Evolution des propriétés d'usage et de la microstructure.....	98
b.	Evolution de la structure du géopolymère	100
4.	Impact de la teneur en eau sur le géopolymère en température.....	103
a.	Impact sur la porosité du géopolymère après un traitement thermique à 250 °C.....	103
b.	Stabilité thermique	106
II.	SELECTION DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHORE DE LA MATRICE ADAPTEE A L'ELABORATION DES COMPOSITES.....	108
1.	Etude préliminaire	108
2.	Impact de la concentration en phosphore sur les propriétés d'usage du composite	109
a.	Propriétés morphologiques	109
b.	Propriétés mécaniques	111
c.	Microstructures	113
3.	Amélioration des propriétés du composite par l'ajout de charges	114
a.	Sélection de la fraction volumique de charges adaptée à l'élaboration des composites.....	115
b.	Influence de l'ajout de charges sur les propriétés du composite	116

INTRODUCTION

Les travaux présentés dans ce chapitre s'attacheront à adapter la formulation de la matrice afin de permettre l'imprégnation des mèches et d'améliorer les propriétés mécaniques des composites. Afin de mieux appréhender le comportement de ces composites, l'impact de ces modifications sur la structure et les propriétés de la matrice a été évalué. Les fibres de basalte ont été sélectionnées car elles sont peu onéreuses et suffisamment résistantes thermiquement pour des applications à basses températures (inférieures à 300-400 °C) [168, 169, 170] ou pour de courtes durées d'utilisation à des températures élevées (systèmes anti-feux [171]).

I. IMPACT DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHORE SUR L'ELABORATION ET LES PROPRIETES DU GEOPOLYMERE

La matrice de référence caractérisée dans le précédent chapitre est élaborée à partir d'une solution d'acide orthophosphorique de concentration en phosphore 8,9 M. Toutefois, le mélange réactionnel est trop visqueux pour permettre l'imprégnation des tissus de fibres de basalte. La qualité d'imprégnation des tissus est contrôlée par plusieurs paramètres tels que la tension de surface entre les fibres et la matrice et la viscosité de la matrice [172, 173, 174]. Ces paramètres peuvent être diminués par l'ajout d'eau au sein du mélange réactionnel. Dans la littérature, il est connu que l'ajout d'eau peut modifier les réactions de consolidation [175, 176] et donc les propriétés mécaniques de la matrice [175, 177, 178, 179, 180].

Pour permettre l'imprégnation des tissus de basalte, l'approche a donc été de diluer le mélange réactionnel et d'étudier l'impact de cette dilution sur sa structure et ses propriétés.

Les travaux précédents ont permis d'identifier les évolutions structurales lors de la réaction de consolidation et lors de différents traitements thermiques. La température de géopolymérisation a été optimisée pour minimiser le temps de consolidation. Cependant, la matrice étudiée est trop visqueuse pour permettre l'imprégnation de mèches.

1. Etude préliminaire

La sélection de la concentration en phosphore de la matrice, adaptée à l'étape d'imprégnation au pinceau des tissus, a été identifiée par des essais d'imprégnation dont les

résultats et photographies sont reportés respectivement en Tableau 12 et Figure 25. L'imprégnation des tissus à fibres de basalte est impossible pour des matrices ayant des concentrations en phosphore supérieures à 6,8 M. Elle reste difficile pour une concentration en phosphore de 6,2 M alors qu'elle est facilement réalisable à 5,5 M. Ainsi, la concentration en phosphore optimale de la matrice pour permettre l'imprégnation des tissus serait de 5,5 M.

La concentration en phosphore de 5,5 M permet la meilleure imprégnation des tissus.

Tableau 12 : bilan des essais d'imprégnation de tissus de fibres de basalte par des matrices de concentration en phosphore variable avec une imprégnation (+) facile, (~) difficile, et (-) imprégnation impossible.

[P] (mol.L ⁻¹)	8,2	6,8	6,2	5,5
Faisabilité	-	-	~	+

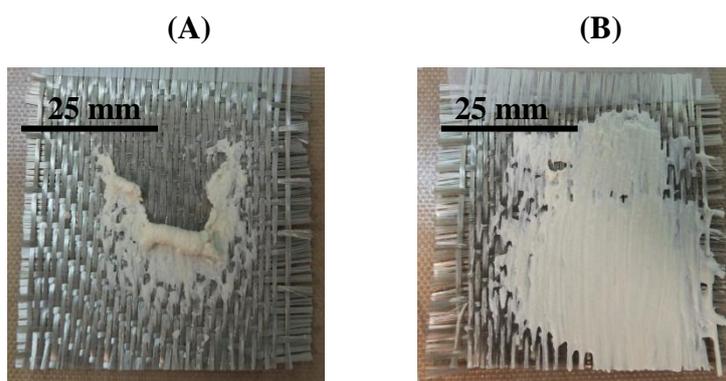


Figure 47 : (A) imprégnation impossible du tissu de fibres de basalte avec la matrice de [P]=8,2 M et (B) imprégnation facile du tissu par la matrice de [P]=5,5 M.

L'ajout d'eau au sein de la composition des matrices est nécessaire pour l'imprégnation des torons. Toutefois, les travaux en milieu basique ont mis en évidence une modification des mécanismes réactionnels et de la microstructure avec l'ajout d'eau. En conséquence, l'évolution de la structure, de la microstructure et des propriétés d'usage de la matrice en fonction de l'ajout d'eau au sein des compositions a été caractérisée sur une gamme de concentration en phosphore allant de la matrice de référence connue (8,9 M) à la matrice permettant une imprégnation facile des tissus de basalte (5,5 M). Les travaux ont pour partie fait l'objet d'un article (ACL2 [181]). Les principaux résultats de ces recherches sont présentés dans ce chapitre.

Afin de mieux appréhender l'impact de l'ajout d'eau, l'étude des compositions en fonction de leur proportion d'eau a été privilégiée. Le Tableau 13 donne la correspondance entre la concentration de la solution de phosphore introduite dans le mélange réactionnel et sa proportion d'eau.

Tableau 13 : concentration en phosphore des matrices et leur proportion d'H₂O (compris entre 0 et 1) calculée telle que $\%H_2O = \frac{nH_2O}{nH_2O + nSi + nAl + nP}$ avec n le nombre de moles.

[P] (mol.L ⁻¹)	8,9	8,2	7,5	6,8	6,2	5,5
H ₂ O (% mol)	0,45	0,50	0,55	0,60	0,63	0,68

2. Impact de la teneur en eau sur les propriétés du mélange réactionnel

Les propriétés du mélange réactionnel (viscosité et temps de consolidation) vont déterminer les conditions d'élaboration du composite. En effet, une diminution de la viscosité est favorable à l'imprégnation au pinceau des tissus ainsi qu'à une imprégnation à cœur des mèches [172]. De plus, un temps de consolidation court est préférable pour limiter le temps d'élaboration du composite. Dès lors, l'évolution de ces deux paramètres a été étudiée en fonction de l'ajout d'eau au sein du mélange réactif (Figure 48).

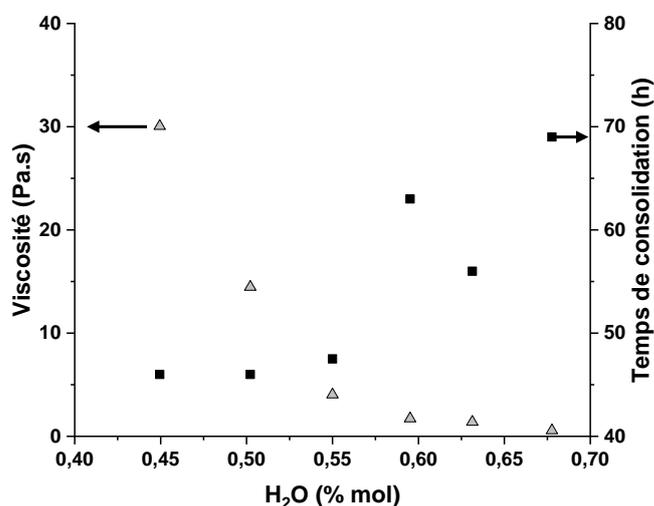


Figure 48 : valeurs de (▲) viscosité (± 1 %) et (■) temps de consolidation (± 1 h) du mélange réactif en fonction du pourcentage de H₂O des différentes formulations.

Lorsque la quantité d'eau au sein du mélange réactif croît, la viscosité décroît fortement passant de 30 à 2 Pa.s pour des teneurs molaires en eau de 0,45 à 0,60. Puis, une décroissance lente est constatée entre 0,60 et 0,68 avec une viscosité qui diminue de 2 à 0,6 Pa.s respectivement. Cette réduction de la viscosité est attribuée à une diminution du rapport solide/liquide au sein du mélange réactif, limitant la friction des particules solides au sein d'un liquide moins visqueux (la viscosité de l'eau étant plus faible ($< 1\text{cP}$ [182]) que celle de l'acide ($\sim 4\text{ cP}$ à 40 %m [183] et $\sim 52\text{ cP}$ à 85 %m [184]).

Le temps de consolidation reste constant (46 h) entre 0,45 et 0,55 %mol. Pour des quantités d'eau plus importantes, il croît plus rapidement jusqu'à 68 h à 0,68 %mol. Cette évolution est attribuée au phénomène de dilution des espèces induit par l'ajout d'eau dans le mélange réactif. Ainsi, les concentrations en aluminium et en phosphore, atomes réactifs/constitutifs du réseau géopolymère [185], diminuent ce qui limite leur probabilité de rencontre et donc la cinétique de réaction.

Ces travaux mettent en avant que des paramètres essentiels au procédé comme la viscosité ou le temps de consolidation peuvent être ajustés en modifiant la quantité d'eau au sein du mélange réactif.

3. Impact de la teneur en eau sur le géopolymère post-consolidation

La matrice a un rôle crucial au sein des composites. Elle doit être suffisamment résistante pour permettre le transfert de charges entre les fibres [186] et maintenir des propriétés hors axes acceptables [187, 188], tout en conservant une microstructure microporeuse nécessaire aux phénomènes de déviations de fissures à l'interface fibres-matrice [187, 188].

a. Evolution des propriétés d'usage et de la microstructure

Dès lors, l'impact de l'ajout d'eau, nécessaire à l'imprégnation, sur la résistance en compression de la matrice géopolymère a été évalué et comparé à l'évolution de sa porosité (Figure 49A). Dès que l'eau est ajoutée dans le mélange réactif de référence, la résistance en compression diminue fortement, passant de 78 MPa pour 0,45 %mol d' H_2O à 17 MPa pour 0,60 %mol d' H_2O . Pour des quantités d'eau supérieures à 0,60 %mol, un plateau est atteint avec des valeurs de résistance comprises entre 10 et 20 MPa. Cette évolution peut être liée à l'augmentation de la fraction volumique de pores au sein du géopolymère consolidé lorsque le

taux d'eau croit. Ainsi, la présence au sein du mélange réactif d'un excès d'eau favoriserait la formation de pores. Or, la porosité diminue les propriétés de céramiques exponentiellement (formule de Rice) [189,190]. La loi de Rice est usuellement employée pour déterminer la résistance en compression (Équation 13) et le module d'Young (Équation 14) en fonction du taux de porosité. De ce fait, la forte diminution de la résistance en compression serait en partie induite par la formation de ces pores.

$$E_p = E_0 * \exp(-bp) \quad \text{(Équation 13)}$$

$$\sigma_p = \sigma_0 * \exp(-mp) \quad \text{(Équation 14)}$$

Avec E_p et E_0 le module d'Young du matériau avec et sans pores, σ_p et σ_0 la contrainte du matériau avec et sans pores, p la fraction volumique de pores, b et m des constantes empiriques.

De plus, l'ajout d'eau modifie la microstructure du géopolymère (Figure 49 B). Pour de faibles quantités d'eau, le géopolymère est constitué d'une phase amorphe avec de petites inclusions de métakaolin non-dissous (Figure 49 B-a). Lorsque la quantité d'eau augmente, une microstructure hétérogène et poreuse apparaît (Figure 49 B-b), similaire à celle observée en milieu basique ([178, 180, 179]).

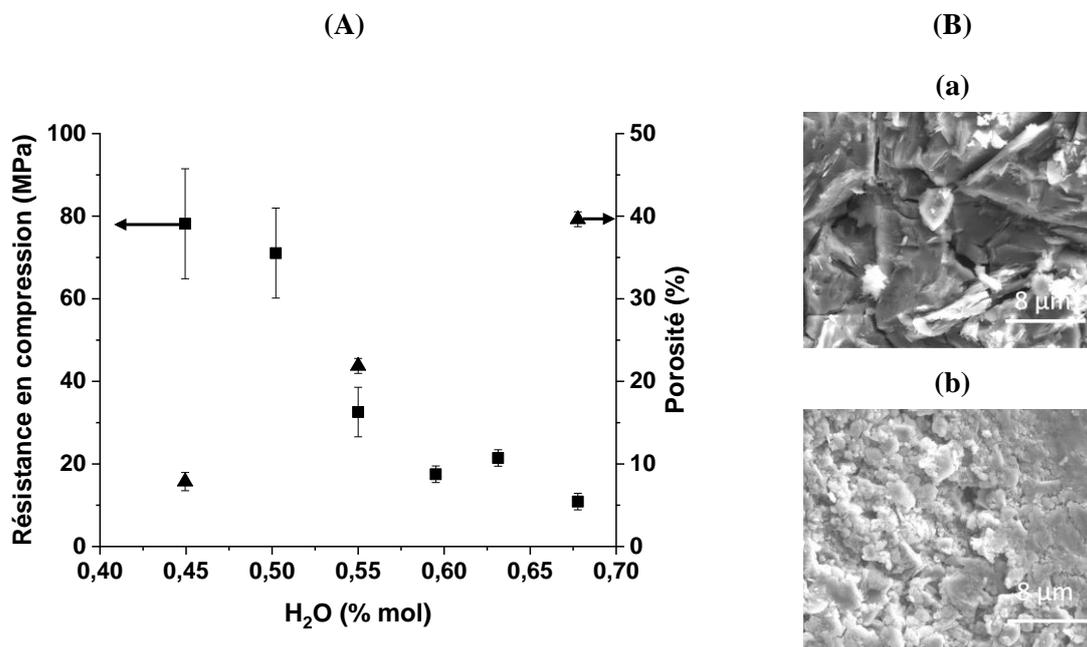


Figure 49 : (A) valeurs de résistance en compression (■) et de porosité (▲) en fonction de la quantité d'eau et (B) microstructure des échantillons (a) 0,45 et (b) 0,68 %mol d' H_2O .

L'ajout d'eau nécessaire à l'imprégnation des mèches diminue fortement les propriétés mécaniques de la matrice et induit la formation d'une microstructure plus hétérogène et poreuse.

b. Evolution de la structure du géopolymère

Les travaux précédents ont mis en avant l'impact de l'ajout d'eau sur la microstructure du géopolymère (formation de porosité [17, 191]). Cependant, des travaux en milieu basique ont montré que l'ajout d'eau pouvait également modifier les mécanismes réactionnels de géopolymérisation [175, 192]. Ceci modifierait la structure des réseaux géopolymères et donc leur résistance mécanique. Ainsi, différents paramètres structuraux pourraient être modifiés : la nature du réseau géopolymère (caractérisable par IRTF et DRX), le taux de réticulation/géopolymérisation (DRX) ainsi que la quantité de phases hydratées formées (ATD). L'impact de l'ajout d'eau sur la structure du géopolymère a donc été étudié. Les géopolymères sont ici caractérisés sous forme de poudres broyées.

Dans un premier temps des analyses thermiques (ATG) ont été menées afin d'identifier les différents types d'eau (physisorbée ou chimiquement liée (= phases hydratées)) présents au sein du géopolymère à l'issue de la consolidation en fonction de l'ajout d'eau. Deux domaines de perte de masse majeures ont été identifiés (Figure 50 A) [185].

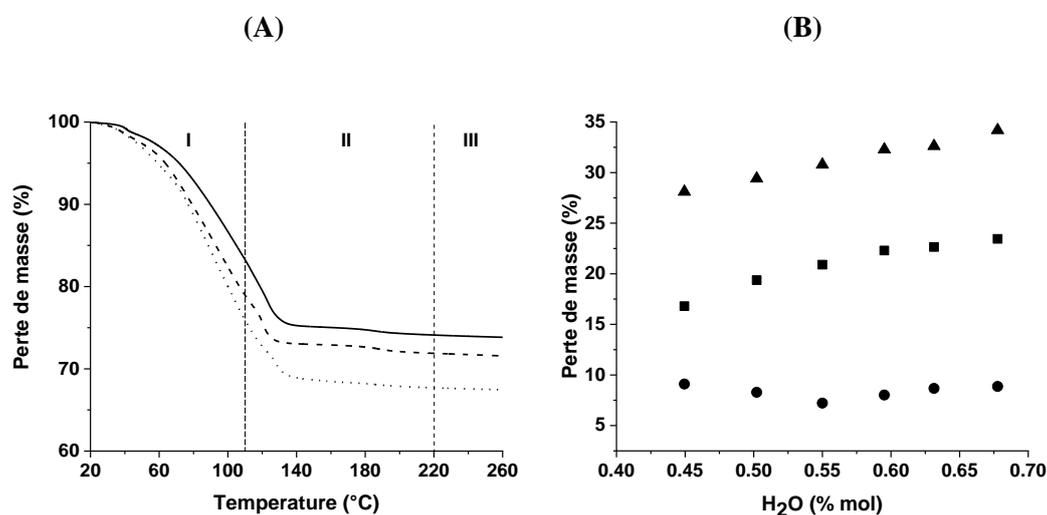


Figure 50 : (A) *thermogrammes des échantillons avec des proportions d'eau de (—) 0,45, (---)0,60 et (...) 0,68 %mol H₂O % ; (B) perte de masse pour I (température ambiante à 110 °C) (■), II (110 à 220 °C) (●), perte de masse totale (25 à 1000 °C) (▲) en fonction de la quantité d'eau présente au sein des échantillons.*

Le premier domaine de perte de masse (phase I), pour des températures inférieures à 110 °C, est attribué à l'évaporation d'eau physisorbée. Le second domaine présent entre 110 et 220 °C (II) est lié à la déshydratation des phases hydratées. L'évolution de ces deux domaines de pertes de masse a été tracée en fonction de la quantité d'eau des compositions (Figure 50 B). La perte de masse due à l'évaporation d'eau physisorbée (I) croît avec l'ajout d'eau alors que celle attribuée à la déshydratation des phases hydratées (II) reste constante. Ainsi, l'excès d'eau ne semble pas réagir fortement pendant les réactions de polycondensation et cette eau reste principalement sous forme physisorbée.

Afin d'identifier l'impact de cette eau physisorbée sur la structure du réseau géopolymère des analyses par spectroscopie IRTF ont été effectuées sur les différentes compositions étudiées. Les contributions présentes entre 1300-500 cm^{-1} , attribuées principalement aux vibrations des liaisons P-O d'aluminophosphates hydratés, n'évoluent pas de manière significative en fonction de la quantité d'eau (Figure 51 B). Ainsi, le « squelette » du réseau géopolymère P-O-Al semble peu affecté par l'ajout d'eau.

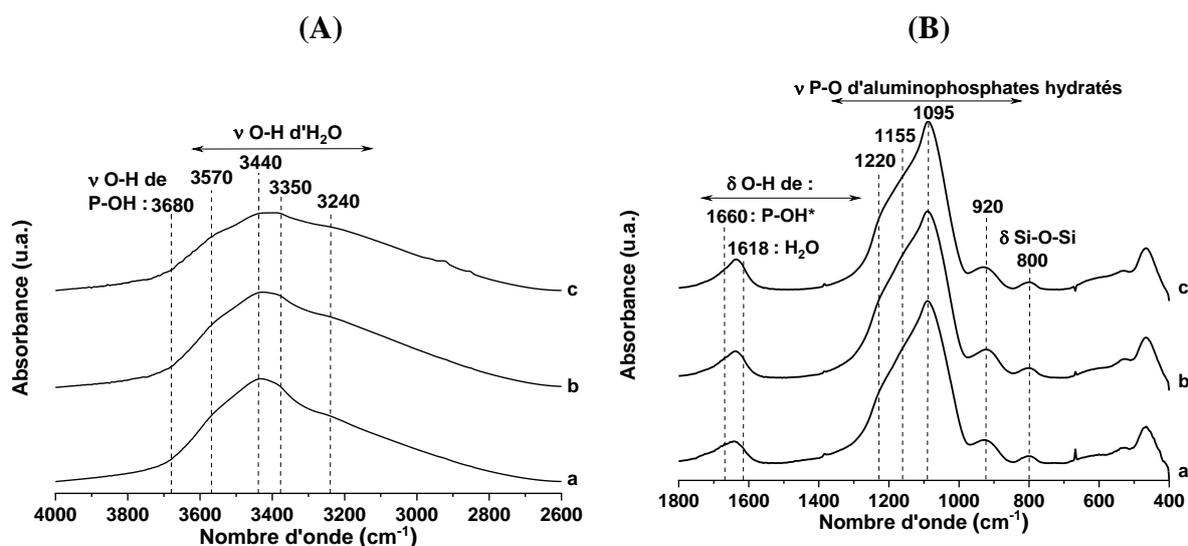


Figure 51 : spectres IRTF entre (A) 4000 et 2600 cm^{-1} ainsi qu'entre (B) 1800 et 400 cm^{-1} pour des matrices avec un taux d'eau de (a) 0,45 ; (b) 0,60 et (c) 0,68 %mol. *P-OH : P-OH liés par des liaisons hydrogènes.

Toutefois, sur la gamme des liaisons OH (4000-3000 cm^{-1}), de fortes variations sont observées. (Figure 51A). L'intensité des contributions attribuées aux liaisons P-OH (3680 et 1660 cm^{-1}) augmente, ceci étant dû à la formation de composés phosphorés hydratés avec le

taux d'eau. Il en est de même pour celles liées aux Si-OH (3570 et 3440 cm^{-1}). Au contraire, celles attribuées aux aluminophosphates hydratés (3350 cm^{-1}) et à l'eau libre (3240 et 1618 cm^{-1}) restent constantes. Ces résultats montrent que l'excès d'eau, non consommé à l'issue de la géopolymérisation, est présent sous forme de diverses phases hydratées faiblement liées ou physisorbées, ce qui est en accord avec les analyses thermiques.

Des analyses structurales par diffraction des rayons X ont été réalisées afin d'étudier l'impact de l'ajout d'eau sur la géopolymérisation. Les réactions de géopolymérisation/polycondensation sont caractérisées au travers du rapport $\frac{\text{Intensité de la contribution G}}{\text{Intensité de la contribution S}}$ (« $\frac{I_G}{I_S}$ ») présenté en Figure 52, avec G la contribution du réseau géopolymère amorphe (centrée à 27 °) et S celle du réseau amorphe de silice/métakaolin (21.9 °) [185], toutes deux visibles en Figure 53. Le rapport I_G/I_S diminue presque linéairement lorsque la quantité d'eau augmente. Ainsi, le réseau géopolymère serait de moins en moins présent, même si son intensité reste élevée. De plus, cette légère diminution de l'intensité de G s'accompagne d'un fort accroissement de celle de S.

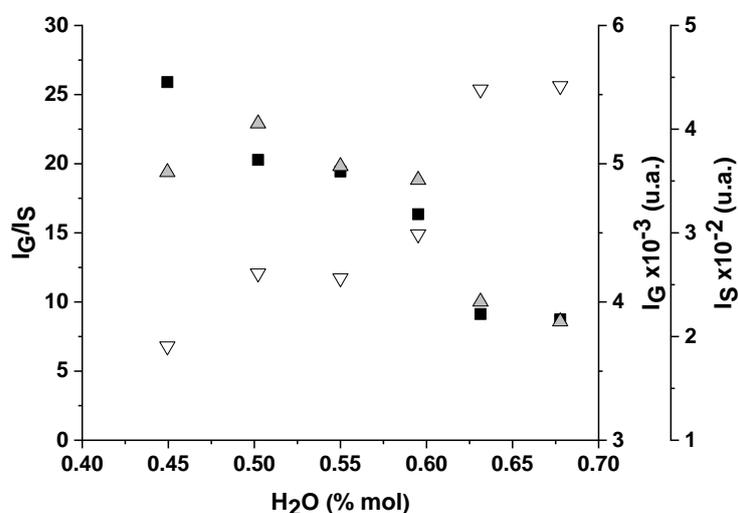


Figure 52 : évolution du rapport (■) I_G/I_S , de (▲) I_G et (▽) I_S en fonction de la teneur en eau de la composition.

Pour les compositions avec $[P]= 6,2$ et $5,5 \text{ mol.L}^{-1}$, l'intensité du réseau géopolymère décroît fortement. En parallèle, deux nouvelles contributions apparaissent à des angles de diffraction élevés (contributions 1 et 2 en Figure 53).

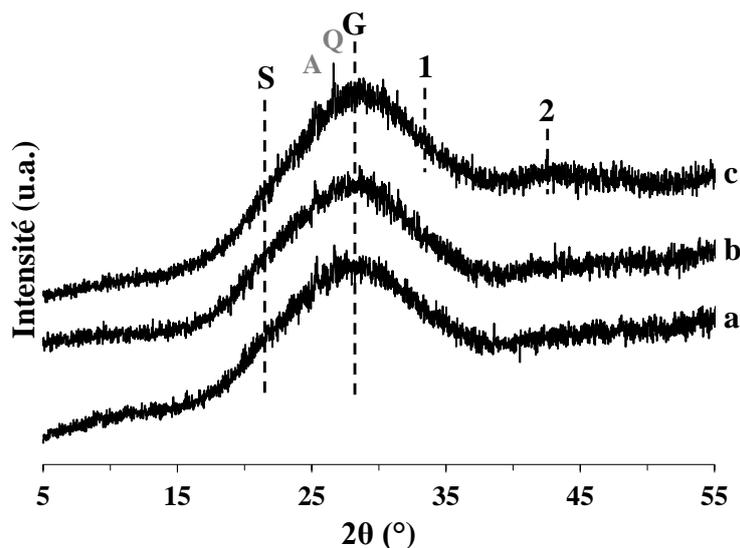


Figure 53 : diffractogrammes pour des matrices avec un taux d'eau de (a) 0,45 ; (b) 0,60 et (c) 0,68 %mol avec G : contribution du réseau géopolymère (27 °), S : contribution du réseau de silice, 1 et 2 : de nouvelles contributions, A : anatase (01-071-1166), Q : quartz (00-046-1045).

L'eau ajoutée, présente sous forme physisorbée, limite les réactions de géopolymérisation et conduit à la formation de nouvelles phases hydratées pour de fortes teneurs en eau.

4. Impact de la teneur en eau sur le géopolymère en température

- a. Impact sur la porosité du géopolymère après un traitement thermique à 250 °C

Les composites étant traités à 250 °C, l'évolution des propriétés de ces matrices post-traitement thermique a alors été investiguée. L'impact de la teneur en eau sur la résistance mécanique des matrices après traitement thermique est décrit en annexe 3a et semble principalement dépendre de la formation de fissures au sein des échantillons (annexe 3b). Or la présence des renforts au sein du composite devrait limiter le développement de ces fissures en favorisant l'évacuation de l'eau au travers des renforts [172]. De plus, les renforts peuvent bloquer la propagation des fissures au travers des interfaces fibres-matrice [187, 188]. Les travaux se sont donc focalisés sur deux paramètres cruciaux : le taux de porosité des matrices

post-traitement thermique en fonction du taux d'eau et la stabilité des matrices avec de fortes teneurs en eau. En effet, la porosité est un paramètre crucial pour les propriétés mécaniques des composites (déviations de fissures, propriétés hors-axes [187,188]).

❖ Taux de porosité

La variation de la porosité avant et après traitement thermique à 250 °C est présentée en Figure 54 A. Ce taux de porosité a été déterminé par la méthode d'Archimède (cf Chapitre II-III.3.)

