



HAL
open science

Approche Multi-Echelle du Traitement des Sols à la Chaux - Etudes des Interactions avec les Argiles

Nicolas Maubec

► **To cite this version:**

Nicolas Maubec. Approche Multi-Echelle du Traitement des Sols à la Chaux - Etudes des Interactions avec les Argiles. Matériaux. Université de Nantes, 2010. Français. NNT : . tel-00643551

HAL Id: tel-00643551

<https://theses.hal.science/tel-00643551v1>

Submitted on 22 Nov 2011

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 NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MATIERES, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2010

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

APPROCHE MULTI-ECHELLE DU TRAITEMENT DES SOLS
A LA CHAUX
ETUDES DES INTERACTIONS AVEC LES ARGILES

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences pour l'ingénieur
Spécialité : Génie Civil

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Nicolas MAUBEC

Le 6 octobre 2010, devant le jury ci-dessous

Président :
Rapporteurs : M. André NONAT
M. Henri VAN DAMME
Examineurs : M. Alain LAFOND
M. Olivier CUISINIER
Membre invité : M. Emmanuel MANIER

*Directeur de thèse : M. Guy OUVRARD
Encadrant : M. Dimitri DENELE*

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS.....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - LE TRAITEMENT DES SOLS A LA CHAUX	3
I.1. LES SOLS	3
I.2. TRAITEMENT DES SOLS A LA CHAUX.....	6
I.2.1. LES EFFETS A COURT TERME	7
<i>I.2.1.1. Modification de l'état hydrique du sol</i>	<i>7</i>
<i>I.2.1.2. Floculation – agglomération des particules du sol.....</i>	<i>8</i>
I.2.2. LES EFFETS A LONG TERME	13
<i>I.2.2.1. Les réactions pouzzolaniques : Généralités</i>	<i>13</i>
<i>I.2.2.2. Les réactions pouzzolaniques : mécanismes réactionnels</i>	<i>17</i>
I.2.3. LA CARBONATATION.....	19
I.2.4. CONCLUSION.....	20
I.3. COMPORTEMENT DES ARGILES EN MILIEU ALCALIN	21
I.3.1. EFFETS DES SOLUTIONS ALCALINES SUR LES MINERAUX ARGILEUX	21
I.3.2. EFFETS DES SOLUTIONS ALCALINES SUR LES MINERAUX NON ARGILEUX	27
I.3.3. CONCLUSION.....	29
I.4. LES ALUMINATES ET SILICATES DE CALCIUM HYDRATES	30
I.4.1. LES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES (CSH)	30
I.4.2. LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES	35
I.4.3. CONCLUSION.....	38
I.5. CONCLUSIONS.....	39
CHAPITRE II - MATERIAUX ET APPROCHES EXPERIMENTALES.....	41
II.1. CHOIX DES MATERIAUX	41
II.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX	42

II.2.1. LA CHAUX	42
II.2.2. LES MATERIAUX ARGILEUX	44
II.2.2.1. Analyse chimique	44
II.2.2.2. Analyses minéralogiques.....	45
II.2.2.3. Analyses géotechniques et physiques	50
II.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES ET SPECTROSCOPIQUES.....	51
II.3.1. APPROCHE MACROSCOPIQUE	52
II.3.1.2. Résistance à la compression simple.....	54
II.3.1.2.a. Préparation et traitement des matériaux	54
II.3.1.2.b. Détermination des conditions optimales de compacité.....	55
II.3.1.2.c. Confection des éprouvettes.....	57
II.3.1.2.d. Mesure de la résistance à la compression simple	58
II.3.1.3. Essai scissométrique	58
II.3.1.3.a. Préparation des matériaux.....	58
II.3.1.3.b. Principe de l'essai scissométrique	59
II.3.1.3.c. Mesure de la cohésion non drainée.....	60
II.3.1.3.d. Caractère réversible du traitement	61
II.3.2. ARRET D'HYDRATATION.....	62
II.3.3. APPROCHE PHYSICO-CHEMIQUE.....	62
II.3.3.1. Diffraction des rayons X.....	63
II.3.3.2. Analyses thermogravimétriques (ATG) et calorimétriques différentielles (DSC).....	65
II.3.3.3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	65
II.3.3.4. Microscopie électronique à balayage.....	67
CHAPITRE III - COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX ARGILEUX	
TRAITES A LA CHAUX	69
III.1. COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA KAOLINITE	70
III.1.1. RESISTANCE A LA COMPRESSION SIMPLE	70
III.1.2. COHESION NON DRAINEE	73
III.1.2.1. Cohésion non drainée à 1 W_L	73
III.1.2.2. Cohésion non drainée à 2 W_L	77
III.1.2.3. Conclusion de l'étude réalisée sur les matériaux préparés à 1 et 2 W_L	78
III.1.3. SYNTHESE DE LA CARACTERISATION DE L'EFFET DE LA CHAUX SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA KAOLINITE POLWHITE	78
III.2. COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA BENTONITE CALCIQUE	79
III.2.1. RESISTANCE A LA COMPRESSION SIMPLE	79
III.2.2. COHESION NON DRAINEE	82
III.2.2.1. Cohésion non drainée à 1 W_L	82

III.2.2.2. Cohésion non drainée à 2 W_L	86
III.2.2.3. Conclusion de l'étude réalisée sur les matériaux préparés à 1 et 2 W_L	86
III.2.3. SYNTHÈSE DE LA CARACTÉRISATION DE L'EFFET DE LA CHAUX SUR LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE LA BENTONITE CALCIQUE IKOBOND	88
III.3. COMPARAISON KAOLINITE / BENTONITE.....	88
III.4. CONCLUSIONS.....	91
CHAPITRE IV - ETUDE DE L'ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATÉRIEAUX TRAITÉS À LA CHAUX	93
IV.1. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA KAOLINITE.....	94
IV.1.1. ÉTUDE MINÉRALOGIQUE DE LA KAOLINITE TRAITÉE À LA CHAUX	94
IV.1.1.1. Evolution minéralogique par diffraction des rayons X et par RMN de la kaolinite traitée à la chaux	94
IV.1.1.1.a. Caractérisation des éprouvettes ($L/S = 0,3$) par diffraction des rayons X	94
IV.1.1.1.b. Caractérisation des éprouvettes ($L/S = 0,3$) par RMN du solide.....	101
IV.1.1.1.c. Caractérisation des pâtes ($L/S = 0.5$ et 1)	105
IV.1.1.2. Caractérisation minéralogique de la kaolinite traitée à la chaux par analyses thermiques.....	106
IV.1.1.2.a. Analyse thermique de la kaolinite Polwhite.....	107
IV.1.1.2.b. Caractérisation des éprouvettes ($L/S = 0.3$).....	108
IV.1.1.2.c. Comparaison entre les différentes conditions de traitement	114
IV.1.1.3. Synthèse de la caractérisation minéralogique des éprouvettes et pâtes de la kaolinite Polwhite traitée à la chaux.....	115
IV.1.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DE LA KAOLINITE TRAITÉE À LA CHAUX	116
IV.1.3. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS DU TRAITEMENT À LA CHAUX DE LA KAOLINITE POLWHITE	120
IV.2. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BENTONITE	121
IV.2.1. ÉTUDE MINÉRALOGIQUE DE LA BENTONITE TRAITÉE À LA CHAUX.....	121
IV.2.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X et RMN du solide.....	121
IV.2.1.1.a. Caractérisation des éprouvettes de bentonite ($L/S = 0.4$) par diffraction des rayons X.....	121
IV.2.1.1.b. Caractérisation des éprouvettes de bentonite ($L/S = 0.4$) par RMN du solide	126
IV.2.1.1.c. Caractérisation des pâtes ($L/S = 1.6$ et 3.2)	127
IV.2.1.2. Caractérisation par analyses thermiques (ATG/DSC).....	128
IV.2.1.2.a. Analyse thermique de la bentonite calcique Ikobond.....	129
IV.2.1.2.b. Caractérisation des éprouvettes de bentonite ($L/S = 0.4$).....	129
IV.2.1.2.c. Comparaison entre les différentes conditions de traitement	135
IV.2.1.3. Bilan minéralogique	137
IV.2.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DE LA BENTONITE CALCIQUE TRAITÉE À LA CHAUX	137
IV.2.3. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS DU TRAITEMENT À LA CHAUX DE LA BENTONITE CALCIQUE IKOBOND	140

IV.3. ETUDE DU TRAITEMENT EN MILIEU DILUE	141
IV.3.1. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	142
IV.3.2. RESULTATS	142
IV.3.2.1. Etude du traitement de la kaolinite en milieu dilué (L/S = 10).....	142
IV.3.2.1.a. Suivi pHmétrique des suspensions	142
IV.3.2.1.b. Analyses élémentaires.....	144
IV.3.2.1.c. Caractérisation minéralogique de la phase solide par diffraction des rayons X.....	149
IV.3.2.1.d. Caractérisation de la phase solide par spectroscopie RMN du solide.....	153
IV.3.2.1.e. Caractérisation minéralogique de la phase solide par analyses thermiques (ATG/DSC) ..	156
IV.3.3.1.f. Observations au microscope électronique à balayage de la kaolinite Polwhite traitée à la chaux en milieu dilué.....	159
IV.3.3.1.g. Discussion.....	162
IV.3.3.2. Etude du traitement de la bentonite en milieu dilué (L/S = 10).....	166
IV.3.3.2.a. Suivi pHmétrique des suspensions	167
IV.3.3.2.b. Analyses élémentaires.....	168
IV.3.3.2.c. Caractérisation minéralogique du solide par diffraction des rayons X.....	173
IV.3.3.2.d. Caractérisation du solide par spectroscopie RMN.....	177
IV.3.3.2.e. Caractérisation minéralogique du solide par analyses thermiques	180
IV.3.3.1.f. Discussion.....	182
IV.3.4. CONCLUSIONS.....	184
IV.4. CONCLUSIONS.....	184
CHAPITRE V - SYNTHESE : COUPLAGE ENTRE LES ASPECTS MECANIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES	187
V.1. TRAITEMENT DE LA KAOLINITE A LA CHAUX.....	187
V.1.1. EFFET DU TEMPS DE CURE	188
V.1.2. EFFET DU DOSAGE EN CHAUX.....	190
V.1.3. EFFET DE LA TENEUR EN EAU SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE	193
V.1.4. SYNTHESE	194
V.2. TRAITEMENT DE LA BENTONITE CALCIQUE A LA CHAUX.....	196
V.2.1. EFFET DU TEMPS DE CURE	197
V.2.2. EFFET DU DOSAGE	199
V.2.3. EFFET DE LA TENEUR EN EAU SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE	200
V.2.4. SYNTHESE	201
V.3. CONCLUSION.....	203

CONCLUSION GENERALE 205

BIBLIOGRAPHIE 209

ABREVIATIONS

L/S : masse liquide / masse solide (argile + chaux)

DRX : diffraction des rayons X

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

MEB : microscope électronique à balayage

ATG : analyse thermogravimétrique

DSC : Differential Scanning Calorimetry

Nomenclature cimentière :

C: CaO

S: SiO₂

A: Al₂O₃

H : H₂O

\bar{C} : CO₂

F : Fe₂O₃

LISTE DES FIGURES

Chapitre I – Le traitement des sols à la chaux

Figure I- 1 : Structures des couches de tétraèdres (A) et d’octaèdres (B) et schéma d’agencement des deux couches (C).....	4
Figure I- 2 : Réseau plan hexagonal formé par l’association des tétraèdres de silicium.....	4
Figure I- 3 : Représentation structurale d’un minéral argileux de type TO (Poppe et al., 2001)	5
Figure I- 4 : Représentation structurale d’une structureTOT (Poppe et al., 2001).....	6
Figure I- 5 : Représentation du modèle triple couche. IHP représente le plan interne d’Helmoltz, OHP le plan externe d’Helmoltz. ψ_d et ψ_β sont les potentiels électriques au plan OHP et IHP. σ est la densité de charge	10
Figure I- 6 : Evolution de la granulométrie d’un sol latérique après traitement à la chaux (Osula, 1996)	12
Figure I- 7 : Suivi de la conductivité électrique (A) et du pH (B) d’un sol traité avec 4 et 7% de chaux (Rao et shivananda, 2005).....	16
Figure I- 8 : Schéma de l’évolution de la cimentation des particules en fonction du temps de cure et de la teneur en eau (d’après Locat et al., 1990).....	17
Figure I- 9 : Evolution de la cinétique de dissolution d’une kaolinite en fonction du pH à 25°C (Huertas et al., 1999).....	22
Figure I- 10 : Cinétique de dissolution d’une smectite en fonction du pH, pour trois températures, 25, 50 et 70°C (Rozalen et al., 2009).....	23
Figure I- 11 : Cinétique de dissolution, en milieu alcalin à 25°C, de trois minéraux argileux, kaolinite dans NaOH (d’après Huertas et al., 1999), illite dans NaOH (d’après Kohler et al., 2003) et montmorillonite dans KOH (d’après Rozalen et al., 2008), calculées à partir des concentrations en silicium.	24
Figure I- 12 : Diffraction des rayons X d’un sol argileux traités avec Ca(OH) ₂ , NaOH et KOH pendant un an (Elert et al., 2008).....	26
Figure I- 13 : Cinétique de dissolution du quartz en fonction du pH, à 25 et 60°C (Brady et Walther, 1990)	28
Figure I- 14 : Evolution de la cinétique de dissolution du quartz (Brady et Walther, 1990) et de la kaolinite (Huertas et al. 1999) à 25°C.	28
Figure I- 15 : Evolution du rapport C/S des silicates de calcium hydratés en fonction du pH (à gauche) et de la concentration en calcium Ca ²⁺ en solution (à droite) (Cong and Kirkpatrick, 1996b)	31
Figure I- 16 : Evolution du rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en chaux dans la solution d’équilibre (Lecoq, 1993).....	32
Figure I- 17 : Structure de la tobermorite (Richardson, 2004).....	33
Figure I- 18 : Structure de deux types de silicates de calcium hydratés en fonction du rapport CaO/SiO ₂ (C/S) 34	
Figure I- 19 : Sites de substitutions possibles du silicium par l’aluminium, proposés par Faucon et al. (1998) .	35
Figure I- 20 : Courbes de solubilités de Al(OH) ₃ , C ₂ AH ₈ , C ₄ AH ₁₃ , C ₃ AH ₆ et Ca(OH) ₂	36
Figure I- 21 : Structure du monocarboaluminate de calcium hydraté (C ₄ A \bar{C} H ₁₁) (Renaudin et al., 1999).....	37

Chapitre II - Matériaux et approches expérimentales

Figure II- 1 : Structure de la kaolinite (famille T-O) et de la montmorillonite (famille T-O-T). T représente une couche de tétraèdres de silicium et O une couche d’octaèdres d’aluminium.....	42
Figure II- 2 : Diffraction de rayons X de la chaux vive (CaO) utilisée. P = Portlandite (Ca(OH) ₂), Cal. = Calcite (CaCO ₃).....	43
Figure II- 3 : Analyse thermique (ATG/DSC) de la chaux vive utilisée pour l’étude.	44
Figure II- 4 : Diffractogramme de la kaolinite Polwhite.	46
Figure II- 5 : Diffractogrammes de la kaolinite Polwhite, sur la fraction inférieure à 2 µm, avant et après saturation à l’éthylène glycol.....	46
Figure II- 6 : Spectre RMN du silicium ²⁹ Si de la kaolinite Polwhite	47
Figure II- 7 : Diffraction des rayons X de la bentonite calcique Ikobond.	48
Figure II- 8 : Les différents types d’empilement dans les argiles (Ferrage, 2004)	48
Figure II- 9 : Diffractogrammes de la bentonite Ikobond, sur la fraction inférieure à 2 µm, avant et après saturation à l’éthylène glycol.	49
Figure II- 10 : Spectre RMN du ²⁹ Si de la bentonite calcique	50
Figure II- 11 : Détermination du point de fixation de la chaux pour la kaolinite Polwhite et la bentonite Ikobond	52
Figure II- 12 : Schéma des différentes conditions de traitement des matériaux en fonction de la teneur en eau. W _P = limite de plasticité, W _L = limite de liquidité	53
Figure II- 13 : Malaxeur à couteaux utilisé pour malaxer le mélange matériau humide – chaux vive.	54
Figure II- 14 : Courbes Proctor de la kaolinite Polwhite non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux ; La courbe de saturation S = 100% indique la teneur en eau pour laquelle tous les vides du matériau sont remplis d’eau. (S = 90% → 90% des vides sont remplis).....	56
Figure II- 15 : Courbes Proctor de la bentonite calcique Ikobond non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux. La courbe de saturation S = 100% indique la teneur en eau pour laquelle tous les vides du matériau sont remplis d’eau. (S = 90% → 90% des vides sont remplis).....	56
Figure II- 16 : Scissomètre de laboratoire utilisé dans l’étude (A) et agrandissement du moulinet (B)	59
Figure II- 17 : Moulins et ressorts du scissomètre.....	60
Figure II- 18 : Schéma représentant le prélèvement de la fraction argileuse située dans les 2 cm supérieurs du béccher, après 100 min de sédimentation.....	64
Figure II- 19 : Réalisation d’une lame orientée	64
Figure II- 20 : Représentation des différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicates pouvant être rencontrés (Zendri et al., 2004)	66
Figure II- 21 : Rotors de 4 et 7 mm de diamètre respectivement utilisés pour l’acquisition des spectres d’aluminium et de silicium.....	67

Chapitre III - Comportements mécaniques des matériaux argileux traités à la chaux

Figure III- 1 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de kaolinite traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 20°C	71
Figure III- 2 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de kaolinite traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 50°C	72
Figure III- 3 : Cohésion non drainée de la kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux 2, 5 et 10% pour des temps de cure inférieurs à 24 heures et à teneur en eau égale à $1W_L$	74
Figure III- 4 : Cohésion non drainée de la kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux 2, 5 et 10% pour des temps de cure allant de 1 à 98 jours et à teneur en eau égale à $1W_L$	75
Figure III- 5 : Effets de la déstructuration sur la cohésion non drainée de la kaolinite traitée à trois teneurs en chaux.	76
Figure III- 6 : Evolution de la cohésion non drainée de la kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux : 2, 5 et 10%, et à teneur en eau égale à $2W_L$	77
Figure III- 7 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de bentonite calcique traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 20°C	80
Figure III- 8 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de bentonite calcique traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 50°C	81
Figure III- 9 : Cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différentes teneurs en chaux, 2, 5 et 10%, pour des temps de cure inférieurs à 24 heures et à teneur en eau égale à $1W_L$	83
Figure III- 10 : Cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différentes teneurs en chaux, 2, 5 et 10%, pour des temps de cure allant de 1 à 98 jours et à teneur en eau égale à $1W_L$	84
Figure III- 11 : Effets de la déstructuration sur la cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à trois teneurs en chaux.	85
Figure III- 12 : Evolution de la cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différentes teneurs en chaux, 2, 5 et 10%, et à teneur en eau égale à $2W_L$	86
Figure III- 13 : Comparaison de la cohésion non drainée du matériau traitée avec 5% de chaux préparé à 1 et 2 W_L ($L/S = 1,6$ et $3,2$, respectivement)	87
Figure III- 14 : Evolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite et de kaolinite traitées à 2% et conservées à 20°C	89
Figure III- 15 : Evolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite et de kaolinite traitées à 10% CaO et conservées à 20°C	90
Figure III- 16 : Evolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite et de kaolinite traitées à 10% CaO et conservées à 50°C	90

Chapitre IV - Etude de l'évolution physico-chimique des matériaux traités à la chaux

Figure IV- 1 : Diffractogrammes des rayons X d'éprouvettes de kaolinite traitées avec 10% de chaux après 28, 60 et 98 jours de cure à 20°C. A = intervalle 4-26° en 2θ ; B = 26-45° en 2θ	96
--	-----------

Figure IV- 2 : Diffractogrammes des rayons X d'éprouvettes de kaolinite traitée à 10% de chaux après 28, 60 et 98 jours de cure à 50°C.	98
Figure IV- 3 : Diffractogrammes de rayons X sur lame de kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C	99
Figure IV- 4 : Spectre RMN du ²⁹ Si de la Kaolinite Polwhite non traitée.....	101
Figure IV- 5 : Spectres RMN du ²⁹ Si de la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C.....	102
Figure IV- 6 : Représentation d'une structure de silicate de calcium hydraté (Andersen et al., 2004).....	102
Figure IV- 7 : Spectres RMN de ²⁷ Al de la kaolinite Polwhite non traitée.....	103
Figure IV- 8 : Spectres RMN de l'aluminium ²⁷ Al de la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux et conservés pendant 98 jours à 20 et 50°C.....	104
Figure IV- 9 : Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours et préparée à L/S = 0.5 et 1.....	106
Figure IV- 10 : Analyses thermiques ATG/DSC de la kaolinite Polwhite non traitée.....	107
Figure IV- 11 : Analyses thermiques DSC (A) et ATG (B) de la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 1 heure et 98 jours à 20 et 50°C.....	109
Figure IV-12 : Evolution de la portlandite (Ca(OH) ₂) et des composés hydratés et de la calcite (CaCO ₃) au cours du temps pour les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C.....	111
Figure IV- 13 : Evolution de la portlandite (Ca(OH) ₂), des composés hydratés et de la calcite (CaCO ₃) au cours du temps pour les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 50°C.....	112
Figure IV- 14 : Evolution de la portlandite en fonction du temps pour la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux dans trois conditions hydriques différentes, L/S = 0.3, 0.5 et 1, à 20°C.	115
Figure IV- 15 : Clichés MEB d'éprouvette de kaolinite non traitée à faible grossissement – x40 (A) et à plus fort grossissement – x 1000 (B)	117
Figure IV- 16 : Clichés MEB d'éprouvette de kaolinite traitée à 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C ; Grossissement (x40).....	118
Figure IV- 17 : Cliché MEB effectué sur une éprouvette de kaolinite traitée à 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C (Grossissement x 2000).....	118
Figure IV- 18 : Clichés MEB d'éprouvette de kaolinite traitée à 2% (A), 5% (B) et 10% (C) de chaux pendant 98 jours à 50°C. Grossissement (x40)	119
Figure IV- 19 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons d'éprouvettes de bentonite traitées à 10% pendant 28, 60 et 98 jours à 20°C.....	122
Figure IV- 20 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons d'éprouvettes de bentonite traitées à 10% pendant 28, 60 et 98 jours à 50°C.....	124
Figure IV- 21 : Spectre RMN du silicium ²⁹ Si de la bentonite calcique Ikobond non traitée	126
Figure IV- 22 : Spectres RMN du noyau ²⁹ Si de la bentonite calcique traitée avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C.....	127
Figure IV- 23 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de pâtes de bentonite traitées à 10% pendant 98 jours, préparées à 1 et 2W _L	128
Figure IV- 24 : Analyses thermiques (ATG/DSC) de la bentonite calcique Ikobond.....	129