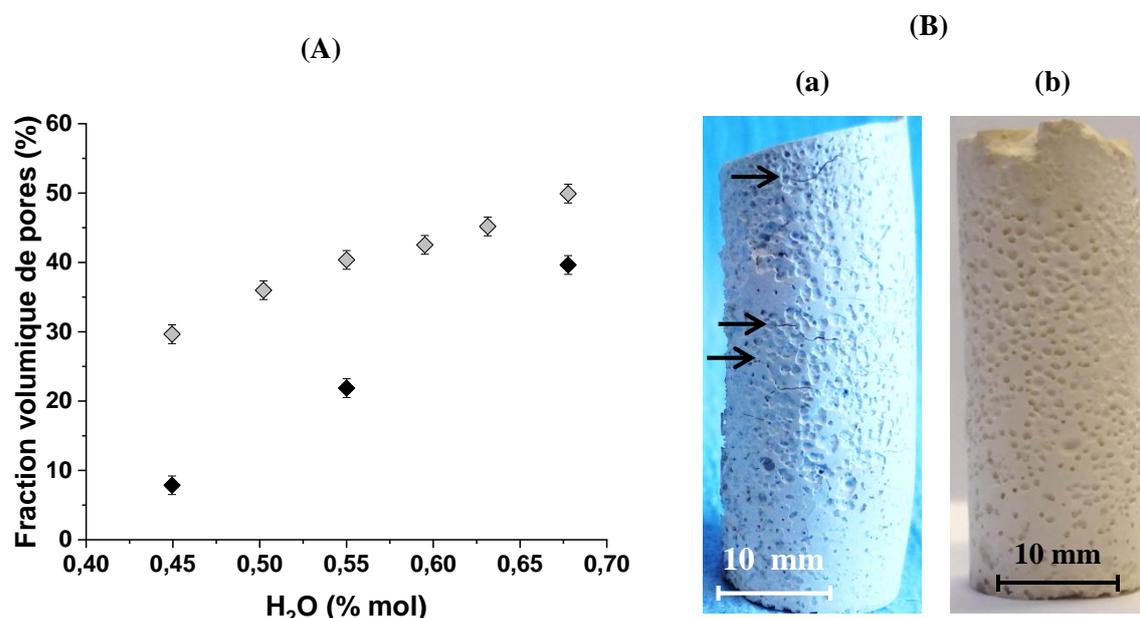


Figure 54 : (A) valeurs de fraction volumique de pores (◆) avant et (◇) après traitement thermique à 250 °C en fonction du taux d'eau ainsi que (B) des photographies des matrices après traitement thermique à 250 °C pour (a) 0,45 et (b) 0,68 % mol.

Le taux de porosité après traitement thermique augmente avec le taux d'eau. Cependant, l'écart entre le taux de porosité avant et après traitement thermique à 250 °C diminue avec cette même augmentation du taux d'eau. Ceci s'expliquerait par la formation de macro-fissures pour des taux d'eau faibles, augmentant la porosité mesurée. Ces macro-fissures sont visibles à la surface des échantillons avec des taux d'eau faibles après le traitement thermique (Figure 54B). En effet, les phénomènes de déviations de fissures sont favorisés dans les milieux poreux. Ainsi, les fissures induites par les contraintes thermiques se propageront plus facilement dans des milieux moins poreux [193]. Il est à noter que la teinte bleutée de l'échantillon à 0,45 %mol (Figure 54.B.a.) est uniquement lié à un changement d'éclairage.

❖ Microstructure de la porosité matricielle

L'évolution de la microstructure poreuse en fonction de la teneur en eau de la composition a été caractérisée par MEB et est présentée en Figure 55. Pour un taux d'eau faible ($[P]= 8,2 \text{ M}$ ($0,50 \% \text{ H}_2\text{O}$)), des pores fermés de petites dimensions et peu interconnectés sont observés. Pour une quantité d'eau élevée ($[P]= 5,5 \text{ M}$ ($0,68 \% \text{ H}_2\text{O}$)) un taux de porosité élevé associé à des pores de plus grandes tailles et interconnectés est constaté.

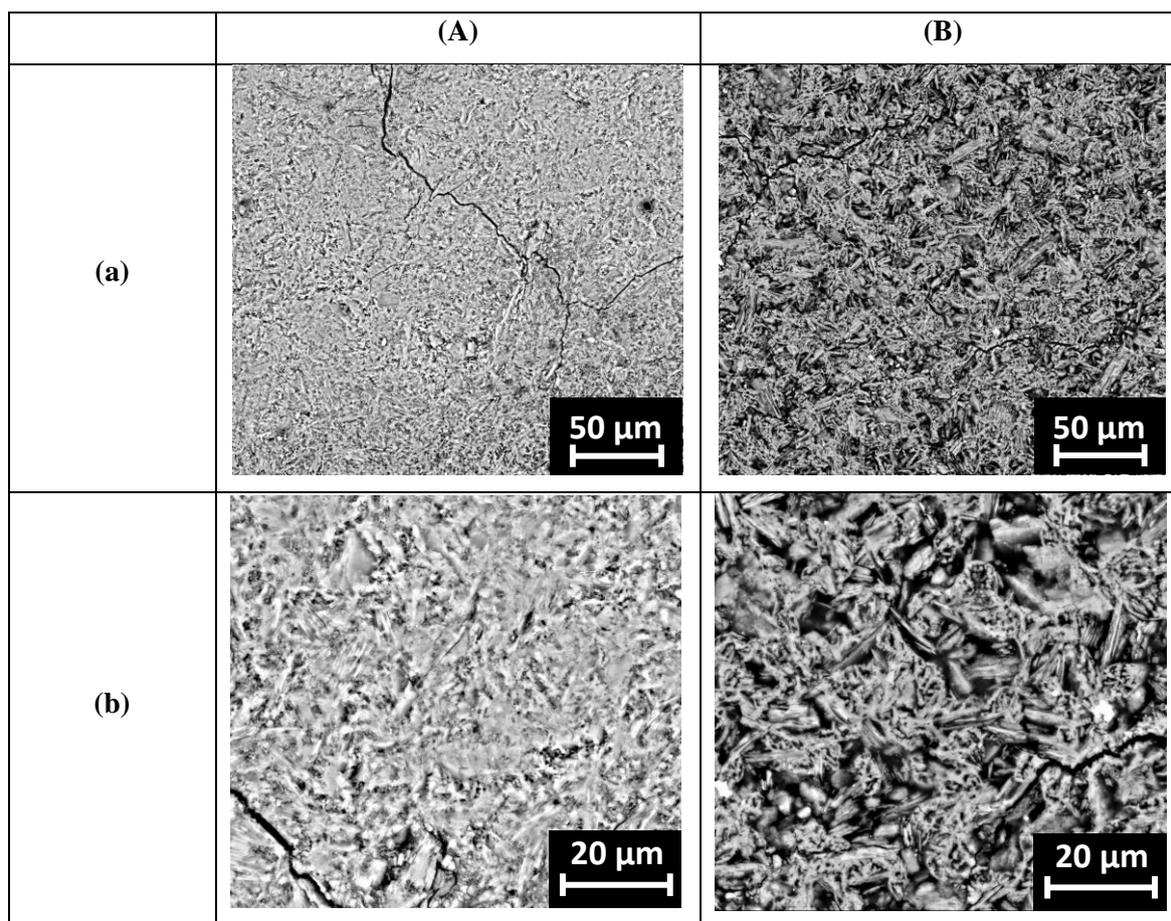


Figure 55 : photographies MEB des échantillons avec (A) 0,45 et (B) 0,68 %mol à différents grossissements (a) x 500 et (b) x 1500 après un traitement thermique à 250 °C.

b. Stabilité thermique

❖ Stabilité dimensionnelle

La stabilité thermique de ces matrices avec des teneurs en eau plus élevée a été caractérisée par dilatométrie (Figure 56). Entre 25 et 250 °C (a), un retrait important (3 %) est constaté, il est attribué aux pertes d'eau libre et liée. Pour des teneurs en eau supérieures (0,68 % mol H₂O), ce retrait advient à des températures inférieures associées à un retrait plus important (5 %). Entre 250 et 600 °C (b), aucune variation dilatométrique n'est présente pour 0,68 %mol alors qu'à 0,45 %mol d'H₂O, un faible retrait est noté. Enfin, pour des températures supérieures 700 °C (c), une dilatation des échantillons est constatée.

Ainsi, l'ajout d'eau ne semble pas modifier le domaine de stabilité thermique des matrices entre 250 et 700 °C.

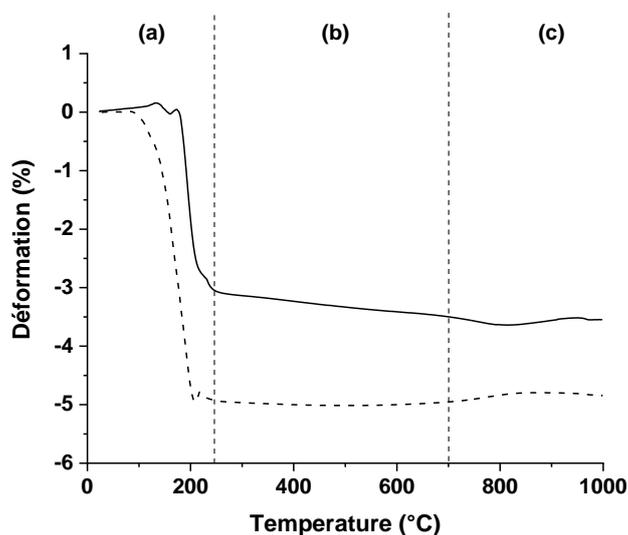


Figure 56 : variations dilatométriques des matrices à (—) 0,45 et (...) 0,68 %mol d'H₂O.

❖ Stabilité de la microstructure de la porosité matricielle

L'évolution de la microstructure de la matrice en température a été caractérisée. La matrice de teneur en eau de 0,68 %mol (1/5,5) présente de nombreux pores de grandes dimensions, appelés ici micropores, (Figure 57.A) après traitement thermique à 1000 °C. La matrice 0,50 %mol (1/8,2) présente une microstructure dense proche de celle de 0,68 %mol avec des pores de petites dimensions, submicroniques (Figure 57.B). Les porosités au sein de la matrice dense sont de dimensions très inférieures à celles des micropores. La présence de nombreux micropores à fort grandissement pour la matrice 0,68%mol rend l'observation de sa

phase dense plus complexe, étant moins présente et entourée de micropores. Par conséquent, la matrice 0,50 % mol a été préférée pour suivre l'évolution en température de la matrice.

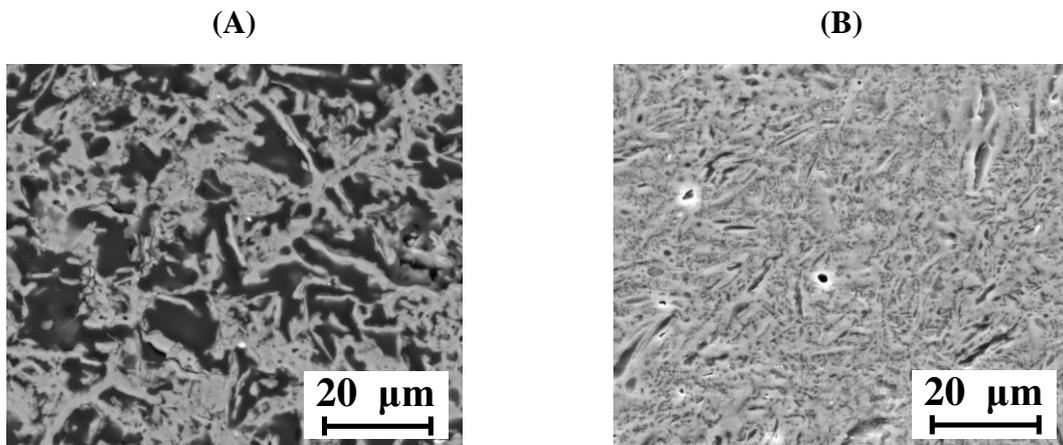


Figure 57 : micrographies MEB des matrices (A) 0,68 %mol (1/5,5) et (B) 0,50 %mol (1/8,2) après un traitement thermique à 1000 °C.

Les observations MEB de la matrice 0,50 % mol après différents traitements thermiques sont présentés en Figure 58. Quelle que soit la température de traitement thermique, des matrices de microstructures proches sont constatées, composées de phases denses et de micropores. De ce fait, pour des traitements thermiques entre 250 et 800 °C, la température de traitement semble peu influencer sur la microstructure de la matrice.

La matrice semble stable d'un point de vue dimensionnelle et microstructurale entre 250 et 700 °C.

Le traitement thermique à 250 °C induit un changement de microstructure avec une augmentation du taux de porosité, délétères aux propriétés mécaniques, associée à une taille de pores plus élevée avec l'augmentation du taux d'eau.

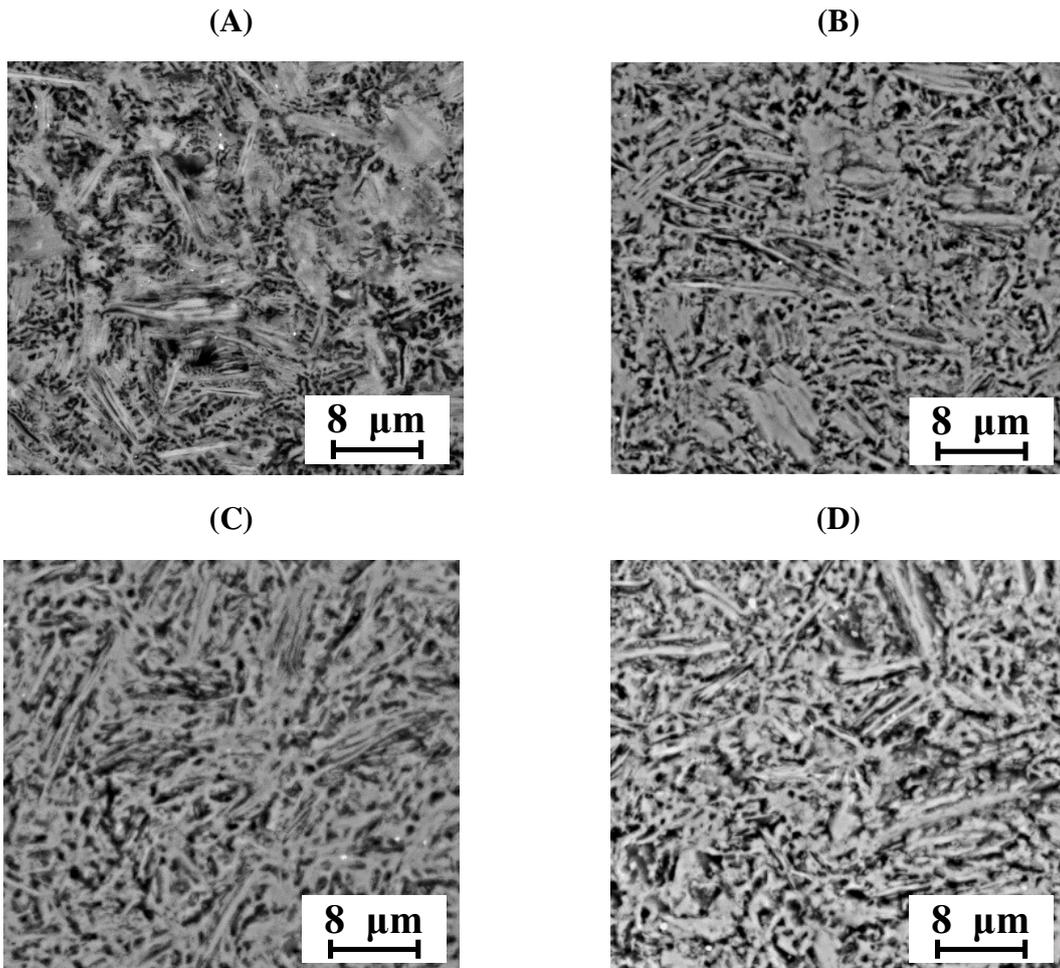


Figure 58 : micrographies MEB à x 3000 de la matrice 0,50%mol (1/8,2) après un traitement thermique à (A) 250, (B) 350, (C) 650 et (D) 800 °C.

II. SELECTION DE LA CONCENTRATION EN PHOSPHORE DE LA MATRICE ADAPTEE A L'ELABORATION DES COMPOSITES

1. Etude préliminaire

Lors de l'élaboration du composite avec une matrice à base de concentration en phosphore de 5,5 M, l'étape d'imprégnation s'est avérée de plus en plus difficile au fur-et-à mesure de l'empilement/assemblage des plis (8 plis pour rappel). Ceci semble être dû à des phénomènes de séchage. Cette imprégnation difficile laisse présager des problèmes ultérieurs d'imprégnation des mèches, néfastes aux propriétés mécaniques. De ce fait, l'imprégnation au pinceau étant favorisée par une diminution de la concentration en phosphore de la matrice, des

essais de faisabilité ont été menés à de plus faibles concentrations en phosphore (Tableau 14). Il en ressort que les concentrations en phosphore plus faibles 4,9 et 4,2 M restent compatibles avec l'imprégnation au pinceau. En revanche, pour des concentrations en phosphore inférieures (3,4 M), la matrice devient trop fluide pour l'imprégnation au pinceau.

Tableau 14 : bilan des essais d'imprégnation par des matrices à base de concentration en phosphore différente sur les différents tissus avec une imprégnation (+) facile, (~) difficile-matrice trop fluide.

[P] (mol.L ⁻¹)	5,5	4,9	4,2	3,4
Faisabilité	+	+	+	~

2. Impact de la concentration en phosphore sur les propriétés d'usage du composite

L'étude précédente a identifié l'impact de l'ajout d'eau sur la viscosité du mélange réactif ainsi que sur les propriétés mécaniques et la microstructure de la matrice. Ces paramètres vont influencer sur la qualité d'imprégnation des mèches (viscosité et tension de surface du mélange réactif), agissant ainsi sur les propriétés axiales du composite [172, 172]. De plus, la résistance mécanique de la matrice gouverne les propriétés hors axes de ces composites [187, 188] et sa microstructure poreuse régit les mécanismes de déviation de fissures [187, 188] (cf. Chapitre I-IV-4 p 38).

En conséquence, les études suivantes s'appliqueront à déterminer l'impact de la concentration en phosphore de la matrice (*i.e.* ajout d'eau) sur les propriétés du composite et d'identifier la concentration en phosphore la plus appropriée d'un point de vue mécanique. A noter que, quelle que soit la concentration du phosphore introduite dans la matrice étudiée, le composite est un composite à fibres de basalte synthétisé selon le procédé (C_{6/44} T_{ét}).

a. Propriétés morphologiques

Les fractions volumiques de pores et de fibres, appelées par la suite propriétés morphologiques, sont des paramètres faciles d'accès (mesures d'épaisseur et porosité par la méthode d'Archimède) indicatifs des propriétés finales du composite. En effet, les propriétés mécaniques en traction sont corrélées à la fraction volumique de fibres et à la qualité

d'imprégnation des mèches [186] alors que celles hors-axes dépendent principalement du taux de porosité (cf. Chapitre I-IV.4 p 38)

A l'issue de la consolidation de nos composites, leurs épaisseurs sont supérieures à celle des cales (cf. Chapitre II-II.2.b. p 58). Ainsi, la fraction volumique de fibres au sein de ces composites dépend uniquement de la réponse du composite lors de la géopolymérisation et n'est pas limitée par l'épaisseur des cales.

L'impact de la concentration en phosphore de la matrice sur les propriétés morphologiques du composite a été caractérisé et il est présenté en Tableau 15.

Lorsque la concentration en phosphore augmente le taux de porosité diminue passant d'environ 51 % à 4,2 M à 44 % à 5,5 M. Cette évolution est similaire à celle des matrices sans renfort traitées à 250 °C, étudiées dans le paragraphe précédent.

Entre 4,2 et 4,9 M, la fraction volumique de fibres reste constante à ~ 41,9 %, puis elle augmente à 44,0 % pour une concentration de 5,5 M. Ceci semble paradoxal car la diminution de la concentration en phosphore de la matrice (diminution de sa viscosité) devrait favoriser l'imprégnation des mèches et donc augmenter la fraction volumique de fibres. Or, cette augmentation paradoxale semble due à une masse de mélange réactionnel plus faible déposée sur les tissus lors de l'élaboration à cause des difficultés d'imprégnation. Ceci conduit à une diminution de la quantité de matrice déposée, à quantité identique de fibres, passant de 45-46 %m de matrice déposée pour [P]= 4,2 et 4,9 M à 42 %m pour [P]=5,5 M.

Tableau 15 : valeur moyenne (\pm écart-type) de la fraction volumique de pores et de fibres des composites à fibres de basalte en fonction de la concentration en phosphore de leur matrice.

	Concentration en phosphore de la matrice (mol.L ⁻¹)		
	4,2	4,9	5,5
Fraction volumique de pores (%)	51,0 (\pm 1,7)	47,9 (\pm 2,0)	43,9 (\pm 2,7)
Fraction volumique de fibres (%)	41,6 (\pm 0,4)	41,8 (\pm 0,3)	44,0 (\pm 0,9)

b. Propriétés mécaniques

L'effet de la concentration en phosphore de la matrice sur les propriétés mécaniques des composites a été évalué. Une courbe caractéristique du comportement de ces composites est présentée en Figure 59 A. La courbe contrainte-déformation présente trois domaines (I, II et III), couramment observés pour les composites oxydes-oxydes [194]. Le premier domaine (I) est linéaire et correspond au domaine élastique du composite. A l'issue de ce premier domaine, la limite élastique de la matrice est dépassée et les premiers endommagements matriciels apparaissent. Un second domaine (II) est ensuite observable avec une pente (module d'Young) plus faible. Il y a alors rechargement des renforts, *i.e.* la charge de la matrice microfissurée est transférée aux renforts.

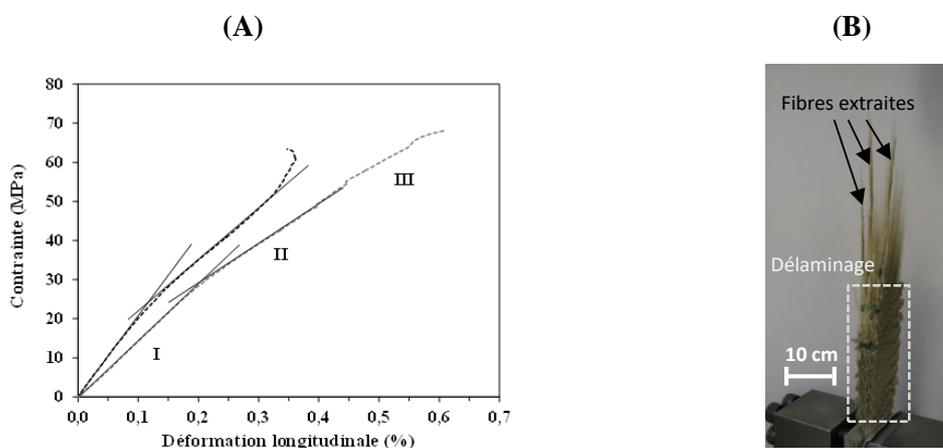


Figure 59 : (A) courbes de traction contrainte-déformation du composite ayant une matrice avec $[P]=5,5 M$ et (B) composite à l'issue de l'essai de traction.

Un dernier domaine (III) est présent correspondant à la réponse des renforts. Ce domaine se termine par la rupture progressive des fibres ou par un délaminage. Ce délaminage serait induit par le redressement des fibres longitudinales dans l'axe de sollicitation, s'accompagnant de l'accroissement de l'ondulation des mèches transversales. Dans le cas des composites à fibres de basalte étudiés, le délaminage conduit à la rupture finale des fibres (Figure 59 B). Une extraction importante des fibres est également visible. Ainsi, la matrice géopolymère est compatible avec les mécanismes de déviation de fissures des composites oxyde-oxyde, basés sur l'emploi de matrices microporeuses.

L'évolution des propriétés en traction en fonction de la concentration en phosphore est récapitulée en Figure 60. Il est à noter que pour des déformations élevées, l'extensomètre s'est

souvent décroché ou a glissé rendant la détermination de la déformation à la rupture impossible. En conséquence, un autre paramètre « la déformation imposée à la rupture » a été exploité. Il correspond à la déformation imposée au composite par le mouvement de la traverse. Quelles que soient les propriétés en traction caractérisées, l'écart type sur les résultats diminue lorsque la concentration en phosphore de la matrice décroît. Ceci pourrait être dû à une étape d'imprégnation manuelle facilitée par la faible viscosité de la matrice conduisant à une élaboration plus homogène et donc à un composite plus homogène. Une courbe caractéristique contrainte-déformation de chaque cas extrême (4,2 et 5,5 M) est présentée en Figure 61.

L'augmentation de la concentration en phosphore de la matrice conduit à une forte hausse du module d'Young du composite passant respectivement de 9 à 17 GPa (Figure 60) pour des concentrations allant de 4,2 à 5,5 M ; visibles également en Figure 61 par une augmentation de la pente. Parallèlement, il y a une réduction de la contrainte à la rupture passant respectivement de 92 à 61 MPa pour une concentration de 4,2 à 5,5 M. La déformation imposée à la rupture augmente également passant de 0,79 à 1,45 % pour une concentration en phosphore de la matrice allant de 5,5 à 4,2 M.

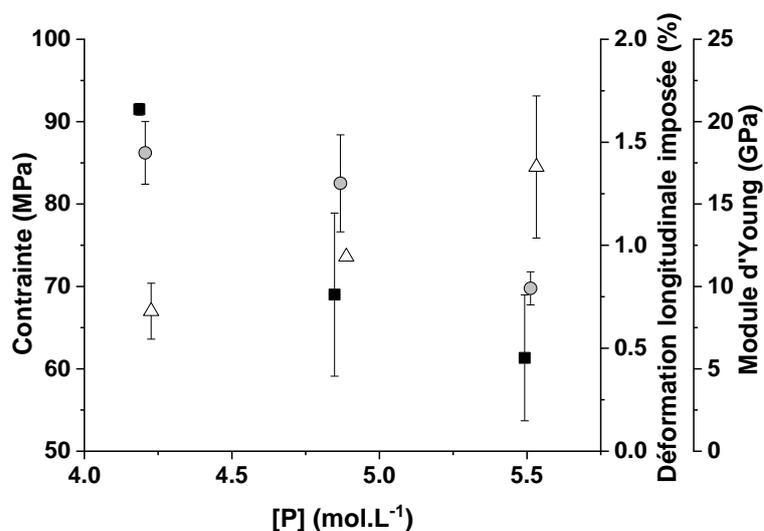


Figure 60 : valeurs de (■) contraintes et (●) déformations imposées à la rupture ainsi que de (Δ) modules d'Young en fonction de la concentration en phosphore de la matrice.

De plus, l'énergie nécessaire à la rupture, corrélée à l'aire sous la courbe de traction (Figure 61), augmente avec la diminution de la concentration en phosphore.

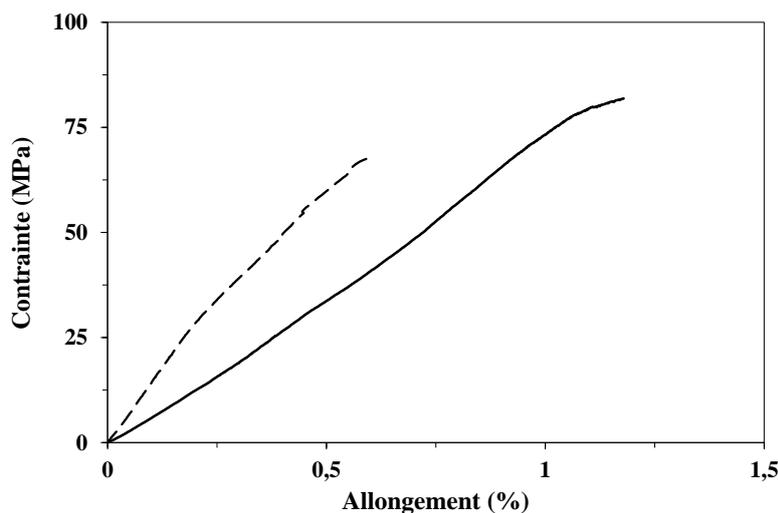


Figure 61 : courbes de traction contrainte-déformation du composite ayant une matrice avec une concentration en phosphore de (—) 4,2 et (---) 5,5 M.

Ces variations traduisent une amélioration des propriétés en traction pour de faibles concentrations en phosphore avec une augmentation de la contrainte et élongation à la rupture ainsi que de l'énergie nécessaire à la rupture. Cette évolution semble inattendue au vu de la perte de propriétés mécaniques de la matrice avec la diminution de la [P] (cf. Chapitre IV- II2b p111).

c. Microstructures

L'augmentation de la résistance en traction observée lors de la diminution de la concentration en phosphore de la matrice pourrait s'expliquer par une meilleure qualité d'imprégnation des mèches de basalte.