Figure IV- 25 : Analyses thermiques (ATG/DSC) d'échantillons d'éprouvette de bentonite calcique traitée avec 10% de chaux pendant 1 heure et 98 jours à 20 et 50°C.....	130
Figure IV- 26 : Evolution de la perte de masse entre 150 et 350°C, de la portlandite (Ca(OH) ₂) et de la calcite (CaCO ₃) en fonction du temps pour les éprouvettes de bentonite calcique traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C	132
Figure IV- 27 : Evolution de la perte de masse 150-350°C et de la calcite au sein d'éprouvettes de bentonite calcique traitées avec 10% de chaux et conservées pendant 28, 60 et 98 jours à 50°C.....	133
Figure IV- 28 : Evolution de la perte de masse entre 150 et 350°C en fonction du temps pour les échantillons traités avec 10% de chaux et préparés dans différentes conditions hydriques, L/S = 0.4, 1.6 et 3.2.	136
Figure IV- 29 : Clichés MEB d'éprouvette de bentonite non traitée. Grossissement : x40.....	138
Figure IV- 30 : Clichés MEB d'éprouvette de bentonite traité avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C. Grossissement : x40.....	139
Figure IV- 31 : Clichés MEB d'éprouvette de bentonite non traité. Grossissement : x1000.....	139
Figure IV- 32 : Clichés MEB d'éprouvette de bentonite traité avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C. Grossissement : x 500.....	140
Figure IV- 33 : Evolution du pH des suspensions de kaolinite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C.....	143
Figure IV- 34 : Evolution du pH des suspensions de kaolinite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 50°C. Le pH est mesuré à 50°C.....	144
Figure IV- 35 : Evolution des concentrations en calcium (A), en silicium (B) et en aluminium (C) pour les suspensions traitées à 2, 5 et 10% et maintenues à 20°C.....	145
Figure IV- 36 : Evolution des concentrations en calcium (A), silicium (B) et en aluminium (C) pour les suspensions traitées à 2, 5 et 10% et maintenues à 50°C.....	147
Figure IV- 37 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 20°C	148
Figure IV- 38 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 50°C	148
Figure IV- 39 : Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite mise en suspension avec 10% de chaux à 20°C (A) et 50°C (B).....	150
Figure IV- 40 : Schéma représentant les conditions de traitement pour l'étude en milieu dilué	1521
Figure IV- 41 : Diffraction des rayons X sur lame orientée d'échantillons de kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C	152
Figure IV- 42 : Spectres RMN du silicium ²⁹ Si de la kaolinite non traitée et traitée avec 10% de chaux après 98 jours en suspension à 20°C et 28 et 98 jours à 50°C.	153
Figure IV- 43 : Spectres RMN du silicium ²⁹ Si de la kaolinite non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C.	154
Figure IV- 44 : Spectres RMN de l'aluminium ²⁷ Al de la kaolinite Polwhite non traitée et traitée avec 10% de chaux en suspension pendant 28 et 98 jours à 20°C.....	155

Figure IV- 45 : Evolution de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de la calcite (CaCO_3) et de la perte de masse 100-350°C caractéristique de composés hydratés (CAH-CSH) en fonction du temps pour la kaolinite traitée avec 10% de chaux à 20°C.....	156
Figure IV- 46 : Evolution de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de la calcite (CaCO_3) et de la perte de masse 100-350°C caractéristique de composés hydratés (CAH-CSH) en fonction du temps pour la kaolinite traitée avec 10% de chaux à 50°C.....	157
Figure IV- 47 : Microstructure de la kaolinite Polwhite avant (A) et après (B) un traitement de 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C, en suspension. Grossissement x 700	160
Figure IV- 48 : Microstructure de la kaolinite Polwhite avant (A) et après (B) un traitement de 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C, en suspension. Grossissement x 2000.	161
Figure IV- 49 : Diffractogrammes de rayons X de la bentonite IKOBOND (étude mécanique) et la bentonite AGROMONT (étude en milieu dilué).....	166
Figure IV- 50 : Evolution du pH des suspensions de bentonite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C.....	167
Figure IV- 51: Evolution du pH des suspensions de bentonite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 50°C.....	168
Figure IV- 52 : Evolution des concentrations en calcium (A), silicium (B) et aluminium (C) pour les suspensions traitées à 2%, 5% et 10% de chaux et maintenues à 20°C.....	169
Figure IV- 53 : Evolution des concentrations en calcium, silicium et aluminium pour les suspensions traitées avec 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 50°C	171
Figure IV- 54 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 20°C	172
Figure IV- 55 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 50°C	172
Figure IV- 56 : A = Diffractogrammes de rayons X du matériau brut et du matériau traité avec 10% de chaux pendant 7, 28 et 98 jours en suspension (L/S = 10) à 20°C ; B = Agrandissement de l'intervalle 19-33°2θ (B).....	174
Figure IV- 57 : Diffractogrammes de rayons X du matériau brut et du matériau traité avec 10% de chaux pendant 7, 28 et 98 jours en suspension (L/S = 10) à 50°C (A) ; Agrandissement de l'intervalle 19-33°2θ (B).....	176
Figure IV- 58 : Spectres RMN ^{29}Si de la bentonite Agromont non traitée et traitée avec 10% de chaux, en milieu dilué, en fonction du temps, à 20°C et 50°C.....	177
Figure IV- 59 : Evolution de la quantité de silicium présent dans différentes phases au cours du temps pour les échantillons traités avec 10% de chaux et conservés à 20°C	178
Figure IV- 60 : Spectres RMN de la bentonite Agromont non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux, en milieu dilué, à 50°C, après 98 jours de cure.....	179
Figure IV- 61 : Evolution de la perte de masse 150-350°C, de la portlandite et de la calcite en fonction du temps pour les suspensions de bentonite calcaïque traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C	180
Figure IV- 62 : Evolution de la perte de masse 150-350°C et de la calcite en fonction du temps pour les suspensions de bentonite calcaïque traitées avec 10% de chaux et conservées à 50°C.....	181

Chapitre V - Synthèse: couplage entre les aspects mécaniques et physico-chimiques

Figure V- 1 : Evolution de la résistance en compression simple de la Kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux, en fonction du temps de cure.	188
Figure V- 2 : Evolution des quantités des différentes phases et de la résistance en compression simple (RC) au cours du temps.	190
Figure V- 3 : Evolution de la résistance en compression simple de la kaolinite Polwhite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux.....	191
Figure V- 4 : Evolution de la quantité de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) lors du traitement de la kaolinite dans 4 conditions d'humidité différentes avec 10% de chaux.	194
Figure V- 5 : Corrélation entre la résistance à la compression simple et la perte de masse estimée sur l'intervalle de température 100-350°C.....	195
Figure V- 6 : Consommation de la chaux en fonction de la perte de masse liée aux composés hydratés.	196
Figure V- 7 : Evolution de la résistance en compression simple de la bentonite calcique traitée avec 10% de chaux, en fonction du temps de cure.	197
Figure V- 8 : Evolution des pertes de masse des différentes phases et de la résistance en compression simple (RC) au cours du temps.	198
Figure V- 9 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de bentonite traitées avec 2, 5 et 10% de chaux en fonction du temps.	199
Figure V- 10 : Evolution de la perte de masse dans l'intervalle 150-370°C obtenue par analyse thermogravimétrique de la bentonite traitée avec 10% de chaux avec différentes teneurs en eau.	201
Figure V- 11 : Corrélation entre la résistance à la compression simple et la perte de masse estimée sur l'intervalle de température 150-350°C	202

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I – Le traitement des sols à la chaux

Tableau I- 1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses (Bergaya, 2006).....	10
Tableau I- 2 : Synthèse des principales études du traitement des argiles à la chaux.	104

Chapitre II - Matériaux et approches expérimentales

Tableau II- 1 : Caractéristiques de la chaux vive utilisée.....	42
Tableau II- 2 : Analyses élémentaires (% massique) de la Kaolinite Polwhite et de la bentonite Ikobond déterminées par ICP-OES.....	45
Tableau II- 3 : Caractéristiques géotechniques et physiques de la kaolinite Polwhite et de la bentonite Ikobond.	51
Tableau II- 4 : Valeurs des teneur en eau (W_{opt}) et densité sèche (ρ_{dmax}) optimales des deux matériaux non traités et traités avec 2, 5 et 10% de chaux.....	56
Tableau II- 5 : Dimensions des pales des trois moulinets utilisés.....	60
Tableau II- 6 : Constantes de torsion des différents ressorts utilisés.....	60
Tableau II- 7 : Détermination de la cohésion non drainée (en kPa) à partir de la valeur de l'angle de rotation α (en °), du moulinet et du ressort utilisés.....	61

Chapitre III - Comportements mécaniques des matériaux argileux traités à la chaux

Tableau III- 1 : Valeurs de résistance à la compression simple (kPa) après 98 jours de traitements à 20°C et 7 jours à 50°C, pour le traitement de la bentonite calcique avec 2, 5 et 10% de chaux.....	82
--	-----------

Chapitre IV - Etude de l'évolution physico-chimique des matériaux traités à la chaux

Tableau IV- 1 : Estimation des quantités de produits formés pour les éprouvettes (L/S = 0,3) conservées pendant 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.	112
Tableau IV- 2 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite et muscovite) présents dans les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.....	113
Tableau IV- 3 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux présents dans les éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours et conservées à 20 et 50°C.	114

Tableau IV- 4 : Estimation de la perte de masse 150-350°C et de la calcite pour les éprouvettes de bentonite calcique traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C	133
Tableau IV- 5 : Pertes de masse (%) relatives à la déshydroxylation de la montmorillonite présente dans les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.	134
Tableau IV- 6 : Pertes de masse (%) relatives à la déshydroxylation de la montmorillonite présente dans les éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C.	134
Tableau IV- 7 : Quantité de portlandite Ca(OH) ₂ , estimée à partir des analyses thermiques pour les échantillons traités avec 10% de chaux dans différentes conditions hydriques L/S = 0.4, 1.6 et 3.2.	135
Tableau IV- 8 : Estimation des quantités de produits formés après 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.....	158
Tableau IV- 9 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux présents dans les suspensions traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.....	158
Tableau IV- 10 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux présents dans les suspensions traitées avec 2, 5 et 10% de chaux, pendant 98 jours à 20 et 50°C.....	159
Tableau IV- 11 : Cinétique de dissolution de la kaolinite, calculée à partir des concentrations en aluminium et silicium	162
Tableau IV- 12 : analyses élémentaires de la solution d'une suspension kaolinite-NaOH après 98 jours de cure à 20°C.....	163
Tableau IV- 13 : Bilan en calcium pour la kaolinite Polwhite mise en suspension avec 10% de chaux pendant 1 et 7 jours à 20°C	164
Tableau IV- 14 : Estimation des pertes de masse 150-350°C après 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.....	182

Chapitre V - Synthèse: couplage entre les aspects mécaniques et physico-chimiques

Tableau V- 1: Estimation des quantités de produits formés après 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.	191
--	------------

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, dans un contexte de développement durable, les enjeux économiques et environnementaux incitent, lors des travaux de terrassement, à valoriser les matériaux locaux présentant parfois des caractéristiques mécaniques inadéquates pour être employés. Dans le domaine du terrassement, ces matériaux sont à ce jour mis en dépôt et substitués par des matériaux présentant de meilleures caractéristiques mécaniques. Toutefois, cette pratique n'est plus en adéquation avec les exigences du développement durable qui imposent d'employer au maximum les matériaux situés dans l'emprise même des projets d'infrastructures de manière à atteindre l'objectif « zéro emprunt, zéro dépôt ». Le traitement des sols à la chaux est une solution potentielle pour atteindre cet objectif, puisqu'il permet de modifier le comportement mécanique et la maniabilité des sols afin de les rendre aptes au terrassement.

Toutefois, bien que cette technique soit largement utilisée en France, notamment dans les travaux routiers, il s'avère qu'elle est inefficace pour certains sols comme les sols très argileux où les modifications et transformations escomptées, en terme mécanique, ne sont pas toujours atteintes. Dans ce contexte, l'un des objectifs des recherches, menés dans le cadre du projet ANR TerDOUEST, est d'étendre et d'optimiser la technique du traitement à la chaux à ce type de sol. Afin de palier cette inefficacité, il est aujourd'hui nécessaire d'acquérir des connaissances physico-chimiques, sur la réactivité entre la chaux et les minéraux constitutifs des sols, afin d'apporter des éléments de compréhension sur l'absence d'amélioration des performances mécaniques des sols argileux, après ajout de chaux. Un sol est un système complexe polyphasé et multifonctionnel dont les composantes organiques et minérales sont autant de sites réactifs qu'il convient de déconvoluer et séparer afin d'étudier plus spécifiquement les interactions entre la chaux et les minéraux. Par conséquent, dans le cadre de ce travail de thèse, il a été choisi de travailler sur des matériaux principalement constitués de minéraux argileux, de manière à nous intéresser uniquement aux effets de la chaux sur ces composés. L'objectif du travail est d'étudier les interactions physico-chimiques entre la chaux et les minéraux puis de relier ces modifications aux comportements mécaniques.

Introduction générale

Dans le cadre de ce travail, la démarche entreprise consiste à étudier les effets de la chaux sur deux matériaux « modèles » aux caractéristiques structurelles et géotechniques différentes et ceci d'un point de vue mécanique et physico-chimique. Un couplage entre ces deux aspects aura pour intérêt de lier les processus réactionnels au comportement mécanique. Les matériaux choisis sont une bentonite calcique et un matériau kaolinique, dont les minéraux argileux qui les composent sont respectivement la montmorillonite calcique et la kaolinite.

Ce mémoire se divise en 5 chapitres :

Après une description de la structure des minéraux argileux, le premier chapitre s'articule autour de la réactivité entre la chaux et les minéraux. On présentera, dans une première partie, l'état actuel des connaissances sur le traitement des sols argileux à la chaux en présentant, notamment, les différents mécanismes évoqués dans la littérature. On s'intéressera, dans une seconde partie, à la réactivité des minéraux argileux en milieu dilué. Puis, dans une dernière partie, nous donnerons une description des composés de types silicates et aluminates de calcium hydratés, qui selon la littérature peuvent se former lors du traitement des sols à la chaux.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés, la démarche expérimentale entreprise et les techniques de caractérisations mécaniques et physico-chimiques employées lors de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré aux caractérisations mécaniques des matériaux argileux traités à la chaux. Ce chapitre nous permettra d'évaluer l'effet du traitement à la chaux, pour différentes conditions hydriques, sur les matériaux argileux et de mettre en évidence les différences de comportement, s'il y a lieu, entre les deux matériaux étudiés.

Le quatrième chapitre est, quant à lui, consacré aux caractérisations physico-chimiques des matériaux argileux traités à la chaux. Les résultats obtenus dans ce chapitre seront ensuite confrontés aux résultats des comportements mécaniques décrits dans le troisième chapitre. Ce couplage sera le sujet du cinquième chapitre, avec pour objectif de déterminer l'origine du comportement mécanique des matériaux argileux après traitement à la chaux, par l'intermédiaire des caractérisations physico-chimiques.

CHAPITRE I

LE TRAITEMENT DES SOLS A LA CHAUX

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter un état des connaissances nécessaires à notre étude sur le traitement des argiles à la chaux. Afin de situer la thématique du sujet, nous présenterons les sols et les minéraux argileux, suivi d'une synthèse bibliographique sur les effets de la chaux lors du traitement des sols. Dans cette partie, on s'intéressera en particulier aux sols argileux et aux mécanismes réactionnels évoqués dans la littérature entre la chaux et les argiles.

Dans un deuxième temps, on se focalisera sur le comportement des minéraux argileux en milieu alcalin.

Enfin, on terminera cette analyse par une description des composés de types silicates et aluminates de calcium hydratés, souvent rencontrés lors du traitement des argiles à la chaux.

I.1. Les sols

Les sols sont en général constitués de trois phases distinctes : une phase solide, liquide et gazeuse. Les propriétés globales du sol dépendent des propriétés de chacune de ces phases mais aussi de leurs proportions respectives.

La phase solide est constituée d'une fraction minérale et de matière organique dont l'assemblage constitue le « squelette » du sol. Autour de ce squelette, les vides peuvent être remplis par de l'eau (phase liquide) ou de l'air (phase gazeuse).

La fraction minérale représente l'ensemble des produits de l'altération physique et chimique d'une roche mère. Elle est principalement constituée de silicates (95% des constituants de l'écorce terrestre), de carbonates, d'oxydes et d'hydroxydes métalliques. Les silicates les plus souvent rencontrés sont le quartz, les feldspaths et les phyllosilicates, parmi lesquels les minéraux argileux. Ces derniers sont des aluminosilicates en feuillet, plus ou

moins hydratés, constitués d'une association de couches tétraédriques (T) et de couches octaédriques (O). La couche tétraédrique est formée de l'association de tétraèdres de silicium ((SiO₄)⁴⁻). La couche octaédrique, quant à elle, est constituée d'octaèdres d'aluminium (Al(O,OH)₆). Les deux couches sont reliées par des atomes d'oxygènes (**Figure I-1**).

Au niveau de la couche tétraédrique, l'association des tétraèdres forme un réseau plan hexagonal qui présente une cavité, dont le diamètre est de l'ordre de 0,26 nm (**Figure I-2**) (Sposito et al., 1999).

Des substitutions isomorphiques sont possibles au niveau des couches tétraédriques et octaédriques. Ainsi, dans certains cas, Al³⁺ peut substituer Si⁴⁺ en site tétraédrique. De même, dans la couche octaédrique, les ions Al³⁺ peuvent être partiellement substitués par des ions Mg²⁺ et/ou Fe³⁺ ou Fe²⁺.

De telles substitutions créent localement des déficits de charges positives qui sont compensés par la présence de cations (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, ...), hydratés ou non, dans l'espace interfoliaire. Ces cations sont appelés « compensateurs de charges » ou encore cations échangeables.

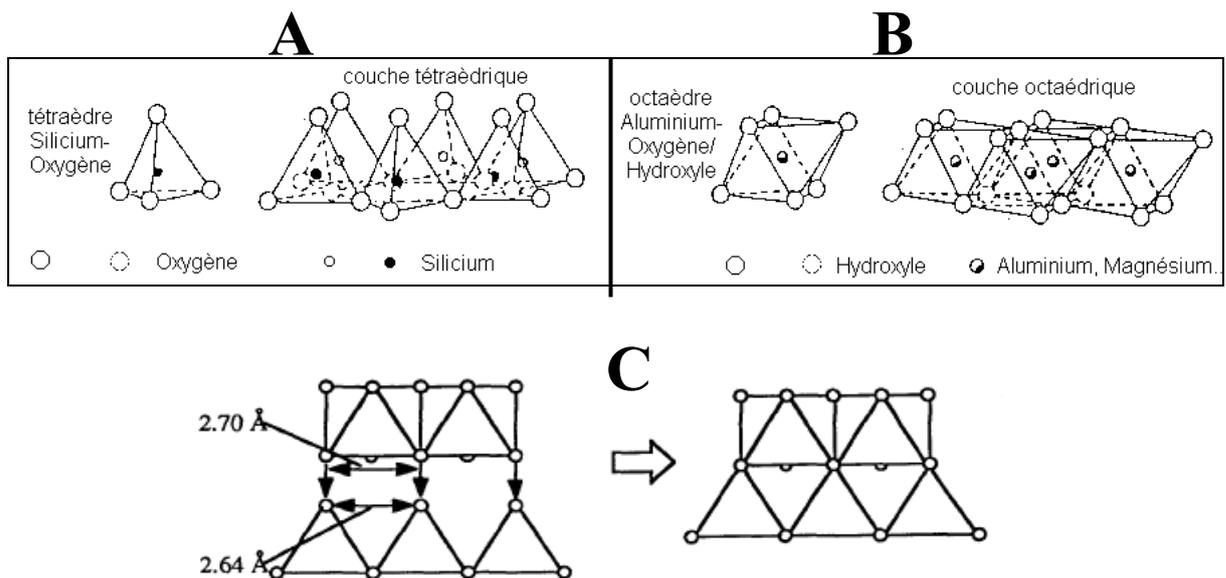


Figure I- 1 : Structures des couches de tétraèdres (A) et d'octaèdres (B) et schéma d'agencement des deux couches (C)



Figure I- 2 : Réseau plan hexagonal formé par l'association des tétraèdres de silicium

On distingue deux grandes familles de minéraux argileux, en fonction de la composition des feuillets :

- les **minéraux argileux TO**, où un feuillet est constitué d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La **figure I-3** donne une représentation structurale de ce type de minéral. La distance basale, qui correspond à la taille d'une unité structurale (feuillet + espace interfoliaire), est de l'ordre de 7 Å. Cette famille présente peu de substitutions isomorphiques. On retrouve la kaolinite comme minéral type de cette structure.

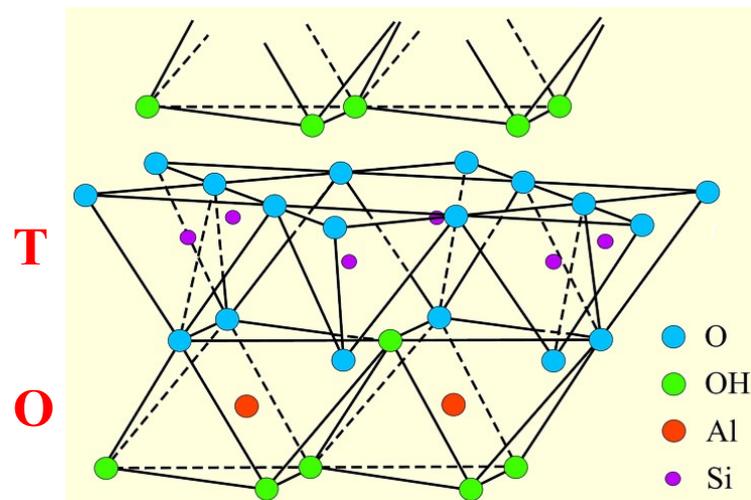


Figure I- 3 : Représentation structurale d'un minéral argileux de type TO (Poppe et al., 2001)

- les **minéraux argileux TOT**, où un feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres située entre deux couches tétraédriques (**figure I-4**). Cette famille a la particularité de présenter des taux de substitutions isomorphiques plus importants que la précédente famille. La distance basale varie entre 9,4 et 15 Å, selon les éléments présents dans l'espace interfoliaire. Dans cette famille, on distingue les smectites, le plus souvent caractérisées par la présence d'ions calcium Ca^{2+} et sodium Na^+ dans l'espace interfoliaire, et des illites dont le cation interfoliaire est le potassium K^+ .

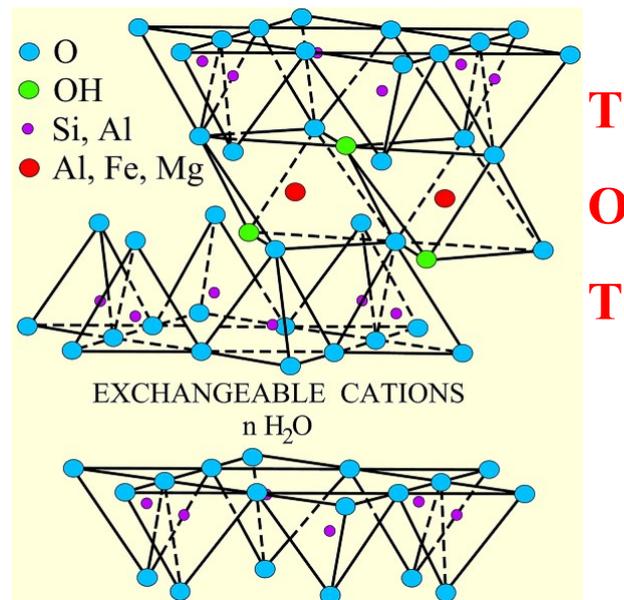


Figure I- 4 : Représentation structurale d'une structure TOT (Poppe et al., 2001)

Outre la fraction minérale, on peut retrouver, dans les sols, de la matière organique provenant de la décomposition d'êtres vivants végétaux et animaux. Parmi la matière organique produite, on peut citer les composés humiques : l'humine, l'acide fulvique et l'acide humique.