Pour cela, des analyses microstructurales ont été effectuées sur les composites avec des matrices ayant une concentration en phosphore de 4,2 et 5,5 mol.L⁻¹. Dans les deux cas, de forts délaminages sont notés tel que celui présenté en Figure 59 B. La principale différence de microstructure entre ces deux composites semble résider dans une différence de qualité d'imprégnation des mèches (Figure 62). Cette dernière semble améliorée pour le composite avec [P]_{matrice} = 4,2 M comparé à celui avec une [P]_{matrice} = 5,5 M. Ainsi, une meilleure qualité d'imprégnation des fibres avec la matrice de [P] = 4,2 M peut être à l'origine de l'amélioration des propriétés en traction. En effet, celle-ci augmente la surface de contact entre les fibres et la matrice favorisant les transferts de charges, et ainsi les propriétés mécaniques en traction.

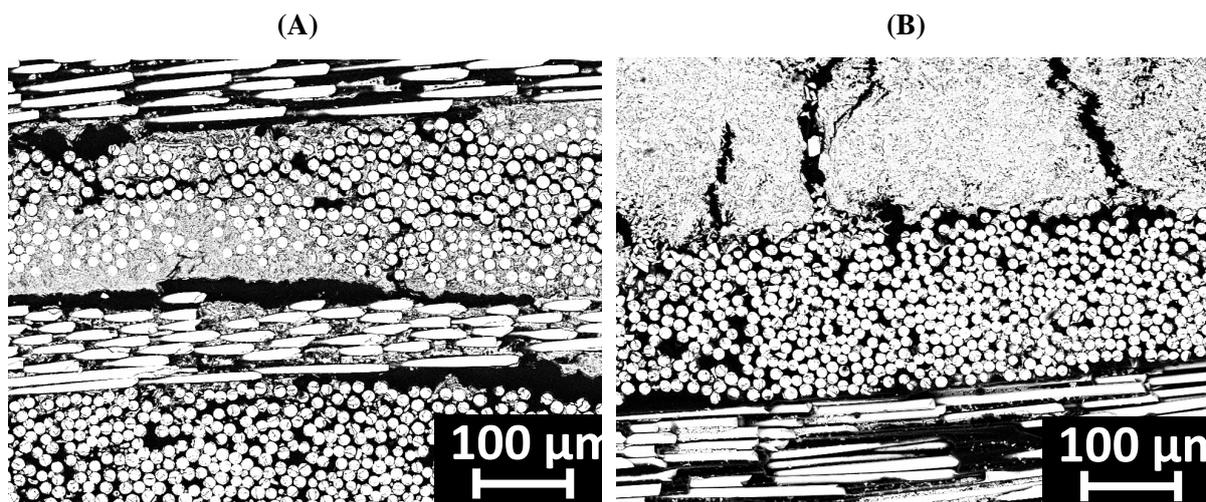


Figure 62 : photographies MEB des composites ayant une matrice avec une concentration en phosphore de (A) 4,2 et (B) 5,5 mol.L⁻¹.

Une concentration en phosphore de la matrice de 4,2 M permet d'atteindre des propriétés en traction acceptables pour les composites à fibres de basalte grâce notamment à une meilleure imprégnation des mèches.

3. Amélioration des propriétés du composite par l'ajout de charges

Les propriétés hors axes des composites élaborés à partir d'une matrice de $[P] = 4,2 M$, favorable aux propriétés en traction, restent trop faibles. Ces propriétés hors axes amoindries peuvent être induites soit par une matrice ou par une interface fibres-matrice trop affaiblies [187]. L'hypothèse d'une matrice trop faible semble la plus probable. En effet, la diminution de la concentration en phosphore favorise l'imprégnation des mèches (favorable à une interface forte) au détriment des propriétés de la matrice, avec une fraction volumique de porosité croissante. De manière semblable aux composites à matrice géopolymère, le traitement thermique des composites élaborés à partir de matrices organiques précéramiques peut mener à des taux de porosités élevés. En effet lors du traitement, des molécules volatiles sont produites conduisant à de fortes pertes de masse et retraits volumiques [195]. Des charges sont alors couramment ajoutées pour notamment diminuer ce taux de porosité [195, 196] et améliorer les propriétés de la matrice [189].

Ainsi, afin de diminuer le taux de porosité des composites à matrice géopolymère des charges inertes ont été ajoutées au sein de la matrice. Les charges d'alumine ont été choisies pour leur stabilité thermique ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sur la gamme de température d'utilisation ainsi que pour leur granulométrie compatible avec l'imprégnation des mèches, étant couramment employées pour l'élaboration de composites oxyde-oxyde [194,197]. De plus, comme précédemment, quel que soit le taux d' Al_2O_3 , le composite est un composite à fibres de basalte synthétisé selon le procédé (C_{6/44}T_{ét}). Il est à noter que la répétabilité du composite avec une matrice non chargée a été confirmée (cf. annexe 3.c. p 173).

a. Sélection de la fraction volumique de charges adaptée à l'élaboration des composites

Afin de déterminer le taux massique maximal de charges compatible avec l'imprégnation des tissus, les essais d'imprégnation ont été effectués avec une fraction massique croissante de charges d'alumine au sein du mélange réactionnel formé à l'aide d'une solution d'acide phosphorique de concentration égale à 4,2 M. Les résultats de ces essais sont présentés en Tableau 16.

Tableau 16 : bilan des essais d'imprégnation pour différentes fractions massiques d' Al_2O_3 ajoutées dans le mélange réactionnel ($[P] = 4.2 \text{ M}$) sur des tissus de fibres de basalte avec une imprégnation (+) facile, (~) difficile et (-) impossible.

Al_2O_3 (%m)	0	2	4	7	10	14	19	23	26
Essais	+	+	+	+	+	+	+	~	-

L'imprégnation des tissus est réalisable jusqu'à une fraction massique de charges de 19 %m (6,7 % vol). Dès lors, cette dernière a été sélectionnée pour le reste de cette étude.

L'ajout de 19 %m d'alumine ne semble pas modifier la géopolymérisation de la matrice. En effet, le temps de consolidation reste inchangé et des analyses par spectroscopie IRTF n'ont pas mis en évidence de changements structuraux importants (cf. annexe « Analyses de matrices géopolymères chargées »).

La fraction d' Al_2O_3 retenue est de 19 %massique, ce qui correspond à la fraction d'alumine maximale conservant une imprégnation facile des mèches.

b. Influence de l'ajout de charges sur les propriétés du composite

Dans un premier temps, il a été vérifié que l'ajout de charges (19 %m) n'était pas délétère aux propriétés en traction. Puis, l'amélioration potentiellement escomptée des propriétés hors-axes a ensuite été évaluée.

❖ Propriétés morphologiques et en traction

Deux protocoles de mélange des charges ont été testés, présentés plus en détails en Chapitre II. Leur nomenclature est rappelée en Tableau 17.

Tableau 17 : protocoles de mélanges étudiés et notation associée.

Nomenclature	Protocole de mélange
M_C	Introduction des charges, suivi de 5 min de malaxage (Malaxage Court)
M_L	Introduction des charges et mélange pendant 1 h, puis 23 h de repos et 15 min d'agitation avant utilisation. (Malaxage Long)

- Protocole de mélange (M_C)

Un premier composite a été élaboré avec l'ajout de ces charges selon le protocole usuel de mélange (M_C). La fraction volumique de fibres reste inchangée à 41-42 % (Tableau 18).

Tableau 18 : la fraction volumique de fibres des composites avec une matrice de [P] = 4,2 M fonction de l'ajout de charges (sans et avec charges, notés respectivement « Réf » et « Al₂O₃ ») et des temps de malaxage court (M_C) ou long (M_L).

	Réf	Al ₂ O ₃ -M _C	Al ₂ O ₃ -M _L
Fraction volumique de fibres	41,6 (± 0,4)	41,5 (± 0,5)	42,8 (± 0,2)

La fraction volumique de porosité diminue fortement passant de 51,0 à 44,3 % avec l'ajout de charges (Figure 63). L'ajout de charges conduit à une perte de propriétés mécaniques en traction avec une contrainte à la rupture passant de 92 à 68 MPa et une déformation imposée de 1,45 à 1,00 %. Des observations au MEB ont alors été menées afin de comprendre l'origine de cette perte de propriétés et sont présentées en Figure 64. Pour le composite avec une matrice chargée, les mèches sont moins imprégnées. Cette imprégnation difficile des mèches pourrait être due à une mauvaise dispersion des charges au sein de la matrice formant des agglomérats obturant les pores extérieurs des mèches [196].

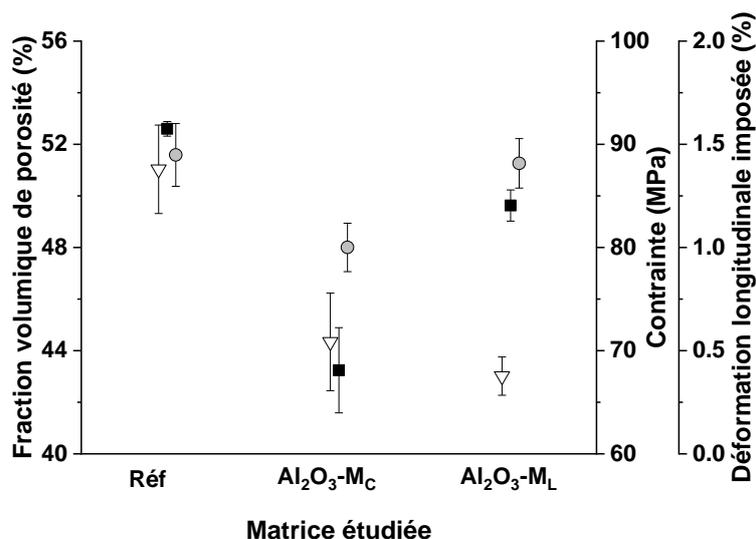


Figure 63 : (■) contrainte et (●) déformation longitudinale imposées à la rupture en traction ainsi que (▽) la fraction volumique de porosité de composites avec une matrice de $[P] = 4,2 M$ fonction de l'ajout de charges (sans et avec charges, notés respectivement « Réf » et « Al₂O₃ ») et des temps de malaxage court (M_c) ou long (M_l).

- Protocole modifié de mélange (M_l)

Pour limiter ces phénomènes d'agglomération, le protocole de mélange a été modifié en augmentant le temps de malaxage du mélange réactif (noté M_l) afin de favoriser la dispersion des charges. Le composite ainsi élaboré présente une fraction volumique de fibres (42,8 %) et une porosité (43,0 %) proches de celles du composite synthétisé avec un temps court de mélange (Figure 63). En revanche, les propriétés mécaniques de ce composite se rapprochent de celle du composite élaboré sans charge avec une contrainte de 84 MPa et une déformation imposée de 1,41 % à la rupture (Figure 63). Cette amélioration des propriétés semble corrélée à une imprégnation à cœur des mèches observée au MEB (Figure 64) avec un temps de mélange long.

Ainsi, l'ajout de charges ne diminue que légèrement les propriétés en traction du composite si les conditions de mélange des charges sont adaptées.

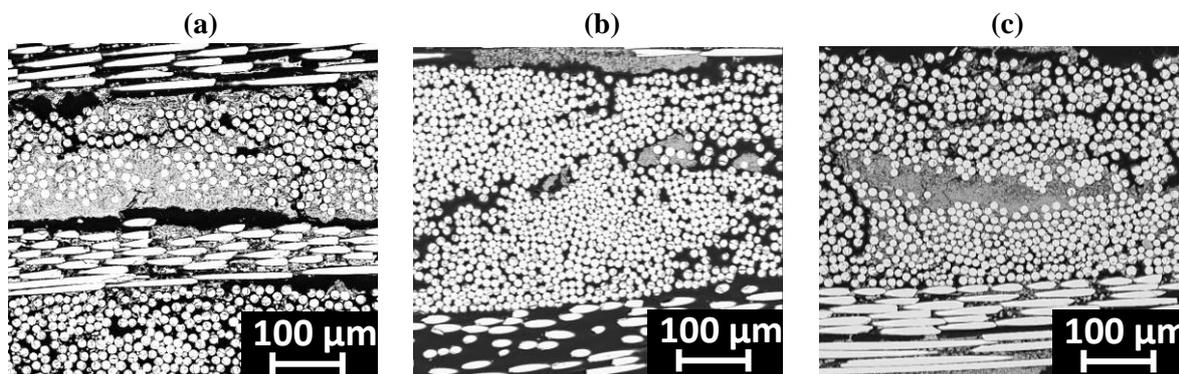


Figure 64 : photographies MEB pour les composites élaborés (a) sans charge, (b) avec charges et temps de mélange court M_C et (c) avec charges et temps de mélange long M_L .

❖ Propriétés hors axes

L'effet bénéfique de cet ajout de charges est principalement attendu sur les propriétés hors axes du composite. Cette légère amélioration est visible au travers d'une augmentation de la résistance interlaminaire passant de 8 à 11 et 12 N avec l'ajout de charges associé au protocole M_C et (...) M_L , respectivement (Figure 65). Cependant, sa valeur reste trop faible pour être prise en compte, sachant que 5 N correspond usuellement au seuil de base à partir duquel les mesures sont enregistrées.

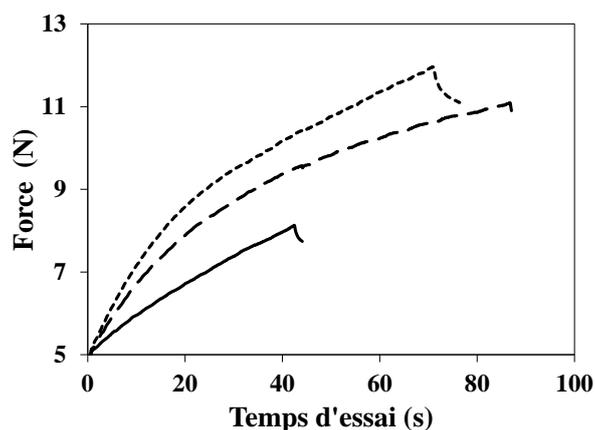


Figure 65 : force mesurée lors des essais ILSS en fonction du temps d'essai pour le composite (—) sans charge, avec charges et le protocole (---) M_C ou (···) M_L .

Les courbes de traction de ces différents composites sont présentées en Figure 66. Le module d'Young en traction semble également amélioré passant de 9 GPa à un module supérieur à 15

GPa avec l'ajout de charges (40 GPa avec un temps long de mélange). Toutefois, cette tendance doit être examinée avec prudence à cause de la forte variabilité des modules d'Young (notamment pour le temps long de mélange où un seul essai de traction est exploitable).

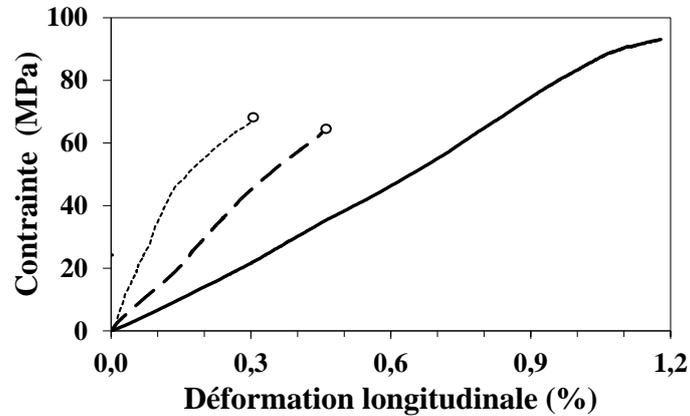


Figure 66 : contrainte en traction en fonction de l'allongement réel mesuré avec l'extensomètre du composite (—) sans charge, avec charges et le protocole (--) M_C ou (...) M_L . \circ : mesures non traitables dues au décrochement de l'extensomètre.

L'ajout de charges avec un temps de mélange approprié (M_L) impacte peu les propriétés en traction mais conduit également à une légère amélioration des propriétés hors axes.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, les travaux s'attachent à adapter la formulation ([P], charges) de la matrice afin de permettre l'imprégnation des mèches et d'améliorer les propriétés mécaniques des composites.

Ces travaux ont permis :

D'identifier l'impact de l'ajout d'eau sur le mélange réactionnel et le géopolymère pour une teneur en eau allant de 0,45 à 0,68, i.e. une concentration en phosphore de 5,5 à 8,9 M. Ainsi, l'ajout d'eau diminue fortement la viscosité du mélange réactionnel, ce qui est favorable à l'imprégnation des mèches. En revanche, cet ajout d'eau conduit à une forte diminution des propriétés mécaniques de la matrice passant d'environ 80 à 10 MPa, attribuée à une microstructure plus poreuse et hétérogène ainsi qu'à la formation de nombreuses phases hydratées au détriment du réseau géopolymère habituel.

De caractériser l'impact de cet ajout d'eau sur les propriétés mécaniques du composite. Sur la gamme d'imprégnation faisable des renforts (i.e. $[P]_{\text{matrice}}$ comprise entre 5,5 et 4,2 M), une diminution de la concentration en phosphore semble être favorable aux propriétés en traction mais elle affaiblit les propriétés hors axes, régies par la matrice. La matrice de $[P]=4,2$ M a été sélectionnée.

D'analyser l'effet de l'ajout de charges sur les propriétés mécaniques de ces composites. L'ajout de charges d'alumine associé à un temps de mélange approprié impacte peu les propriétés en traction mais conduit à une légère amélioration des propriétés hors axes.

Malgré les optimisations menées sur la formulation de la matrice, les propriétés mécaniques des composites à fibres de basalte restent insuffisantes pour les applications envisagées (notamment hors axe).

REFERENCES

- ¹⁶⁸ K. Singha, A Short Review on Basalt Fiber. *Int. J. Text. Sci.* 10 (2012)
- ¹⁶⁹ K. Van De Velde, P. Kiekens, L. Van Langenhove, Basalt Fibres as Reinforcement for Composites, *Proceedings of 10th International Conference on Composites* (2003)
- ¹⁷⁰ S. Ying, X. Zhou, Chemical and Thermal Resistance of Basalt Fiber in Inclement Environments, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 28 (2013) 560–565
- ¹⁷¹ G. Landucci, F. Rossi, C. Nicoletta, S. Zanelli, Design and testing of innovative materials for passive fire protection, *Fire Safety Journal* 44 (2009) 1103–1109
- ¹⁷² M. Mehdikhani, L. Gorbatikh, I. Verpoest, S. V Lomov Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance, *Journal of Composite Materials* 53 [12] (2019) 1579-1669
- ¹⁷³ P.N. Rohatgi, V. Lee, L. James, Micro Scale Flow Behavior and Void Formation Mechanism During Impregnation Through a Unidirectional Stitched Fiberglass Mat, *Polymer Engineering and Science* 35 [10] (1995) 837-851
- ¹⁷⁴ G.W. Lee, N.J. Lee, J. Jang, K.J. Lee, J.D. Nam, Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites, *Composites Science and Technology* 62 (2002) 9–16
- ¹⁷⁵ M. S. Muñiz-Villarreal, A. Manzano-Ramírez, S. Sampieri-Bulbarela, J. Ramón Gasca-Tirado, J.L. Reyes-Araiza, J.C. Rubio-Ávalos, J.J. Pérez-Bueno, L.M. Apatiga, A. Zaldivar-Cadena, V. Amigó-Borrás, The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Mater. Lett.* 65 [6] (2011) 995–998
- ¹⁷⁶ Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 218–223
- ¹⁷⁷ S. Park, M. Pour-Ghaz, What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin?, *Constr. Build. Mater.* 182 (2018) 360–370
- ¹⁷⁸ K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K.J.D. MacKenzie, Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1917–1923
- ¹⁷⁹ P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269 (2005) 47–58
- ¹⁸⁰ M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 [7] (2012) 2169–2177
- ¹⁸¹ V. Mathivet, J. Jouin, M. Parlier, S. Rossignol, Control of the alumino-silico-phosphate geopolymers properties and structures by the phosphorus concentration, *Materials Chemistry and Physics* 258 (2021)
- ¹⁸² <https://wiki.anton-paar.com/fr-fr/eau/>
- ¹⁸³ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phosphoric-acid#section=Decomposition>, paragraphe 3.2.13
- ¹⁸⁴ Fiche sécurité de l'acide orthophosphorique à 85%*m*, fournisseur Roth, N° 9079, derrière revision en mai 2019
- ¹⁸⁵ V. Mathivet, J. Jouin, A. Gharzouni, I. Sobrados, H. Celerier, S. Rossignol, M. Parlier, Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments, *J. of Non-Cryst. Solids* 512 (2019) 90–97
- ¹⁸⁶ K.K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, Editions Chapman & Hall, Cambridge, UK, 1993
- ¹⁸⁷ F.W. Zok, C.G. Levi, Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites, *Advanced engineering materials* 3 [1-2] (2001) 15-23
- ¹⁸⁸ D. Koch, K. Tushtev, G. Grathwohl, Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 1165–1172

-
- ¹⁸⁹ M.S. Ali, A.H.M. Ariff, C.N.A. Jaafar, S. M. Tahir, N. Mazlan, K. A. Maori, H. Naser, Factors Affecting the Porosity and Mechanical Properties of Porous Ceramic Composite Materials, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Oxford: Elsevier; 2017. pp. 1-54., doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10131-6
- ¹⁹⁰ V.R. Salvini, V. C. Pandolfelli, D. Spinelli, Mechanical Properties of Porous Ceramics, *Rec. Adv. In Por. Ceram* (2018), 10.5772/intechopen.71612
- ¹⁹¹ S. Park, M. Pour-Ghaz, What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin?, *Constr. Build. Mater.* 182 (2018) 360–370
- ¹⁹² Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 218–223
- ¹⁹³ P.M. Nigay, A. Nzihou, C. E. White, W.O. Soboyejo, Structure and properties of clay ceramics for thermal energy storage , *J. Am. Ceram. Soc.* 100 [10] (2017) 4748-4759
- ¹⁹⁴ C. Ben Ramdane, A. Jankowiak, J-F. Maire, M. Parlier, P. Diss, E. Martin, Modelling and identification of the mechanical behavior of oxide/oxide ceramic matrix composites, ECCM15 conference (2012)
- ¹⁹⁵ P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Soraru, Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1805–1837
- ¹⁹⁶ M. Erdal, S.I. Gucer, S.C. Danforth, Impregnation Molding of Particle-Filled Pre ceramic Polymers: Process Modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2017-2028
- ¹⁹⁷ F.W. Zok, Developments in Oxide Fiber Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 [11] (2006) 3309–3324

CHAPITRE V

Impact de la nature des
renforts et du procédé sur les
propriétés des composites

I.	IMPACT DE LA NATURE DES FIBRES SUR LES COMPOSITES.....	125
1.	Présentation des fibres sélectionnées.....	125
2.	Adaptation de la concentration en phosphore aux nouvelles fibres.....	126
3.	Impact de la nature des tissus sur les propriétés du composite.....	127
a.	Microstructure.....	128
b.	Propriétés morphologiques et hors-axes.....	131
c.	Propriétés mécaniques en traction.....	133
II.	DETERMINATION DES CONDITIONS D'ELABORATION OPTIMALES.....	137
1.	Propriétés morphologiques et mécaniques.....	138
a.	Morphologie des composites en fonction du procédé.....	138
b.	Propriétés mécaniques.....	138
2.	Origines du comportement mécanique.....	140
a.	Propriétés hors-axes et porosité des composites.....	140
b.	Propriétés en traction et attaque des fibres.....	142
III.	COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DU COMPOSITE OPTIMISE.....	143
1.	Evolution du composite en température.....	143
a.	Composite non traité à 700 °C.....	143
b.	Composite traité à 700 °C.....	144
2.	Origines de la perte de propriétés mécaniques du composite.....	146
a.	Origine microstructurale.....	146
b.	Attaque des fibres.....	147
c.	Perte des phénomènes de déviations de fissures.....	148

INTRODUCTION

Les travaux précédents ont recherché à optimiser la formulation de la matrice ([P], charges) afin d'améliorer les propriétés en traction et hors axe des composites à fibres de basalte. Malgré ces optimisations, les propriétés mécaniques adaptées aux applications requises n'ont pas pu être atteintes. D'après la littérature, les fibres de basalte peuvent être sensibles à des attaques thermochimiques [198, 199], ce qui pourraient être la cause des faibles propriétés mécaniques des composites élaborés à partir de ces fibres. Pour pallier cette perte de propriétés, des fibres plus résistantes thermiquement, bien que plus coûteuses, ont été privilégiées pour la suite de l'étude. Pour cela, deux fibres commerciales ont été sélectionnées : la fibre N610 usuellement employée dans les composites oxyde-oxyde et la fibre N440 avec des propriétés mécaniques et un coût plus modestes (cf. Chapitre I-II.1).

Dans un premier temps, l'impact de la nature de la fibre (basalte, N610 et N440) a été évalué à matrice identique, ceci afin d'identifier le tissu qui conduit aux meilleures propriétés mécaniques (traction et hors-axes) du composite. Une fois ce tissu sélectionné, l'influence du procédé a été analysé afin d'optimiser les propriétés mécaniques. Puis, pour un ensemble fibres-matrice-procédé choisi, le comportement en température du composite a été caractérisé.

I. IMPACT DE LA NATURE DES FIBRES SUR LES COMPOSITES

Dans la suite de ce paragraphe (I), quel que soit le type de fibres employées, le composite est élaboré selon le protocole de synthèse ($\underline{C}_{6/44}$ $\underline{T}_{ét}$).

1. Présentation des fibres sélectionnées

Deux types de tissus à fibres, N610 et N440, ont été envisagés. Les fibres d'alumine N610 (α -Al₂O₃) présentent un module d'Young et une contrainte à la rupture élevés (370 GPa ; 2,8 GPa) et conservent leurs propriétés mécaniques à haute température (1000 °C) [200]. Toutefois, les tissus 2D de fibres N610 sont onéreux (~1000 €/m²). De ce fait, des tissus de fibres N440 (γ -Al₂O₃ + silice amorphe) moins coûteux ont été testés (~500 €/m²). Ces fibres présentent des propriétés intermédiaires (190 GPa, 1,8 GPa) entre les fibres de basalte et celles de N610, préservées jusqu'à 800 °C (chapitre I-IV.4.) [200].

Les tissus de fibres N440 et N610 ont été sélectionnés pour la suite.

2. Adaptation de la concentration en phosphore aux nouvelles fibres

Afin d'identifier la gamme de concentration en phosphore adaptée à une imprégnation des tissus de fibres N440 et N610, des essais d'imprégnation ont été réalisés (Tableau 19). L'imprégnation des tissus de N610 est réalisable pour des concentrations en phosphore inférieures ou égales à 6,8 mol.L⁻¹. Pour les tissus de N440, l'imprégnation est faisable dès une concentration en phosphore égale à 6,2 mol.L⁻¹. Ainsi, les tissus de fibres N610 et N440 peuvent être imprégnés par des matrices ayant des concentrations en phosphore plus élevées que celles déterminées avec les fibres de basalte. Or il a été démontré, en Chapitre IV-I.3. (p 98), que les propriétés mécaniques de la matrice augmentent lorsque sa concentration en phosphore augmente. Les propriétés hors-axes des composites étant principalement régies par celle de la matrice, cette augmentation de la concentration en phosphore de la matrice devrait augmenter les propriétés hors-axes (ILSS) des composites.

Tableau 19 : bilan des essais d'imprégnation par des matrices de concentration en phosphore variable sur les tissus de fibres de basalte, N610 et N440. Une imprégnation facile est notée (+), difficile (~), et impossible (-).

Type de fibres	[P] de matrice imprégnée (mol.L ⁻¹)					
	8,2	6,8	6,2	5,5	4,9	4,2
Fibres de basalte	-	-	~	+	+	+
Fibres N440			+	+	+	+
Fibres N610	~	+	+	+		

Afin de mieux appréhender l'origine de cette augmentation de la concentration en phosphore nécessaire à l'imprégnation des tissus, la demande en eau des différents tissus a été évaluée (Figure 67). Cette demande en eau correspond à la masse d'eau absorbée par le tissu par rapport à la masse initiale du tissu (cf. chapitre II.II.5.). Pour les tissus ensimés de N610 et N440, la demande en eau est proche de 24 et 23 % respectivement. Pour les tissus de fibres de basalte, cette demande en eau est de 77 %.

Pour identifier si cette différence de demande en eau est due aux tissus (nature des fibres, tissage ...) ou à l'ensimage, des essais similaires ont été réalisés sur les tissus désensimés. Pour les tissus de fibres N610 et de basalte, le désensimage conduit à une légère augmentation de la demande en eau à 27 et 83 %, respectivement. Au contraire, pour les tissus de fibres N440, cette demande en eau augmente fortement avec le désensimage passant de 23 à 44 %.

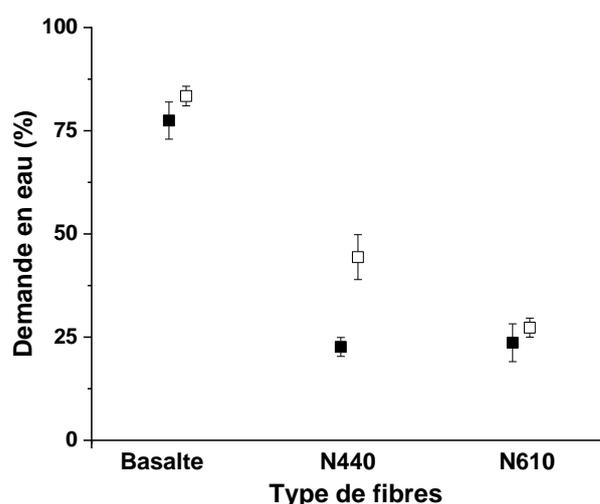


Figure 67 : demande en eau des tissus (■) ensimés et (□) désensimés de fibres N610, N440 et de basalte.

Pour les tissus ensimés de N440 et N610, les demandes en eau sont identiques car ils possèdent le même ensimage (PVA) [200], moins hydrophile que les fibres. Ainsi, l'imprégnation des tissus ensimés de N610 et N440 est réalisable avec une matrice contenant moins d'eau ([P] plus élevée) par rapport à ceux de basalte en raison de leur demande en eau plus faible. Le désensimage augmentant la demande en eau des tissus, il est donc défavorable à l'élaboration des composites à matrice géopolymère.

Pour l'élaboration des composites, les tissus restent ensimés et la matrice sélectionnée est 1/5,5. En effet, la matrice sélectionnée est la matrice, avec une imprégnation facile, ayant la concentration en phosphore la plus élevée et commune aux trois types de fibres (basalte, N440 et N610).

3. Impact de la nature des tissus sur les propriétés du composite

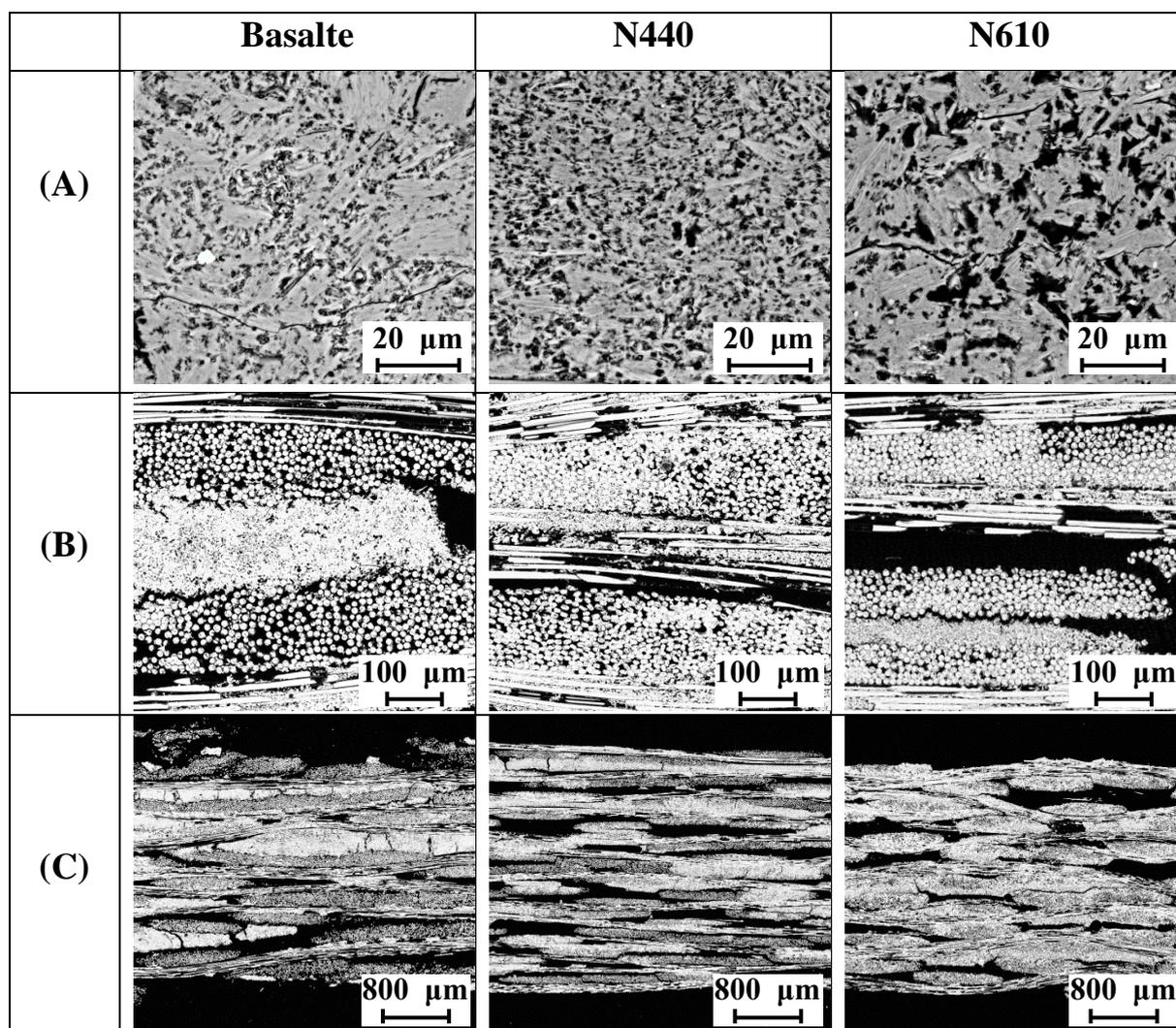
L'impact de la nature des tissus sur les propriétés mécaniques du composite a été évalué afin d'identifier le tissu menant au composite avec les propriétés en traction et hors-axes les

plus élevées. Pour cela, des composites avec une matrice identique (1/5,5) ont été élaborés à partir des tissus ensimés de N440, N610 et basalte.

a. Microstructure

Des analyses microstructurales ont été menées (Tableau 20) sur les différents composites.

Tableau 20 : microstructures des composites en fonction des fibres employées dans différentes zones : (A) porosité matricielle, (B) imprégnation des mèches et (C) délaminages.



Pour obtenir des résultats plus quantitatifs donnant une estimation de la porosité, des traitements d'image fondés sur les travaux de P. del Puglia [201] ont été réalisés sur au moins quatre zones

pour chaque composite. Pour chaque type de porosité, la valeur de porosité moyenne est calculée à partir des valeurs mesurées sur les différentes zones du composite testé (Figure 68).

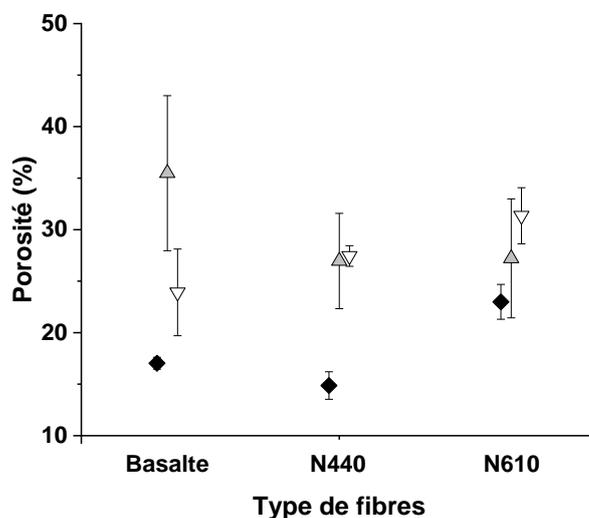


Figure 68 : porosité (▽) matricielle, (▲) intramèche et (◆) induite par des délaminages en fonction du type de fibres utilisées, mesurée par traitements d'images.

L'impact du type de renforts sur les paramètres microstructuraux la porosité matricielle, la qualité d'imprégnation des mèches et les délaminages a été évalué, ces derniers influençant fortement les propriétés mécaniques (cf. Chapitre I-IV.4.). De plus, le lien entre l'évolution de ces paramètres et les caractéristiques des renforts a été identifié (demande en eau, propriétés mécaniques, etc.).

❖ Porosité matricielle

La porosité matricielle augmente entre les tissus de basalte à ceux de N610 passant de 24 à 31 % (Tableau 20 et Figure 68). L'évolution de la porosité matricielle semble varier en sens inverse de la demande en eau des tissus (Figure 67 et Figure 68). Il est à noter que la demande en eau réelle serait comprise entre celles des fibres ensimées et celles des fibres désensimées. En effet, une dissolution partielle de l'ensimage a été constatée lors des essais de demande en eau, l'ensimage de PVA demeurant hydrophile (bien qu'il le soit moins que les fibres désensimées). Ainsi, la présence des tissus conduirait à une perte d'eau/assèchement de la matrice qui dépend notamment de leur demande en eau. Cet assèchement semble confirmé par une porosité fortement diminuée en cas de présence de tissus (Figure 69). Néanmoins, ce taux reste élevé (> 24 %) et les phénomènes de déviations de fissures ne devraient pas en être impactés. De plus, l'évolution de la porosité matricielle avec l'utilisation de différents types de

fibres semble mineure comparée à celle observée en Chapitre V-II.1 entre $C_{6/44}/T_{ét}$ et $C_{50/0}/T_{ét}$. Or ces dernières ne modifient pas les propriétés mécaniques de manière significative.

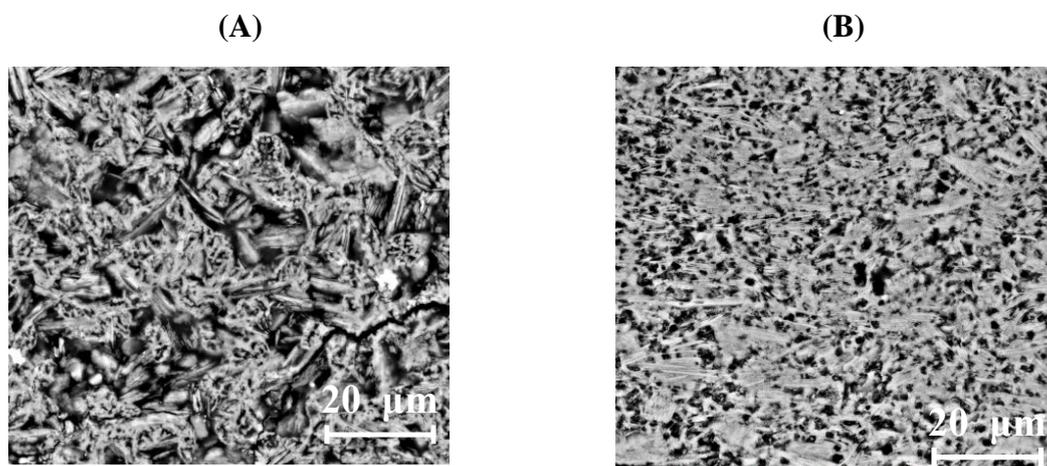


Figure 69 : matrice 1/5,5 stabilisée à 250 °C (A) sans et (B) avec des renforts de fibres N440.

Dans la suite de l'étude, l'effet de l'évolution de la porosité de la matrice est négligé sur le comportement des composites.

❖ Qualité d'imprégnation des mèches

Les observations MEB des mèches (Figure 69) et les traitements d'images associées (Figure 68) montrent une qualité d'imprégnation croissante (i.e. une diminution du taux de porosité) : basalte ($Po \sim 35\%$) < N440 (27 %) et N610 (27 %). La qualité d'imprégnation semble à nouveau liée à la demande en eau des mèches. Ainsi, le taux d'imprégnation est augmenté pour la demande en eau plus faible. En effet, la mise en contact de la matrice avec les renforts conduirait à un assèchement partiel de cette dernière. Cet assèchement de la matrice augmenterait alors fortement sa viscosité rendant l'imprégnation de ces tissus plus difficile. Ceci expliquerait donc l'amélioration de la qualité d'imprégnation (i.e. la diminution de la porosité) entre les fibres de basalte et celles de N440. Toutefois, d'après ces résultats, la qualité d'imprégnation des fibres N610 devrait être supérieure à celles des fibres N440. Cette différence pourrait ici être induite par la densité et la rigidité plus élevées des mèches de N610 par rapport à celles de N440 limitant ainsi leur imprégnation.

❖ Délaminages

Pour les composites à fibres de basalte ou à fibres N440, un taux de délaminage proche est constaté, respectivement de 17 et 15 % (Figure 68). La quantité de délaminage augmente fortement pour les composites à fibres N610 ($P_o \sim 23\%$). Une explication possible serait que le délaminage accru pour les fibres N610 serait dû ici à leur rigidité élevée (370 GPa) comparé à celle des fibres N440 (190 GPa) et de basalte (90 GPa). Ainsi, la matrice ou l'interface fibres-matrice, présentant une résistance mécanique trop faible, ne parviendrait pas à maintenir les tissus en position due à leur rigidité élevée.

Le composite à fibres de basalte a une faible imprégnation de ses mèches imputée à la demande en eau élevée de ses fibres. Le composite à fibres N610 présente de forts taux de délaminage attribués à la rigidité élevée de ses renforts. Enfin, le composite à fibres N440 présente une microstructure plus favorable avec une imprégnation des mèches correcte associée à un faible taux de délaminage.

b. Propriétés morphologiques et hors-axes

❖ Lien avec les caractéristiques microstructurales

La fraction volumique de fibres et de pores ainsi que les propriétés hors-axes des composites dépendent fortement de leurs caractéristiques microstructurales : délaminages, imprégnation des mèches et porosité matricielle (cf. Chapitre I-IV.4.).

- La fraction volumique de fibres peut être diminuée par une médiocre qualité d'imprégnation ou par un taux de porosité élevé (délaminages ou porosité matricielle).
- La fraction volumique de pores, déterminée par méthode d'Archimède, serait quant à elle une moyenne des différents types de porosités au sein du composite (délaminage, mèches et matrice).
- Lors de sollicitations hors axes, la rupture peut intervenir soit au sein de la matrice soit à l'interface fibres-matrice.

Dans cette comparaison des composites préparés avec différents types de fibres, la différence de porosités matricielles semble avoir un impact négligeable mécaniquement, les phénomènes de déviations restant assurés (cf. paragraphe précédent). Ainsi, la variation des propriétés hors axe serait principalement liée à la qualité de l'interface fibres-matrice : qualité de l'imprégnation et présence de macrodéfauts (délaminages).

❖ Propriétés morphologiques et hors-axes

Les propriétés morphologiques et hors-axes sont présentées dans le Tableau 21. La raison de l'exclusion de l'éprouvette 1 pour les fibres N440 est détaillée en Annexe 4.a. p 176. La fraction volumique de fibres est de 44,0 % pour les composites élaborés à partir de fibres de basalte. Celle-ci diminue respectivement à 38,1 et 41,2 % pour les composites à fibres N610 et N440. La fraction volumique de pores évolue peu entre les fibres de basalte et N610 (43,9 et 44,8 %) alors qu'elle diminue fortement pour les fibres N440 (40,6 %). Le composite à fibres de basalte a une résistance ILSS trop faible pour être mesurée (< 0,2 MPa). Le composite à fibres N610 présente une résistance ILSS intermédiaire de 1,4 MPa alors que celui à fibres N440 a une résistance plus élevée de 2,3 MPa.

Tableau 21 : valeur moyenne (\pm écart-type) de la fraction volumique de pores et de fibres des composites pour les composites ayant une matrice avec $[P]= 5,5 M$ en fonction du type de fibres employées. * : la 1^{ère} éprouvette n'a pas été prise en compte

	Type de fibres		
	Basalte	N440	N610
Fraction volumique de fibres (%)	44,0 (\pm 0,9)	41,2 (\pm 0,1) *	38,1 (\pm 0,3)
Fraction volumique de pores (%)	43,9 (\pm 2,7)	40,6 (\pm 0,8)	44,8 (\pm 0,4)
ILSS (MPa)	< 0,2	2,3 (\pm 0,3)	1,4 (\pm 0,1)

❖ Origine de l'évolution de ces propriétés entre les différentes fibres

Les composites à fibres de basalte présentent une fraction volumique de pores élevée due à un taux de délaminage intermédiaire et une mauvaise qualité d'imprégnation de ces fibres. Ceci conduirait à un taux de porosité élevé ainsi qu'à un effondrement des propriétés hors axes (< 0,2 MPa).

Pour les fibres N610, la diminution de la fraction volumique de fibres serait principalement due à un taux de délaminage élevé lié à la rigidité des fibres. Ce taux de délaminage élevé mènerait à un taux de porosité élevé proche de celui des fibres de basalte. Malgré cela, la meilleure imprégnation des mèches permettrait malgré tout d'augmenter ses propriétés hors-axes (1,4 MPa).

Pour les fibres N440, un taux de porosité inférieur à celui des fibres N610 ainsi qu'une résistance ILSS accrue sont constatés et semblent attribuables à un taux de délaminage inférieur à celui des fibres N610, tout en présentant une qualité d'imprégnation similaire.

Cependant, quel que soit le type de fibres étudié, ces données restent très inférieures à celles des composites à matrice oxyde (type alumine ou alumine-mullite) ayant des résistances ILSS comprises entre 6 et 8 MPa [202].

Le composite à fibres N440 possède les meilleures propriétés hors axes (2,3 MPa) et morphologiques (fraction volumique de pores diminuée) grâce à sa microstructure favorable (imprégnation des mèches correcte associée à un faible taux de délaminage).

c. Propriétés mécaniques en traction

❖ Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques en traction des trois composites sont présentées en Figure 70. Le composite à fibres de basalte possède des propriétés en traction faibles avec respectivement une contrainte et une déformation à la rupture de 61 MPa et 1,0 %. Celui élaboré avec des fibres N610 a une contrainte à la rupture élevée (150 MPa) associé à une déformation à la rupture faible (0,2 %), conduisant à un module d'Young élevé (70 MPa). Au contraire, le composite à

fibres N440 présente un comportement intermédiaire avec une contrainte à la rupture (110 MPa) inférieure associée à un allongement plus élevé (0,7 %). Le module d'Young reste modeste (25 MPa) pour ce composite. Ces valeurs semblent cohérentes avec celles publiées pour les composites oxyde-oxyde ayant une résistance en traction comprise entre 100 et 300 MPa associée une déformation à la rupture d'environ 0,2 % [203].

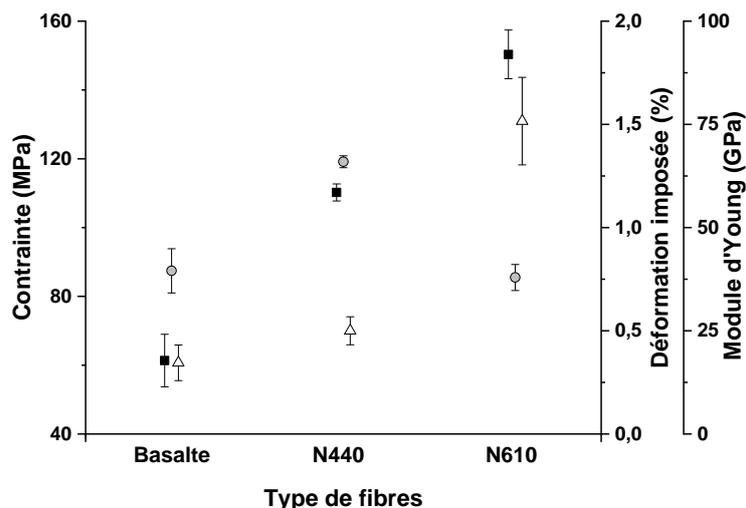


Figure 70 : (■) la contrainte* et (●) la déformation imposée* à la rupture en traction ainsi que (△) le module d'Young en fonction du type de fibres. * : la 1^{ère} éprouvette n'a pas été prise en compte pour les calculs sur les fibres N440 (i.e. moyenne et écart-type effectués sur les éprouvettes 2 et 3).

❖ Comparaison avec la contrainte à la rupture théorique

Les calculs des propriétés théoriques sont ici effectués dans un cas idéal de composite unidirectionnel avec un transfert de charges optimal et une fraction volumique de charges suffisante (cf. chapitre I-I.3.a). Dans ces conditions, la contrainte à la rupture en traction du composite peut être calculée à partir de l'Équation 15.

$$\sigma_c = \sigma_{fu} V_f$$

Équation 15

Avec σ_c la contrainte à la rupture du composite, σ_{fu} la contrainte à la rupture des fibres et V_f la fraction volumique de fibres.

Ici, V_f correspond à la moitié de la fraction volumique de fibres mesurée pour le composite caractérisé. En effet, l'emploi d'un tissu bidimensionnel induit que seule la moitié des fibres est sollicitée dans l'axe de traction.

Pour un même type de fibres, la perte de contrainte à la rupture entre celles obtenues théoriquement et expérimentalement est évaluée à partir de l'Équation 16.

$$Perte_{Exp/Th} = \frac{(\sigma_{Th} - \sigma_{Exp})}{\sigma_{Th}} * 100 \quad \text{Équation 16}$$

Avec σ_{Th} la contrainte à la rupture théorique et σ_{Exp} la contrainte à la rupture expérimentale du composite.

La comparaison entre ces résultats théoriques et expérimentaux est présentée en Tableau 22.

Tableau 22 : valeurs des contraintes à la rupture en traction expérimentales et théoriques (calculée à partir de l'Équation 3) ainsi que de $Perte_{Exp/Th}$ (Équation 16) en fonction du type de fibres employées.

		Type de fibres employées		
		Basalte	N440	N610
Contrainte à la rupture (MPa)	Expérimentale	61	110	150
	Théorique	394	394	532
Perte $_{Exp/Th}$ (%)		85	72	72

Les résistances en traction obtenues expérimentalement sont très inférieures à celles calculées, avec une perte $_{Exp/Th}$ de 72 % pour les fibres N440 et N610 et de 85 % pour celles de basalte. Cette différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut en partie s'expliquer par les nombreux phénomènes/paramètres non pris en compte par le cas théorique et qui conduisent à une perte de propriétés mécaniques : endommagement lors de l'élaboration, non rectitude des fibres dans les tissés, etc. (cf. Chapitre I-I.2.a).

Néanmoins, ceci n'explique pas l'abattement plus important des propriétés en traction pour les fibres de basalte.

❖ Origine de la perte de propriétés en traction pour les fibres de basalte

D'après les différents travaux de la littérature, les propriétés mécaniques des composites sont pilotées par les caractéristiques des fibres, le rechargement entre les fibres et la matrice ainsi que par les phénomènes de déviations de fissures (cf. chapitre I-IV.4.). Ainsi, ces propriétés sont directement liées (1) au taux de porosité matricielle, (2) à l'état d'imprégnation des mèches et (3) à l'état des fibres.

(1) L'hypothèse d'un taux de porosité trop faible de la matrice pour assurer les phénomènes de déviation de fissures semble rejetée par les précédents travaux (cf. Chapitre V-I.3.a). (2) L'hypothèse d'une imprégnation insuffisante des mèches pourrait en partie expliquer les propriétés dégradées des composites à fibres de basalte. (3) Néanmoins, les propriétés des composites à fibres de basalte pourraient également provenir d'une attaque des fibres, cette hypothèse doit donc être évaluée.

Ainsi, des essais de traction sur monofilaments ont été réalisés afin de vérifier l'hypothèse d'une attaque des fibres (cf. Chapitre II-III.7.d. p 69). Les résultats sont présentés Tableau 23. La perte de propriétés entre la contrainte à la rupture du monofilament brut (σ_{Mn}) et de celui présent dans le composite (σ_{MnC}) est évalué à partir l'Équation 17.

$$Perte_{Mn/MnC} = \frac{(\sigma_{Mn} - \sigma_{MnC})}{\sigma_{Mn}} * 100 \quad \text{Équation 17}$$

Les monofilaments testés, hors composites, sont prélevés sur des tissus vierges, *i.e.* post étapes de filage et tissage. La contrainte à la rupture des monofilaments de basalte diminue de 60 % au sein du composite passant de 2,7 à 1,1 GPa (Tableau 23). La perte de propriétés mécaniques pour les fibres de basalte semble induite par le contact fibres-matrice géopolymère et non par le traitement thermique à 250 °C, comme cela a déjà été discuté en Chapitre II-III.7.d. p 69.

Les monofilaments de N610 et N440 perdent également de leur résistance en traction mais de manière moins importante par rapport aux fibres de basalte avec des pertes $Mn/Mn-C$ de 11 et 29 % respectivement (Tableau 23).

Tableau 23 : valeur des contraintes à la rupture des monofilaments des tissus et des monofilaments des tissus présents au sein des différents composites ainsi que de la perte M_n/M_nC (Équation 17).

		Basalte	N610	N440
Contrainte à la rupture (GPa)	Monofilament	2,7 (\pm 1,1)	2,9 (\pm 0,5)	2,3 (\pm 0,3)
	Monofilament dans le composite	1,1 (\pm 0,3)	2,6 (\pm 0,4)	1,7 (\pm 0,3)
Perte M_n/M_nC (%)		60	11	29

A l'issue de ces travaux, le composite à fibres N440 semble être le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques en traction (attaque des fibres limitée) et hors axes avec une microstructure favorable (peu de délaminages, imprégnation des mèches correcte) avec un coût intermédiaire.

II. DETERMINATION DES CONDITIONS D'ELABORATION OPTIMALES

Les précédents travaux ont mis en évidence l'impact des matières premières, *i.e.* la formulation de la matrice géopolymère et le choix du renfort, sur les propriétés des composites. Ceci a conduit à la sélection des fibres N440 associées à la matrice 1/5,5.

L'impact du procédé d'élaboration sur les propriétés de ce composite a ensuite été évalué. Pour cela, l'influence de deux paramètres a été analysée : le temps de consolidation sous presse et les conditions de traitement thermique (pression). Les notations employées sont rappelées en Tableau 24 (cf. Chapitre II-II.2.c). Le protocole $C_{6/44}/T_{ét}$ est le protocole de synthèse utilisé pour l'ensemble des composites précédemment élaborés dans la thèse. Afin de limiter le nombre de combinaisons de paramètres, un seul a été modifié entre chaque protocole de synthèse testé (l'élaboration et la caractérisation des composites étant chronophages). Les protocoles $C_{50/0}/T_{ét}$ et $C_{50/0}/T_{Pr}$ ont alors été choisis.

Tableau 24 : protocoles de (A) consolidation et (B) traitement thermique ainsi que leur nomenclature associée.

	Notation	Protocole de traitement thermique
(A)	$\underline{C}_{6/44}$	6 h de pressage, suivi de 44 h de consolidation à l'étuve à 70 °C.
	$\underline{C}_{50/0}$	Le composite est uniquement consolidé sous presse pendant 50 h (70 °C).
(B)	$\underline{T}_{ét}$	Le composite est traité thermiquement à l'étuve à 250 °C.
	\underline{T}_{pr}	Le composite est traité thermiquement sous presse à 250 °C.

1. Propriétés morphologiques et mécaniques

a. Morphologie des composites en fonction du procédé

L'influence du temps de consolidation sous presse et des conditions du traitement thermique à 250 °C sur les propriétés morphologiques est récapitulée en Tableau 25. Le composite de référence ($\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$) présente une fraction volumique de fibres de 42,9 % après traitement thermique et une fraction volumique de pores élevée (40,6 %). Lorsque le temps de pressage augmente ($\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{ét}$), la fraction volumique de fibres après traitement thermique augmente (46,3 %). Au contraire, la porosité diminue passant de 40,5 % ($\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$) à 36,1 % ($\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{ét}$). Lorsque le traitement thermique est effectué sous pression ($\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{pr}$), on constate une augmentation de la fraction volumique de fibres (49,7 %) et une forte diminution de la porosité (30,9 %).

Tableau 25 : taux de porosité et fraction volumique de fibres du composite en fonction du procédé.

		Procédé d'élaboration du composite		
		$\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$	$\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{ét}$	$\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{pr}$
Fraction volumique (%)	Pores	40,6 (± 0,8)	36,1 (± 0,4)	30,9 (± 0,3)
	Fibres	42,9 (± 3,0)	46,3 (± 0,2)	49,3 (± 0,2)

b. Propriétés mécaniques

Les propriétés d'usage de ces composites ont été caractérisées par des essais de traction et de cisaillement interlaminaire. Les résultats sont présentés dans la Figure 71A.

Les composites $C_{6/44}/T_{Et}$ et $C_{50/0}/T_{Et}$ ont des propriétés mécaniques similaires avec une résistance en traction d'environ 110 MPa* et une déformation imposée à rupture d'environ 1,31-1,32 %* ainsi qu'une résistance ILSS proche d'environ 2 – 2,3 MPa. Ainsi, le temps de pressage ne semble pas modifier les propriétés mécaniques du composite.