I.2. Traitement des sols à la chaux

Le traitement des sols à la chaux est une technique connue depuis plusieurs siècles, avec par exemple la construction de la grande muraille de Chine, localement en argile traitée à la chaux, ou encore les voies et les habitations romaines construites à l'aide de chaux. Mais c'est surtout depuis la seconde guerre mondiale que le traitement des sols à la chaux s'est développé en technique routière. L'intérêt du traitement est de valoriser les matériaux locaux en améliorant leur comportement mécanique et leur maniabilité afin de les rendre aptes au terrassement.

Les interactions de la chaux avec les particules des sols peuvent être décrites par une succession de processus physico-chimiques complexes aux cinétiques variables qui modifient le comportement mécanique des sols. Généralement, on distingue deux effets lors du traitement à la chaux (Boardman et al., 2001; Little, 1995). Dans un premier temps, il y a un effet, dit à court terme ou immédiat, qui intervient dans les heures qui suivent la mise en contact entre la chaux et le sol et qui mène à la floculation/agglomération des particules. Cela

se traduit par une modification de la texture du sol. Dans un deuxième temps, il y a un effet, dit à long terme, dans lequel se produisent des réactions pouzzolaniques. Ces réactions, qui ont lieu en présence d'eau, entre la chaux et des composés constitués de silicium et/ou d'aluminium, conduisent à la formation de composés pouzzolaniques qui se développent au cours du temps. La présence de ces minéraux entraîne une amélioration des propriétés mécaniques des sols. Outre les effets à court et long termes, la carbonatation de la chaux est une troisième réaction souvent rencontrée lors du traitement des sols à la chaux, qui apparaît au cours de la maturation des sols traités.

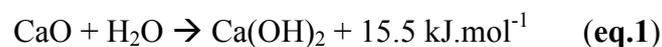
Ce sont ces trois réactions que nous allons développer dans la suite de cette première partie, afin de faire un bilan sur l'état des connaissances des mécanismes physico-chimiques impliqués lors du traitement des sols argileux.

1.2.1. Les effets à court terme

Les effets à court terme peuvent se résumer à une modification texturale du sol, suite à un changement de l'état hydrique du sol et à un processus de floculation/agglomération des particules.

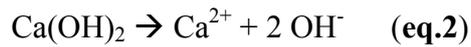
1.2.1.1. Modification de l'état hydrique du sol

Lorsque de la chaux vive (CaO) est ajoutée à un sol humide, une réaction exothermique se produit. Il s'agit de l'hydratation de la chaux vive qui conduit à la formation d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) (eq.1).



Le caractère exothermique et la consommation d'eau nécessaire à la réaction d'hydratation entraîne une diminution de la teneur en eau du sol. Dans la pratique, on estime que l'incorporation de 1% de chaux vive dans un sol entraîne une diminution d'environ 1% de sa teneur en eau.

La solubilité de l'hydroxyde de calcium hydraté (Ca(OH)₂) dans l'eau pure diminue en fonction de la température. Elle est de 1.65 g.L⁻¹ à 20°C et de 1.28 g.L⁻¹ à 50°C (Muller, 2005). La dissolution de ce composé s'écrit de la manière suivante:



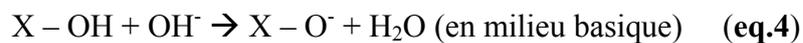
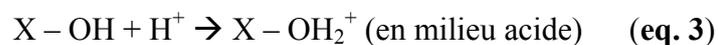
La réaction entraîne la libération d'ions calcium (Ca^{2+}) et hydroxyles (OH^-) en solution. Ces derniers vont entraîner une augmentation plus ou moins importante du pH du sol en fonction de la quantité de chaux ajoutée (Clare and Cruchley, 1957). A 20°C, le pH maximal que peut atteindre le sol est celui d'une solution saturée en hydroxyde de calcium hydraté, à savoir 12,64 (solubilité de 1,65 g.L⁻¹).

I.2.1.2. Flocculation – agglomération des particules du sol

D'un point de vue macroscopique, des études rapportent que l'ajout de chaux provoque rapidement une flocculation des particules argileuses (Cabane, 2004; Little, 1995; Rogers and Glendinning, 2000). D'un point de vue physico-chimique, cela se traduit par une attraction de particules qui va aboutir à la formation de floccs.

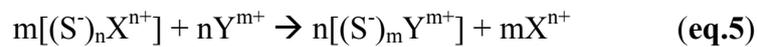
La plupart des minéraux argileux ont la particularité de posséder une charge de surface non nulle, qui résulte :

- d'une part, de substitutions isomorphiques au sein des couches tétraédriques et octaédriques. En fonction de la nature du minéral argileux, le nombre de substitutions et par conséquent la charge créée, sont plus ou moins importants ;
- d'autre part, de l'ionisation des groupements silanols ($\text{Si} - \text{OH}$) et aluminols ($\text{Al} - \text{OH}$), situés à la surface des particules. La charge créée par l'ionisation de ces groupements dépend du pH de la solution en contact avec les minéraux. En milieu acide, on se trouve en présence d'une charge positive, alors qu'elle est négative en milieu basique (eq. 3 et 4) :

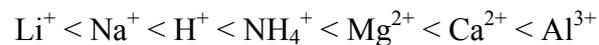


Les charges développées par les minéraux sont compensées par l'adsorption d'ions de charges opposées (les contre-ions) afin de garder une structure globalement neutre. Ces contre-ions se localisent soit dans l'espace interfoliaire des minéraux (c'est le cas pour les minéraux de type smectite, vermiculite et micas) et/ou à la surface externe des particules. C'est notamment le cas de la kaolinite, lorsque celle-ci présente des substitutions (Bergaya, 2006).

La particularité des contre-ions est d'être faiblement liés à la surface et de pouvoir être échangés par d'autres cations présents en solution. C'est l'échange cationique. En considérant un échange entre les cations X^{n+} et Y^{m+} et les atomes de surface chargés négativement S^- , on peut décrire cette réaction de la manière suivante (eq.5), où, au cours de la réaction, la neutralité structurale est conservée :



La réaction d'échange cationique dépend de plusieurs facteurs qui sont la nature des cations adsorbés dans l'espace interfoliaire et/ou à la surface du minéral argileux, la nature des cations en solution, et leurs concentrations. De manière générale, les cations présentant une forte valence remplacent ceux présentant une faible valence. Lorsque deux cations de même valence sont en compétition, c'est celui qui présente le rayon ionique hydraté le plus important qui remplace celui qui présente le plus faible. Ceci se généralise par la série suivante, où les cations de droite remplacent ceux situés à leur gauche (Little, 1995):



Cette série est valable pour des concentrations identiques et en fonction de la concentration des cations en solution, cet ordre peut être différent. En effet, les ions en forte concentration auront tendance à remplacer ceux en faible concentration. Ainsi par exemple, les ions sodium Na^+ peuvent remplacer les ions calcium Ca^{2+} , si leur concentration est plus élevée.

Dans le cas du traitement des argiles, l'ajout de chaux conduit à la libération d'ions calcium et favorisera la déprotonation de la surface des minéraux argileux et la création de charges négatives. Cet apport en ions calcium peut également conduire à une réaction d'échange cationique, en fonction de la nature des cations initialement adsorbés à la surface des minéraux argileux. Toutefois, tous les minéraux argileux ne possèdent pas la même capacité à échanger leurs cations, de par leur différence de structure et de leur taux de substitution au sein des feuillets. Le **tableau I-1** liste les valeurs de capacité d'échange cationique (CEC) de plusieurs minéraux argileux, mesurée à pH neutre.

Minéral argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3 – 15
Montmorillonite	70 – 120
Vermiculites	130 – 210
Illites	10 – 40
Chlorite	10 – 40

Tableau I- 1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses (Bergaya, 2006).

La kaolinite et le chlorite ne possèdent pas de cations interfoliaires. Pour ces minéraux, seuls les cations localisés sur les surfaces externes basales ou latérales peuvent être échangés. Pour les autres minéraux, qui possèdent des cations dans l'espace interfoliaire, la capacité d'échange cationique est beaucoup plus élevée, à l'exception, toutefois des illites. Pour ce minéral, la structure possède une forte charge qui est compensée par du potassium. Outre cette forte charge qui entraîne une forte interaction entre les feuillets et le potassium, ce cation a la particularité de posséder un diamètre correspondant au diamètre de la cavité des tétraèdres. Ces interactions réduisent la mobilité de ce cation et empêchent toute réaction d'échange avec un autre cation.

La répartition des ions par rapport à la surface chargée peut être décrite selon le modèle de triple couche de Gouy-Chapman-Stern (Figure I-5).

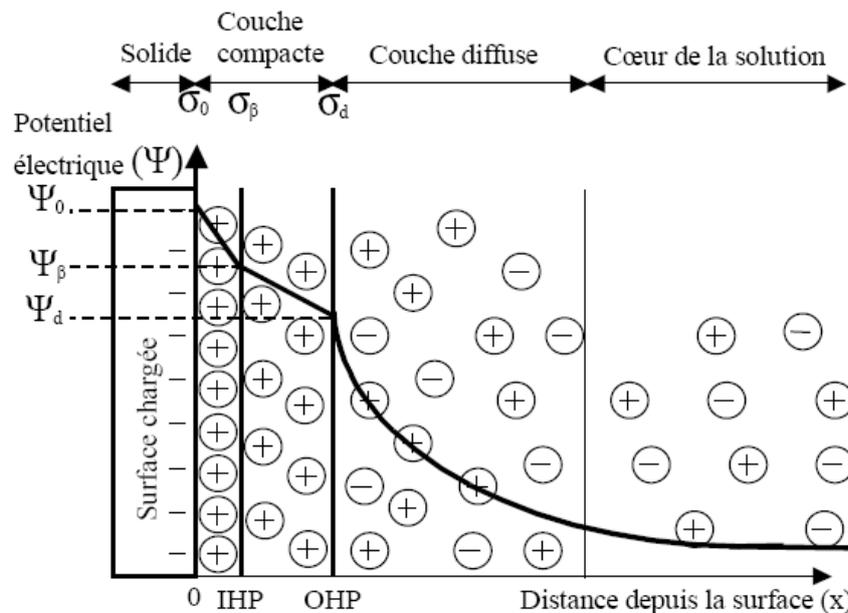


Figure I-5 : Représentation du modèle triple couche. IHP représente le plan interne d'Helmholtz, OHP le plan externe d'Helmholtz. Ψ_a et Ψ_β sont les potentiels électriques au plan OHP et IHP. σ est la densité de charge.

Ce modèle permet également d'estimer l'énergie potentielle d'interaction entre la particule chargée et les ions en solution. On peut décomposer ce modèle en deux parties : la couche compacte de Stern (entre la surface de la particule et le plan externe d'Helmutz OHP) et la couche diffuse.

La couche compacte de Stern peut être subdivisée en deux sous espaces. Le premier est situé entre la surface chargée de la particule et le plan interne d'Helmutz (IHP). Dans cet espace, seuls peuvent se loger les ions présentant une forte interaction avec la surface. Le second espace se situe entre le plan interne (IHP) et le plan externe d'Helmutz (OHP). Ce dernier est aussi appelé plan de Stern. Dans cette couche, se trouvent les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques.

Cette couche est directement suivie d'une couche appelée couche diffuse où se trouvent des ions mobiles. Au fur et à mesure de l'éloignement de la surface, la concentration en contre ions diminue. Dans cette couche le potentiel électrique ψ décroît de façon exponentielle avec la distance.

En fonction de l'épaisseur de la couche diffuse, les particules chargées auront tendance à se repousser ou à s'attirer (Muller, 2005). L'épaisseur de la couche diffuse, aussi appelée longueur de Debye-Hückel, dépend de la force ionique I de la solution, définie par la relation (eq. 6), et par conséquent de la concentration et de la nature des cations présents dans cette couche.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 [C_i] \quad (\text{eq.6})$$

où Z_i et C_i sont respectivement la charge et la concentration de l'ion i .

Plus la force ionique sera importante et plus l'épaisseur de la couche diffuse sera faible.

La conséquence de l'échange cationique et de la grande quantité d'ions calcium présents à la surface, suite à l'ajout de chaux, est une réduction de l'épaisseur de la couche diffuse, qui conduit à un rapprochement des particules et une plus forte attraction qui va engendrer la floculation des particules (Little, 1995; Rogers and Glendinning, 2000). Ce processus prend place dans les quelques heures qui suivent l'ajout de la chaux (Locat et al. 1990).

Toutefois, selon Diamond et Kinter (1965), la floculation des particules ne serait pas seulement due à une adsorption d'ions calcium. D'après leurs travaux, ainsi que ceux de Rossi et al.(1983), la floculation pourrait résulter d'une réaction immédiate entre la chaux, adsorbée

à la surface des particules argileuses, et les sites aluminols (Al-OH) et silanols (Si-OH) des minéraux argileux, qui entrainerait la formation, en très faibles quantités, de phases de type silicates et aluminates de calcium hydratés. Ces composés pourraient assurer les liens entre les particules et être responsables de ces effets instantanés. L'étude menée par Eades et Grim (1960), sur la réactivité de la chaux avec une kaolinite concorde avec cette idée, puisqu'ils observent également une réaction immédiate à la surface des particules menant à la formation de silicates de calcium hydratés.

Bien qu'il soit difficile de conclure sur le mécanisme réactionnel, toutes les études s'accordent à montrer un processus de floculation aux premières heures de traitement. Ceci se confirme par l'étude d'Osula (1996), qui s'est intéressé à l'effet de la chaux sur la granulométrie d'un sol latérique après 1, 2 et 3 heures de cure de traitement. Les résultats de cette étude sont présentés sur la **figure I-6**.

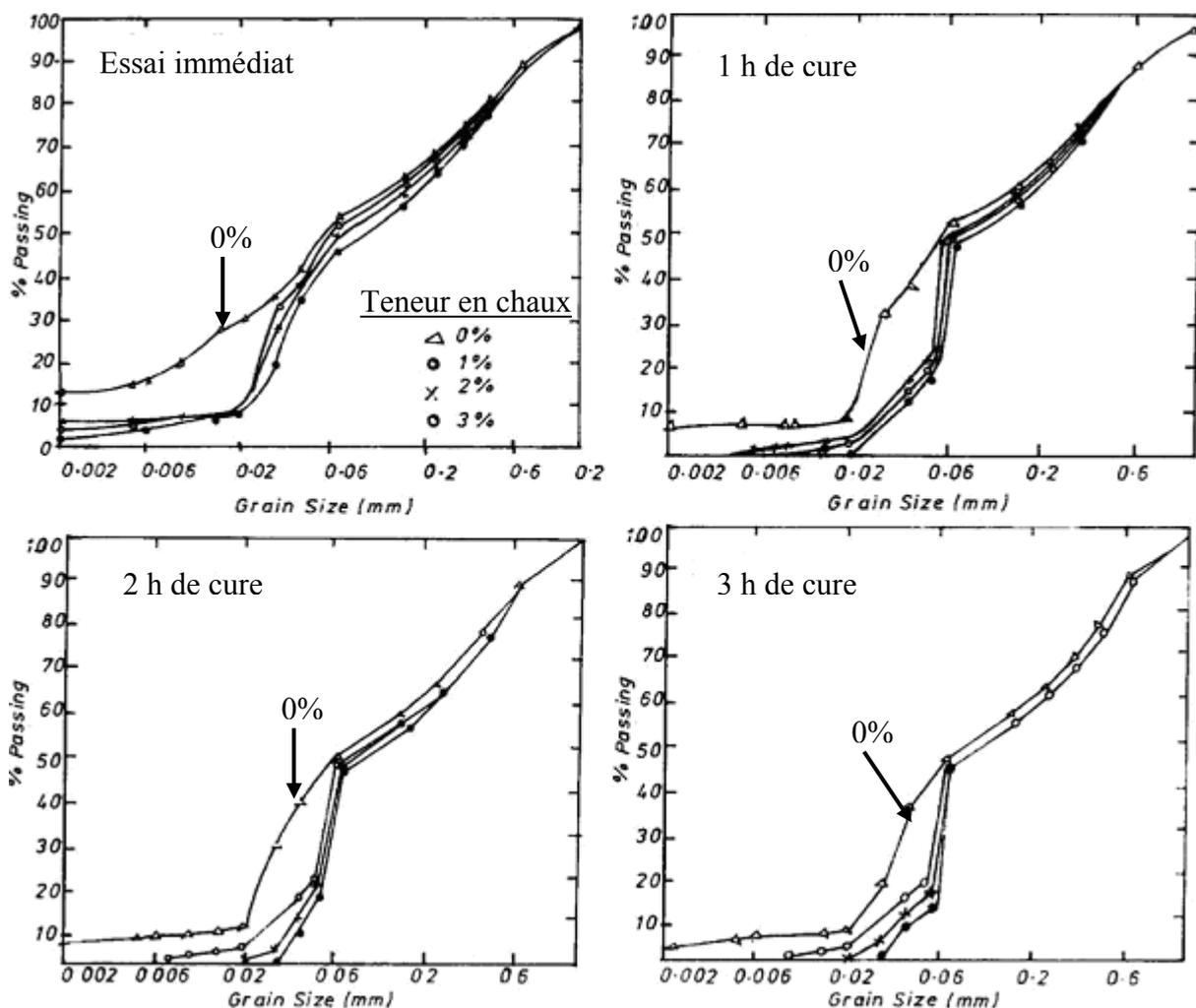


Figure I- 6 : Evolution de la granulométrie d'un sol latérique après traitement à la chaux (Osula, 1996)

On observe une diminution importante immédiate des particules inférieures à 2 μm , suite à l'ajout de chaux. Il apparaît également que pour des temps de cure plus longs, la diminution de particules inférieures à 2 μm est plus importante. Selon cet auteur, ces résultats sont la conséquence de la floculation des particules suite à l'ajout de chaux.

1.2.2. Les effets à long terme

Les effets à long terme sont généralement attribués à la formation de composés aux propriétés liantes qui résultent de réactions pouzzolaniques.

1.2.2.1. Les réactions pouzzolaniques : Généralités

Dans le cas du traitement des sols à la chaux, de nombreuses études (Bell, 1996; Diamond et al., 1963; Eades and Grim, 1960; Lasledj, 2009; Locat et al., 1990; Muller, 2005; Rossi et al., 1983) ont mis en évidence la formation de composés hydratés, de type silicate de calcium hydratés (CSH), aluminates de calcium hydratés (CAH) et aluminosilicate de calcium hydratés (CASH), similaires à ceux rencontrés lors de l'hydratation des ciments. Ces phases augmentent la cohésion entre les particules argileuses, ce qui confère aux matériaux de meilleures propriétés mécaniques. Le **tableau I-2** présente une synthèse des principales études physico-chimique du traitement des argiles à la chaux, où la formation de composés hydratés a été observée.

Chapitre I – Le traitement des sols à la chaux

Argile	% chaux	Conditions de traitements		Teneur en eau	Produits formés	Référence
		Temps	Température			
Kaolinite Halloysite Bentonite sodique bentonite calcique illite	2 à 20	3, 6 et 30 jours	60°C	Teneur à l'optimum Proctor	CSH	Eades and Grim (1960)
Kaolinite Montmorillonite Pyrophyllite	29	55 jours	60°C	57%	CSH, C ₃ AH ₆ CSH Ca(OH) ₂	Diamond et al. (1963)
Kaolinite Montmorillonite Pyrophyllite	80	60 jours	45°C	91%	CSH, C ₄ AH ₁₃ CSH, C ₄ AH ₁₃ CSH, C ₄ AH ₁₃	Diamond et al. (1963)
Kaolinite	50	6 mois	23°C	94%	Ca(OH) ₂ , CSH, C ₄ AH ₁₃	Diamond et al. (1963)
Argile latérique (quartz, ilménite, magnétite, kaolinite, gibbsite, hématite, oxyhydroxyde de fer)	5	3 mois	T ambiante	29%	C ₃ AH ₁₁ .CaCO ₃ , C ₃ AH ₆ , CASH, CSH, CaCO ₃	Rossi et al. (1983)
Kaolinite	6	2 jours à 20 semaines	T ambiante	?	C ₂ ASH ₈ pour t > 3 semaines	Wild et al. (1993)
Kaolinite	2, 4, 6, 8 et 10	365 jours	20°C	29,50%	CSH (tobermorite) C ₃ S ₂ H ₃ (Afwillite) C ₄ AH ₁₃ , CAH ₁₀ et C ₃ AH ₁₁ CaCO ₃	Bell (1996)
Montmorillonite				20%	CSH et (C ₄ AH ₁₃ ou CAH ₁₀)	
Argile (montmorillonite(15%), kaolinite(9%), sepiolite(13%), quartz(36%), chlorite-vermiculite- montmorillonite(27%))	?	45 jours	T ambiante	?	CSH, CAH	Rajasekaran et Rao (1997)
Argile FoCa (smectite-kaolinite, quartz, calcite, goethite)	10	7 jours à teneur en eau de compactage (32%) + 10 jours dans un dessiccateur à 100% d'humidité			CASH	Khattab (2002)
Argile (Feldspaths, quartz, illite, kaolinite, illite/smectite)	1 3	25	20	21 23	CaCO ₃ , CSH	Le Runigo (2008)
Argile (kaolinite(30%), quartz(65%), goethite(2%), feldspath(2%))	jusqu'à 12%	30 jours	T ambiante	30%	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CSH, pour %CaO > 6%	Millogo et al. (2008)
Kaolinite	60	1 jour	175°C	209%	Ca(OH) ₂ , CSH (gel), tobermorite, hydrogrenat	Rios et al. (2009)

Tableau I- 2 : Synthèses des principales études du traitement des argiles à la chaux

A partir du **tableau I-2**, il est difficile de comparer les études entre elles en raison des conditions expérimentales différentes. Toutefois, on peut remarquer que, quelle que soit la nature des minéraux, il y a la formation de nouveaux composés de types CSH, CAH et CASH. Ces composés hydratés se rencontrent généralement dans les ciments suite à l'hydratation de silicates de calcium (C₃S, C₂S) et d'aluminates de calcium (C₃A, C₄AF).

Dans le cas du traitement des sols à la chaux, ces phases se forment suite à des réactions pouzzolaniques. Ces réactions dépendent de plusieurs facteurs, dont la teneur en chaux. En

effet, plusieurs études suggèrent que ces phases n'apparaissent pas si la quantité de chaux ajoutée initialement n'est pas suffisante (Eades, 1966; Hilt and Davidson, 1960; Khattab, 2002; Little, 1995; Locat et al., 1996). En effet, selon ces auteurs, la quantité de chaux à introduire doit être supérieure à un seuil, appelé « point de fixation de la chaux » (PFC). Ce seuil correspond à la quantité minimale de chaux qu'il faut ajouter au sol pour satisfaire complètement l'échange cationique. Autrement dit, cela correspond à la saturation des argiles en calcium. Selon ces auteurs, pour une quantité de chaux inférieure au PFC, seuls les mécanismes d'échange cationique interviennent. En revanche, au-delà du seuil, une partie de la chaux ajoutée est utilisée pour satisfaire complètement l'échange cationique et l'autre partie pour le développement des réactions pouzzolaniques.