Au contraire, un traitement thermique sous presse augmente fortement la résistance au cisaillement interlaminaire (3,7 MPa). Par contre il diminue fortement la contrainte en traction (67 MPa*) et la déformation imposée (0,52 %*) à la rupture en traction. Il est à noter que les données présentées avec (*) correspondent aux moyennes des essais de traction des éprouvettes 2 et 3, éprouvettes situées plus au centre du matériau. La raison de l'exclusion de l'éprouvette 1 est détaillée en Annexe 4.a. p 176. Cette diminution de la résistance en traction s'accompagne macroscopiquement d'une rupture plus localisée avec moins de délaminage (Figure 71B).

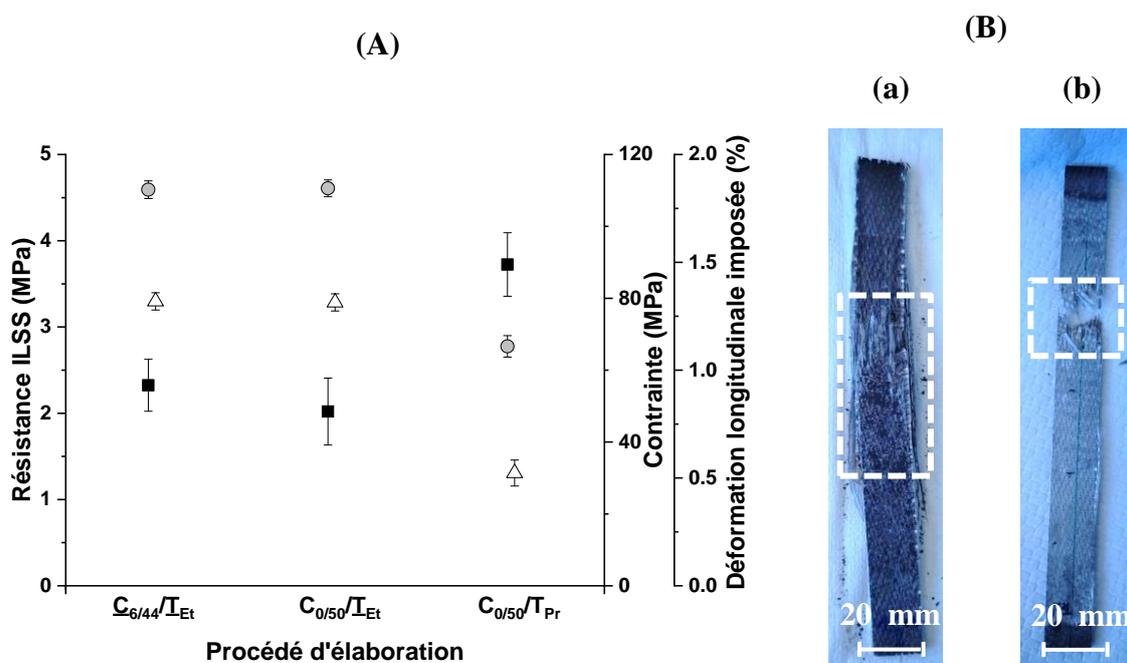


Figure 71 : (A) (■) la résistance ILSS, (●) contrainte* et (△) déformation imposée* à la rupture en traction en fonction du procédé ; (B) éprouvette après fracture du composite élaboré selon (a) $C_{6/44}/T_{Et}$ et (b) $C_{50/0}/T_{Pr}$. * : la 1^{ère} éprouvette n'a pas été prise en compte (i.e. moyenne et écart-type effectués sur les éprouvettes 2 et 3). La localisation de la surface de fracture est indiquée par un encadré blanc pointillé.

Les protocoles $C_{50/0}/\underline{T}_{ét}$ et $C_{50/0}/T_{Pr}$ ne conduisant pas à une amélioration des propriétés mécaniques. Le protocole « usuel » $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$ est donc conservé avec un temps de pressage court, permettant d'atteindre des cadences plus élevées (diminution du temps d'occupation de la presse).

2. Origines du comportement mécanique

a. Propriétés hors-axes et porosité des composites

Des observations au MEB ont été réalisées sur ces différents composites afin d'identifier l'évolution de leur microstructure en fonction des paramètres du procédé et de les associer aux propriétés mécaniques présentées précédemment. Les traitements d'images effectués sur ces micrographies sont présentés en Tableau 26 et des micrographies caractéristiques en Tableau 27.

A un faible grandissement (Tableau 27.A), de forts délaminages sont constatés pour le composite $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$ (14,8 %, cf. Tableau 26). Lorsque le temps de consolidation sous presse est augmenté ($C_{50/0}/\underline{T}_{ét}$), ces délaminages sont moins importants passant de 14,8 à 10,3 % d'après les traitements d'images (Tableau 26). Le traitement thermique sous presse ($C_{50/0}/T_{Pr}$) favorise cette diminution des délaminages qui représentent 5,7 % de l'échantillon (Tableau 26).

Tableau 26 : porosité matricielle et (◆) porosité induite par des délaminages en fonction du procédé d'élaboration employé, mesurées par traitements d'images. * problème de répétabilité.

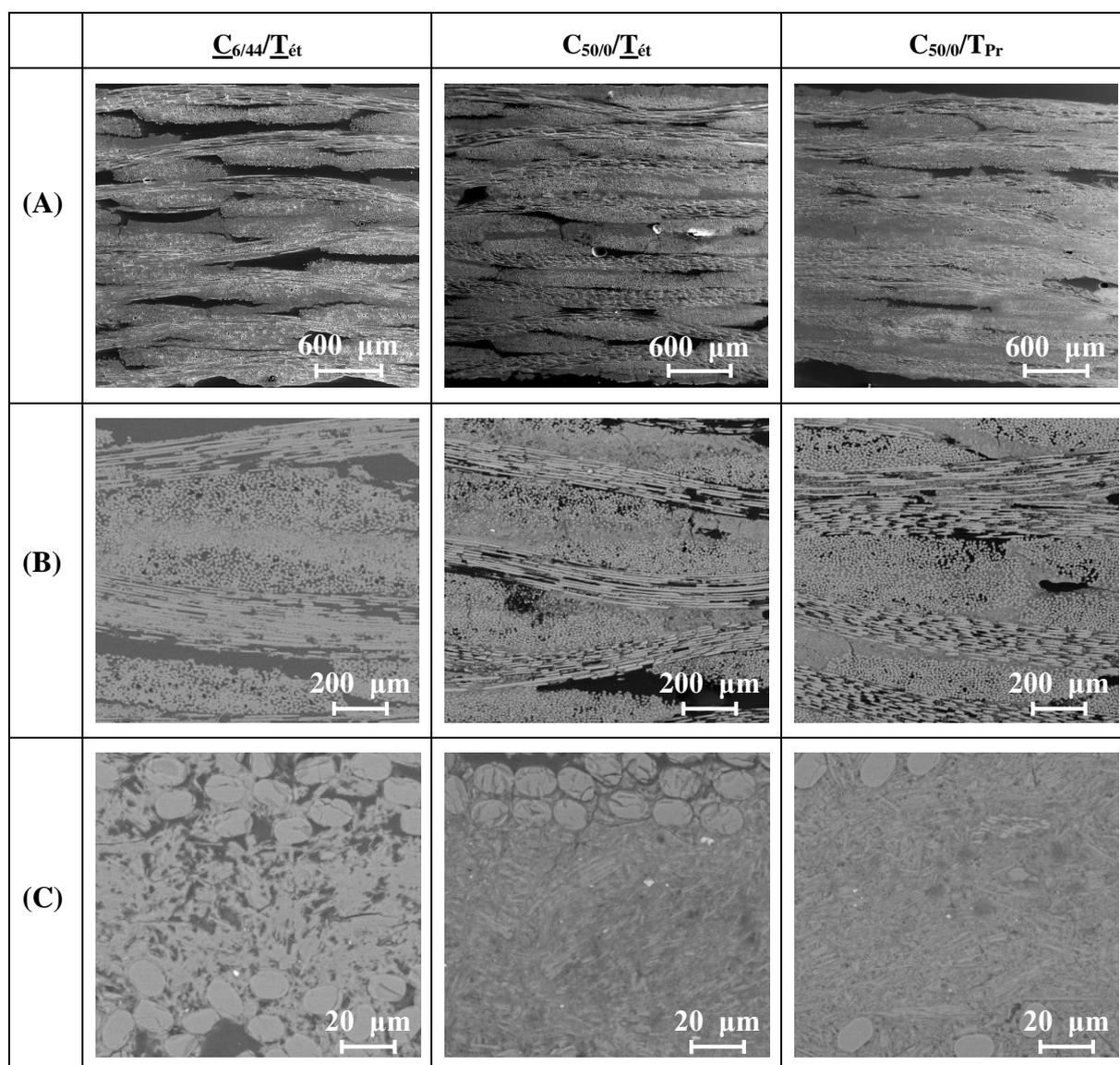
	Procédé d'élaboration		
	$\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$	$C_{50/0}/\underline{T}_{ét}$	$C_{50/0}/T_{Pr}$
Délaminage	14,8 (± 1,0)	10,3 (± 1,0)	5,7 (± 0,4)
Porosité matricielle	16,1 (± 1,9)	8,9 *	11,4 (± 2,2)

A un grandissement intermédiaire (Tableau 27.B), des microstructures proches sont visibles.

A un fort grandissement (Tableau 27.C), une matrice poreuse est présente pour le composite $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$ avec une porosité matricielle estimée à ~16 % (Tableau 26). Avec un temps de

consolidation sous presse accru, la taille et le nombre de pores diminuent fortement $\sim 11\%$ (Tableau 26). Cette même microstructure est observée pour le composite synthétisé selon $C_{50/0}/\underline{T}_{\text{ét}}$ avec un taux de porosité plus faible. La forte diminution des délaminages et porosité matricielle pour le composite élaboré selon $C_{50/0}/T_{\text{Pr}}$ pourrait expliquer l'augmentation de la résistance ILSS pour ce composite. Néanmoins, ces observations microstructurales ne semblent pas expliquer cette baisse des propriétés en traction.

Tableau 27 : microstructures des composites synthétisés selon différents procédés d'élaboration en fonction du type de porosité caractérisé : (A) délaminage, (B) porosité intramèche et (C) porosité matricielle.



b. Propriétés en traction et attaque des fibres

Les observations microstructurales semblent reliées aux propriétés hors-axes, mais n'expliquent pas les propriétés en traction. La perte de propriétés en traction pourrait être causée par une perte de résistance mécanique des tissus de fibres par attaque chimique ou thermique, comme identifié précédemment en Chapitre V-I.3.c. Pour évaluer cette perte potentielle de propriétés mécaniques des fibres, des essais de traction sur monofilaments ont été effectués sur les fibres de ces différents composites. Leurs valeurs sont comparées aux résistances de traction des composites en Figure 72. Pour les composites synthétisés selon les procédés $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{Et}$ et $C_{50/0}/\underline{T}_{Et}$, la résistance des monofilaments restent proches de $1,7 (\pm 0,3)$ et $1,9 (\pm 0,4)$ GPa respectivement. Au contraire, pour celui élaboré selon $C_{50/0}/T_{Pr}$, la contrainte à la rupture des monofilaments est basse, soit de $1,1 (\pm 0,3)$ GPa. Ainsi, la diminution de la contrainte à la rupture en traction du composite élaboré selon $C_{50/0}/T_{Pr}$ semble liée à la diminution de la résistance en traction de ses monofilaments. Cette perte de propriétés semble donc induite par une attaque des monofilaments accentuée/favorisée par un traitement thermique à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous presse.

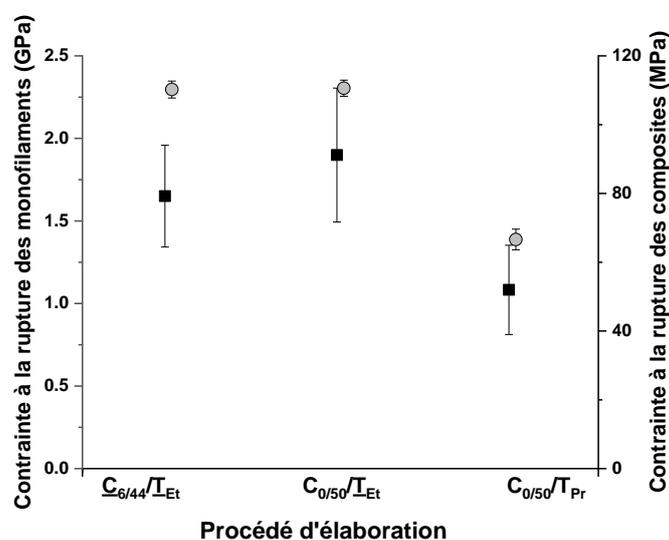


Figure 72 : (■) contrainte à la rupture des monofilaments et (●) contrainte à la rupture des composites en fonction du procédé d'élaboration.

Les procédés $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{Et}$ et $C_{50/0}/\underline{T}_{Et}$ conduisent à des composites avec des propriétés mécaniques similaires. Le procédé $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{Et}$ est privilégié, car il ne nécessite qu'un temps de pressage court.

III. COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DU COMPOSITE OPTIMISE

Dans ce paragraphe, les composites sont élaborés à partir de fibres N440 et de la matrice 1/5,5 selon le procédé $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét.}$.

1. Evolution du composite en température

a. Composite non traité à 700 °C

Un deuxième composite à fibres N440 synthétisé à partir de la matrice 1/5,5 et selon $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$ a été élaboré. Pour rappel, lors de l'élaboration des composites $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$, un traitement de stabilisation à 250 °C en étuve est réalisé. Des essais de traction multi-instrumentés (avec analyses des Emissions Acoustiques) ont été effectués. Les émissions acoustiques permettent de suivre l'endommagement du composite lors de l'essai. Les courbes caractéristiques obtenues sur une éprouvette représentative de ce composite (éprouvette 3) sont présentées en Figure 73.

Pour rappel, l'énergie cumulée est la somme des énergies mesurées (cf. Équation 12 p69)

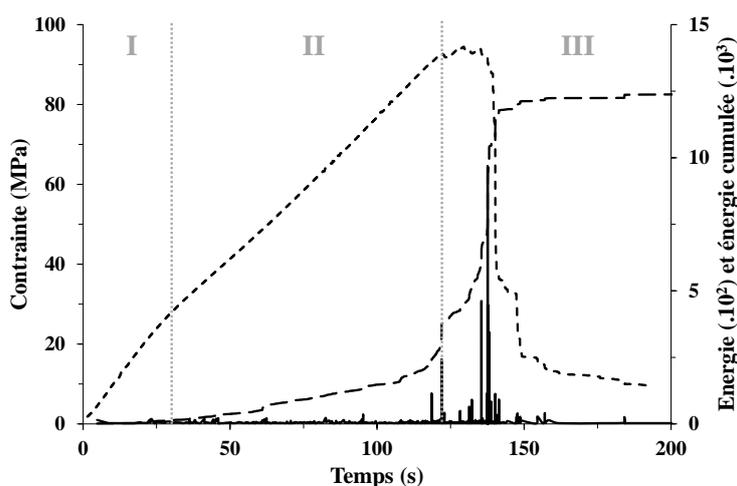


Figure 73 : essai de traction sur le composite à fibres N440 non traité avec (...) la contrainte, (—) l'énergie des émissions acoustiques détectées et (— —) l'énergie cumulée calculée en fonction du temps de l'essai.

Les trois étapes caractéristiques de la courbe contrainte-déformation/temps sont présentes (déjà décrites en Chapitre I-I.3.a et Chapitre IV-II.2.b).

Lors de l'étape I, correspondant à la déformation élastique du composite, aucune émission acoustique n'est détectée, confirmant qu'aucun endommagement n'a lieu.

Le début de la phase II est marqué par la diminution du module d'Young du composite. Lors de cette phase, des émissions acoustiques de faible intensité sont mesurées, et associées à une augmentation progressive de l'énergie acoustique cumulée au cours du temps. Ces faibles émissions acoustiques seraient induites par de la fissuration matricielle et/ou des déchaussements.

Lors de l'étape III, la contrainte maximale à la rupture du composite est atteinte et des émissions acoustiques de fortes intensités sont détectées. Celles-ci sont causées par la rupture des fibres. Quelques rechargements de fibres sont observés avant la chute brutale de la contrainte du composite.

b. Composite traité à 700 °C

Un troisième composite à fibres N440 ($C_{6/44}/T_{ét}$) a été élaboré. Celui-ci a ensuite été traité à 700 °C, avant d'être soumis à des essais de traction. Cette température de 700 °C correspond à la température maximale du domaine de stabilité des matrices (cf. Chapitre IV-I.4.c).

L'éprouvette 1 a rompu lors du montage et la 3^e éprouvette n'a pas pu être testée suite à des problèmes techniques. Les résultats présentés correspondent donc uniquement aux mesures de l'éprouvette 2. Celle-ci rompt à de faibles valeurs de contrainte (15 MPa) et de déformation imposée (0,14 %) comparé au composite non traité à 700 °C, diminution de presque un ordre de grandeur (Tableau 28). Néanmoins, son module d'Young (21 GPa) reste proche de celui du composite non traité (25 GPa).

Tableau 28 : valeurs de contrainte et déformation à la rupture ainsi que de module d'Young des composites avec et sans traitement thermique (T.T.).

T.T. à 700 °C	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation imposée à la rupture (%)	Module d'Young (GPa)
Non	101 (± 10)	1,18 ($\pm 0,03$)	25 ($\pm 1,1$)
Oui	15	0,14	21

Les courbes caractéristiques obtenues sur l'éprouvette 2 de ce composite sont présentées en Figure 74. Par comparaison au composite non traité (Figure 73), l'étape I semble absente (absence de ruptures de pente et d'émissions acoustiques). L'étape de multifissuration

matricielle (II) se déroule entre 0 et 15 s associée à des événements acoustiques de faible intensité.

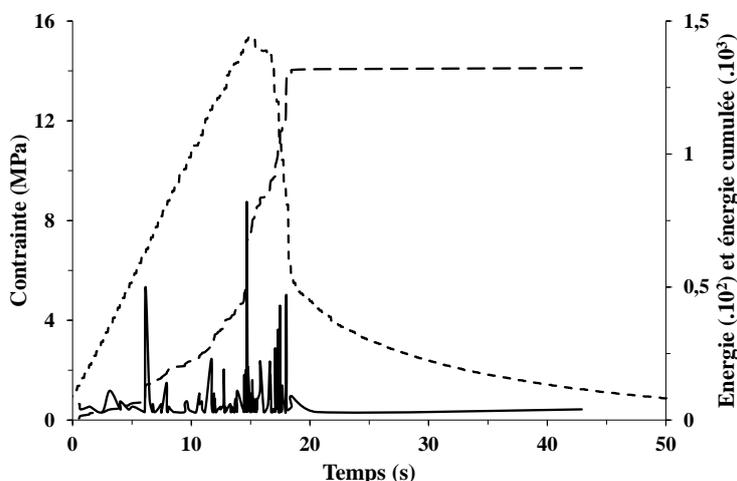


Figure 74 : essai de traction sur le composite à fibres N440 à 700 °C avec (...) la contrainte, (—) l'énergie des émissions acoustiques détectées et (— —) l'énergie cumulée calculée en fonction du temps de l'essai.

Ces phénomènes acoustiques semblent proches de ceux constatés pour le composite non traité (intensités < 0.2.10²). Le dernier domaine (III) débute pour des temps supérieurs à 15 s. La contrainte maximale atteinte est associée à des phénomènes acoustiques de plus fortes intensités (> 0.2.10²). Néanmoins, d'après le Tableau 29, leurs intensités restent faibles ($E_{max} = 0,8.10^4$, $E_{cumulée-max} = 1,4.10^6$) comparées à celles détectées pour le composite non traité et sont inférieures d'environ un ordre de grandeur ($E_{max} > 9.10^4$ et $E_{cumulée-max} > 12.10^6$).

Tableau 29 : valeur moyenne de l'énergie acoustique détectée et de l'énergie cumulée calculée pour les éprouvettes 2 et 3 du composite non traité et l'éprouvette 2 du composite traité à 700 °C.

		Composite caractérisé		
		Non traité		Traité à 700 °C
		Eprouvette 2	Eprouvette 3	Eprouvette 2
Valeur maximale	Energie (.10 ⁴)	16,3	9,7	0,8
	Energie cumulée (.10 ⁶)	35,7	12,4	1,4

Le traitement thermique à 700°C entraîne une forte diminution des propriétés mécaniques du composite, i.e. divisées par ~ 10.

2. Origines de la perte de propriétés mécaniques du composite

a. Origine microstructurale

Les différences microstructurales entre ces deux composites, non traité et traité à 700 °C, ont été caractérisées et sont présentées en Figure 75 .

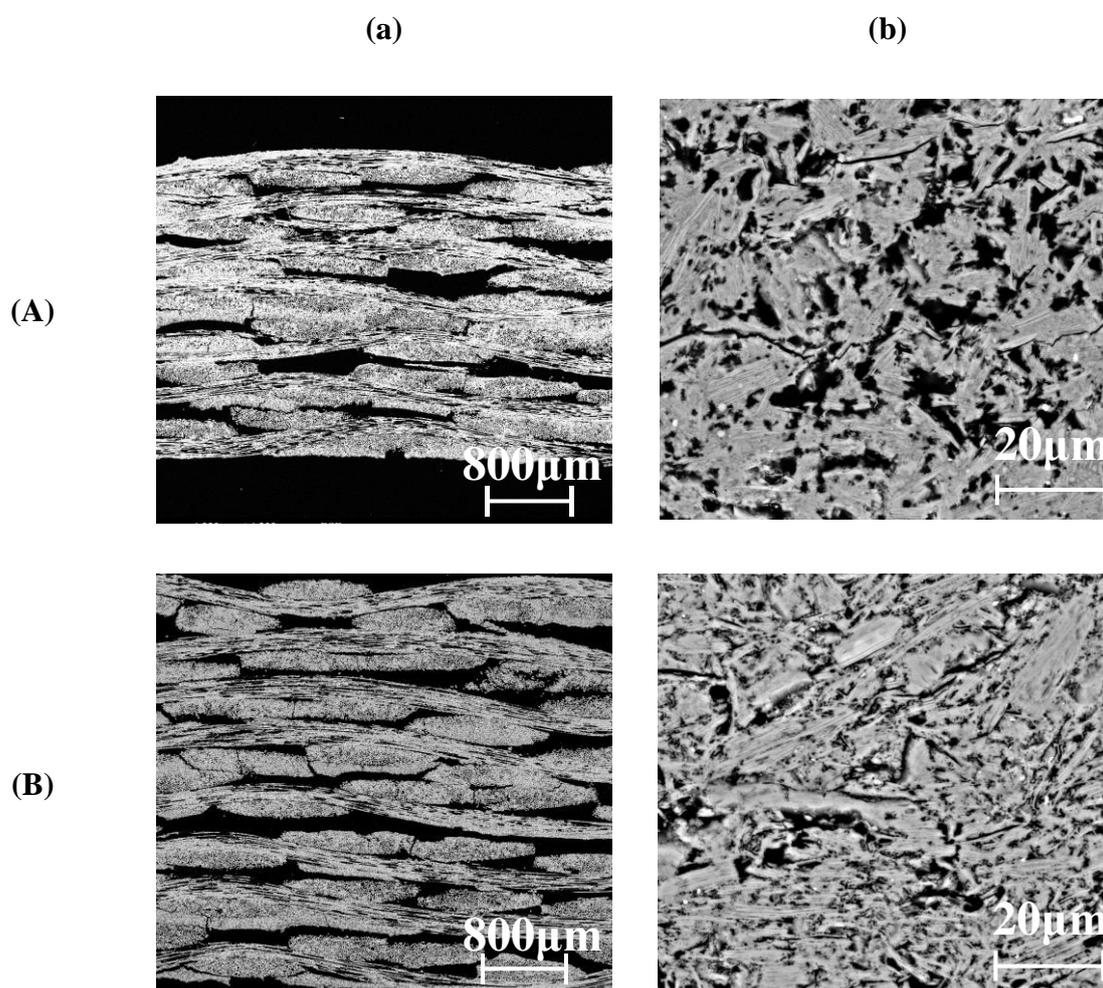


Figure 75 : micrographies MEB du composite traité à (A) 250 °C et (B) 700 °C avec un grandissement de (a) x 30 et (b) x 1500.

Des délaminages plus nombreux et de plus grandes dimensions sont notés pour le composite traité à 700 °C. Sa microstructure matricielle semble moins poreuse avec des pores de plus

petites dimensions. Ceci ne semble pas corrélé aux observations effectuées sur la matrice sans renfort, où la porosité matricielle reste stable en température (cf. Chapitre IV-I.4.b. p 106). Ainsi, ces changements seraient liés à la présence des renforts de N440, dont les mécanismes d'influence seraient à caractériser. Néanmoins, ces changements microstructuraux restent mineurs et n'expliquent pas la forte perte de résistance en traction constatée pour le composite traité à 700 °C.

b. Attaque des fibres

Pour tenter de découvrir l'origine de cette diminution des propriétés mécaniques, des tractions sur monofilaments ont été effectuées sur le composite traité à 700 °C. Ces résultats ont été comparés à ceux du composite élaboré selon le même procédé ($\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$) et non traité à 700 °C. De plus, les résultats du composite élaboré selon le procédé ($C_{50/0}/T_{Pr}$) et non traité à 700 °C, étudié en Chapitre V-II.2.b., sont ajoutés à cette comparaison. En effet, pour ce composite $C_{50/0}/T_{Pr}$ non traité la perte de résistance en traction était directement corrélée à la perte de propriétés mécaniques de ses fibres. La comparaison entre ces différents composites est présentée en Tableau 30. La contrainte à la rupture des monofilaments du composite $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$ traité à 700 °C est faible de 1,0 ($\pm 0,2$) GPa et se rapproche de celle des monofilaments du composite $C_{50/0}/T_{Pr}$ non traité de 1,1 ($\pm 0,3$) GPa. Cependant, ce composite ($C_{50/0}/T_{Pr}$, **non traité**) présente une contrainte à la rupture de 67 MPa bien supérieure à celle du composite $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$ traité à 700 °C de 15 MPa. La perte de propriétés est évaluée entre les propriétés du composite de référence, *i.e.* $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$, et celles des autres composites selon l'Équation 18.

$$Perte_{\text{Etudié/Réf}} = \frac{(\sigma_{\text{Réf}} - \sigma_{\text{Etudié}})}{\sigma_{\text{Réf}}} * 100 \quad \text{Équation 18}$$

Avec $\sigma_{Réf}$ la contrainte à la rupture du filament ou composite du composite de référence et $\sigma_{Etudié}$ la contrainte à la rupture du filament ou composite du composite étudié.

Pour le composite $C_{50/0}/T_{Pr}$ non traité, la perte de la contrainte à la rupture de ses monofilaments (34 %) reste proche de celui de son composite (40 %). Ainsi, la perte de propriétés de ce composite semble principalement induite par l'attaque des fibres. Les fibres non imprégnées étant stables thermiquement jusqu'à 700 °C [200], l'attaque est causée par le contact avec la matrice en température.

Tableau 30 : contrainte à la rupture des monofilaments et des composites pour différentes éprouvettes (« Epr ») avec ou sans traitement thermique (TT*) à 700 °C.

		Contrainte à la rupture		Perte $E_{\text{Etudié}}/R_{\text{éf}}$ (%)	
Procédé	TT*	Filaments (GPa)	Composites (MPa)	Filaments	Composites
$C_{6/44}/T_{\text{ét}}$	Non	1,7 ($\pm 0,2$)	110 (± 2)	0	0
	Oui	1,0 ($\pm 0,2$)	15	38	86
$C_{50/0}/T_{\text{Pr}}$	Non	1,1 ($\pm 0,3$)	67	34	40

Au contraire, pour le composite traité à 700 °C, la perte de contrainte à la rupture des monofilaments (38 %) est très inférieure à celle du composite (86 %). L'attaque des fibres, i.e. réactions à l'état solide entre deux composés, est donc l'une des causes de la perte de propriétés du composite. Toutefois, des phénomènes supplémentaires doivent également y contribuer.

c. Perte des phénomènes de déviations de fissures

Pour identifier les phénomènes supplémentaires dégradant les propriétés mécaniques du composite, les surfaces de fracture de ces deux composites, non traité et traité à 700 °C, ont été observées au MEB (Figure 76).

Pour le composite non traité, une extraction importante des fibres est constatée au sein des mèches (Figure 76 A.a.). La longueur des fibres extraites est variable (Figure 76 A.b.) indiquant une rupture sur différents plans. Ainsi, des phénomènes de déviations de fissures efficaces se développent au sein du composite sur un large volume (cf. chapitre I-I.3.b.).

Au contraire, le composite traité à 700 °C présente des mèches avec des fibres maintenues les unes aux autres par la matrice (Figure 76 B.a.). La rupture des fibres composant ces mèches advient dans un même plan (Figure 76 B.b.). La fissuration semble donc se propager par rupture brutale des mèches, empêchant ainsi les phénomènes dissipatifs d'extraction des fibres.

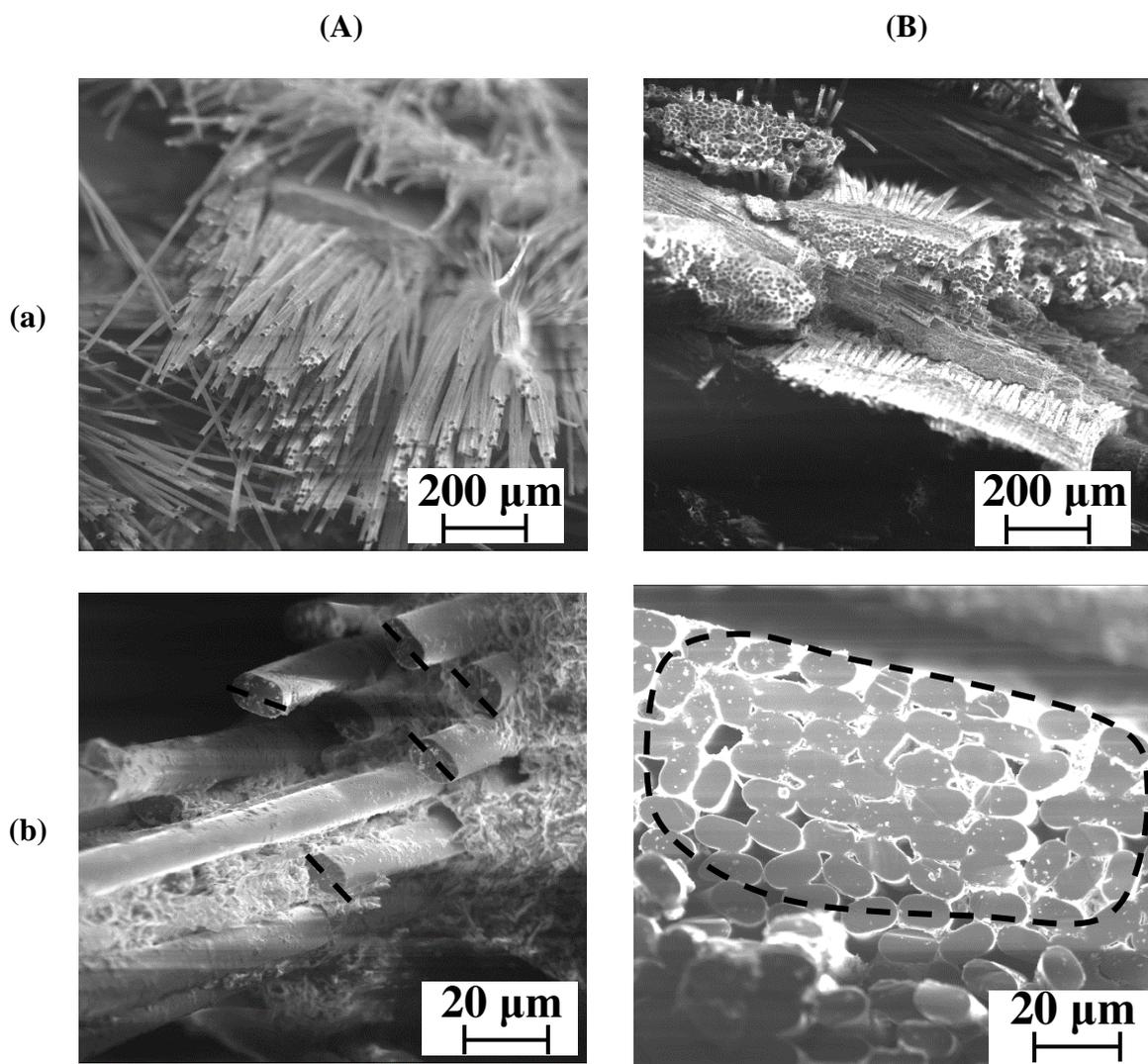


Figure 76 : micrographies MEB de la surface de fracture des composites (A) non traité et (B) traité à 700 °C aux grossissements (a) x 100 et (b) x 1000. Les traits noirs pointillés indiquent les plans de rupture des fibres.

De plus, sur les fibres extraites du composite traité à 700 °C, une quantité importante de matrice reste accrochée, contrairement au composite non traité (Figure 77 A). Ceci semble indiquer qu'une interface plus forte lie la matrice aux fibres. Cette hypothèse semble étayée par la présence de nodules sur les fibres extraites, absents pour le composite non traité (Figure 77 B). Ceux-ci pourraient être de la matrice ou des produits de réactions entre la matrice et les fibres.

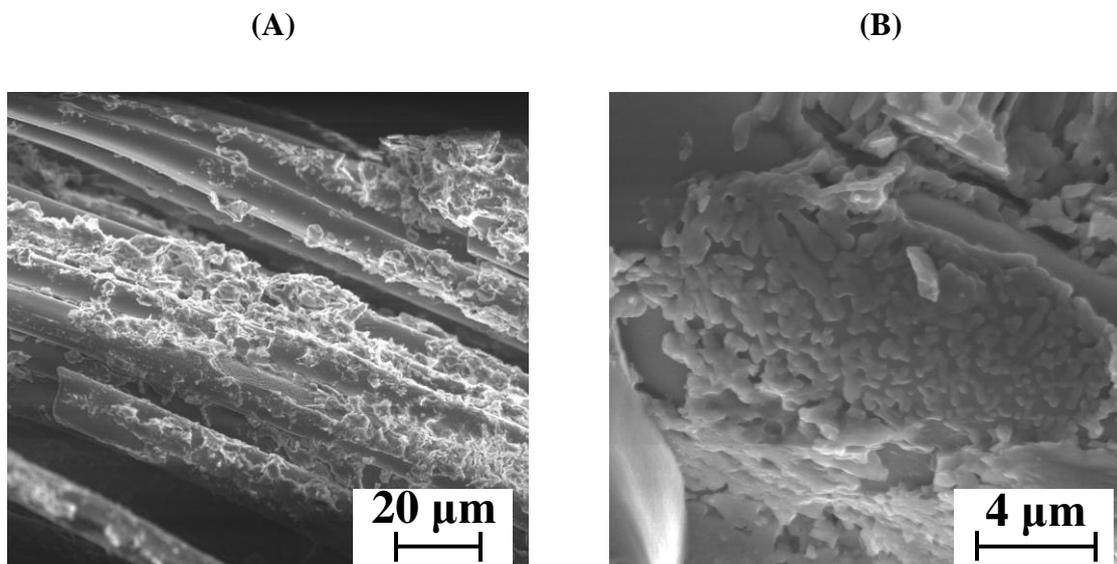


Figure 77 : micrographies MEB à l'interface fibres-matrice à (A) x 1000 et (B) x 7000.

Les surfaces de fracture des fibres sont d'aspects différents avant et après traitement à 700 °C (Figure 79). Les fibres non traitées à 250 °C présentent des surfaces de fracture rugueuses (Figure 78 A). Les fibres traitées à 700 °C ont des surfaces de fracture plus lisses (Figure 78 B). A un grandissement plus faible, des fibres rompues sont observées (Figure 79). Ces observations confirment une attaque (réaction à l'état solide) ou perte de propriétés des fibres (déjà quantifiée en Chapitre V-III.3.b).

Les propriétés mécaniques en traction du composite, élaboré à partir de fibres N440 et d'une matrice 1/5,5, s'effondrent après un traitement thermique à 700 °C. Ce phénomène est attribué à l'attaque (i.e. réaction à l'état solide) des fibres associée à une perte des phénomènes de déviations de fissures.

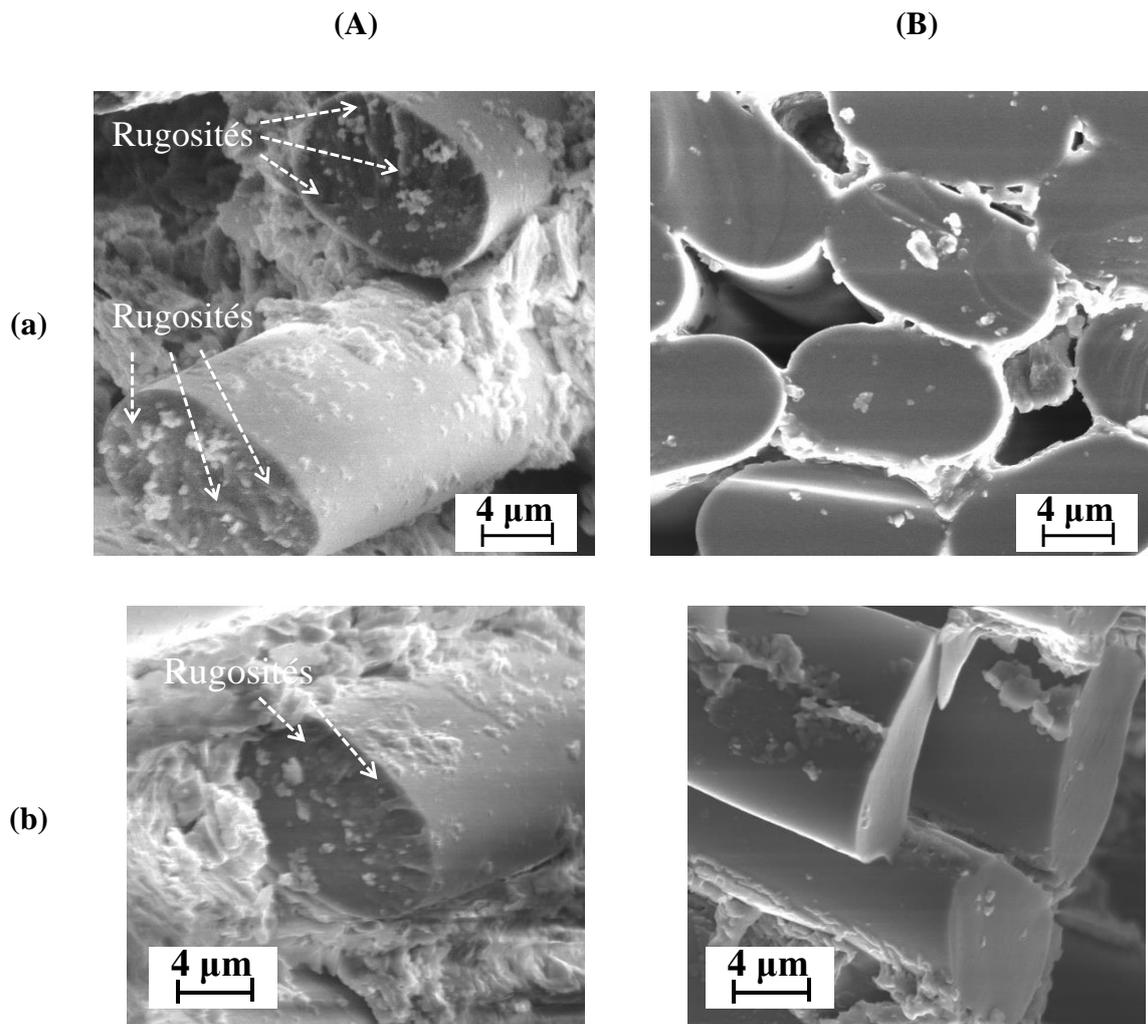


Figure 78 : micrographies MEB de la surface des fibres des composites (A) non traitées et (B) traitées à 700 °C (x 3000) observées sur différentes zones (a, b).

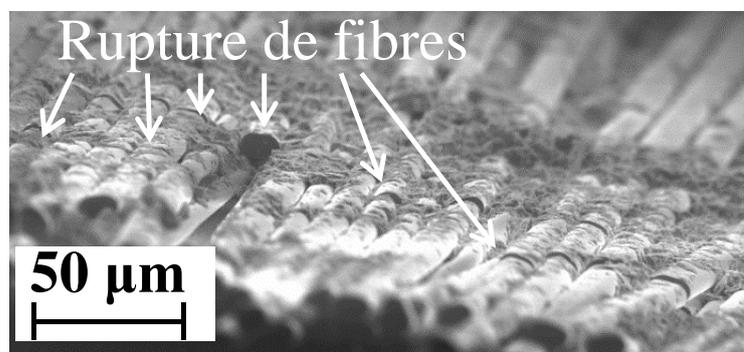


Figure 79 : micrographie MEB mettant en évidence le mode de rupture des fibres pour le composite traité à 700 °C.

CONCLUSION

Ce chapitre s'attachait à caractériser l'impact de la nature des fibres et du procédé sur les propriétés mécaniques des composites. Pour le tryptique matrice-fibres-procédé optimal, le comportement mécanique du composite en température a été évalué.

Ces travaux ont permis :

D'identifier les fibres N440 comme le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques en traction (attaque des fibres limitée) et hors axes avec une microstructure favorable (peu de délaminages, imprégnation des mèches correcte) et avec un coût intermédiaire.

De confirmer que le procédé d'élaboration usuellement employé ($C_{6/44}/T_{ét}$) est adapté. En effet, l'augmentation du temps de consolidation sous presse (de 6 à 50 h) n'améliore pas les propriétés mécaniques et un traitement thermique de stabilisation à 250 °C sous presse s'avère néfaste pour les propriétés en traction (contrainte à la rupture divisée par deux).

De vérifier la stabilité en température du comportement en traction du composite à fibres N440 avec une matrice 1/5,5. Les fibres et la matrice étant stables jusqu'à 700 °C, le composite a été traité à cette température maximale (700 °C). La contrainte à la rupture du composite traité à 700 °C diminue de presque d'un ordre de grandeur (15 MPa) comparé au composite non traité (110 MPa), *i.e.* uniquement stabilisé à 250 °C. Cette perte de propriétés est attribuée à l'attaque des fibres, *i.e.* réactions à l'état solide entre les fibres et la matrice. En plus de cette attaque, une perte des phénomènes de déviation de fissures est constatée et semble également responsable de la perte de propriétés mécaniques.

REFERENCES

-
- ¹⁹⁸ N. P. Dergacheva, N.V. Kochetkova, S.V Fomichev, V.A Krenev, Basalt leaching with orthophosphoric acid. *Inorg. Mater.* 45 (2009) 1366–1369
- ¹⁹⁹ N. V. Kochetkova, N. P. Dergacheva, S. V. Fomichev, V. A. Krenev, Interaction of basalt with orthophosphoric acid, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54 (2009) 848–853
- ²⁰⁰ 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles Technical Reference Guide, September 2020, <https://multimedia.3m.com/mws/media/1327055O/3m-nextel-technical-reference-guide.pdf>
- ²⁰¹ P. Del Puglia, M.A. Sheikh, D.R. Hayhurst, Classification and quantification of initial porosity in a CMC laminate, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35 [2] (2004) 223-230
- ²⁰² Levi CG, Yang JY, Dalgleish BJ, Zok FW, Evans AG. Processing and performance of an all-oxide ceramic composite, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2077-2086
- ²⁰³ C. B. Ramdane, Étude et modélisation du comportement mécanique de CMC oxyde/oxyde, thèse Université de Bordeaux, 2014

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux composites bas coût à partir de fibres oxydes et de matrice géopolymères synthétisées en milieu acide pour des applications aéronautiques entre 300 et 1000 °C.

Tout d'abord, l'étude s'est attachée à définir la gamme de stabilité thermique de matrices géopolymères synthétisées en voie acide. Il a été mis en évidence la matrice géopolymère est constituée de différents réseaux géopolymères (réseaux hydratés d'aluminophosphates et de silice). Le mécanisme réactionnel peut être décomposé en quatre étapes. En température, ces différents réseaux se déshydratent dès 200 °C, puis cristallisent en différents polymorphes d' AlPO_4 et en silice amorphe désordonnée. Ce liant serait stable, structurellement et dimensionnellement, entre 250 et 700 °C. Ces travaux ayant été réalisés sur une matrice modèle consolidée à 20 °C pendant 21 jours, l'impact d'une activation thermique a été analysé et la température de consolidation de 70 °C serait le meilleur compromis.

Puis, la formulation de la matrice a été modifiée en diminuant sa concentration en phosphore par ajout d'eau pour faciliter l'imprégnation à cœur des mèches. L'imprégnation est facilement réalisable pour des matrices ayant des concentrations en phosphore inférieures ou égales à 5,5 M. Cette diminution de la concentration en phosphore mène à un effondrement des propriétés mécaniques de la matrice en compression (80 à 10 MPa) associé à une microstructure plus hétérogène et poreuse ainsi qu'à la formation de nombreuses phases hydratées au détriment du réseau géopolymère usuel.

Pour les composites à fibres de basalte, une diminution de la concentration en phosphore à 4,2 M serait favorable aux propriétés en traction (~ 90 MPa) mais diminuerait les propriétés hors axes, régies par la matrice. Afin d'améliorer les propriétés hors-axes, des charges ont été ajoutées au sein de sa matrice associées à un procédé de mélange adapté. Bien que les propriétés hors-axes du composite ainsi synthétisé soient légèrement améliorées, elles restent néanmoins trop basses à cause de la forte diminution de la concentration en phosphore de la matrice (nécessaire à l'imprégnation des mèches de basalte).

Pour améliorer les propriétés mécaniques des composites (principalement hors-axes), d'autres fibres oxydes ont été sélectionnées (N610, N440) notamment pour leurs demandes en eau plus basses. Le composite à fibres N440 a été sélectionné, grâce à ces propriétés mécaniques (traction, hors-axes) intermédiaires, à une microstructure favorable (peu de délaminages, imprégnation des mèches correcte) et à un coût intermédiaire. Le couple fibres-matrice optimal ayant été défini, l'impact du procédé a été étudié.

Le procédé d'élaboration usuellement employé est adapté, *i.e.* 6 h de consolidation sous presse à 70 °C, suivi de 44 h de consolidation en étuve à 70 °C puis d'un traitement thermique en étuve à 250 °C. En effet, l'augmentation du temps de consolidation sous presse (de 6 à 50 h) n'améliore pas les propriétés mécaniques et un traitement thermique de stabilisation à 250 °C sous presse s'avère néfaste pour les propriétés en traction (contrainte à la rupture divisée par deux).

Pour le système fibres-matrice-procédé sélectionné, la stabilité en température du composite a alors été évaluée par un traitement thermique à 700 °C. La contrainte à rupture du composite traité à 700 °C diminue d'un ordre de grandeur (15 MPa) comparé au composite non traité (110 MPa). Des essais de tractions sur monofilaments et des observations MEB sur les surfaces de fracture ont révélé que cette perte de propriétés serait induite par une attaque des fibres (réactions solide-solide entre les différents composés) associée à une perte des phénomènes de déviation des fissures.

A la suite de cette thèse, des travaux pourraient être menés sur les points suivants :

Des essais seraient à réaliser afin d'identifier plus en détails les interactions fibres-matrice en température. Des analyses par spectroscopie Raman de la surface des fibres pourraient être envisagées, afin de confirmer ces interactions et identifier les phases formées.

Des études pourraient être menées afin de comprendre la perte des propriétés mécaniques entre 250 et 700 °C. Des essais de traction sur les composites associés à des essais de traction sur monofilaments extraits du composite et après traitements thermiques à des températures intermédiaires seraient à mener.

Afin d'identifier des composites alternatifs, d'autres choix de matrices ou de fibres pourraient être envisagés. Concernant les fibres, d'autres fibres plus résistantes chimiquement pourraient être employées (fibres de quartz) ou des traitements de surface pourraient être effectués. La question du coût et de la facilité de mise en œuvre de ces changements reste la principale problématique. Une solution alternative plus simple serait de tester des matrices avec des compositions déficitaires en acide orthophosphorique ($Al/P > 1$) afin d'éviter la présence d'éléments phosphore potentiellement responsable des réactions solide-solide.

ANNEXES

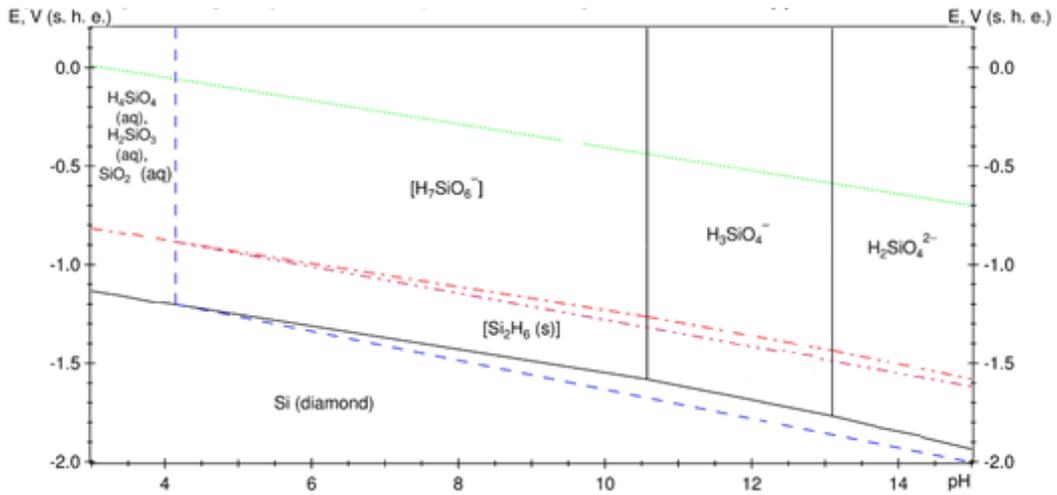
1. Chapitre 1	161
a. Diagrammes de Pourbaix.....	161
b. Attaque acide des argiles.....	162
2. Chapitre 2	163
a. Formulations des matrices et composites employées.....	163
b. Spectroscopie RMN	166
c. Traitement d'images.....	170
3. Chapitre 4	172
a. Résistance mécanique après traitement thermique	172
b. Microstructures post-traitement thermique.....	172
c. Répétabilité des composites à fibres de basalte	173
d. Analyses de matrices géopolymères chargées	174
4. Chapitre 5	176
a. Hétérogénéité des éprouvettes de composites à fibres N440	176
b. Détails des résultats des essais mécaniques des composites.....	179

1. Chapitre 1

a. Diagrammes de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix de l'aluminium et du silicium sont présentés en Figure 80.

(A)



(B)

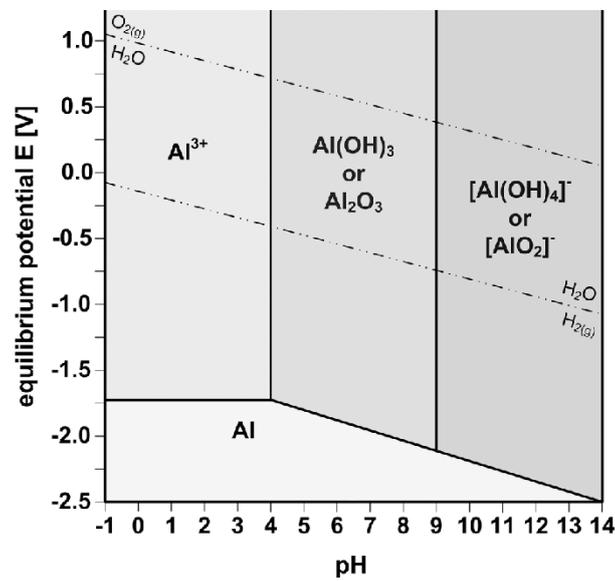


Figure 80 : digrammes de Pourbaix (A) Si [204] et (B) Al [205].

b. Attaque acide des argiles

La plupart des travaux effectués sur l'attaque acide d'argiles ont été menés avec des acides inorganiques, type HCl, ne formant pas de sels insolubles/ complexes. En effet, l'objectif principal de ces argiles activées est d'obtenir des argiles de surfaces spécifiques élevées [206]. L'acide phosphorique, formant des complexes tels qu' AlPO_4 ou $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est donc exclu/non étudié. Ces travaux permettent malgré tout d'identifier les différentes étapes d'une attaque en milieu acide. La structure schématique d'une argile est reprise en Figure 81 afin de faciliter la compréhension de cette attaque chimique [206].

Au début, les cations interfoliaires (s'ils sont échangeables) sont remplacés par des ions oxonium (H^+). Puis, l'attaque se poursuit par les bords des feuillets et/ou sur la surface de ces derniers. L'attaque sur les bords a lieu préférentiellement au niveau des sites octaédriques. Les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} sont alors échangés avec des ions H^+ . A l'issue de ces attaques acides, le matériau restant contient des feuillets non altérés ainsi qu'un réseau amorphe de silice protonée et hydratée (réseau 3D) [206].

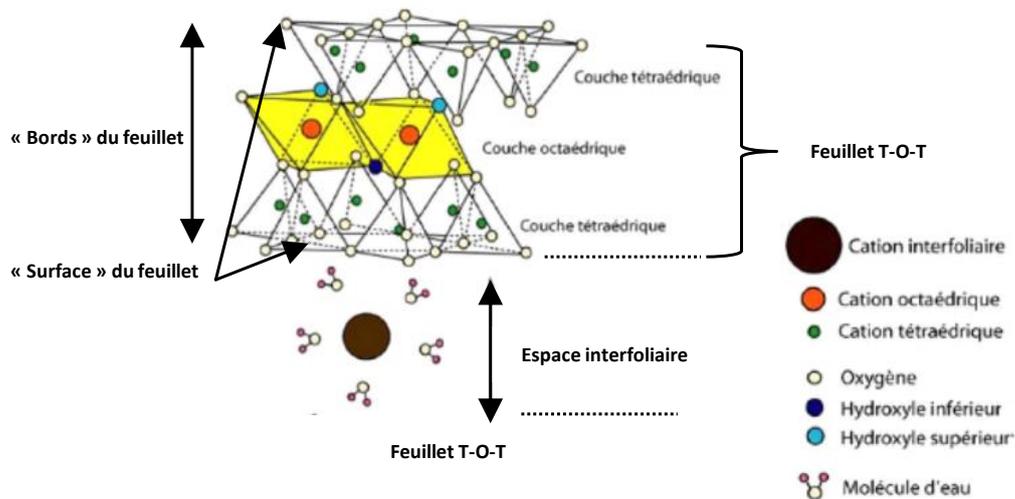


Figure 81 : structure d'une argile (montmorillonite) [207].

2. Chapitre 2

a. Formulations des matrices et composites employées

❖ Matrices

La composition de chacune des matrices étudiées dans ce manuscrit est présentée en Tableau 31. Les proportions des différents constituants présentés dans le Tableau 31 sont calculées selon l'Équation 19 et ont une valeur comprise entre 0 et 1.

$$\text{Proportion molaire de } X = \frac{nX}{nH_2O + nSi + nAl + nP} \quad \text{Équation 19}$$

Avec X la proportion du constituant étudié ($=Si, Al, \text{ etc.}$) et nX, nH_2O, nSi, nAl, nP le nombre de moles respectivement du constituant étudié, d'eau, de silicium, d'aluminium et de phosphore.

Le nombre de mole de chaque constituant a été préalablement déterminé.

Tableau 31 : matrices étudiées dans le manuscrit (hors annexes) et leur composition respective.

Nom	[P] (mol.L ⁻¹)	Proportion molaire des différents constituants*		
		H ₂ O	Al	P
1/8,9	8,93	0,449	0,184	0,184
1/8,2	8,17	0,502	0,166	0,166
1/7,5	7,47	0,550	0,150	0,150
1/6,8	6,79	0,595	0,135	0,135
1/6,2	6,24	0,631	0,123	0,123
1/5,5	5,51	0,678	0,108	0,108
1/4,9	4,87	0,718	0,094	0,094
1/4,2	4,22	0,758	0,081	0,081

Le détail des conditions d'élaboration de ces matrices ainsi que leur présence au sein des différents chapitres est présenté en Tableau 32.

A noter que la matrice 1/8,9 à 20 °C correspond à la matrice modèle dont les évolutions structurales au cours de la géopolymérisation et en température ont été caractérisées au début du chapitre III. L'impact de l'activation thermique (50, 70, 90 et 110 °C) sur les géopolymères a également été caractérisé sur cette matrice 1/8,9. Les autres matrices, à l'exception de la matrice 1/8,9, ont uniquement été synthétisées à 70 °C.

Tableau 32 : matrices étudiées dans le manuscrit (hors annexes), leurs conditions d'élaboration (température de consolidation, ajout de charges avec les conditions de mélange associée M_C : introduction des charges, suivi de 5 min de malaxage et M_L : introduction des charges et mélange pendant 1 h, puis 23 h de repos et 15 min d'agitation avant utilisation) et leur présence au sein des différents chapitres de résultats de la thèse.