Pour déterminer le point de fixation de la chaux, Eades et Grim (1966) proposent un test qui consiste en la mesure du pH du matériau après une heure de traitement à la chaux. En effet, ce test repose sur l'hypothèse que l'échange cationique est complet au bout d'une heure et que le pH de la solution interstitielle doit atteindre celui d'une solution saturée en chaux, soit 12,4 à 25°C, pour initier les réactions pouzzolaniques. Ce test a conduit à la conception de la norme ASTM D 6276-99a pour déterminer le point de fixation de la chaux (PFC) des sols. Toutefois, ce test repose sur l'hypothèse que les réactions d'échanges cationiques et les réactions pouzzolaniques sont deux mécanismes distincts et successifs. D'autres études (Diamond and Kinter, 1965; Holt and Freer-Hewish, 1996) contredisent cette hypothèse, puisqu'il suggèrent que les deux mécanismes se produisent simultanément. Plus récemment, Rogers et Glendinning (2000) ont montré que la méthode proposée par Eades et Grim (1966) était sensible à la qualité de la chaux, à la température et au volume d'eau. Ils ajoutent que cette méthode conduit souvent à une surestimation de la quantité de chaux nécessaire au développement des réactions pouzzolaniques, notamment dans le cas des sols sodiques, qui, quelle que soit la quantité de chaux ajoutée, n'atteignent jamais le pH d'une solution saturée en chaux. Ces auteurs indiquent que l'essai pH peut être considéré comme un indicateur de la quantité minimale de chaux nécessaire pour le traitement, mais préconisent la réalisation d'un suivi des performances mécaniques pour confirmer les résultats.

Les études de Boardman et al. (2001) et Rao and Shivananda (2005) ont montré que la formation de composés pouzzolaniques, au cours du temps, pouvait être suivie par des mesures de pH et de conductivité électrique de suspensions de matériaux traités dans l'eau. On présente sur la **figure I-7** les données obtenues par Rao et Shivananda (2005) sur un sol traité avec 4 et 7% de chaux. Ces auteurs ont tout d'abord pu constater que le pH et la conductivité électrique augmentent fortement, suite à l'apport d'ions calcium Ca^{2+} et

hydroxyles OH⁻. Il existe ensuite une période où le pH et la conductivité électrique restent constants. Pendant cette période, ces auteurs suggèrent qu'il n'y a pas de réactions pouzzolaniques. Au delà de cette période, les deux études montrent une diminution du pH et de la conductivité électrique. Ils attribuent ces diminutions à la consommation des ions Ca²⁺ et OH⁻ pour la formation de composés cimentaires.

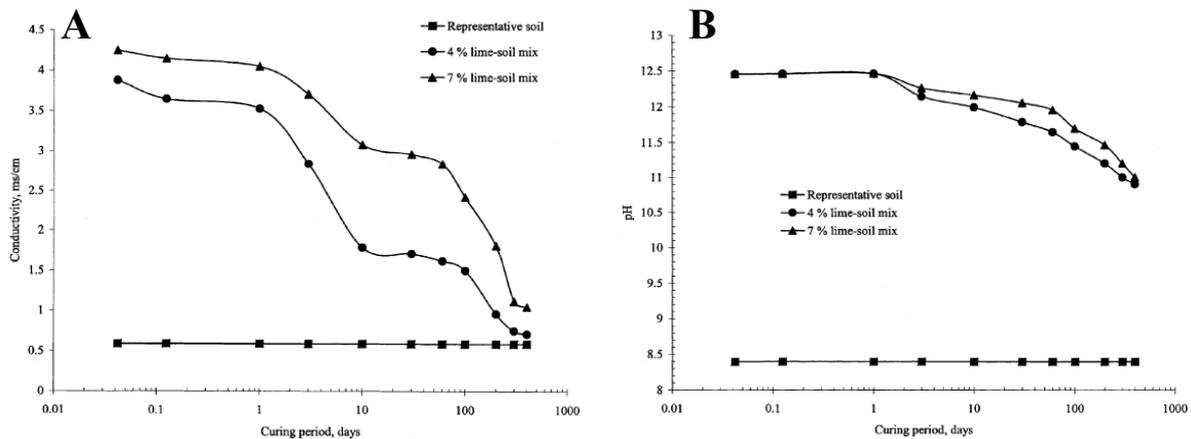


Figure I- 7 : Suivi de la conductivité électrique (A) et du pH (B) d'un sol traité avec 4 et 7% de chaux (Rao et Shivananda, 2005)

Les deux études effectuées par Boardman et al. (2001) et Rao et Shivananda (2005) montrent également qu'il y a un effet de la température sur la cinétique de la réaction pouzzolanique. Celle-ci est d'autant plus forte que la température est élevée. En effet, les deux études ont porté sur le traitement d'un sol avec le même pourcentage de chaux. Les matériaux ont été conservés à 11,5 et 25°C dans le cas des études respectives de Boardman et al.(2001) et Rao et Shivananda (2005). Ces derniers montrent, d'après l'évolution du pH et de la conductivité électrique, que les réactions pouzzolaniques apparaissent après 24 heures de traitement à 25°C, alors qu'il faut 7 jours à 11,5°C. Plus récemment, l'étude menée par Lasledj (2009) sur le traitement d'une argile à la chaux, concorde avec les résultats de Rao et Shivananda (2005). En effet, Lasledj (2009) a montré, à partir d'analyses minéralogiques (DRX, ATG) que la température accélérât la consommation de chaux et la formation de composés secondaires. L'effet de la température sur l'évolution du comportement mécanique a également été étudié par différents auteurs (Anday, 1961 ; Bell, 1996, Little, 1995). En termes de résistance à la compression simple, il est généralement admis qu'un traitement de 28 jours à 21°C est équivalent à un traitement de 2 jours à 49°C (Little, 1995). Toutefois, ces auteurs n'indiquent pas si cette équivalence se vérifie également d'un point de vue physico-chimique.

Un autre facteur influence également la cinétique des réactions pouzzolaniques. Il s'agit de la teneur en eau des matériaux traités. En effet, selon Locat et al. (1990), une humidité importante améliore la dispersion des particules et la mobilité des ions et favorise donc les réactions pouzzolaniques. La **figure I-8** schématise la cimentation des particules, d'après Locat et al. (1990). La cimentation apparaît plus uniforme pour une teneur en eau plus élevée.

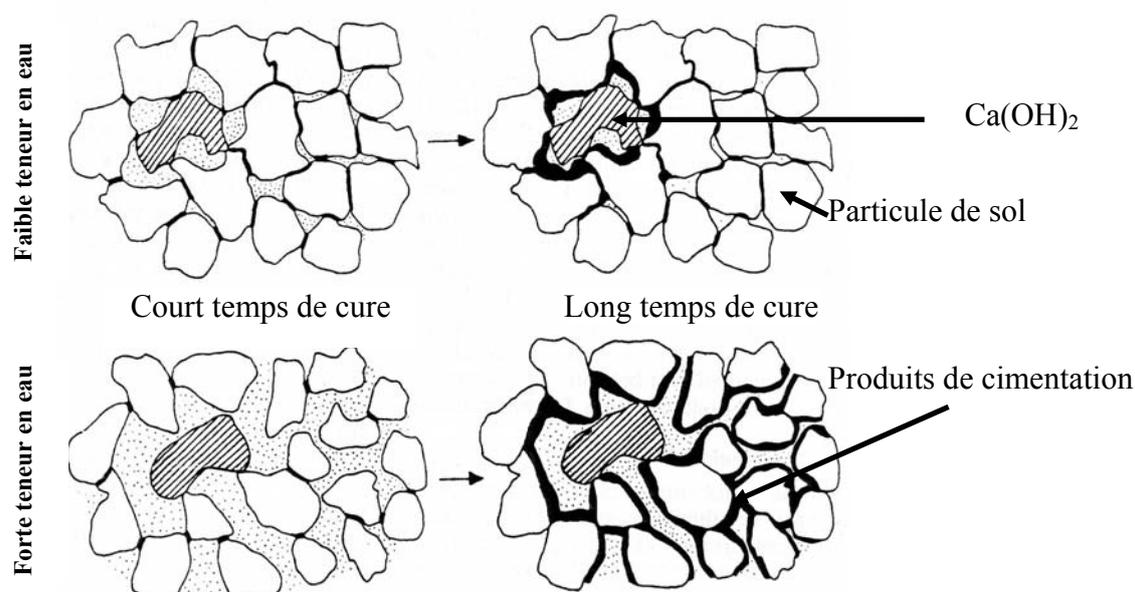


Figure I- 8 : Schéma de l'évolution de la cimentation des particules en fonction du temps de cure et de la teneur en eau (d'après Locat et al. 1990)

I.2.2.2. Les réactions pouzzolaniques : mécanismes réactionnels

Les premières études qui ont montré la présence d'aluminates et/ou de silicates de calcium hydratés remontent aux années 1960, avec notamment Eades et Grim (1960). Ces auteurs ont étudié l'effet de la chaux hydratée, de 2 à 20%, sur plusieurs minéraux argileux (kaolinite, halloysite, bentonite calcique et sodique, illite et un mélange chlorite, illite et montmorillonite) compactés à l'optimum Proctor¹ et conservés pendant 3, 6 et 30 jours à 60°C. A partir d'analyses par diffraction des rayons X et analyses thermiques différentielles, ils ont constaté que les minéraux argileux se détérioraient dans le temps. En effet, ils ont pu observer des modifications en intensité et en largeur des réflexions caractéristiques des minéraux argileux. Ils ajoutent que l'illite et les bentonites sont plus fortement détruites que les kaolinites et l'halloysites. De plus, ces auteurs montrent que les minéraux argileux réagissent différemment avec la chaux. Ainsi, dans le cas de la kaolinite et de l'halloysite, de

¹ L'optimum Proctor d'un matériau correspond à la teneur en eau optimale qui, pour une énergie de compactage donnée, fournit la compacité maximale du matériau.

nouvelles phases cristallines apparaissent rapidement et ont été identifiées comme étant des silicates de calcium hydratés (CSH). En revanche, pour l'illite et les bentonites, la présence de composés hydratés est moins évidente. Ils indiquent que s'il y a des composés hydratés formés, ceux-ci se trouvent en faible proportion. Le mécanisme évoqué par ces auteurs pour expliquer la formation de silicate de calcium hydraté est une attaque des bords des particules par la chaux, suivie d'une formation de phases hydratées autour des particules argileuses.

Diamond et Kinter (1965) proposent un mécanisme qui va dans le même sens que celui proposé par Eades et Grim (1960). En effet, ces auteurs suggèrent une réactivité de la chaux directement à la surface des particules argileuses, suite à l'adsorption de celle-ci. Ils précisent que ces réactions interviendraient au niveau des contacts entre les particules flocculées pour donner de l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) et du silicate de calcium hydraté (CSH). Cette hypothèse est confortée par les résultats de Rossi et al. (1983) sur l'étude des transformations microstructurales et minéralogiques d'argiles latériques du Brésil traitées à la chaux et compactées. A l'aide d'analyses microscopiques et chimiques à la microsonde électronique, ils ont mis en évidence la présence, au bout d'une heure de traitement, de phases néoformées de type silicate et aluminate de calcium hydratés, faiblement cristallisées et en faible quantité, localisées à la surface des particules.

Muller (2005) propose un mécanisme d'adsorption/précipitation de surface, similaire à ceux proposés précédemment. Il suggère, dans un premier temps, que la chaux est adsorbée à la surface des particules argileuses. La chaux est ensuite transformée en silicate de calcium hydraté et aluminate de calcium hydraté, suite à la dissolution des surfaces latérales qui libèrent des ions silicium et aluminium et qui viennent se combiner avec la chaux. Avec le temps de cure, les CSH et CAH formés recouvrent les particules argileuses. Ce recouvrement, selon lui, entraîne la cessation de la dissolution des particules et par conséquent du développement des composés hydratés.

En revanche, Xu et al. (1997) proposent un mécanisme d'adsorption/précipitation à la surface des particules de chaux, et non à la surface des particules argileuses comme cela a été proposé par Muller (2005). En effet, ces auteurs ont étudié la réaction de la chaux avec une solution contenant de l'aluminate, qui aboutit à la formation d'aluminate de calcium hydraté. A partir d'analyses microscopiques, ces auteurs montrent que l'aluminate de calcium hydraté se forme à la surface des particules de chaux. Ils suggèrent que l'aluminium, en solution, se dépose progressivement à la surface des particules de chaux. Une diffusion de l'aluminium au sein de la structure de la chaux apparaît ensuite et conduit à la formation de l'hydrate.

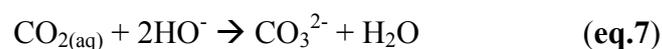
Boardman et al. (2001) et Diamond et al. (1963) suggèrent, en revanche, un mécanisme en solution et non à la surface des particules argileuses et/ou de chaux. Ces auteurs décrivent le mécanisme réactionnel comme une réaction entre les ions calcium, provenant de la chaux, et les ions silicium et/ou aluminium mis en solution par la dissolution des minéraux argileux. En effet, ces auteurs avancent l'hypothèse que le pH élevé, suite à l'ajout de chaux, favorise la mise en solution de l'aluminium et du silicium. Ces éléments viendraient réagir avec les ions calcium présents en solution pour former des silicates et aluminates de calcium hydratés.

Boardman et al. (2001), dans leurs études sur le traitement d'une kaolinite et d'une montmorillonite à la chaux, ont en effet montré que, dans un premier temps, les concentrations en silicium et aluminium augmentent dans des suspensions de matériaux en solution saturée en chaux, ce qui indique une dissolution des minéraux. Dans un deuxième temps, les concentrations diminuent. Ces auteurs suggèrent que les diminutions observées sont dues aux réactions pouzzolaniques qui consomment les éléments.

Toutefois, dans cette hypothèse développée par Boardman et al. (2001) et Diamond et al. (1963), on peut s'interroger sur la nécessité d'être en présence de chaux ou si un milieu alcalin en présence de calcium est suffisant pour initier des réactions menant à la formation de composés hydratés de types silicates et aluminates de calcium hydratés. Aucune étude, à ce jour, ne permet de répondre à cette question.

1.2.3. La carbonatation

Plusieurs études (Bell, 1996; Le Runigo, 2008; Rossi et al., 1983) ont montré la formation de calcite (CaCO_3) lors du traitement des sols à la chaux. Celle-ci résulte de la carbonatation de la chaux avec le dioxyde de carbone de l'air. La formation de calcite peut être décrite par une succession de deux réactions. Une fois dissout dans l'eau interstitielle, le dioxyde de carbone réagit avec les ions hydroxydes pour former des ions carbonates (**eq.7**). Les ions carbonates peuvent ensuite réagir avec les ions calcium apportés par la chaux pour former du carbonate de calcium (**eq.8**).



Les cristaux de carbonate possèdent une propriété liante très faible (Diamond et Kinter, 1965). Les performances mécaniques ne sont pas ou très peu améliorées par la présence de carbonates. Par conséquent, la carbonatation est considérée comme une réaction perturbatrice du traitement, puisqu'elle consomme une partie de la chaux destinée aux réactions pouzzolaniques, sans pour autant améliorer les performances mécaniques des matériaux traités.

1.2.4. Conclusion

La plupart des études dédiées au traitement des sols argileux montrent que deux effets majoritaires apparaissent lors de l'ajout de chaux. Un effet à court terme qui se traduit par une floculation des particules et un effet à long terme qui résulte de la formation de composés hydratés, aux propriétés liantes suite à une réaction pouzzolanique.

En revanche, il est difficile de conclure sur les mécanismes réactionnels permettant de décrire ces deux effets. Ce sujet reste aujourd'hui controversé puisque plusieurs études évoquent des mécanismes différents. Dans le cas de la floculation, deux mécanismes sont avancés : (1) l'adsorption du calcium apporté par la chaux qui entraîne la diminution de la double couche diffuse et par conséquent une réduction des forces de répulsion entre particules ; (2) la formation immédiate de silicate et/ou aluminat de calcium hydraté, qui lierait les particules entre elles.

Concernant, les réactions pouzzolaniques, certaines études évoquent des mécanismes de dissolution/précipitation alors que d'autres proposent des réactions de surface. En revanche, cette étude bibliographique a mis en évidence que ces réactions étaient dépendantes de différents facteurs tels que le dosage en chaux, la nature des minéraux, la température et la teneur en eau, notamment. Les produits formés au cours de ces réactions sont nombreux. Globalement, on peut les regrouper en trois catégories : les silicates de calcium hydratés (CSH), les aluminates de calcium hydratés (CAH) et les aluminosilicates de calcium hydratés (CASH). Ce sont ces phases que nous allons décrire maintenant.

I.3. Comportement des argiles en milieu alcalin

Comme on a pu le voir auparavant sur la réactivité de la chaux avec les minéraux argileux, certaines hypothèses s'appuient sur un mécanisme de dissolution des argiles, suivi d'une précipitation de composés cimentaires. Ils évoquent, notamment, que le fort pH du milieu, dû à l'ajout de chaux, favorise la dissolution d'espèces minérales telles que la silice et l'alumine. Toutefois, nous pouvons nous interroger sur différents points :

- est ce que cela se vérifie pour les minéraux argileux ?
- est ce que tous les minéraux argileux réagissent de la même manière, en milieu alcalin, en fonction de leurs structure et composition ?
- est ce que la composition du milieu alcalin influence la réactivité des minéraux argileux ?

C'est à partir de ces diverses questions que nous allons présenter, dans un premier temps, un état des connaissances sur le comportement des minéraux argileux en milieu alcalin. On s'intéressera, dans une seconde partie, au comportement d'autres minéraux comme le quartz et les feldspaths, qu'on rencontre souvent dans les sols.

1.3.1. Effets des solutions alcalines sur les minéraux argileux

De nombreuses études ont montré que les minéraux argileux se dissolvaient au contact de solutions alcalines (Bauer and Berger, 1998; Huertas et al., 1999; Kohler et al., 2003; Lee and van Deventer, 2007; Oelkers et al., 2008; Rozalen et al., 2009; Rozalen et al., 2008). La dissolution dépend de différents paramètres comme le pH, la nature du minéral argileux et la température.

En milieu alcalin, plus le pH est élevé et plus la dissolution est importante (Stumm, 1997; Tournassat et al., 2004). Ces auteurs expliquent que cet effet est dû à une augmentation de la concentration des sites de surface déprotonés ($S - OH + OH^- \rightarrow S - O^- + H_2O$) qui va favoriser la dissolution. Stumm (1997) propose une loi cinétique de dissolution, en milieu alcalin, de la forme suivante (eq.9):

$$R = k(C_{OH}^S) \quad (\text{eq.9})$$

où k est la constante de réaction et C_{OH}^S est la concentration de surface, en mol.m⁻² des sites déprotonés.

Cette loi est illustrée par la **figure I-9** qui montre l'évolution de la cinétique de dissolution d'une kaolinite en fonction du pH, établit par Huertas et al. (1999) à 25°C, à partir des concentrations en silicium et aluminium mises en solution. En milieu alcalin (pH > 11), ces auteurs ont ajusté le pH en faisant varier la concentration en hydroxyde de sodium dans le système. On notera, que pour un pH compris entre 5 et 10, les concentrations en aluminium en solution sont beaucoup plus faibles que celles du silicium à cause de la précipitation d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

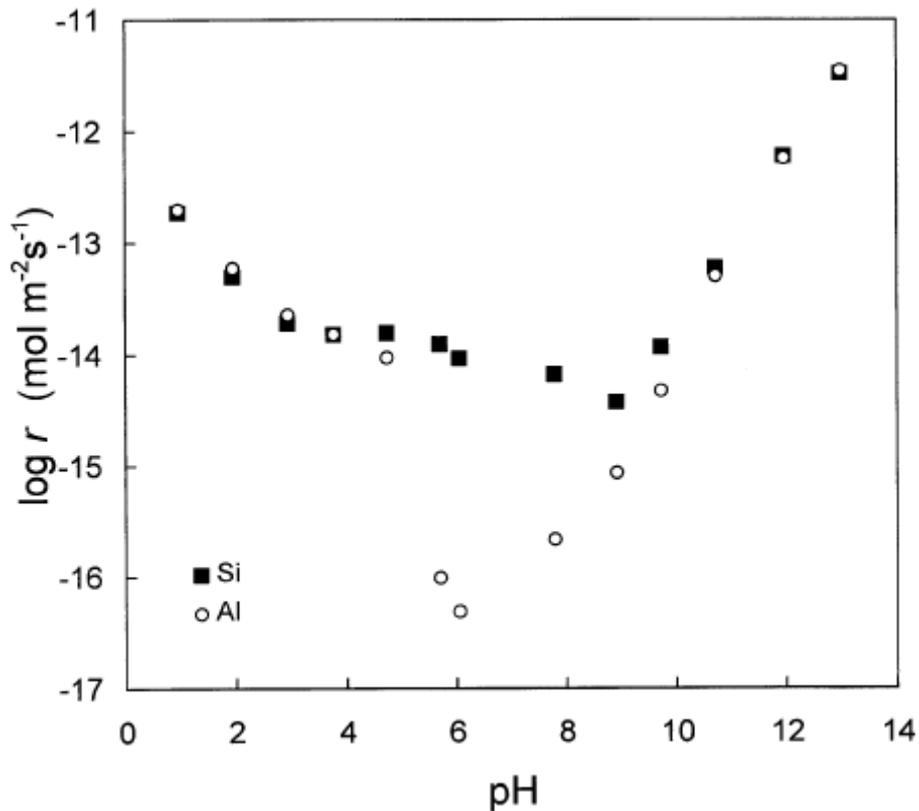


Figure I- 9 : Evolution de la cinétique de dissolution d'une kaolinite en fonction du pH à 25°C (Huertas et al., 1999).

La cinétique de dissolution dépend également de la température (Bauer and Berger, 1998; Kohler et al., 2003; Rozalen et al., 2009). La **figure I-10** est une représentation de la cinétique de dissolution d'une smectite en fonction du pH pour trois températures 25, 50 et 70°C estimées à partir des concentrations en silicium et aluminium en solution. Quelque soit le pH, la cinétique de dissolution est d'autant plus forte que la température est élevée. Pour un pH donné, la cinétique de dissolution obéit à la loi d'Arrhénius (**eq.10**) (Rozalen et al., 2009):

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{app}}{RT}\right) \quad (\text{eq.10})$$

où A est un facteur pré-exponentiel, E_{app} est l'énergie d'activation apparente ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), R est la constante de gaz parfait et T est la température ($^{\circ}\text{K}$).