Nom	Température de consolidation (°C)					Ajout d' Al_2O_3		Chapitres concernés			
	20	50	70	90	110	M_C	M_L	III	IV-I	IV-II	V
1/8,9	X	X	X	X	X			X	X		
1/8,2			X						X		
1/7,5			X						X		
1/6,8			X						X		
1/6,2			X						X		
1/5,5			X						X	X	X
1/4,9			X							X	
1/4,2			X							X	
1/4,2_ Al_2O_3 M_C			X			X				X	
1/4,2_ Al_2O_3 M_L			X				X			X	

Tableau 33 : ensemble des composites présentés dans le manuscrit en fonction des matières premières utilisées (matrice, fibres) et du procédé d'élaboration. L' appartenance (■) aux chapitres IV et V, (□) au chapitre IV et (■) au chapitre V. Abréviations : FB-fibres de basalte, T.T. : traitement thermique. Les notations (M_C, M_L, C_{6/44}, C_{50/0}, T_{ét}, T_{Pr}) sont définies au chapitre II-II p 54.

Nom	Matrice				Nature des tissus			Procédé d'élaboration		
	1/5,5	1/4,9	1/4,2	Al ₂ O ₃	FB	N440	N610	Consolidation	T.T. (°C)	
									M _C	M _L
Basalte_(1/5,5)_(C _{6/44} -T _{ét})	X				X			X		
Basalte_(1/4,9)_(C _{6/44} -T _{ét})		X			X			X		
Basalte_(1/4,2)_(C _{6/44} -T _{ét})			X		X			X		
Basalte_(1/4,2_Al ₂ O ₃ /M _C)_(C _{6/44} -T _{ét})			X	X	X			X		
Basalte_(1/4,2_Al ₂ O ₃ /M _L)_(C _{6/44} -T _{ét})			X		X			X		
N610_(1/5,5)_(C _{6/44} -T _{ét})	X						X	X		
N440_(1/5,5)_(C _{6/44} -T _{ét})	X					X		X		
N440_(1/5,5)_(C _{6/44} -T _{ét})	X					X		X		X
N440_(1/5,5)_(C _{50/0} -T _{ét})	X					X			X	
N440_(1/5,5)_(C _{50/0} -T _{Pr})	X					X			X	X

b. Spectroscopie RMN

❖ Concept

La spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyses structurales permettant de connaître l'environnement électronique de noyaux sélectionnés et leurs variations induites par leurs environnements proches. Pour cela, la réponse des noyaux à un champ magnétique sera caractérisée. Ainsi, il est nécessaire que ces noyaux présentent un spin non nul (nombre de protons ou neutrons impairs). Ces noyaux possèdent alors un moment magnétique : $\mu = \gamma I$. En l'absence de champ magnétique, la somme de l'ensemble de ces moments est statistiquement nulle. Lors de l'application d'un champ magnétique B_0 , les spins vont alors se répartir sur différents niveaux d'énergies d'orientation différentes – effet Zeeman (α et β , d'orientation opposée). La répartition sur ces différents niveaux d'énergie n'est pas identique, les niveaux de basses énergies (α) étant favorisés et augmentant avec l'intensité du champ magnétique (Figure 82).

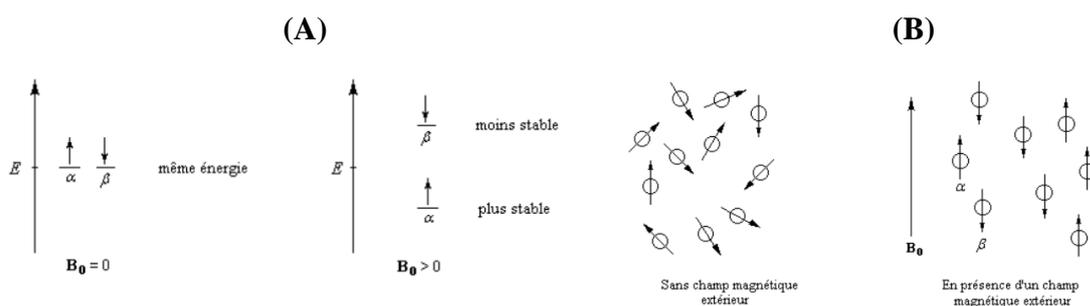


Figure 82 : (A) formation de différents niveaux d'énergies due à l'application du champ magnétique B_0 et (B) répartition sur ces différents niveaux d'énergie [208].

Cela conduit à une aimantation globale des noyaux selon l'axe d'aimantation de B_0 et tournant autour de cet axe à la fréquence de Larmor : $\omega_0 = \gamma B_0$. Un champ B_1 est alors appliqué. Il est perpendiculaire B_0 et tourne autour de celui-ci à la fréquence de Larmor. Ce champ B_1 est ensuite arrêté et la relaxation de l'échantillon mesurée (retour à l'état d'équilibre du champ B_0).

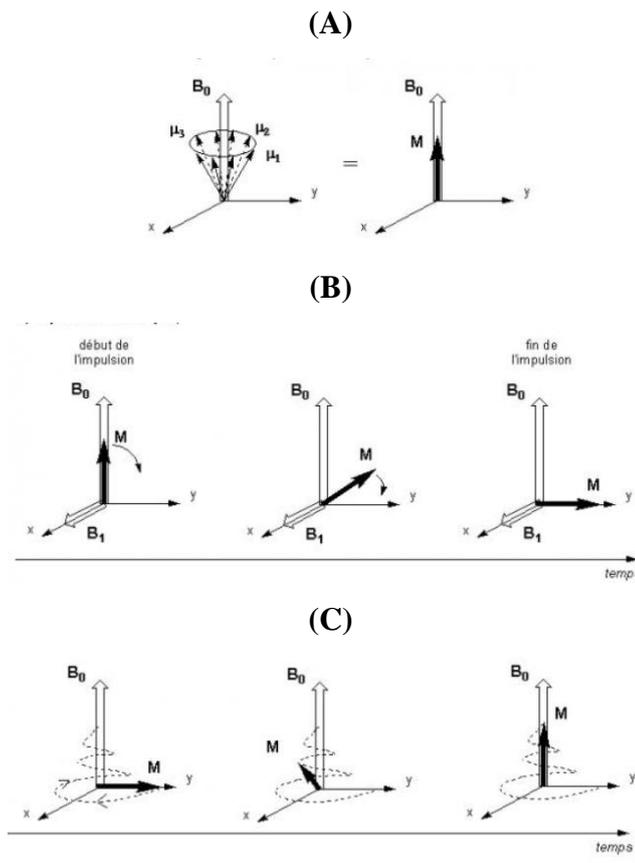


Figure 83 : déroulement d'une analyse RMN (a) état d'équilibre sous application du champ magnétique B_0 , (b) application du champ magnétique B_1 (impulsion), (c) retour à l'état d'équilibre [209].

Lors de ce retour à l'état d'équilibre, l'évolution du champ magnétique dans le plan xy est caractérisée. Un capteur (bobine) est ainsi placé dans ce plan. Pour un système élémentaire isolé (proton isolé), une réponse sinusoïdale d'intensité décroissante est mesurée (Figure 84A). Toutefois, comme plusieurs configurations de noyaux sont présentes, dues aux interactions avec les noyaux voisins, le signal se compose de l'ensemble des réponses sinusoïdales de ces différents noyaux (Figure 84B). Une transformée de Fourier est alors appliquée sur ce signal afin d'identifier deux éléments : la fréquence du signal sinusoïdal et l'amplitude à l'origine qui est proportionnelle au nombre d'atomes présents selon cette configuration.

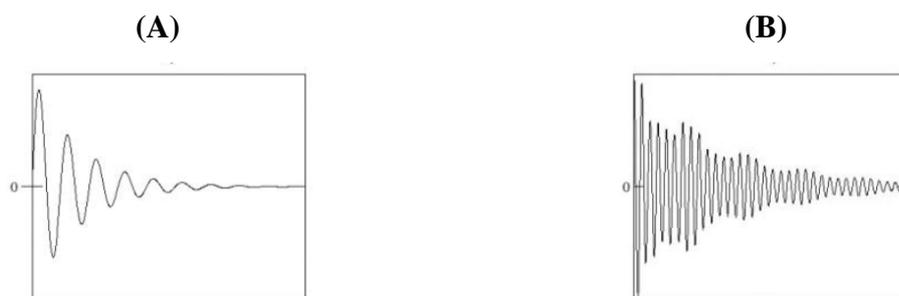


Figure 84 : signaux de RMN (A) d'un système élémentaire (proton isolé), (B) d'un système complexe [209].

Ces différentes fréquences pour un noyau donné seront alors comparées à celle d'une référence. Cette différence sera caractérisée par le déplacement chimique calculé selon l'Équation 20.

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{Équation 20}$$

Avec δ le déplacement chimique (exprimé en ppm), ν_i la fréquence de résonance de l'échantillon, ν_{ref} celle de la référence et ν_0 celle de travail.

Pour les échantillons solides, un couplage quadripolaire (interactions entre les dipôles magnétiques dans l'espace) est en plus présent conduisant à un élargissement indésirable de la distribution des déplacements chimiques.

Pour éviter cette problématique, l'échantillon est mis en rotation sur lui-même à un angle nommé « magique » ($54,7^\circ$) permettant de moyenniser les interactions dues au couplage dipolaire.

❖ Conditions d'expérimentation

Pour nos travaux, trois noyaux atomiques sont intéressants : Al, Si et P. Pour les analyses RMN, ces noyaux doivent être de spin non nul. Les isotopes les plus abondants pour les noyaux d'Al, Si et P sont ^{27}Al , ^{29}Si et ^{31}P . Les noyaux ^{27}Al et ^{31}P possèdent donc un spin non nul facilitant leur détection. Pour le noyau de Si, le deuxième isotope le plus abondant (4,7 %) et de spin non nul sera sélectionné : ^{29}Si . C'est pourquoi, pour ce dernier noyau (^{29}Si) un nombre de répétition plus important sera nécessaire afin d'obtenir un signal exploitable (400 répétitions pour ^{29}Si contre 50 pour ^{27}Al). Un filtre est également appliqué pour améliorer le rapport signal/bruit. Les échantillons sont analysés à température ambiante sur un spectromètre Bruker AVANCE-400 avec un champ magnétique de 9,7 T et une sonde RMN-MAS tournant à 10 kHz.

❖ Interprétation des spectres

En fonction du degré de polymérisation, les phosphates peuvent être classés en différentes catégories (Figure 85). Les orthophosphates Q^0 sont des groupements isolés PO_4^{3-} . Les pyrophosphates Q^1 ($[P_2O_7]^{4-}$ ou $PO_{1/2}O(O^-)_2$) sont constitués de deux tétraèdres liés par un sommet. Les polyphosphates (ou métaphosphates) sont des tétraèdres assemblés sous forme de chaînes (Figure 85 A). Des associations cycliques de phosphates existent également et sont nommés cyclophosphates. Enfin, ces associations peuvent prendre la forme d'un réseau tridimensionnel où les tétraèdres peuvent partager trois sommets avec les tétraèdres voisins (Q^3 , $POO_{3/2}$) et sont nommées ultraphosphates (Figure 85 B) [23].

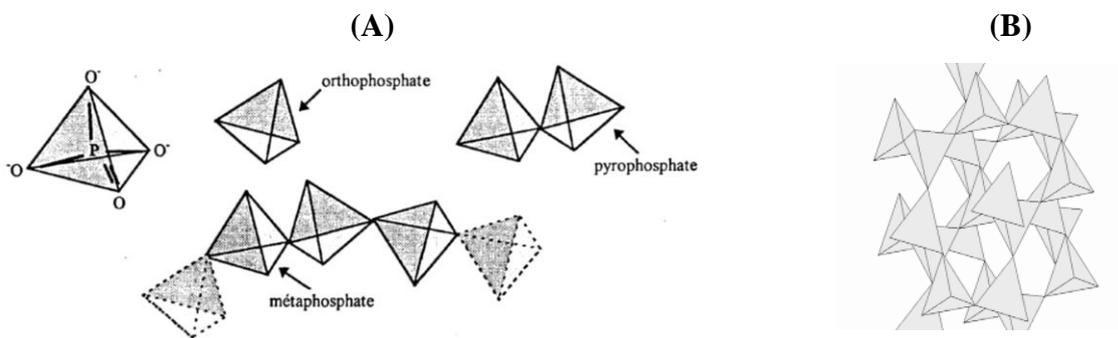


Figure 85 : (A) les différents groupements des entités phosphates des orthophosphates Q^0 aux métaphosphates Q^2 [22] ; (B) ultraphosphates (Q^3) [210].

Pour les géopolymères synthétisés en milieu basique, *i.e.* réseaux aluminosilicatés, les déplacements chimiques sont connus. Un exemple d'interprétation d'un spectre RMN-MAS est présenté en Figure 86 avec les attributions des différentes contributions à partir de ces bases de données.

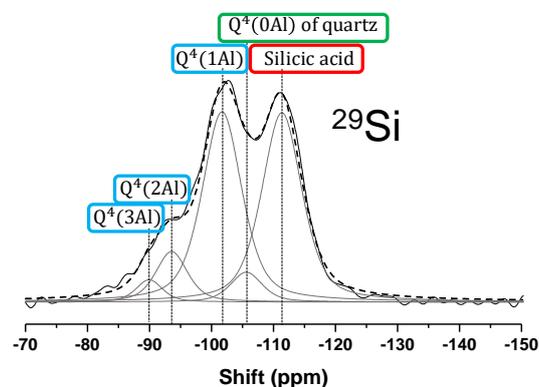


Figure 86 : exemple d'interprétation d'un spectre RMN-MAS de ^{29}Si .

c. Traitement d'images

Les différents taux de porosité ont été calculés à partir du logiciel Image J. Pour les différents types de porosité, les analyses ont été effectuées sur des grandissements identiques. Les paramètres employés sont récapitulés en Tableau 34.

Tableau 34 : Différentes étapes du traitement d'image et choix de traitement associé.

Type de porosité	Pré-traitement	Traitement	Calculs
Matricielles	Niveau de gris	Seuillage Noir/Blanc automatique	Mesures directes
Intramèches			Rognage autour des torons + mesures
Délamínages		Trainable Weaka	Seuillage Noir/Blanc automatique

Pour déterminer les taux de porosité matricielles et intramèches, un simple seuillage a été employé. Pour cela, l'image a été convertie en niveau de gris. Un seuillage automatique Noir/Blanc a ensuite été appliqué (Figure 87 B), puis la zone d'intérêt pour les mesures a été définie : rognage autour des torons, suppression de la bande avec les paramètres MEB, etc. (Figure 87 C). Enfin, le taux de zone blanche a été mesuré.

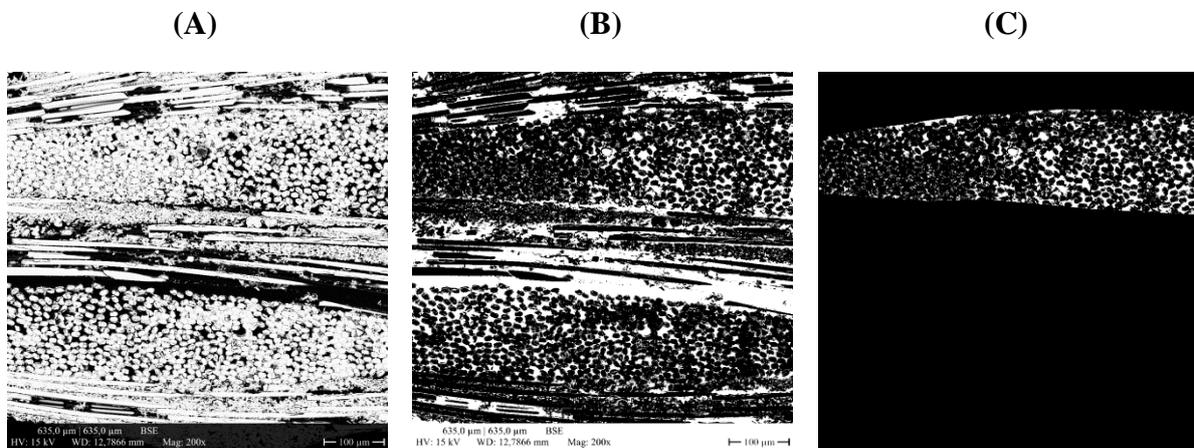


Figure 87 : (A) image MEB initiale, (B) image après le seuillage automatique Noir/Blanc et (C) définition de la zone d'intérêt pour la mesure.

Pour déterminer les taux de délaminage, un simple seuillage n'est pas suffisant car il prendrait également en compte la porosité intratorons. Comme précédemment, l'image a été convertie en niveau de gris. Puis, l'outil de segmentation Trainable Weka est employé. Pour cela, dans un premier temps, l'outil a été entraîné à identifier les zones considérées comme des porosités et

celles considérées comme de la matière sur une image sélectionnée. Puis, sur la base de cet entraînement sauvegardé, les autres images sont traitées (Figure 88 B). Les images obtenues étant en rouge et vert, un seuillage automatique Noir/Blanc a ensuite été appliqué (Figure 88 C), suivi des étapes usuelles de traitements définis pour les porosités matricielles et intramèches.

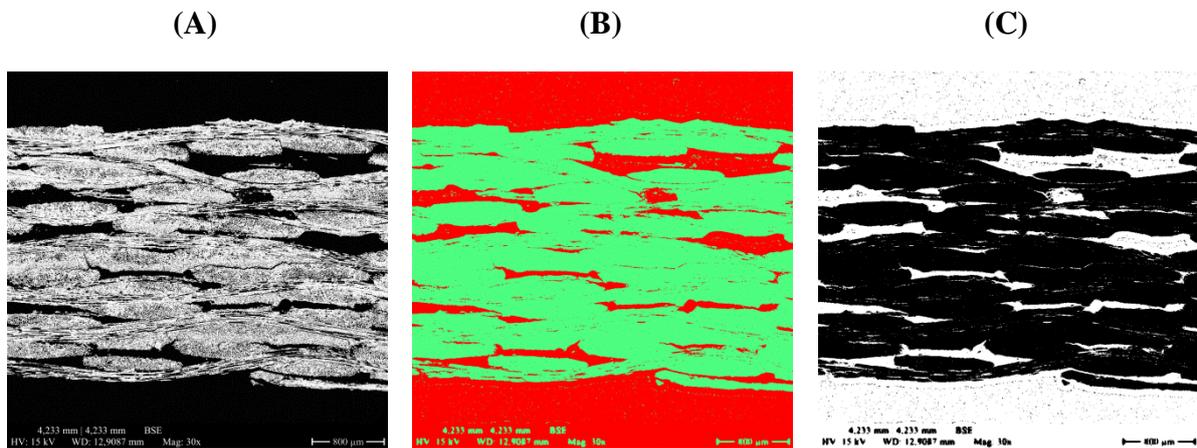


Figure 88 : image MEB initiale, (B) image après l'emploi de l'outil Trainable Weka et (C) image après seuillage Noir/Blanc (prête pour les mesures, hors rognage).

Les proportions de zones noires et blanches ont été vérifiées sur des images simples, *i.e.* des images avec des carrés noirs de différentes proportions par rapport à l'image totale (25, 50 et 75 %). L'impact de rapport contraste-brillance a également été évalué à partir d'une image initiale identique dont les propriétés de contraste et brillance ont été par la suite modifiées.

3. Chapitre 4

a. Résistance mécanique après traitement thermique

Des observations macroscopiques ainsi que des ruptures manuelles en cisaillement post traitement thermique à 250 °C ont été effectuées et sont reportées en Figure 85. Les matrices avec des rapports Al/P variables caractérisées dans l'ACL2 ont également été testées.

Pour les échantillons avec un rapport Al/P variable, quelle que soit la teneur en eau étudiée les échantillons conservent une résistance de 50 %. Pour les échantillons avec un rapport Al/P=1, lorsque la concentration en phosphore diminue (*i.e.* %H₂O augmente) la résistance au cisaillement augmente. Ces évolutions de la résistance au cisaillement ne semblent pas induites par le taux de porosité (Figure 89). En effet, quel que soit le rapport Al/P, le taux de porosité augmente avec la teneur en eau, ce qui n'est pas le cas de la résistance au cisaillement qui reste constante (50 %) pour les rapports Al/P variables.

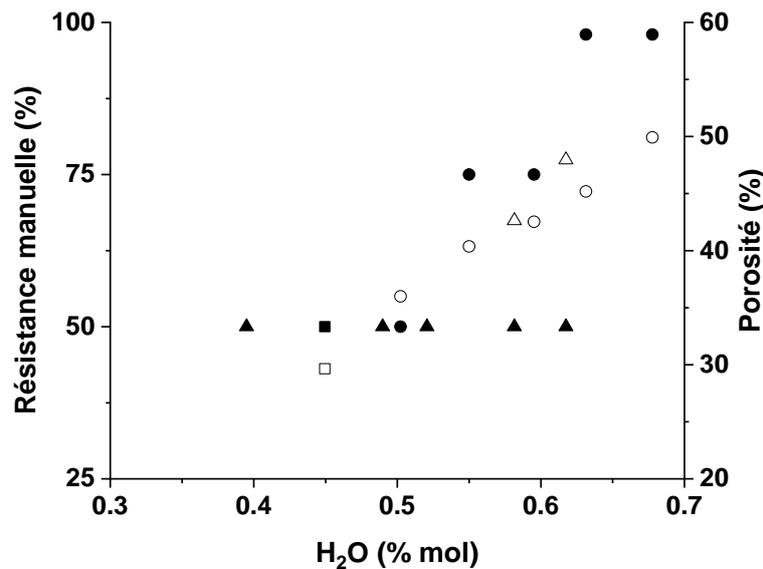


Figure 89 : (◆) résistance au feu et (◇) porosité après un traitement thermique à 250 °C pour (■) la référence R ([P]=8.9 M), (●) Al/P = 1 avec une teneur en eau variable ainsi que (▲) les échantillons avec un rapport Al/P variable.

b. Microstructures post-traitement thermique

Cette augmentation de la résistance des matrices est associée à un changement de faciès de rupture passant d'une microstructure homogène à une microstructure hétérogène constituée de plusieurs couches (Figure 90). Ceci semble confirmer par la conservation d'une structure

homogène pour les compositions avec différents Al/P associée à une résistance de 50 %. Des observations au microscope optique des surfaces polies ont alors été réalisées sur des échantillons caractéristiques (Figure 90B). L'échantillon représentatif d'une résistance de 50 % ([P]=8,2 M) est macrofissuré avec des fissurations principalement radiales. Au contraire, l'échantillon typique d'une résistance de 100 % ([P]=5,5 M) est moins fissuré avec des fissurations principalement en spirale.

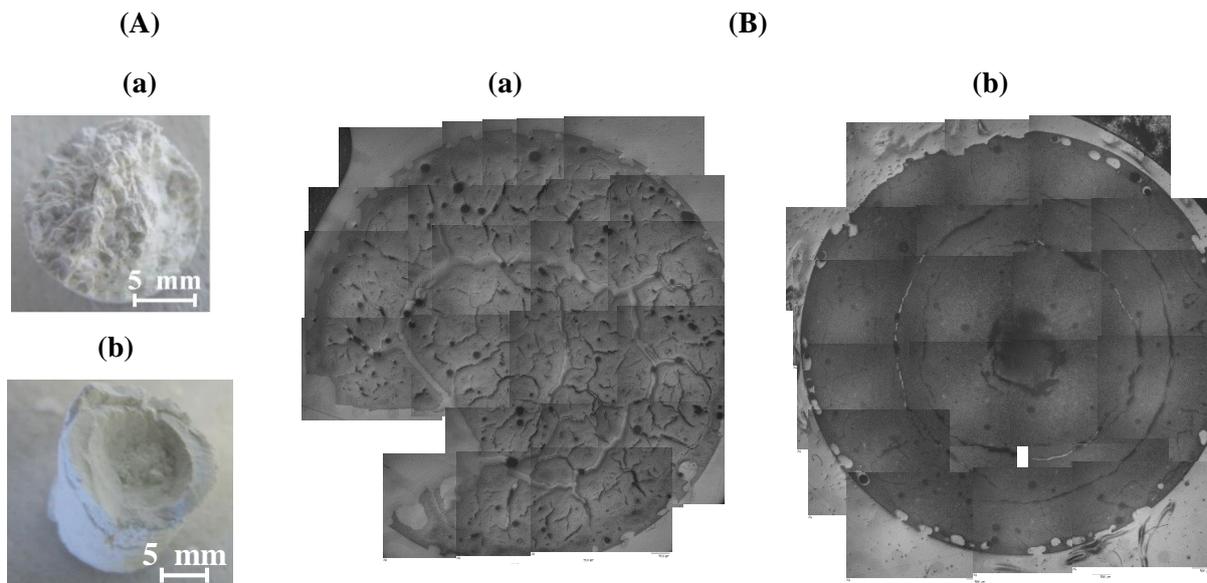


Figure 90 : (A) photographies et (B) observations au microscope optique des échantillons avec une [P] de (a) 8,2 et (b) 5,5 M après traitement thermique.

c. Répétabilité des composites à fibres de basalte

Pour le composites à fibres de basalte élaboré à partir d'une matrice 1/4,2 selon le procédé $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$, un second composite a été élaboré et caractérisé afin d'estimer la répétabilité de ces composites. Les résultats sont présentés en Tableau 35. Des propriétés morphologiques et mécaniques proches sont constatées. Le composite semble donc répétable.

Tableau 35 : (A) premier et (B) second composite à fibres de basalte élaboré à partir d'une matrice 1/4,2 selon le procédé $C_{6/44}/T_{ét}$. * déformation imposée par le mouvement de la traverse au composite

		Fraction volumique de (%)		Résultats de traction à la rupture	
		Pores	Fibres	Contrainte (MPa)	Déformation (%) *
Composite	A	51,0 ($\pm 1,7$)	41,6 ($\pm 0,4$)	92 ($\pm 0,7$)	1,45 ($\pm 0,12$)
	B	49,8 ($\pm 1,9$)	42,5 ($\pm 0,5$)	93 ($\pm 0,2$)	1,44 ($\pm 0,1$)

d. Analyses de matrices géopolymères chargées

❖ Caractéristiques du mélange réactif

Les caractéristiques du mélange réactif et de la matrice avec et sans charge sont récapitulées en Tableau 36. L'ajout de charges semble avoir peu ou pas d'impact sur la géopolymérisation avec un pH initial et un temps de consolidation proches. Le taux de porosité diminue avec l'ajout de charges d' Al_2O_3 passant de 62,6 % sans charge à 54,2 % avec charges.

Tableau 36 : données du mélange réactif (*) et de la matrice en fonction de l'ajout de charges.

	Matrice avec une concentration en phosphore de 4.2 M	
	Sans charge Al_2O_3	Avec charges Al_2O_3
Temps de consolidation (h)*	96 ($\pm 1,5$)	96 ($\pm 1,5$)
Valeur de pH*	0,42 ($\pm 0,05$)	0,31 ($\pm 0,04$)
Taux de porosité (%)	62,6 ($\pm 0,3$)	54,2 ($\pm 0,7$)

❖ Données structurales du géopolymère consolidé

Des spectres IRTF ont été obtenus sur des matrices préparées à partir d'acide phosphorique présentant une concentration 4,2 M avec et sans ajout de charge et sont présentés sur la gamme spectrale de $1600-400\text{ cm}^{-1}$ en Figure 91.

Le spectre de la matrice chargée est constitué des contributions de la matrice (spectre de la matrice sans charge) et de celles de la charge d' Al_2O_3 . La faible intensité des contributions associées aux charges d'alumine est à corrélérer à la faible proportion de charges d' Al_2O_3 (19 %m) comparée à celle de la matrice. Ainsi, l'ajout de charges ne semble pas à priori modifier la géopolymérisation de la matrice.

L'ajout de charges ne modifie pas la structure du géopolymère après consolidation.

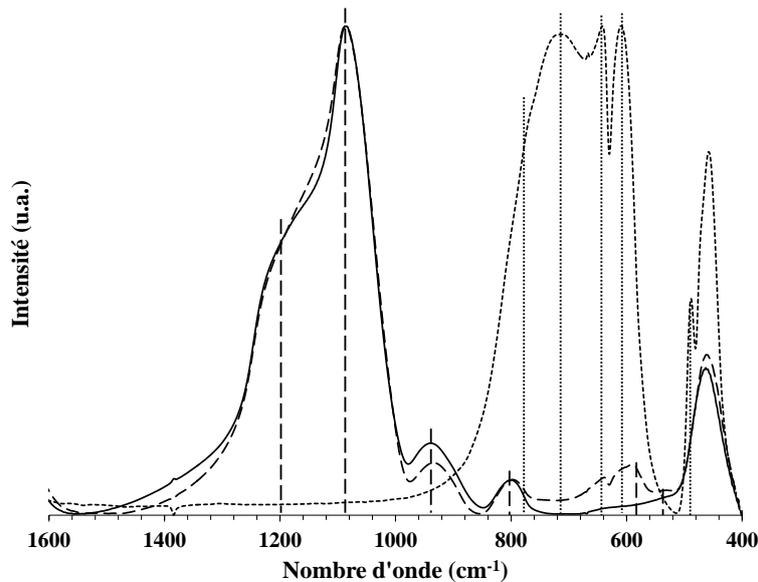


Figure 91 : spectres IRTF après consolidation de la composition avec $[P]=4.2 M$ (—) avec et (– –) sans charge d' Al_2O_3 ainsi que (...) le spectre de la charge d' Al_2O_3 seule. Les contributions présentes dans la matrice sans charge sont dessinées en (– –) et celles de la charge d' Al_2O_3 en (...) à la verticale.

4. Chapitre 5

a. Hétérogénéité des éprouvettes de composites à fibres N440

Lors de la préparation des essais de traction, quel que soit le composite étudié, les éprouvettes sont découpées et numérotées de manière similaire. Le plan de découpe des éprouvettes est présenté en Figure 92. L'éprouvette 1 est toujours l'éprouvette la plus au bord du composite, puis les éprouvettes sont numérotées de manière croissante dans la direction du centre du composite.

Lors des essais de traction pour les composites à fibres N440, il a été constaté que la première éprouvette de traction présentait systématiquement une résistance (~ 65 MPa) et une déformation imposée à la rupture (0,4-0,5 %) amoindries (Tableau 37) comparée aux 2^e et 3^e éprouvettes (~ 110 MPa, $\sim 1,3$ %). Ceci a conduit à exclure cette éprouvette du calcul des propriétés des composites, présentées dans les chapitres IV et V. Cette perte de résistance est associée à une augmentation du module d'Young. De plus, quel que soit le procédé (Chapitre V. II. p 137), l'éprouvette 1 présente des déchaussements et extraction de fibres moins importantes, i.e. plus localisées. Seules les éprouvettes synthétisées selon le procédé $C_{50/0}/T_{Pr}$ présentent des propriétés en traction similaires, quelle que soit l'éprouvette étudiée. Ces propriétés se rapprochent de celles des éprouvettes 1 des procédés $C_{6/44}/T_{ét}$ et $C_{50/0}/T_{ét}$.

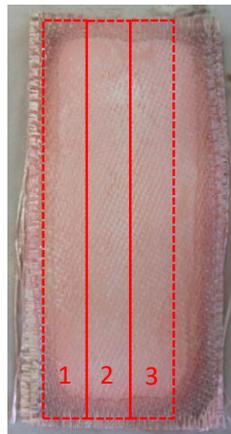


Figure 92 : (A) composite élaboré à partir de fibres N440 et d'une matrice 1/5,5 selon le procédé $C_{6/44}/T_{ét}$ avec indiqué en rouge les traits des coupes des différentes éprouvettes dont les numéros sont reportés.

Tableau 37 : propriétés en traction en fonction du composite étudié et de l'éprouvette étudiée. SF : type de fracture avec F : rupture « fragile » (i.e. faibles déchaussements et extractions) et D : ductile (i.e. déchaussements et extractions élevés), σ : contrainte à la rupture (MPa), ε : la déformation imposée (%), E : module d'Young (GPa), X : données de l'éprouvette indisponible.

	Eprouvette 1 (Bord)				Eprouvette 2				Eprouvette 3			
	SF	σ	ε	E	SF	σ	ε	E	SF	σ	ε	E
$\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$	F	65	0,53	1,1	D	108	1,34	0,7	D	112	1,30	0,8
$\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{ét}$					D	109	1,33	0,8	D	112	1,30	0,8
$\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{Pr}$	F	66	0,44	1,4	F	69	0,57	1,1	F	64	0,48	1,2

Les courbes contrainte-déformation imposée de ces différentes éprouvettes en fonction du procédé d'élaboration sont présentées en Figure 93. A l'exception du composite élaboré selon le procédé $\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{Pr}$, les éprouvettes 2 et 3 présentent à partir de 0,2 % une rupture de pente avec une diminution du module d'Young (phases I et II explicitées en Figure 59 au Chapitre IV-II.2.b. p 111).

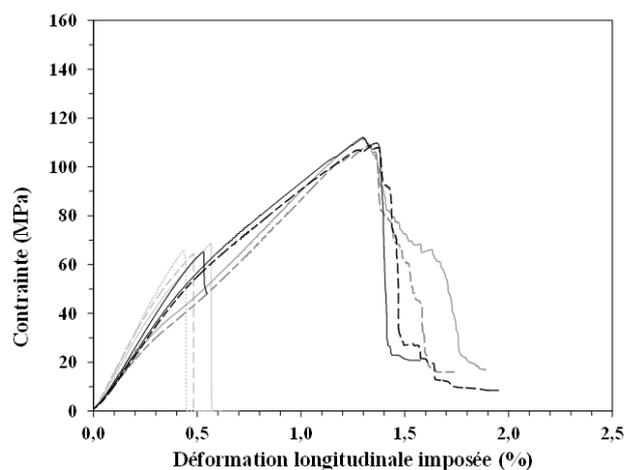


Figure 93 : courbes contrainte-déformation imposée pour les composites élaborées selon le procédé (—) $\underline{C}_{6/44}/\underline{T}_{ét}$, (···) $\underline{C}_{0/50}/\underline{T}_{ét}$ et (—) $\underline{C}_{50/0}/\underline{T}_{Pr}$ pour les différentes éprouvettes (...) 1, (---) 2 et (—) 3.

Il y a ainsi transfert de la charge de la matrice microfissurée aux renforts. Au contraire, pour les éprouvettes 1 des procédés C_{6/44}/T_{ét} et C_{50/0}/T_{ét} ainsi que l'ensemble des éprouvettes du procédé C_{50/0}/T_{Pr}, il y a rupture prématurée du composite à l'issue de la microfissuration de la matrice (phase I uniquement). Ainsi, les renforts ne semblent pas pouvoir « supporter » la charge appliquée au composite lorsque la matrice rompt.

Des analyses ont été réalisées sur des monofilaments extraits de l'éprouvette 1 et des éprouvettes 2-3 du composite à fibres N440 et matrice 1/5,5 élaboré selon C_{6/44}/T_{ét}. Pour les éprouvettes 2-3 de ce composite, la résistance des monofilaments et du composite sont respectivement de 1,7 (± 0,2) GPa et 110 MPa. Pour l'éprouvette 1, la résistance des monofilaments et du composite est inférieure avec respectivement des valeurs de 1,3 (± 0,3) GPa et 65 MPa. Pour rappel, la perte de propriétés est évaluée entre les propriétés du composite/monofilament de référence, *i.e.* les éprouvettes 2 et 3 (« 2-3 »), et celles de l'éprouvette 1 selon l'Équation 21.

$$Perte_{\text{Etudié/Réf}} = \frac{(\sigma_{\text{Réf}} - \sigma_{\text{Etudié}})}{\sigma_{\text{Réf}}} * 100 \quad \text{Équation 21}$$

Avec $\sigma_{\text{Réf}}$ la contrainte à la rupture du filament ou composite du composite de référence et $\sigma_{\text{Etudié}}$ la contrainte à la rupture du filament ou composite du composite étudié.

Ainsi, la perte de contrainte à la rupture relevée pour l'éprouvette 1 (41 %), comparée à celle des éprouvettes 2 et 3 du composite, semble attribuée à une perte de résistance mécanique de ses fibres (24 %).

Tableau 38 : contrainte à la rupture des monofilaments des éprouvettes 1 ou 2-3 du composite à fibres N440 et matrice 1/5,5 élaboré selon C_{6/44}/T_{ét}.

Epreuve	Contrainte à la rupture		Perte (%)	
	Filaments (GPa)	Composites (MPa)	Filaments	Composites
1	1,3 (± 0,3)	65	24	41
2-3	1,7 (± 0,2)	110 (± 2)	0 (Réf)	0 (Réf)

b. Détails des résultats des essais mécaniques des composites

❖ Courbes d'essais de traction

Tableau 39 : courbes de traction des composites – (...) éprouvette 1, (---) éprouvette 2 et (—) éprouvette 3 avec la courbe (a) contrainte-déformation imposée et (b) contrainte-déformation mesurée à l'extensomètre des composites (a) Basalte_(1/5,5)_(C6/44-Tét), (b) Basalte_(1/4,9)_(C6/44-Tét) et Basalte_(1/4,2)_(C6/44-Tét).

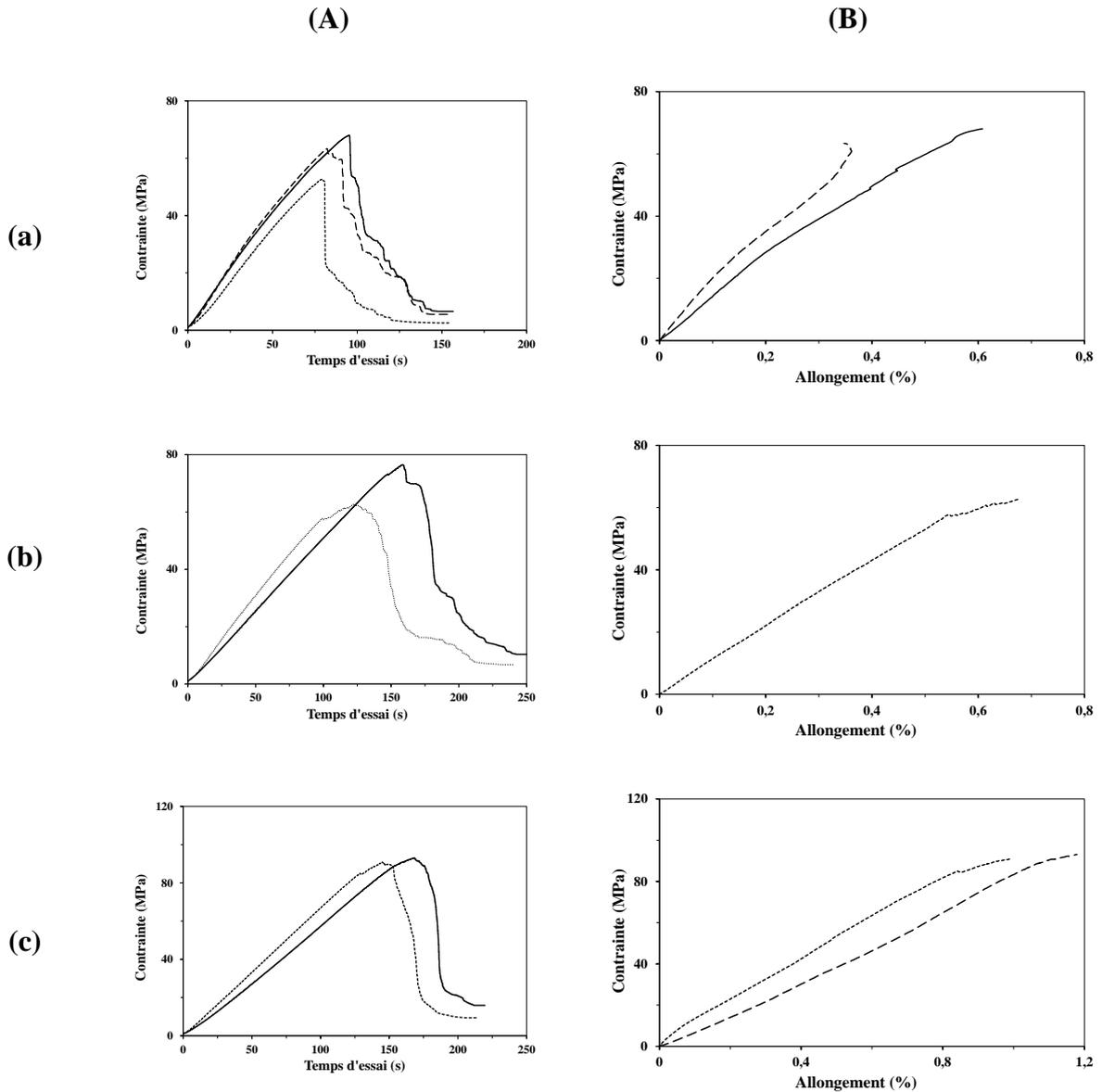


Tableau 40 : courbes de traction des composites – (...) éprouvette 1, (---) éprouvette 2 et (—) éprouvette 3 avec la courbe (a) contrainte-déformation imposée et (b) contrainte-déformation mesurée à l'extensomètre des composites (a) Basalte_(1/4,2_Al2O3/Mc)_(C6/44-Tét), (b) Basalte_(1/4,2_Al2O3/ML)_(C6/44-Tét) et (c) N610_(1/5,5)_(C6/44-Tét).

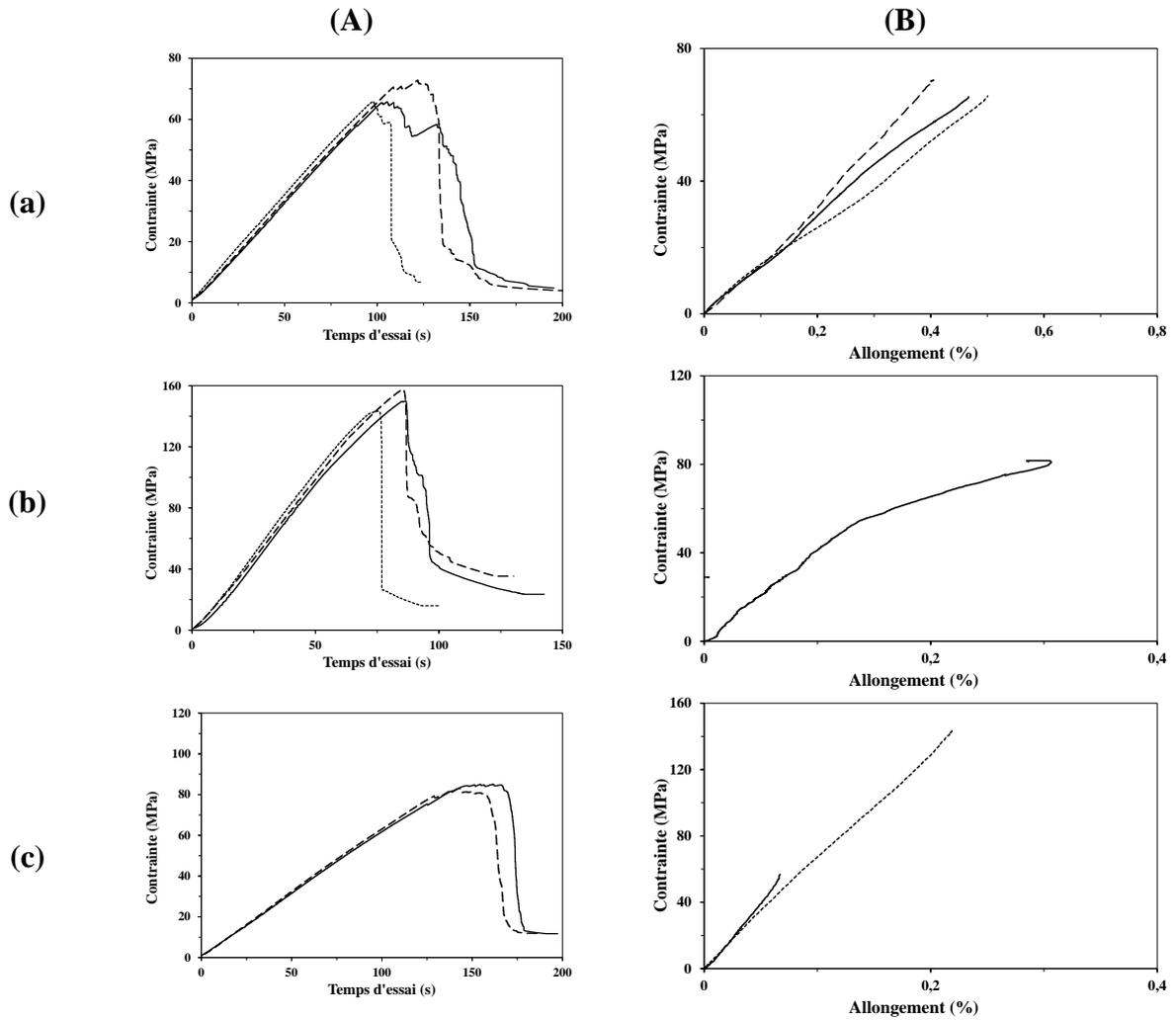
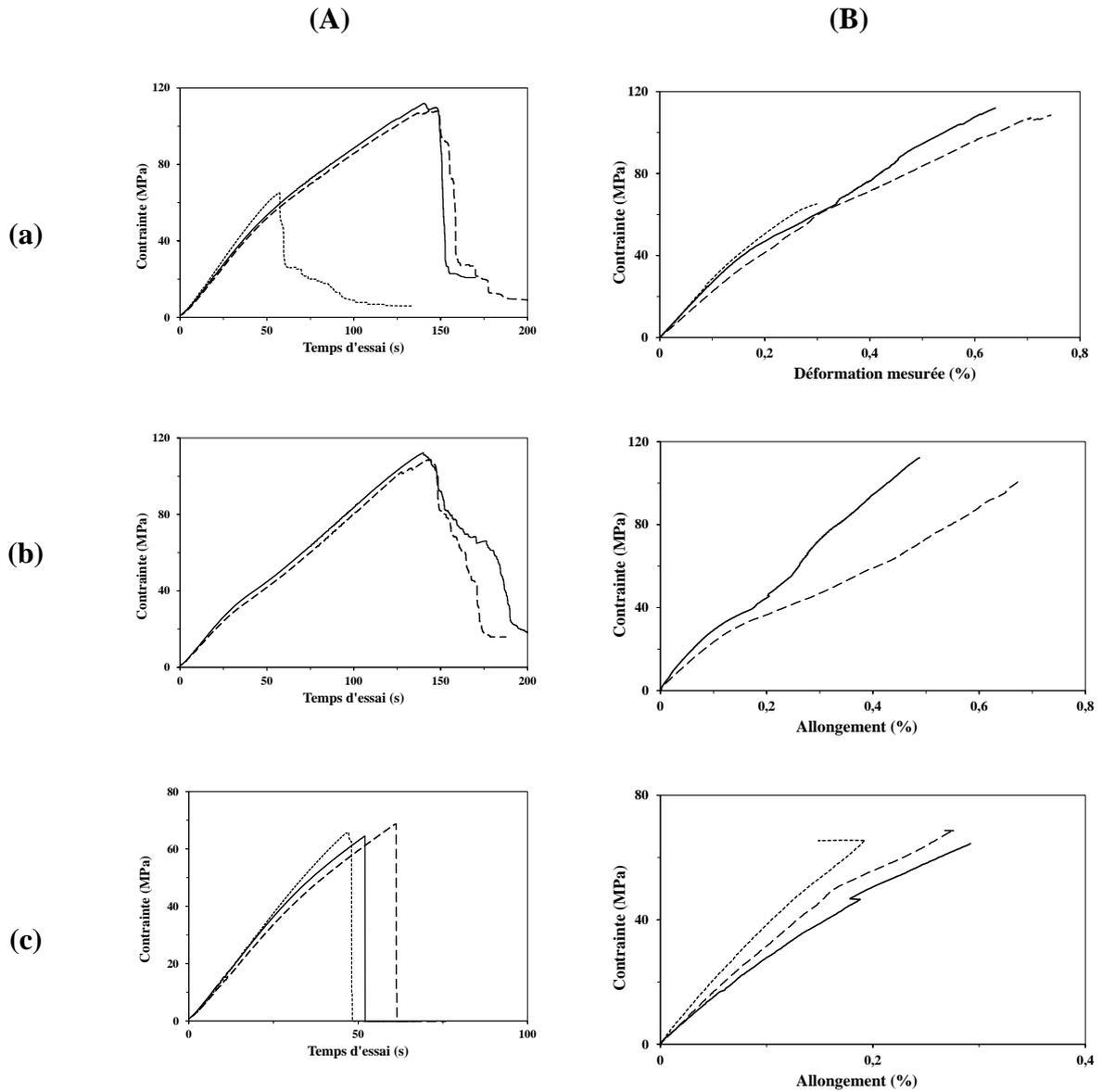


Tableau 41 : courbes de traction des composites – (...) éprouvette 1, (--) éprouvette 2 et (—) éprouvette 3 avec la courbe (a) contrainte-déformation imposée et (b) contrainte-déformation mesurée à l'extensomètre des composites (a) N440_(1/5,5)_(C_{6/44}-T_{ét}), (b) N440_(1/5,5)_(C_{50/0}-T_{ét}) et (c) N440_(1/5,5)_(C_{50/0}-T_{Pr}).



❖ Résistance au cisaillement interlaminaire

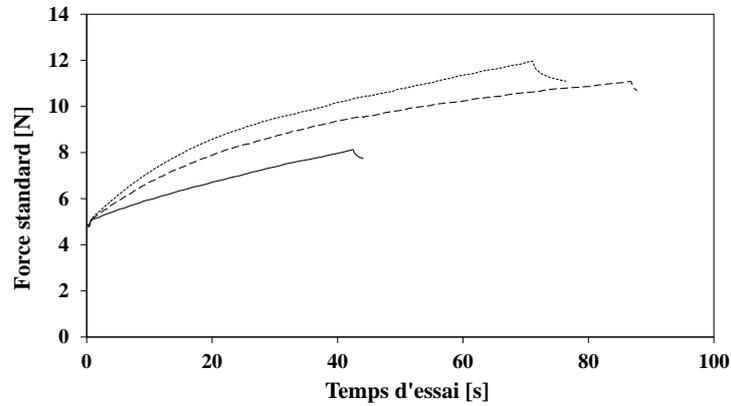


Figure 94 : courbes des essais sur les composites à fibres de basalte (—) *Basalte*_(1/4,2)_(C6/44-Tét), (---) *Basalte*_(1/4,2_Al₂O₃/Mc)_(C6/44-Tét) et (...) *Basalte*_(1/4,2_Al₂O₃/ML)_(C6/44-Tét).

Tableau 42 : résistance au cisaillement pour les différentes éprouvettes testées pour chaque composite avec (A) *N610*_(1/5,5)_(C6/44-Tét), (B) *N440*_(1/5,5)_(C6/44-Tét), (C) *N440*_(1/5,5)_(C50/0-Tét) et (D) *N440*_(1/5,5)_(C50/0-TPr). X : essai non réalisé ou inexploitable.

	Résistance au cisaillement des différentes éprouvettes (MPa)					Moyenne (MPa)	Ecart-type (MPa)
	1	2	3	4	5		
A	1,59	1,36	1,34	1,39		1,42	0,12
B	2,71	2,42	2,06	2,11		2,33	0,30
C	2,04	1,85	2,56	2,15	1,50	2,02	0,39
D	4,20	3,68	3,30	3,72		3,73	0,37

❖ Tractions sur monofilament

- Données

Tableau 43 : (A) fibres de N610, (B) N610_(1/5,5)_(C6/44-Tét), (C) fibres de N440, (D) N440_(1/5,5)_(C6/44-Tét)*, (E) N440_(1/5,5)_(C6/44-Tét), (F) N440_(1/5,5)_(C50/0-Tét), (G) N440_(1/5,5)_(C50/0-TPr), (H) N440_(1/5,5)_(C6/44-Tét)_2^e composite, (I) N440_(1/5,5)_(C6/44-Tét)_traité à 700 °C. Pour les composites, les monofilaments sont extraits des éprouvettes 2 et 3, à l'exception de N440_(1/5,5)_(C6/44-Tét)* où les monofilaments ont été extraits de l'éprouvette 1.

N° essai	Contrainte à la rupture des monofilaments (GPa)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	2,60	2,83	2,82	1,46	2,04	1,15	2,19	1,90	1,11
2	3,61	2,67	2,42	1,16	1,59	1,06	1,56	1,43	0,94
3	2,95	3,14	1,96	0,92	1,51	1,18	1,99	1,82	0,80
4	3,27	2,45	2,32	0,94	1,27	1,35	1,50	2,23	1,13
5	2,47	2,57	2,65	0,47	2,53	1,43	2,65	2,12	0,91
6	3,76	1,99	2,19	1,00	1,49	1,31	1,69	2,11	1,06
7	3,15	3,02	2,23	1,56	1,41	1,09	2,23	1,89	1,14
8	3,07	3,14	2,71	1,45	1,57	1,06	2,25	1,64	1,01
9	2,74	1,87	2,06	1,32	1,66	1,34	2,77	1,90	0,85
10	2,63	2,44	1,79	1,12	1,95	1,27	2,32	1,82	1,03
11	3,32	2,61	2,45	1,72	1,73	0,65	2,16	2,17	1,08
12	3,08	2,48	2,18	1,12	1,41	1,15	1,23	2,01	1,31
13	2,64	3,22	1,91	1,51	1,33	0,66	2,27	1,67	0,69
14	1,93	2,36	2,47	1,52	1,85	1,42	1,39	2,04	1,08
15		2,53	2,47	1,09	1,59	1,24	1,79	2,04	1,36
16		2,50		1,68	1,48	0,87	1,51	2,38	0,67
17					1,66	0,47	1,78	1,80	1,20
18						1,16	1,86	1,62	1,01
19						1,02	1,35	2,23	
20						0,78	1,76	1,67	
Moyenne	2,94	2,61	2,31	1,25	1,65	1,08	1,91	1,92	1,02
Ecart-type	0,48	0,39	0,30	0,33	0,31	0,27	0,43	0,25	0,19

- Exclusion de certains échantillons

Les échantillons rompant à environ deux fois la valeur médiane de la série ont été exclus à cause du collage de deux monofilaments au lieu d'un, visible au MEB. Un exemple est donné ci-dessous. Pour les monofilaments N610 bruts, les valeurs moyenne et médiane de la série sont respectivement de 3,32 et 3,08 GPa. Or, des échantillons ont rompus à 5,20 et 6,67 GPa laissant supposer que deux monofilaments étaient collés sur ces échantillons.

Les micrographies MEB de ces échantillons (Figure 95) confirment cette hypothèse avec la présence de deux fibres.

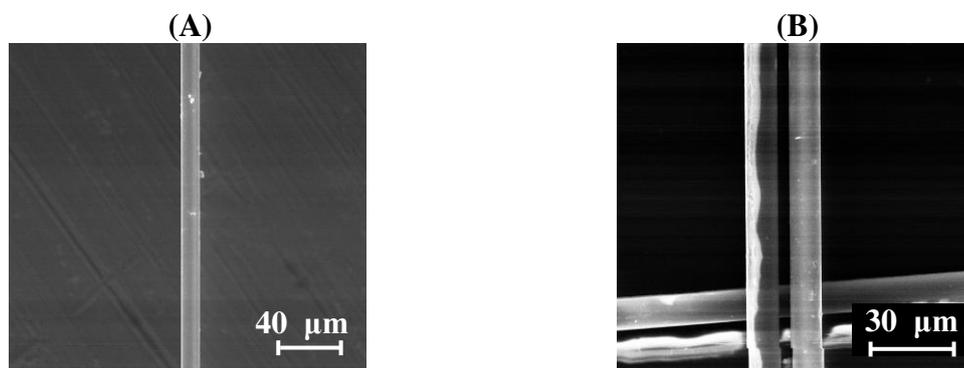


Figure 95 : échantillons de monofilaments N610 bruts rompant à (A) 2,64 et (B) 6,67 GPa.

REFERENCES

- ²⁰⁴ PA. Nikolaychuk, The Revised Pourbaix Diagram for Silicon, *Silicon* 6 [2] (2014) 109-116
- ²⁰⁵ N. Kaminski, C. Zorn, Temperature–humidity–bias testing on insulated-gate bipolar transistor modules – failure modes and acceleration due to high voltage, *IET Power Electronics* 8 [12] (2015) 2329 – 2335
- ²⁰⁶ P.Komadel, J.Madejová, Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals, *Developments in Clay Science* 1 (2006) 263-287
- ²⁰⁷ Illustration https://www.memoireonline.com/06/15/9140/m_Argile-et-mineraux-argileux-proprietes-physico-chimiques-et-proprietes-et-proprietes-collo4.html (septembre 2020)
- ²⁰⁸ Illustration <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/rmn2.htm>
- ²⁰⁹ Illustration <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/les-origines-de-l-irm-la-resonance-magnetique>
- ²¹⁰ Videau, J., & Flem, G.L. (2009). Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux