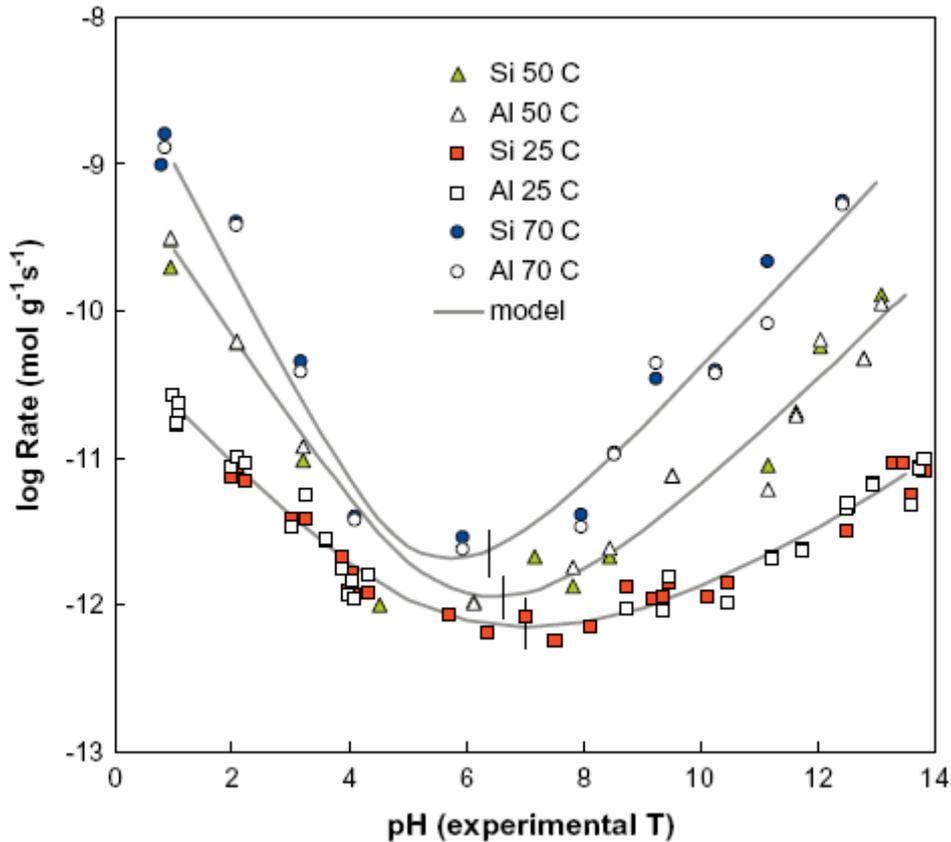


Figure I- 10 : Cinétique de dissolution d'une smectite en fonction du pH, pour trois températures, 25, 50 et 70°C (Rozalen et al., 2009)

La cinétique de dissolution dépend également de la nature du minéral argileux. Nous présentons sur la **figure I-11** l'évolution en milieu alcalin de la cinétique de dissolution, à 25°C, de trois minéraux argileux. Pour des pH supérieurs à 10, on constate que la dissolution est plus importante dans le cas de la kaolinite par rapport aux deux autres minéraux. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bauer et Berger (1998) qui ont étudié les cinétiques de dissolution de la kaolinite et la montmorillonite à 35 et 80°C et ont montré une dissolution plus rapide de la kaolinite pour les deux températures. On remarque également, sur la **figure I-11**, que les cinétiques de dissolution de l'illite sont très proches de celles obtenues dans le cas de la montmorillonite. Selon Bauer et Berger (1998), les différences observées entre la

kaolinite et les deux autres minéraux sont dues à une différence structurale. Comme on a pu le voir auparavant, la dissolution des minéraux est favorisée par la déprotonation des groupements hydroxyles qui augmente la charge de surface. Selon Walther (1996), dans le cas de la kaolinite, les groupements $Al - O^-$ dominant lorsque le pH est supérieur à 11. En se basant sur cette hypothèse, Bauer et Berger (1998) proposent que les sites de surfaces constitués d'aluminium sont plus fortement chargés et par conséquent plus réactifs que ceux constitués de silicium. Les couches octaédriques se dissolvent plus rapidement. Dans le cas de la kaolinite, cela se traduit par une dissolution initiale de la couche octaédrique qui conduit en parallèle à l'hydrolyse de la couche tétraédrique. Contrairement à la kaolinite, la couche octaédrique d'aluminium des minéraux argileux de structure T – O – T est située entre deux couches tétraédriques de silicium. Dans ce cas, il apparaît que la dissolution de la couche octaédrique, enserrée entre deux couches de tétraèdres, est plus difficile. Par conséquent, Bauer et Berger (1998) expliquent que la dissolution de ces minéraux est contrôlée par la faible dissolution des couches tétraédriques.

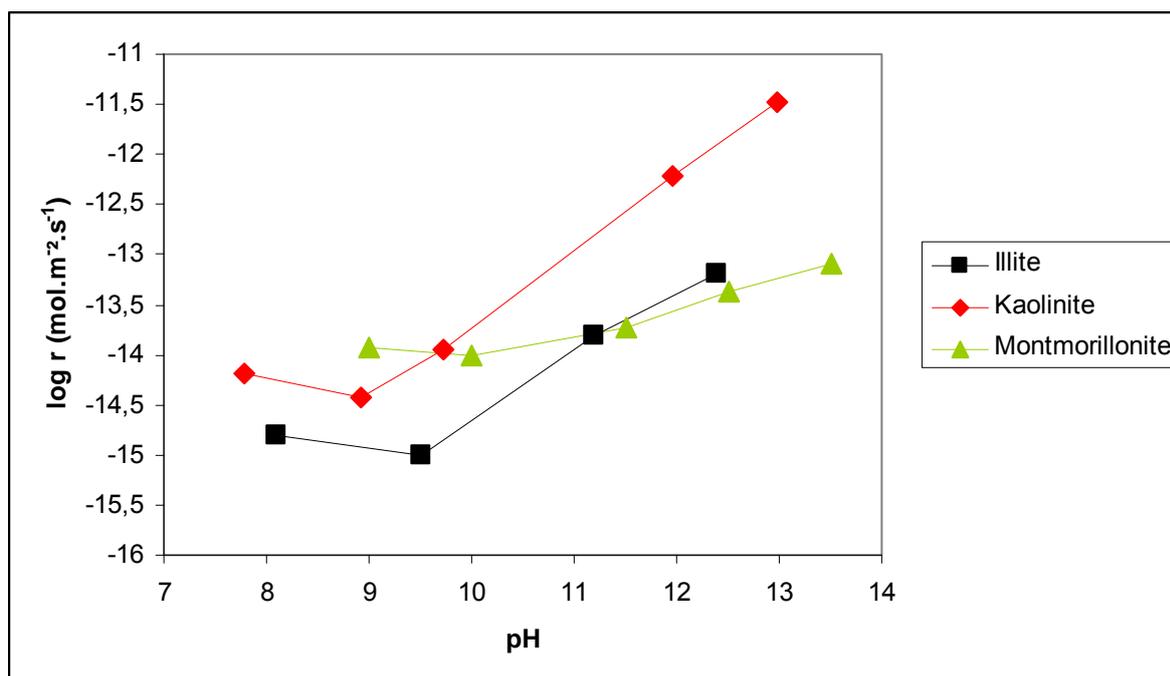


Figure I- 11 : Cinétique de dissolution, en milieu alcalin à 25°C, de trois minéraux argileux, kaolinite dans NaOH (d'après Huertas et al., 1999), illite dans NaOH (d'après Kohler et al., 2003) et montmorillonite dans KOH (d'après Rozalen et al., 2008), calculées à partir des concentrations en silicium.

Pourtant, dans le cas de la dissolution de la kaolinite, une autre étude (Lee and van Deventer, 2007) contredit l'hypothèse d'une dissolution initiale de la couche octaédrique, formulée par Bauer et Berger (1998). En effet, cette étude montre au contraire des concentrations en

silicium plus importantes qu'en aluminium, au cours des premiers instants (< 8 heures) de contact de la kaolinite avec le milieu alcalin composé d'hydroxyde de sodium et potassium. Ils proposent que la dissolution initiale soit contrôlée par la surface déprotonée $\text{Si} - \text{O}^-$ avec une mise en solution de silicium plus importante que l'aluminium. Ils ajoutent que le silicium dissout peut être adsorbé par la couche octaédrique. Cette adsorption aurait une influence sur la dissolution de la kaolinite, en la ralentissant. Toutefois cette hypothèse reste controversée puisque d'autres études sur la dissolution des minéraux argileux (Huertas et al., 1998; Rozalen et al., 2008; Zysset and Schindler, 1996) évoquent au contraire la possibilité de l'adsorption de l'aluminium par la couche tétraédrique.

A plus longues échéances (> 8 heures), Lee et Deventer (2007) observent que la dissolution devient stœchiométrique, avec des taux de dissolution de silicium et aluminium identiques. Ce résultat est également observé dans d'autres études (Huertas et al., 1999; Panagiotopoulou et al., 2007). La dissolution congruente a également été observée dans le cas de l'illite (Kohler et al., 2003), et de la montmorillonite (Rozalen et al., 2009; Rozalen et al., 2008).

Ces différentes études, sur la dissolution des minéraux argileux en milieu alcalin, ont montré que plusieurs facteurs (pH, température) influencent la cinétique de dissolution. La dissolution est favorisée avec un pH et une température élevés. Concernant le minéral argileux, la structure qui lui est associée (T – O ou T – O – T) apparaît également être un facteur influençant la cinétique de dissolution. Ainsi, la kaolinite (structure T-O) semble se dissoudre plus rapidement que les autres minéraux argileux, aux structures de type T-O-T, dans un environnement très alcalin. Toutefois, le mécanisme pour décrire cette réaction de dissolution reste encore sujet à controverse.

La dissolution des minéraux argileux, en milieu alcalin, est souvent accompagnée de précipitation de phases, dont la nature dépend de la solution alcaline et du minéral argileux. Ainsi, plusieurs études (Bauer et al., 1998; Bouchet et al., 2004; Eberl et al., 1993; Mosser-Ruck and Cathelineau, 2004) montrent que la présence d'hydroxyde de potassium conduit à la formation d'illite, de phillipsite et/ou de feldspaths potassiques. Par exemple Bauer et al. (1998) montrent une succession de phases qui se forment lorsqu'une kaolinite se trouve dans une solution de KOH. Les phases qui ont été observées sont l'illite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), le K-phillipsite ($\text{K}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) et un feldspath potassique (KAlSi_3O_8). Ces minéraux résultent de la réaction entre le potassium en solution et les ions aluminium et silicium dissouts. Bouchet et al. (2004) ont observé la formation de phillipsite et de beidellite

($\text{Na}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$), dans le cas de l'étude de l'altération de la bentonite MX80 avec une solution de KOH à 60, 90 et 120°C.

Ces mêmes auteurs ont observé la formation de beidellite et d'analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), dans le cas où la solution était NaOH. L'analcime a également été identifiée dans l'étude de l'altération d'une bentonite sodique en présence d'hydroxyde de sodium, à des températures comprises entre 50 et 170°C, par Nakayama et al. (2004).

La plupart des études présentées dans cette partie ont utilisé des solutions d'hydroxydes de sodium et/ou de potassium. On peut s'interroger sur la réactivité des minéraux argileux dans une solution de chaux. L'effet d'une solution de chaux est beaucoup moins documenté. On peut mentionner Claret (2004) ou encore Elert et al. (2008). Ces derniers ont étudié la réactivité d'un sol argileux, composé d'illite, kaolinite, montmorillonite et quartz, dans trois solutions différentes : KOH, NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dans chaque cas, 5 g d'argile, étaient mises en suspension dans 100 ml de solution pour une période allant de 1 à 360 jours, à température ambiante. Leurs résultats, au terme d'un an de traitement, par diffraction des rayons X sont présentés sur la **figure I-12**.

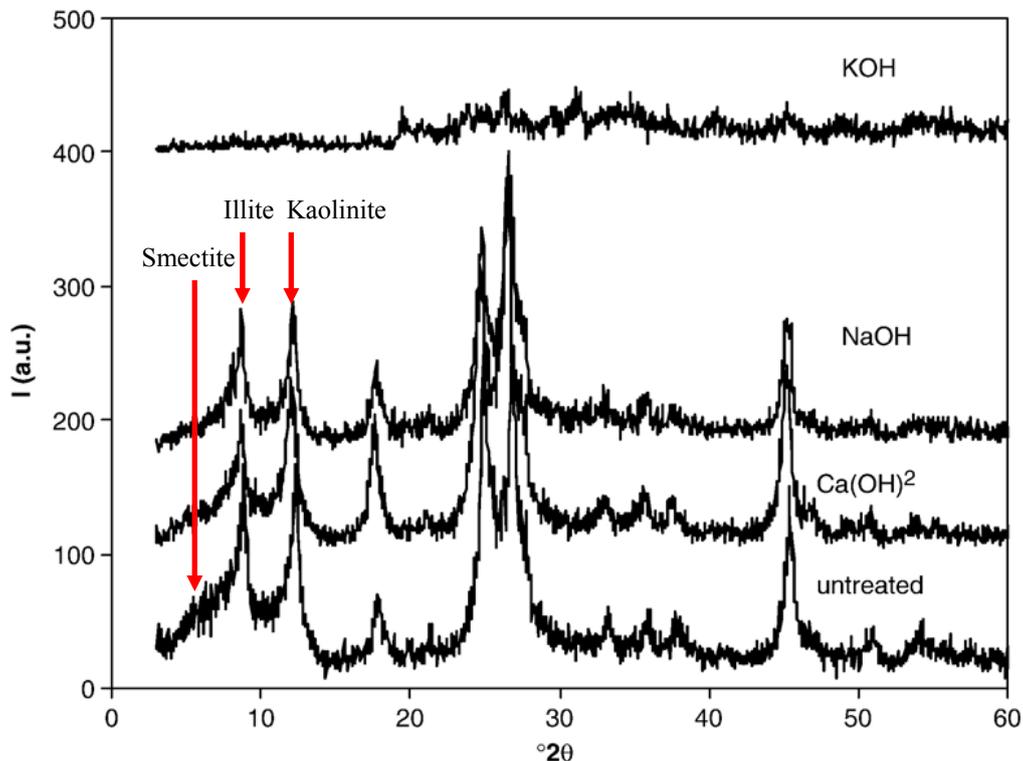


Figure I- 12 : Diffraction des rayons X d'un sol argileux traité avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH et KOH pendant un an (Elert et al., 2008)

Cette étude montre que l'hydroxyde de potassium KOH a un effet important sur la minéralogie du sol, puisque tous les minéraux argileux ont disparu et il reste seulement des traces de quartz et de calcite. En revanche, avec NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quasiment aucune modification n'a été observée. On note seulement la disparition de la smectite avec NaOH. L'explication donnée par ces auteurs est la différence de pH des solutions. En effet, initialement, le pH de la solution de chaux était de 12 alors que les deux autres solutions présentaient un pH voisin de 13. Comme on a pu le voir auparavant, plus le pH est élevé et plus les minéraux argileux sont altérés. Ensuite, pour différencier l'effet de NaOH et de KOH, ils montrent que le pH diminue au cours du temps avec NaOH, pour atteindre un pH compris entre 10 et 11, alors qu'avec KOH, le pH est resté constant. La diminution du pH a ralenti, voire stoppé, l'altération des minéraux. L'absence d'effet notable avec la solution de chaux, est, selon ces auteurs, due à un trop faible pH de la solution qui n'induit pas de modifications significatives du matériau.

Konan et al. (2007) se sont eux intéressés au comportement des minéraux argileux, illite et kaolinite, dans une solution de chaux à partir de 15 g de minéral argileux, mis en suspension dans 30 g de solution pendant 45 minutes. Le pH initial était de 12,6. Pendant la période étudiée, ils ont estimé que la dissolution des minéraux était nulle. En revanche, ils ont montré l'adsorption d'une couche d'hydrate de calcium de composition Ca^{2+} , 2OH^- , $4\text{H}_2\text{O}$, sur les surfaces basales et latérales des minéraux. Ils ajoutent que l'adsorption du calcium était plus prononcée dans le cas de l'illite, à cause de sa plus grande surface spécifique. Selon Konan et al. (2009), la présence du composé adsorbé à la surface peut empêcher la dissolution des minéraux argileux. Ceci pourrait être une seconde explication possible pour interpréter l'absence de modifications observée dans l'étude d'Elert et al. (2008).

1.3.2. Effets des solutions alcalines sur les minéraux non argileux

Les travaux d'Elert et al. (2008) montrent que le quartz réagit également en milieu alcalin, notamment avec KOH. Le quartz est un minéral souvent présent dans les matériaux argileux. Il est donc intéressant de connaître sa réactivité dans un milieu alcalin. Brady et Walther (1990) ont montré que la dissolution du quartz est d'autant plus importante que le pH et la température sont élevés (**Figure I-13**).

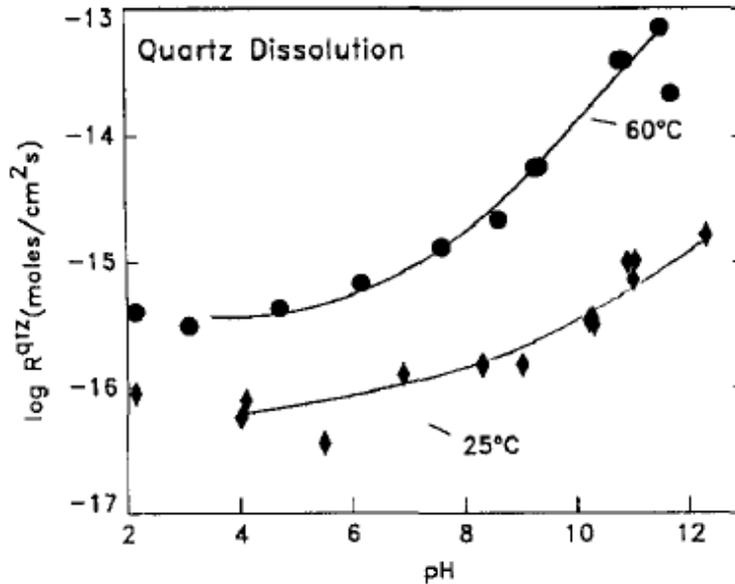


Figure I- 13 : Cinétique de dissolution du quartz en fonction du pH, à 25 et 60°C (Brady et Walther, 1990)

La cinétique de dissolution du quartz est plus grande que celle des minéraux argileux. En effet, on peut comparer les données obtenues par Brady et Walther (1990) avec celles de la kaolinite obtenues par Huertas et al. (1999), à 25°C. Comme on a pu le voir auparavant, la kaolinite apparaît comme le minéral argileux qui se dissout le plus rapidement. On présente sur la **figure I-14**, les différences de cinétique entre les deux minéraux, pour des pH compris entre 7 et 13. Pour des pH supérieurs à 12, on constate qu'il y a une différence d'environ un ordre de grandeur entre les solubilités des deux minéraux.

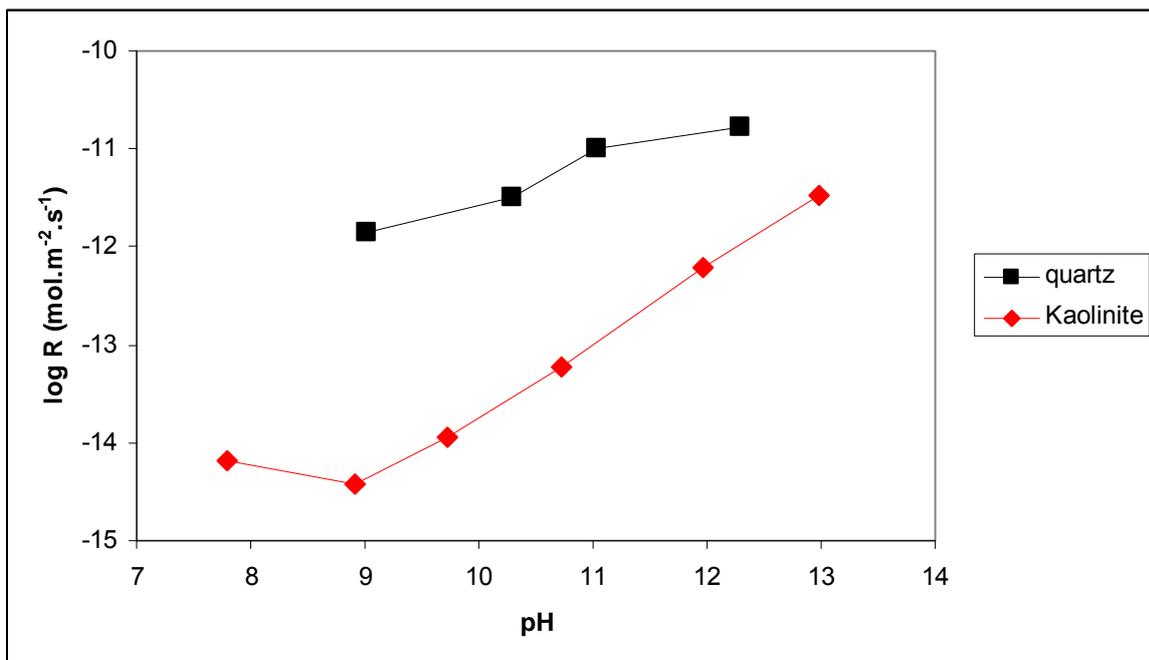


Figure I- 14 : Evolution de la cinétique de dissolution du quartz (Brady et Walther, 1990) et de la kaolinite (Huertas et al. 1999) à 25°C.

En présence de chaux, le quartz conduit à la formation de silicate de calcium hydraté (Bell, 1996 ; Diamond et al., 1963).

D'autres minéraux, tels que les feldspaths $((Ca,Na,K)(Al,Si)_4O_8)$, sont également souvent présents dans les matériaux argileux. En milieu alcalin, ces minéraux présentent des similitudes avec les minéraux argileux, puisqu'ils présentent également une charge de surface qui croît avec le pH, suite à la déprotonation de sites Si-OH et Al-OH. La charge présente favorise l'adsorption de cations. En présence d'hydroxyde de potassium, Hellmann et al. (1997) ont montré qu'il y avait un enrichissement en potassium à la surface, avec le pH. De la même manière, ces auteurs ont montré qu'il y avait un enrichissement de baryum à la surface, en présence d'une solution d'hydroxyde de baryum $(Ba(OH)_2)$. La présence de feldspaths dans les matériaux argileux pourra alors avoir une influence sur la réactivité de la chaux. En plus des minéraux argileux, les ions calcium apportés par la chaux pourront être adsorbés par les feldspaths.

Ces minéraux se dissolvent également en milieu alcalin. Le mécanisme évoqué par certaines études (Fiebig and Hoefs, 2002; Putnis, 2002) est une dissolution suivi d'une précipitation de phases, à la surface du feldspath. Ceci rappelle un mécanisme évoqué pour les minéraux argileux avec la dissolution suivi d'adsorption des cations par le minéral.

Par conséquent, les feldspaths, dans les matériaux argileux, peuvent être des sources de réactivité avec les ions présents en solution, tout comme les minéraux argileux, de par leur capacité à adsorber des éléments.

1.3.3. Conclusion

Les différents minéraux, qu'on peut rencontrer dans les matériaux argileux, sont susceptibles de se dissoudre, dans un milieu de pH élevé, et être des sources d'éléments pour des réactions pouzzolaniques dans le cas des traitements à la chaux. En effet, les différentes études présentées précédemment ont montré que les silicates (minéraux argileux, quartz, feldspaths) se dissolvent plus ou moins rapidement suivant les conditions utilisées (pH, température).

Entre les minéraux argileux, il apparaît que la kaolinite est plus soluble que la montmorillonite et l'illite. La dissolution initiale de la kaolinite semble se produire par la couche octaédrique, riche en aluminium, ce qui favorise ensuite la dissolution de la couche

tétraédrique composé de tétraèdres de silicates. Alors que dans les cas des minéraux de type montmorillonite – illite, la dissolution débiterait par la couche tétraédrique. La couche tétraédrique composée de tétraèdres de silicates est moins réactive qu'une couche d'octaèdres d'aluminium.

Les feldspaths possèdent des propriétés similaires aux minéraux argileux, à savoir une charge de surface qui augmente avec le pH. La présence de cette charge indique que ces minéraux peuvent être en compétition avec les minéraux argileux pour l'adsorption de cations.

Enfin, en ce qui concerne le quartz, celui-ci semble se dissoudre plus rapidement que les minéraux argileux.

I.4. Les aluminates et silicates de calcium hydratés

I.4.1. Les silicates de calcium hydratés (CSH)

Dans les ciments, les silicates de calcium hydratés se forment suite à l'hydratation de silicate tricalcique (C_3S) et bi-calcique (C_2S). Les silicates de calcium hydratés sont des composés encore mal définis, bien que de nombreuses études se soient intéressées à la structure de ces phases. Ils sont souvent décrits par une formule de type C_x-S-H_y , où x est le rapport C/S (CaO/SiO_2) et y est le rapport H/S (H_2O/SiO_2). La stœchiométrie des CSH dépend de la composition de la solution d'hydratation avec laquelle ils sont en équilibre (**eq.11**) (Nonat, 2005):



La stœchiométrie des CSH, exprimée par le rapport C/S, varie en fonction de la concentration en chaux (CaO) et du pH de la solution avec laquelle ils sont en équilibre. En effet, Cong et Kirckpatrick (1996b) ont montré que le rapport C/S du silicate de calcium hydraté augmente avec le pH et la concentration en ions calcium en solution (**Figure I-15**).

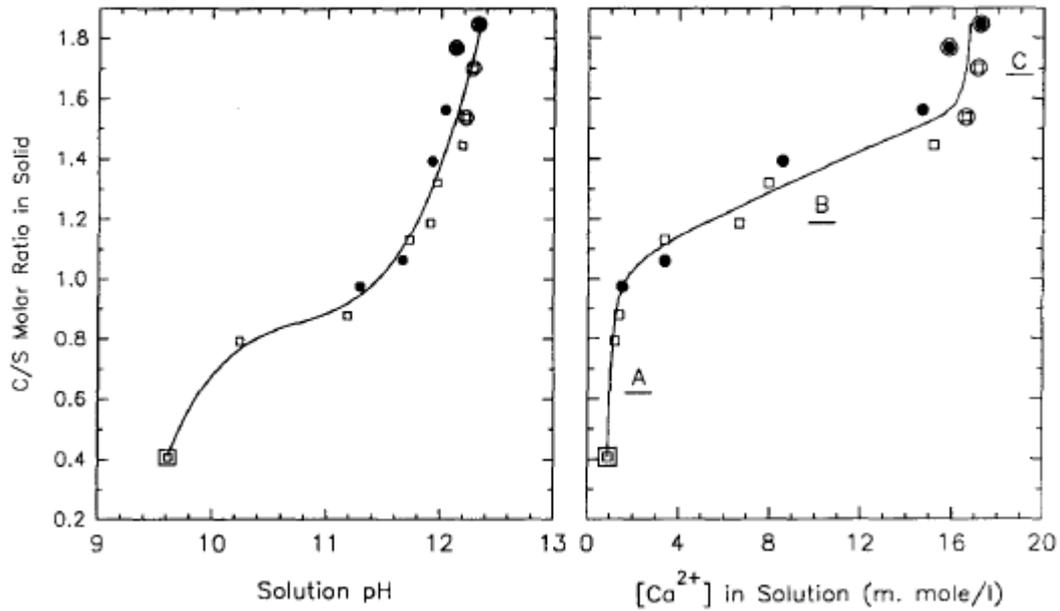


Figure I- 15 : Evolution du rapport C/S des silicates de calcium hydratés en fonction du pH (à gauche) et de la concentration en calcium Ca^{2+} en solution (à droite) (Cong and Kirkpatrick, 1996b)

En fonction du rapport C/S, Lecoq (1993) a montré l'existence de trois phases distinctes. Le CSH α qui se forme lorsque la concentration en hydroxyde de calcium en solution est inférieure à 2 mmol/l. Le rapport C/S est alors compris entre 0.66 et 1. Le second est le CSH β , qui précipite lorsque la concentration en hydroxyde de calcium en solution est comprise entre 2 et 20 mmol/l. Cette deuxième phase possède un C/S allant de 1 à 1,5. Enfin, le dernier type est le CSH γ , dont le rapport C/S est compris entre 1,7 et 2 et qui se forme lorsque la concentration en hydroxyde de calcium est supérieure à 20 mmol/l. L'évolution du rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en chaux est présentée sur la **figure I-16**.

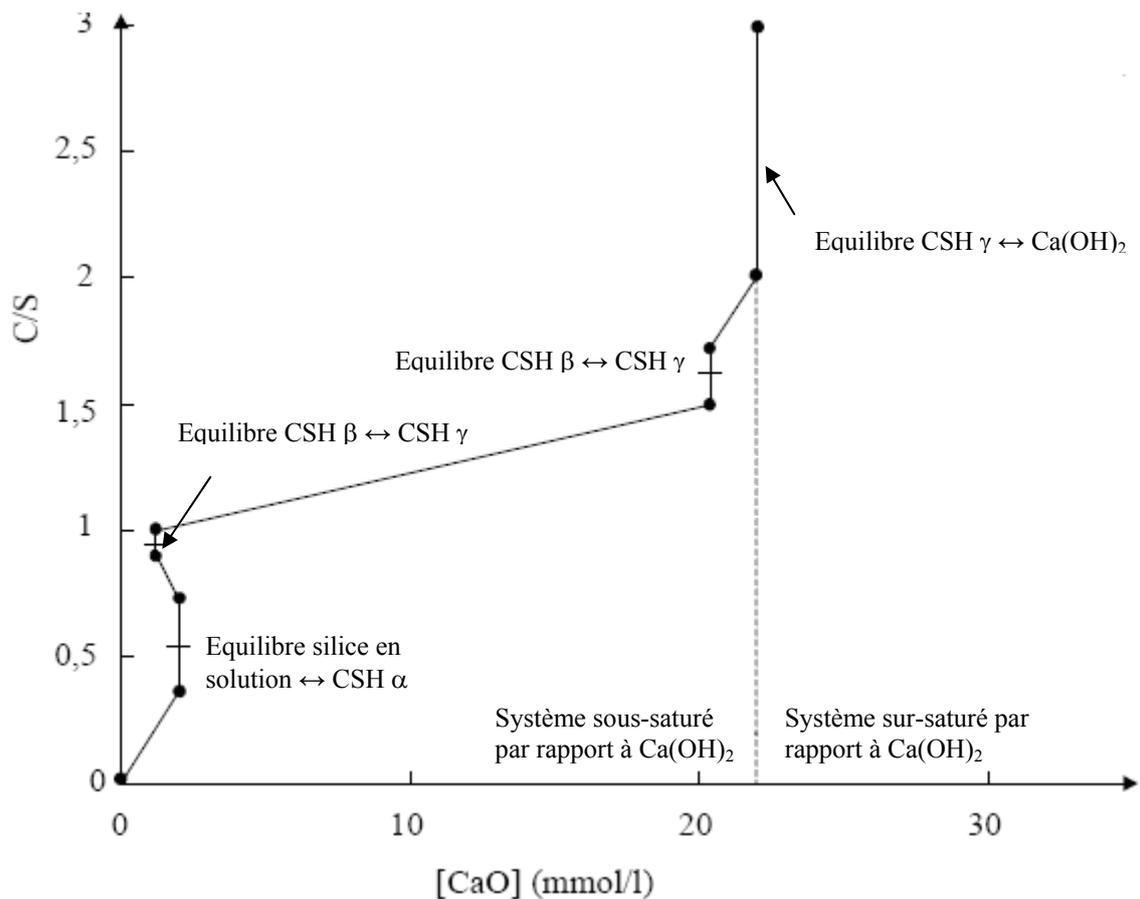


Figure I- 16 : Evolution du rapport C/S des CSH en fonction de la concentration en chaux dans la solution d'équilibre (Lecoq, 1993).

Les silicates de calcium hydratés sont des composés souvent mal cristallisés, dont la structure se rapproche de celle de la tobermorite, qui est un silicate hydraté naturel de rapport C/S proche de 0,8. La structure de la tobermorite consiste en un empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'une bicouche d'oxyde de calcium situé entre deux couches de silicates. Dans l'espace interfoliaire, on retrouve des ions calcium Ca^{2+} hydratés qui compensent la charge négative des feuillets (**Figure I-17**).

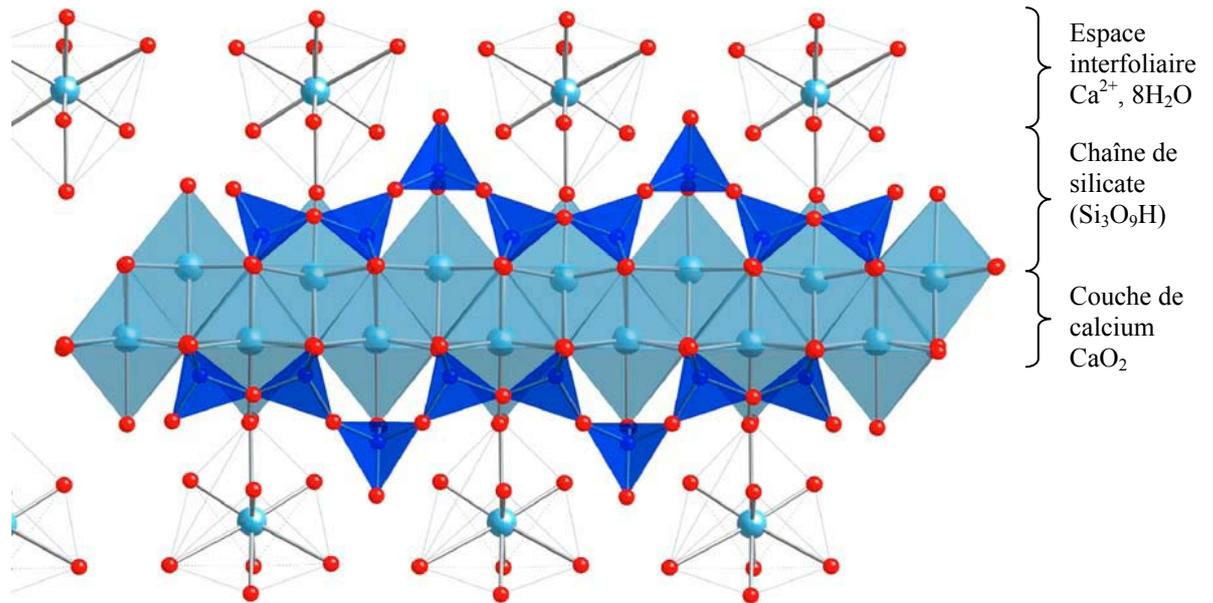


Figure I- 17 : Structure de la tobermorite (Richardson, 2004)

Les couches de silicates sont constituées de chaînes linéaires de tétraèdres de silicium. Chaque tétraèdre partage deux de ses oxygènes avec les atomes de silicium voisins. Les tétraèdres forment un motif qui se répète toutes les trois unités. Ce motif est appelé « dreierketten ». Celui-ci est imposé par la coordination des atomes de calcium, dans le plan, par les deux atomes d'oxygène appartenant aux silicates. Sur trois tétraèdres de silicates, deux ont les arêtes pratiquement dans le plan de calcium, qui forment le plan de base de leur polyèdre de coordination. Le dernier tétraèdre nommé « tétraèdre pontant », fait la jonction avec le « dreierketten » suivant. Le tétraèdre pontant possède deux oxygènes non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou cations.

La longueur des chaînes de silicates varie en fonction du rapport C/S du silicate de calcium hydraté. Plus le rapport C/S est élevé et moins il y a de tétraèdres pontants. Les longueurs de chaîne de silicates sont plus courtes ; on se trouve en présence de dimères (Cong and Kirkpatrick, 1996b; Faucon et al., 1996; Faucon et al., 1997; Richardson, 1999). La **figure I- 18** montre deux types de structure de silicates de calcium hydraté en fonction du rapport C/S.

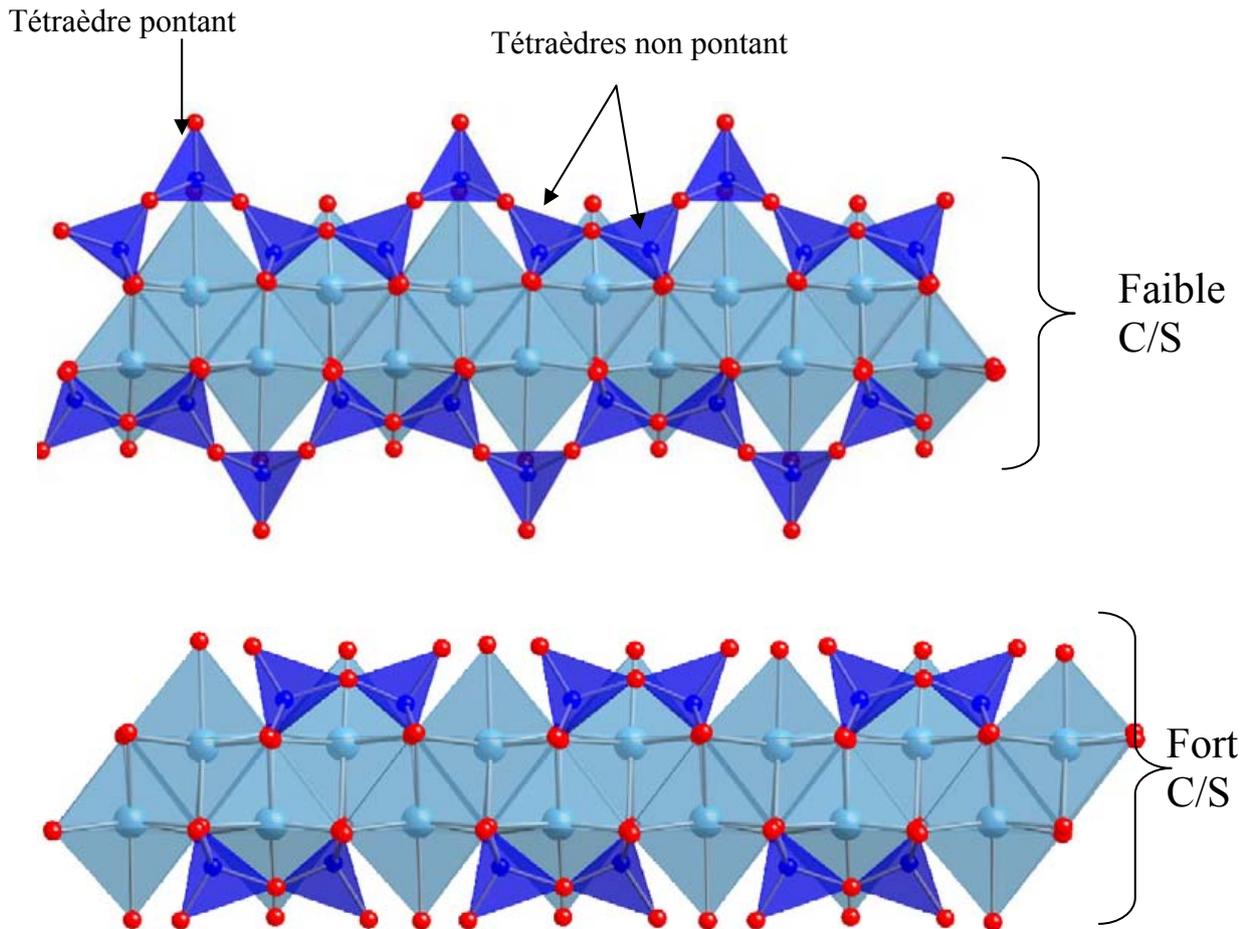


Figure I- 18 : Structure de deux types de silicates de calcium hydratés en fonction du rapport CaO/SiO_2 (C/S)

L'insertion d'aluminium dans la structure des silicates de calcium hydratés, lorsque ceux-ci sont en contact d'une solution contenant de l'aluminium, a été évoquée par de nombreux auteurs (Chen, 2007; Faucon et al., 1998; Faucon et al., 1999; Richardson et al., 1993; Skibsted and Hall, 2008; Sun et al., 2006). La localisation de l'aluminium au sein de la structure reste en revanche sujette à discussion. Suite à leur étude sur la caractérisation de silicates et aluminates de calcium hydratés (CS(A)H), Faucon et al. (1998) mettent en évidence, par résonance magnétique nucléaire du solide (^{29}Si et ^{27}Al), la présence d'aluminium en position tétraédrique et proposent la possibilité d'une substitution du silicium pontant et/ou non pontant par l'aluminium (**Figure I-19**). Ceci est conforté par l'étude de Skibstedt and Hall (2008), sur la caractérisation des produits de l'hydratation des ciments, qui montre que, plus la concentration en ions aluminium Al^{3+} en solution est importante, plus la quantité d'aluminium en position tétraédrique, au sein des silicates de calcium hydratés, est élevée. Ils ajoutent que la longueur de chaîne $\text{AlO}_4 - \text{SiO}_4$ augmente avec le temps d'hydratation et la concentration d'aluminate en solution. A partir de ces résultats, Skibstedt

and Hall (2008) suggèrent que l'aluminium occupe les sites pontants. Enfin, Chen (2007), dans son étude de l'influence des aluminates sur la composition et la structure des silicates de calcium, a montré, par RMN du solide, la présence d'aluminium en environnement tétraédrique, pentaédrique et octaédrique dans les CASH. Concernant l'insertion en position tétraédrique, il précise que pour les rapports C/S faibles (0,7), l'aluminium se trouve en « tétraèdre pontant ». Pour des rapports C/S plus élevés, l'aluminium se trouve aussi bien en site pontant que non pontant. Concernant les aluminiums en position pentaédrique et octaédrique, il suggère que ceux-ci se trouvent dans l'espace interfoliaire et/ou à la surface du composé hydraté, en tant que compensateur de charges.

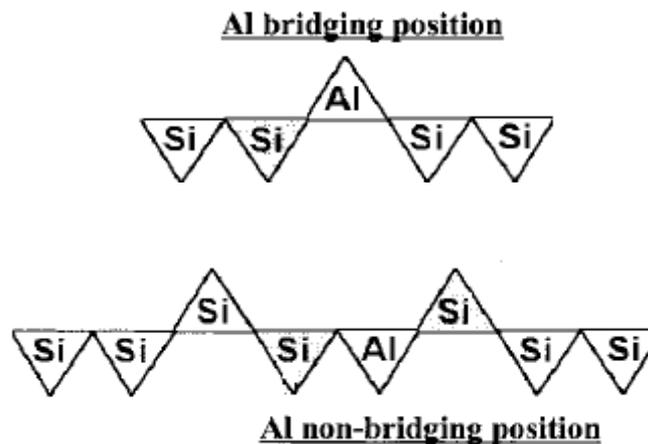
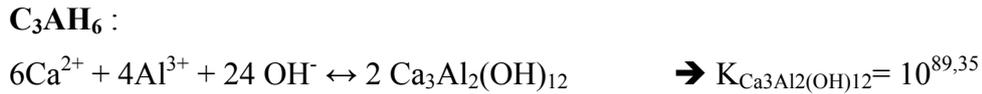
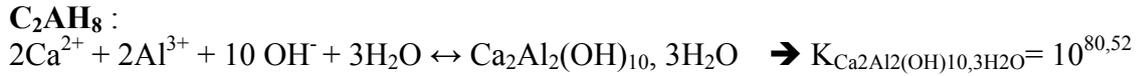


Figure I- 19 : Sites de substitutions possibles du silicium par l'aluminium, proposés par Faucon et al. (1998)

1.4.2. Les aluminates de calcium hydratés

Dans les ciments, les aluminates de calcium hydratés résultent de l'hydratation d'aluminate tricalcique, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), et de ferroaluminate de calcium, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). L'hydratation de l'aluminate de calcium est basée sur un mécanisme de dissolution/précipitation qui aboutit, à température ambiante, à la formation d'hydrates $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) et $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{13}) (Minard, 2003; Odler, 2003). Ces composés présentent une structure lamellaire hexagonale. Ils se transforment au cours du temps en aluminate tricalcique hydraté $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ (C_3AH_6) de structure cubique. Cette phase est thermodynamiquement plus stable que les deux premières, à température ambiante. La conversion en C_3AH_6 est accélérée avec la température.

Les constantes d'équilibres des aluminates de calcium hydratés ont été calculées par Damidot (1995) :



Les courbes de solubilité, obtenues à partir de ces constantes, sont représentées sur la **figure I-20**. On constate, à partir de cette figure, la métastabilité des deux hydrates C₂AH₈ et C₄AH₁₃ par rapport à C₃AH₆. Ce diagramme permet aussi de mettre en évidence que la nature des hydrates va dépendre des concentrations en calcium et aluminium en solution. Si l'on transpose ces données dans le cas des traitements des argiles à la chaux, où la concentration en calcium est élevée, on aura tendance à former initialement C₄AH₁₃ et C₂AH₈ à température ambiante, suivi d'une conversion en aluminat tricalcique hydraté (C₃AH₆) qui est plus stable.

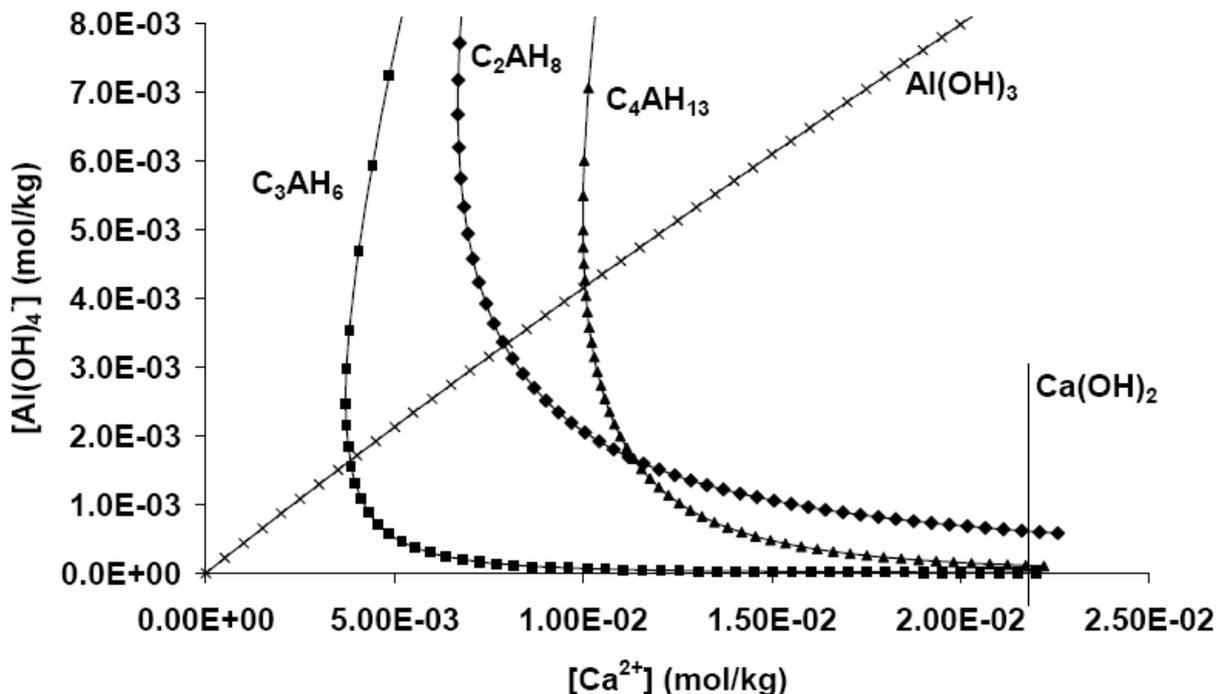


Figure I- 20 : Courbes de solubilités de Al(OH)₃, C₂AH₈, C₄AH₁₃, C₃AH₆ et Ca(OH)₂

Les aluminates de calcium hydratés C₂AH₈ et C₄AH₁₃ présentent une structure différente de celle de l'aluminat tricalcique hydraté C₃AH₆.

Les composés C_2AH_8 et C_4AH_{13} font partie de la famille des phases AFm ($Al_2O_3.Fe_2O_3.mon$), dont la formule générale est $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6].X.nH_2O$, où X correspond à un anion satisfaisant l'électroneutralité de la structure. L'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) fait, quant à lui, partie de la famille des hydrogénéats, où la formule générale est $Ca_3Al_2(SiO_4)_n(OH)_{12-4n}$, avec n compris entre 0 et 3, qui correspond au nombre de silicium incorporés dans la structure (Whittington and Cardile, 1996).

Les phases AFm présentent une symétrie hexagonale et une structure en feuillets basée sur celle de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$), de type CdI_2 , où un cation calcium Ca^{2+} sur trois est substitué par un cation aluminium Al^{3+} . Dans les feuillets, les cations calcium et aluminium sont en position octaédrique. La substitution d'un cation bivalent par un cation trivalent, au sein des feuillets, conduit à la formation d'une charge positive, qui est compensée par la présence d'anions dans l'espace interfoliaire, ainsi que des molécules d'eau. Les anions compensateurs sont respectivement l'hydroxyle OH^- , et le complexe d'aluminium $[Al(OH)_4]^-$, pour les phases C_4AH_{13} et C_2AH_8 (Odler, 2003). La quantité d'eau dans l'espace interfoliaire va directement dépendre de la température et de l'humidité relative (Renaudin, 1998). La nature de l'anion compensateur dépend de la composition de la solution. Ainsi, en présence de carbonates, des ions CO_3^{2-} peuvent être présents dans l'espace interfoliaire. En fonction de la concentration en CO_3^{2-} , on forme soit un hémicarboaluminate de calcium hydraté $3,5CaO.Al_2O_3.0,5CaCO_3.12H_2O$ ($C_{3,5}A\bar{C}_{0,5}H_{12}$) où l'interfeuille est composé d'anions hydroxyle (OH^-) et carbonate (CO_3^{2-}), soit un monocarboaluminate de calcium hydraté $3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O$ ($C_4A\bar{C}H_{11}$) où l'ion CO_3^{2-} est le seul anion (Renaudin, 1998). La **figure I-21** présente la structure du composé $C_4A\bar{C}H_{11}$.

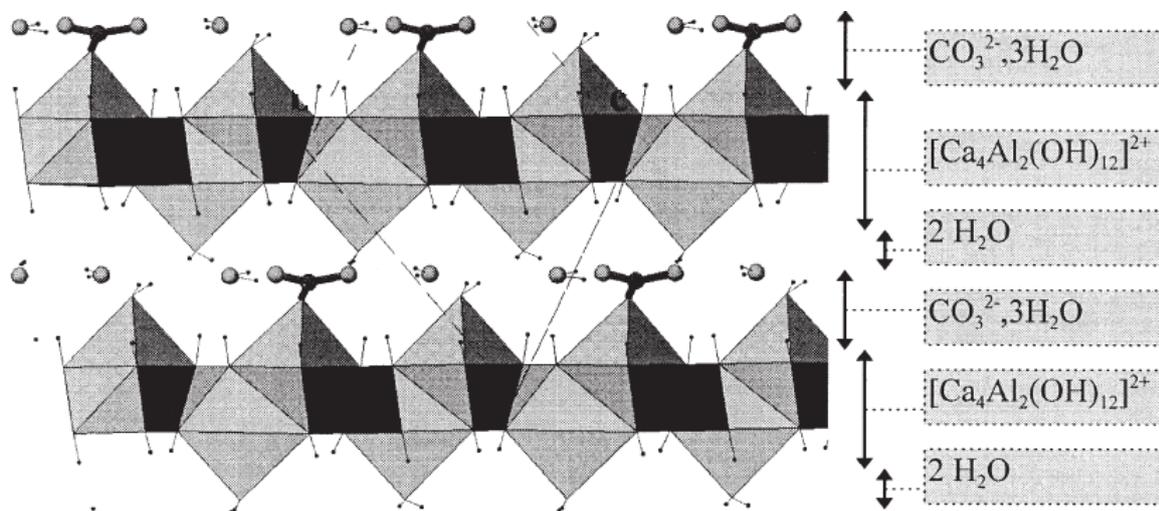


Figure I- 21 : Structure du monocarboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$) (Renaudin et al., 1999)

Enfin, en présence de silicium et aluminium en solution, il est également possible de former de la strätlingite (C_2ASH_8), dont l'anion compensateur est $[AlSi(OH)_8]^-$ (Giraudeau-Lenain, 2009).

L'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) présente une symétrie cubique et une structure construite à partir d'octaèdres d'aluminium $[Al(OH)_6]^{3-}$, de dodécaèdres de calcium $[Ca(OH)_8]^{6-}$ et de tétraèdres $[(OH)_4]$ (Lager et VonDreele, 1996; Mercury et al., 2006).

D'autres composés peuvent dériver de cette structure, notamment en présence de silice amorphe (Mercury et al., 2006; Rivas Mercury, 2007). En effet, ces auteurs ont étudié l'hydratation d'aluminates de calcium (CA , C_3A et $C_{12}A_7$) en présence de silice amorphe pendant 7 jours à 40 et 65°C et 31 jours à 90°C. A partir d'analyses DRX et d'affinement Rietveld, de microscopie électronique à transmission et de résonance magnétique nucléaire, ils ont montré la formation de katoite ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$), avec x compris entre 0 et 0,334. Ils ajoutent que la valeur de x augmente avec la température. Ils proposent un mécanisme basé sur la substitution de 4 OH^- par SiO_4^{4-} .

1.4.3. Conclusion

Cette étude bibliographique sur les aluminates et silicates de calcium hydratés a permis de décrire les structures des différents hydrates. La nature des ces composés hydratés dépend des solutions avec lesquelles ils sont équilibre. Les principaux aluminates de calcium hydratés sont C_2AH_8 , C_4AH_{13} et C_3AH_6 . Ce dernier est le plus stable des aluminates de calcium hydratés et peut résulter de la conversion, au cours du temps, de C_2AH_8 et C_4AH_{13} . Dans le cas des silicates de calcium hydratés, trois formes ont été décrites $CSH \alpha$, $CSH \beta$, $CSH \gamma$, dont la différence vient du rapport C/S (CaO/SiO_2).

Des substitutions isomorphiques peuvent se produire au sein des aluminates et silicates de calcium hydratés. Ainsi, de nombreuses variétés peuvent être obtenues suite à ces substitutions, parmi lesquelles les CASH, qu'on retrouve dans certaines études sur le traitement des argiles à la chaux.

I.5. Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de faire un bilan sur l'état des connaissances, dans un premier temps, des mécanismes réactionnels entre la chaux et les argiles, lors du traitement à la chaux et dans un deuxième temps, sur la réactivité des minéraux argileux en milieu alcalin.

Lors du traitement des argiles à la chaux, la plupart des études s'accordent à dire qu'il y a deux effets. Un premier effet qui se produit immédiatement et qui conduit à la floculation et un second qui intervient plus tardivement et qui conduit à la formation de composés hydratés aux propriétés liantes.

Toutefois, les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du traitement des argiles à la chaux restent, à l'heure actuelle, controversés. Il en est de même avec les produits de réaction, les aluminates et silicates de calcium hydratés. Les études qui ont montré la présence de ces phases sont difficilement comparables, compte tenu des différences de conditions expérimentales, et montrent des produits de compositions différentes. L'étude bibliographique sur les aluminates et silicates de calcium hydratés montrent, effectivement, qu'il existe de nombreuses phases. La composition de ces minéraux dépend des conditions expérimentales et peut évoluer avec le temps et/ou avec le milieu environnant avec lequel ils sont en équilibre.

La synthèse bibliographique du comportement des minéraux argileux en milieu alcalin nous indique que les minéraux argileux, ainsi que les feldspaths et le quartz, ont tendance à se dissoudre, en milieu alcalin. Toutefois, la plupart des études qui ont montré cet effet ont utilisé des solutions d'hydroxyde de potassium et/ou de sodium. Il existe très peu d'études sur l'effet d'une solution de chaux sur les minéraux argileux. Ceci ne nous permet pas de conclure quant à l'effet d'une solution de chaux sur les minéraux argileux.

L'objectif des chapitres suivant sera donc d'apporter des éléments de réponse relatives aux différentes interrogations soulevées dans ce premier chapitre.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET APPROCHES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre pour évaluer l'effet de la chaux aussi bien sur le comportement mécanique des matériaux que sur l'évolution physico-chimique.

II.1. Choix des matériaux

Dans cette étude, il a été choisi de travailler sur deux matériaux argileux, une kaolinite et une bentonite calcique. Le choix de ces matériaux s'est fait selon trois critères. Tout d'abord, nous souhaitons deux matériaux principalement constitués de minéraux argileux. Ensuite, afin d'évaluer, de manière générale, l'effet de la chaux sur les minéraux argileux, il a été choisi de travailler sur deux minéraux de structures différentes, une kaolinite (famille T-O) et une montmorillonite (famille T-O-T) (**Figure II-1**) qui représentent les deux principales familles des minéraux argileux. Enfin, le dernier critère s'est basé sur la quantité de fer présent dans les matériaux. En effet, comme nous voulons étudier l'effet de la chaux par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, il était nécessaire de disposer des matériaux de faible teneur en fer (< 3% en masse) afin de pouvoir utiliser cette technique de caractérisation.

Les matériaux choisis pour l'étude sont une **kaolinite Polwhite**, provenant d'une carrière de kaolins de Ploëmeur (Bretagne), fournit par la société IMERYYS et une **bentonite calcique Ikobond** fournit par la société IBECO (Allemagne). Ces matériaux ont été caractérisés d'un point de vue physico-chimique et géotechnique. Nous présenterons ces résultats dans une première partie. Une seconde partie sera consacrée à la description de l'approche expérimentale employée dans cette étude pour étudier les effets de la chaux sur les matériaux argileux.

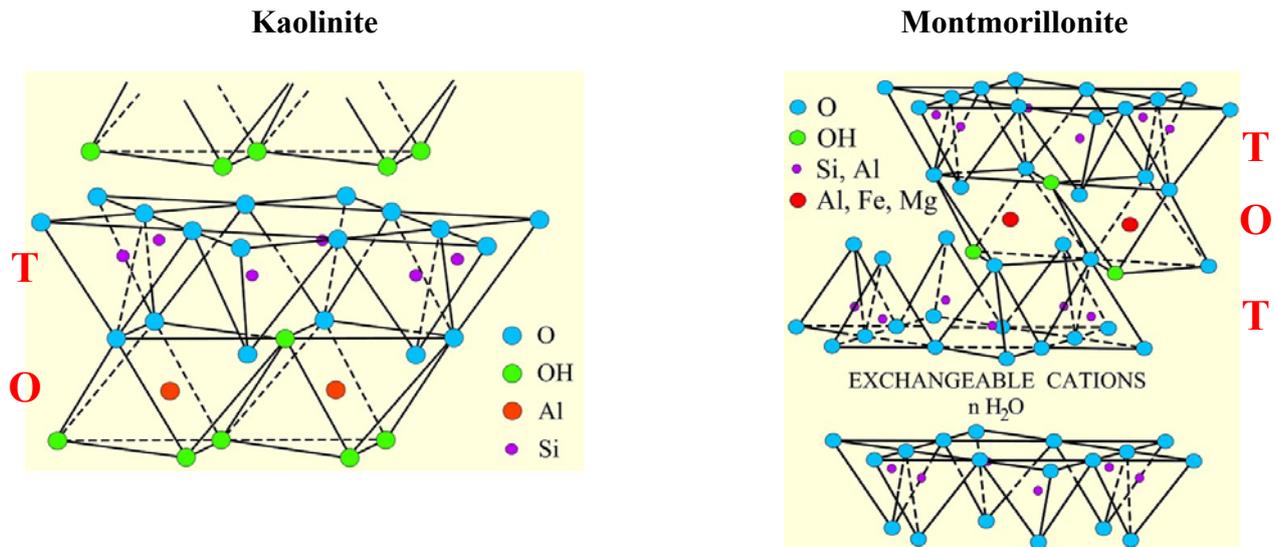


Figure II- 1 : Structure de la kaolinite (famille T-O) et de la montmorillonite (famille T-O-T). T représente une couche de tétraèdres de silicium et O une couche d’octaèdres d’aluminium

II.2. Caractérisation des matériaux

II.2.1. La chaux

La chaux utilisée dans cette étude est de la chaux vive (CaO) fournie par la société Lhoist. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le **tableau II-1**, à partir duquel on constate que la pureté de la chaux (CaO) est de 94%.

Analyses chimiques	
CaO+MgO(%)	95,8
MgO(%)	1,7
CaO(%)	94,0
CO ₂ (%)	1,25
Perte au feu (%)	2,4
SO ₃ (%)	0,2
CaO libre (%)	93,1
Essais physiques	
Passants à 2 mm (%)	100,0
Passants à 0.2mm(%)	87,2
Passants à 0.08 mm(%)	68,9

Tableau II- 1 : Caractéristiques de la chaux vive utilisée

En complément de ces analyses, nous avons effectué une analyse minéralogique par diffraction des rayons X (**Figure II-2**). La chaux vive (CaO) est partiellement hydratée et carbonatée puisque de la portlandite (Ca(OH)₂) et de la calcite (CaCO₃) sont observées sur le diffractogramme.

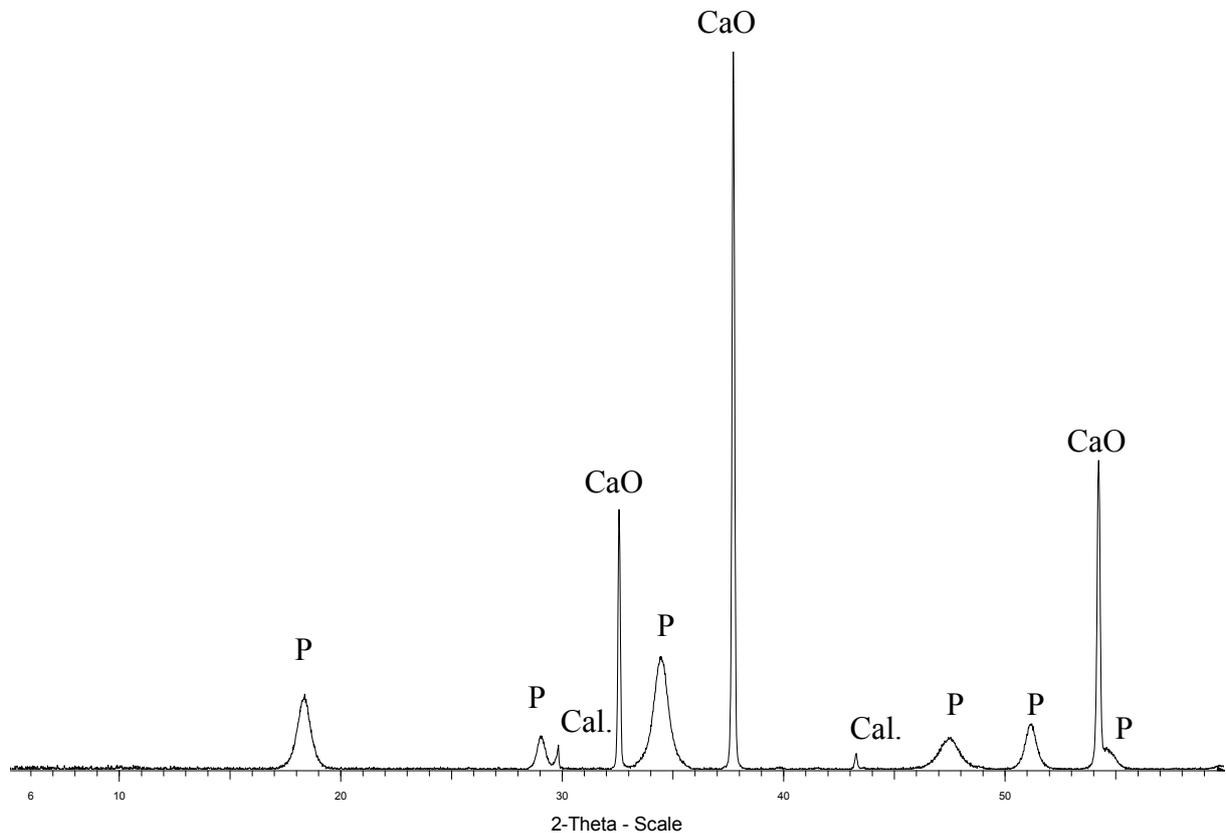


Figure II- 2 : Diffraction de rayons X de la chaux vive (CaO) utilisée. P = Portlandite (Ca(OH)₂), Cal. = Calcite (CaCO₃)

A partir d'une analyse thermique (ATG/DSC), présentée sur la **figure II-3**, nous avons estimé qu'il y avait environ 6,8% de portlandite et 1,2% de calcite dans la chaux utilisée pour cette étude.

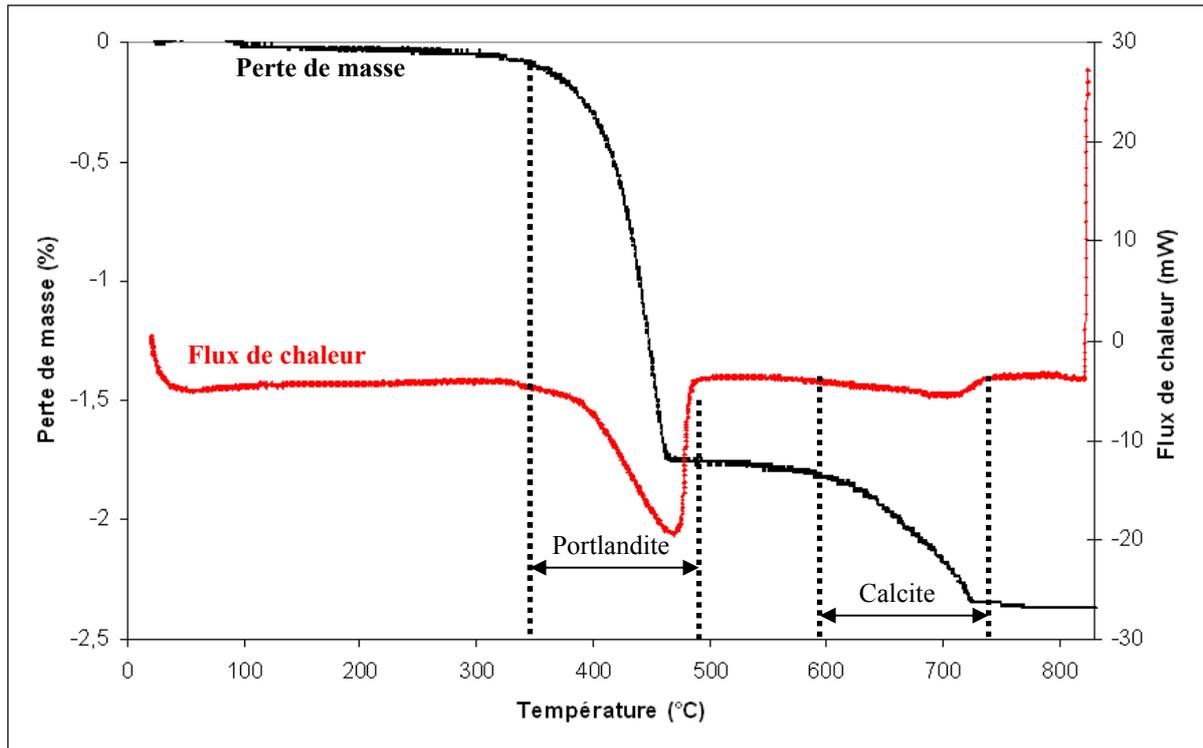


Figure II- 3 : Analyse thermique (ATG/DSC) de la chaux vive utilisée pour l'étude.

II.2.2. Les matériaux argileux

II.2.2.1. Analyse chimique

Les analyses élémentaires de la kaolinite Polwhite et de la bentonite calcique Ikobond ont été réalisées par ICP-OES, après une mise en solution par attaque acide (utilisation d'acide nitrique). Les résultats sont donnés dans le **tableau II-2**. Les matériaux sont relativement riches en silicium et en aluminium. Dans le cas d'une kaolinite pure ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $M = 258 \text{ g.mol}^{-1}$), le rapport massique Si/Al est environ 1,1. Dans notre cas, ce rapport est de 1,21. Le résultat est assez proche de la théorie. L'écart entre les deux résultats peut être dû à la présence d'autres phases silicatées et/ou la présence de silice libre (quartz) dans ce matériau.

Une formule idéale de la montmorillonite calcique est $\text{Ca}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $M = 372,6 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans ce cas, le rapport massique Si/Al est de l'ordre de 2,6. Pour la bentonite Ikobond, le rapport est 2,2. La différence observée suggère la présence d'autres phases, à base d'aluminium, et/ou à la présence de substitutions, souvent nombreuses dans la montmorillonite, qui peut influencer le rapport Si/Al.

Enfin, les analyses nous permettent de confirmer qu'on se trouve bien en présence de matériaux présentant une faible teneur en fer, qui est l'un des critères de choix dans la sélection des matériaux étudiés.

Eléments	Kaolinite Polwhite	Bentonite Ikobond
Si	51,58	59,07
Al	42,44	26,62
Fe	1,32	3,69
Mg	0,48	3,23
Ca	0,07	2,21
Na	0,10	3,09
K	4,02	2,09
Total	100,01	100

Tableau II- 2 : Analyses élémentaires (% massique) de la Kaolinite Polwhite et de la bentonite Ikobond déterminées par ICP-OES.

II.2.2.2. Analyses minéralogiques

Les analyses par diffraction des rayons X permettent d'identifier les principales phases cristallisées présentes dans les matériaux. La **figure II-4** présente le diffractogramme de la kaolinite Polwhite effectué sur une fraction grossière (< 315µm). On observe principalement les pics caractéristiques de la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). D'autres pics, caractéristiques de la muscovite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$), du quartz (SiO_2) et de la calcite, sont également présents. On se trouve donc en présence d'un matériau constitué de quatre phases.

On présente sur la **figure II-5**, les diffractogrammes effectués sur une fraction inférieure à 2µm, principalement constituée des minéraux argileux, avant et après avoir été saturée à l'éthylène glycol (EG). L'intérêt de la saturation à l'éthylène glycol est de se rendre compte, par variation de position des réflexions, de la présence ou non de minéraux gonflants dans le matériau. Dans le cas de la kaolinite Polwhite, on constate que les positions des réflexions restent inchangées, malgré la saturation, ce qui confirme l'absence de minéraux gonflants ; la kaolinite et la muscovite sont deux minéraux argileux non gonflants.

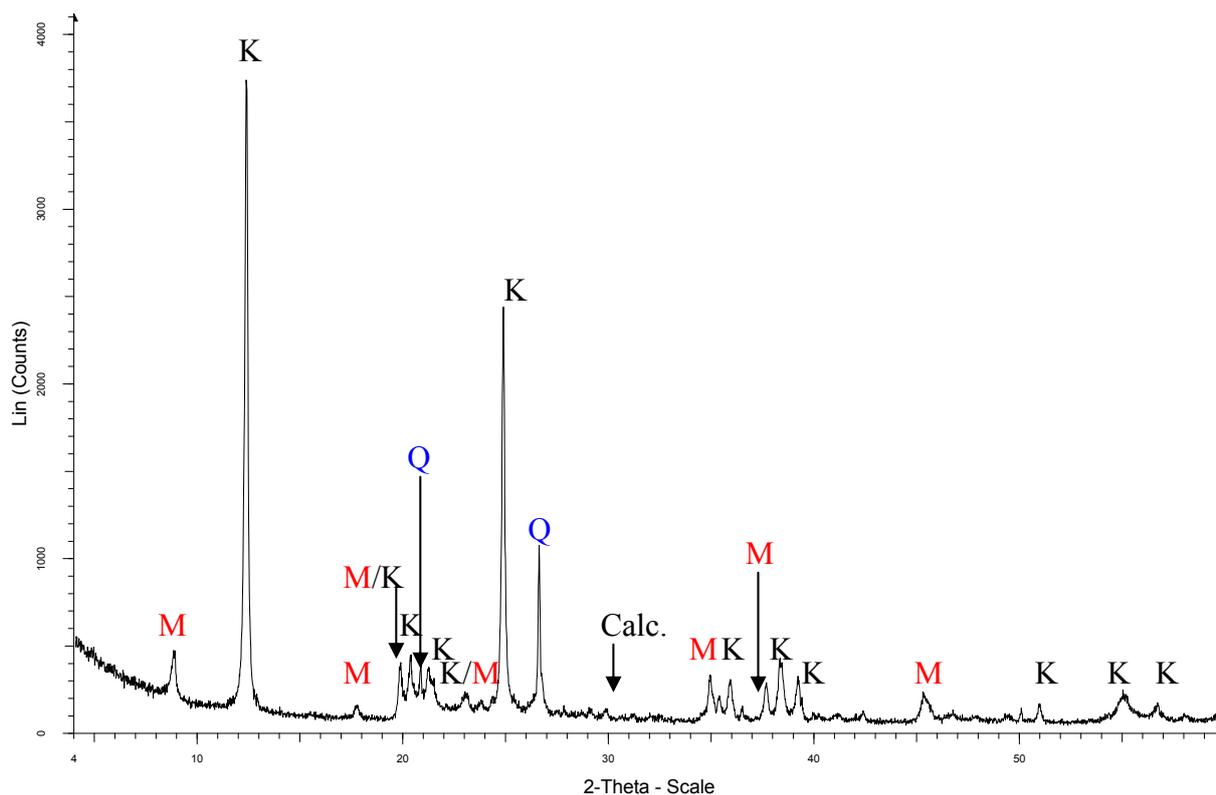


Figure II- 4 : Diffractogramme de la kaolinite Polwhite. M = Muscovite, K = Kalonite, Q = Quartz, Calc. = Calcite

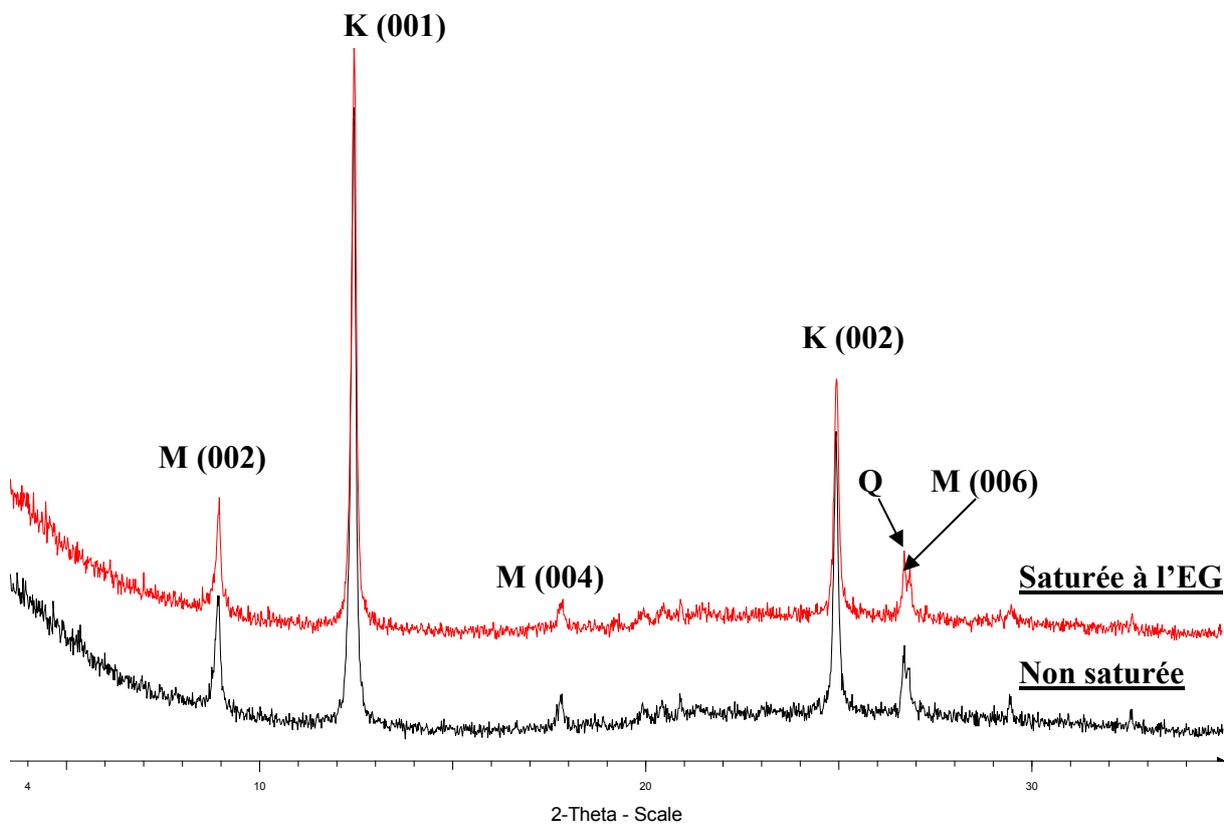


Figure II- 5 : Diffractogrammes de la kaolinite Polwhite, sur la fraction inférieure à 2 µm, avant et après saturation à l'éthylène glycol. K = Kaolinite ; M = Muscovite ; Q = Quartz

Hormis la calcite, qui a été estimée à 2% de la masse totale du matériau par calcimétrie, toutes les phases contiennent du silicium. Une analyse par résonance magnétique nucléaire du silicium (^{29}Si), nous a permis d'estimer la proportion des différentes phases présentes dans le matériau. En effet, par intégration des différents signaux du spectre du silicium ^{29}Si du matériau (**Figure II-6**), la composition minéralogique de la kaolinite Polwhite est la suivante:

- Kaolinite : ~88%
- Muscovite : ~10%
- Quartz : ~1%
- Calcite : ~2%

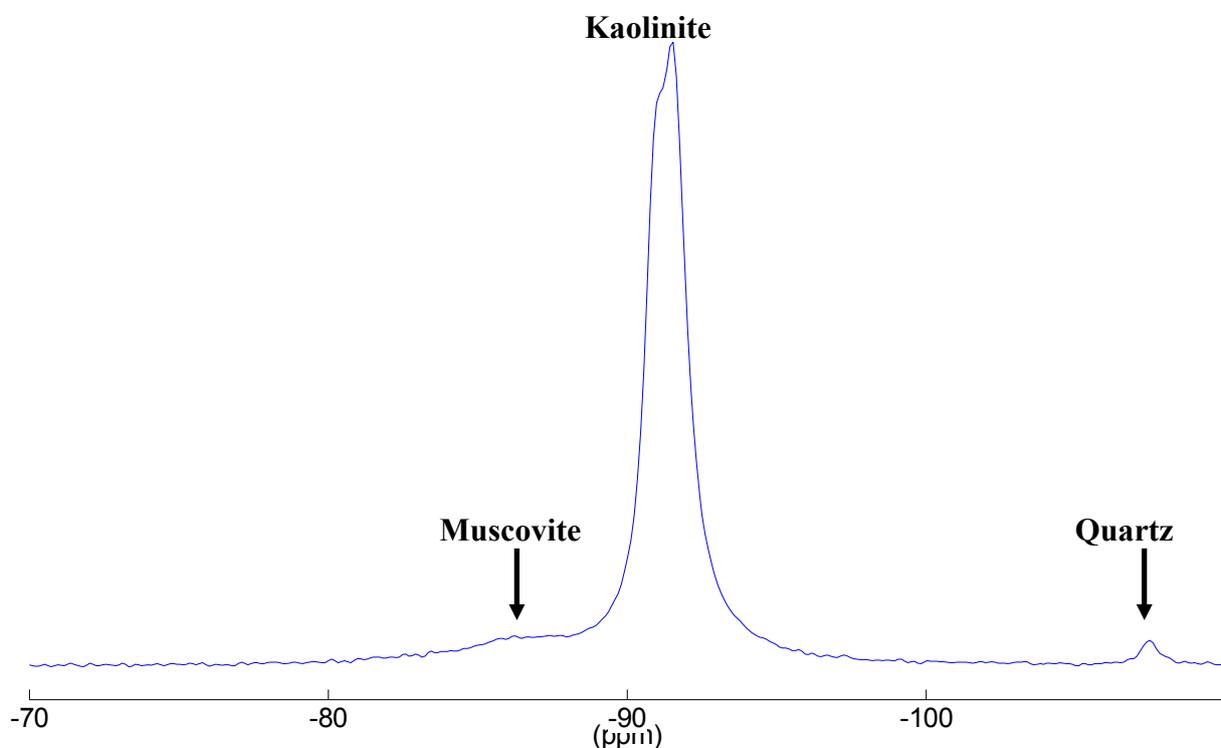


Figure II- 6 : Spectre RMN du silicium ^{29}Si de la kaolinite Polwhite

Concernant la bentonite calcique Ikobond, la principale phase du matériau, observée par diffraction des rayons X (**Figure II-7**), est la montmorillonite calcique ($\text{Ca}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). D'autres minéraux tels que la cristobalite (SiO_2), un feldspath potassique (KAlSi_3O_8), du rutile (TiO_2), de la calcite ou encore du phlogopite ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) sont également présents dans le matériau. La minéralogie est plus complexe que celle trouvée dans la kaolinite Polwhite.

L'allure des réflexions caractéristiques de la montmorillonite, à $2\theta = 20$ et 35° traduit un système pour lequel l'empilement des feuillets est désordonné (empilement turbostratique).

La **figure II-8** permet de nous rendre compte des différents empilements possibles et notamment l'empilement turbostratique qui caractérise la montmorillonite, présente dans la bentonite Ikobond. Ce type d'empilement est souvent rencontré dans les minéraux de types smectites (Moore and Reynolds, 1997).

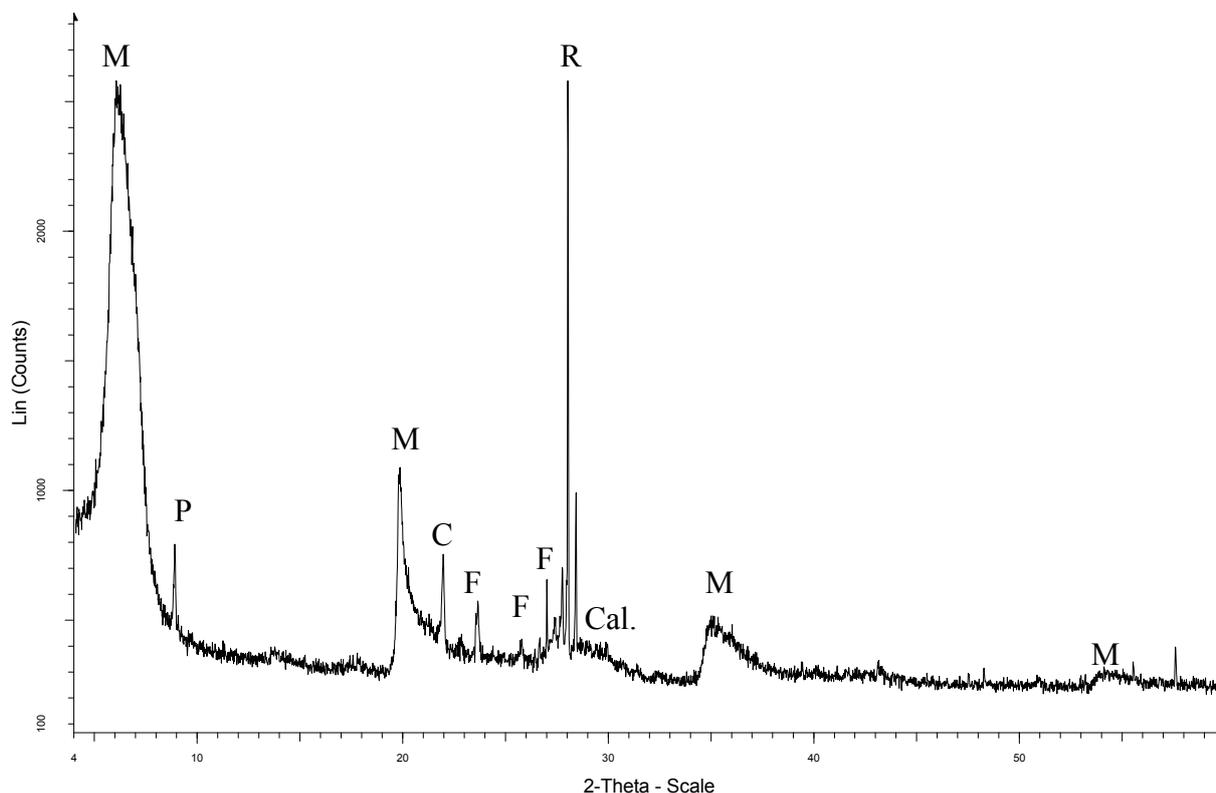


Figure II- 7 : Diffraction des rayons X de la bentonite calcique Ikobond. M = Montmorillonite ; P = Phlogopite ; C = Cristobalite ; F = Feldspath ; R = Rutile ; Cal. = Calcite

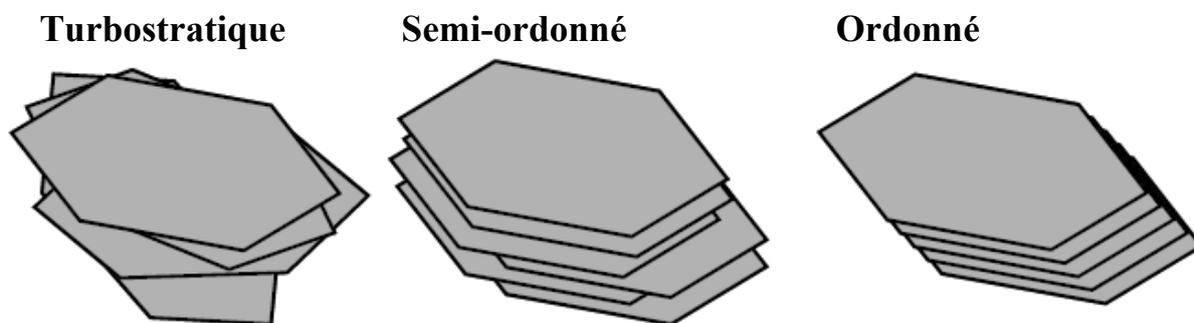


Figure II- 8 : Les différents types d'empilement dans les argiles (Ferrage, 2004)

Le caractère gonflant de la montmorillonite est mis en évidence après saturation à l'éthylène glycol (EG), sur la fraction inférieure à 2 μ m (**Figure II-9**). En effet, on peut constater un

déplacement des réflexions 00l, dont par exemple la réflexion (M, 001), située initialement à $2\theta = 6^\circ$ (ce qui représente une distance basale de la montmorillonite de 14,7 Å), qui se trouve après saturation à $2\theta = 5,3^\circ$ (distance basale de 16,7 Å). On peut ajouter que la distance basale de la montmorillonite non saturée à l'éthylène glycol, 14,7 Å, est caractéristique d'un système dont le cation interfoliaire est bi-hydraté (Ferrage, 2004).

On notera, que la fraction inférieure à 2µm est principalement constituée de montmorillonite. La plupart des minéraux accessoires identifiés dans la fraction grossière ne sont plus observés dans les diffractogrammes présentés sur la **figure II-9**.

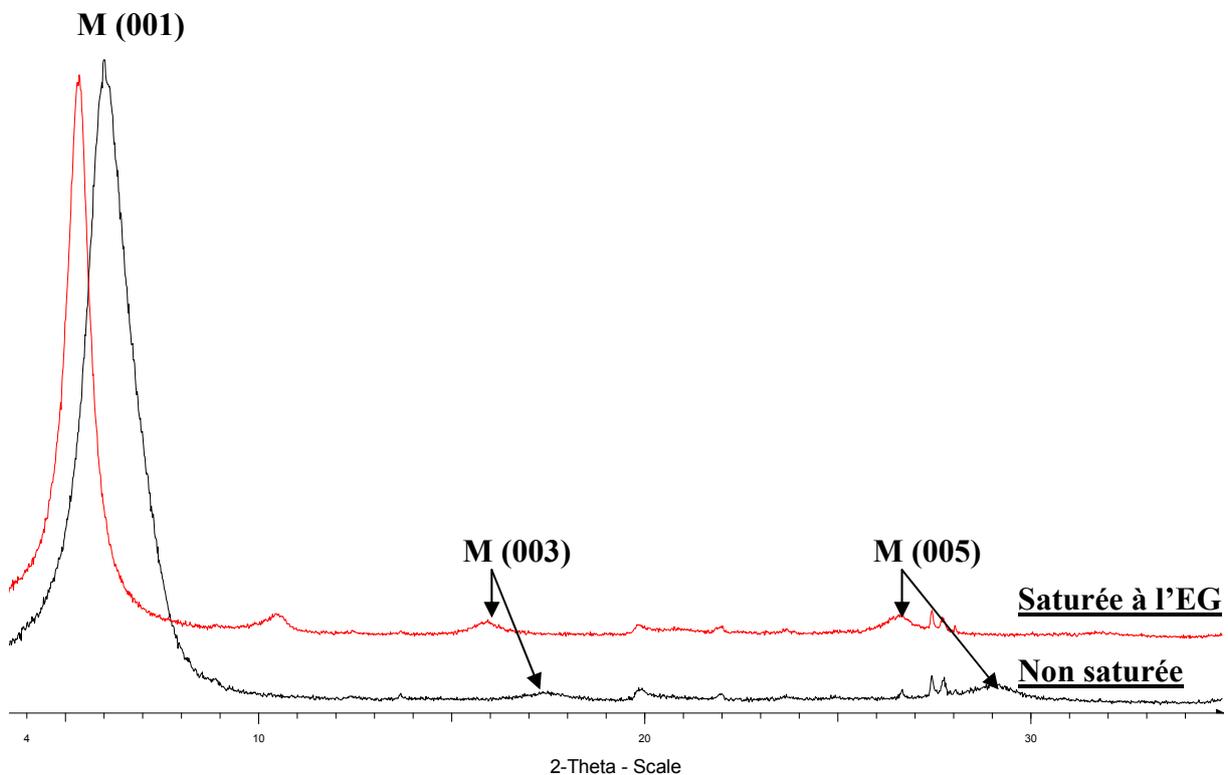


Figure II- 9 : Diffractogrammes de la bentonite Ikobond, sur la fraction inférieure à 2 µm, avant et après saturation à l'éthylène glycol. M = Montmorillonite

De la même manière que la kaolinite Polwhite, les principaux minéraux présents dans le matériau, sont à base de silicium. L'estimation de la proportion de chaque phase, déterminée à partir de RMN du silicium ^{29}Si (**Figure II-10**), est la suivante :

- Montmorillonite : ~83%
- Feldspaths : ~10%
- Cristobalite : ~5%
- Calcite : 2% (déterminée par calcimétrie)

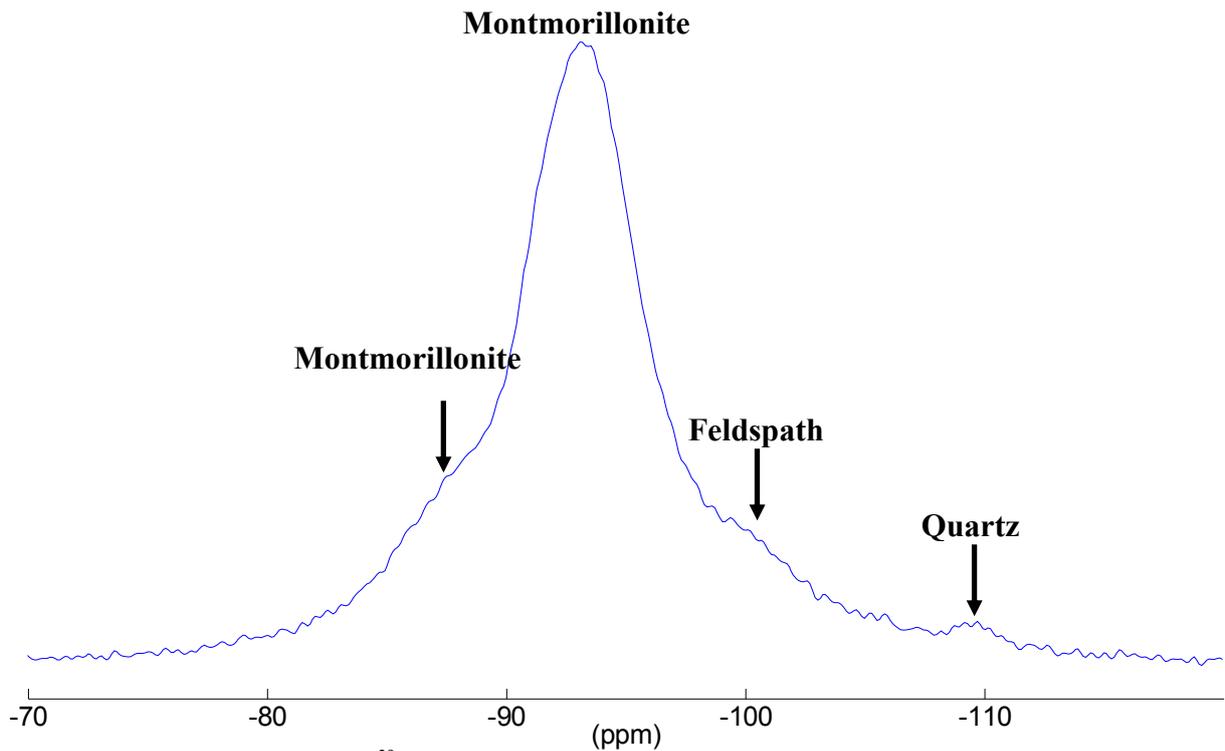


Figure II- 10 : Spectre RMN du ²⁹Si de la bentonite calcique

II.2.2.3. Analyses géotechniques et physiques

Les principales caractéristiques géotechniques et physiques de la kaolinite Polwhite et de la bentonite calcique Ikobond sont données dans le **tableau II-3**. L'ensemble de ces caractéristiques (granulométrie, teneur en eau, limites de plasticité-liquidité, valeur au bleu de méthylène, masse volumique, capacité d'échange cationique) a été déterminé à partir des différentes normes couramment utilisées pour caractériser un sol.

Contrairement à la kaolinite Polwhite, la bentonite calcique Ikobond est un matériau très plastique (IP = 103,5%) et présentant une forte teneur en eau (W). Ceci est lié à la nature de la montmorillonite qui a une grande capacité à adsorber l'eau, contrairement à la kaolinite. La capacité à adsorber l'eau confère à la montmorillonite un potentiel de gonflement qu'on ne trouve pas dans la kaolinite.

	Kaolinite Polwhite	Bentonite Ikobond
Granulométrie (par sédimentation)		
< 80µm	100%	96%
< 2µm	50%	35%
Propriétés physiques		
Teneur en eau, W (%)	1,07	14,06
Limite de plasticité, Wp (%)	40,2	54,5
Limite de liquidité, W _L (%)	52	158
Indice de plasticité, Ip (%)	17,8	103,5
Valeur au bleu, VBS	1,4	25,3
(g/100g)	2,6	2,8
Densité, ρ _s (g.cm ⁻³)	13,35	47,84
Surface spécifique (m ² /g)		
Capacité d'échange cationique, CEC (meq/100g)	5,88	55,30

Tableau II- 3 : Caractéristiques géotechniques et physiques de la kaolinite Polwhite et de la bentonite Ikobond.

II.3. Caractérisations mécaniques et spectroscopiques

L'objectif dans cette étude est de lier le comportement mécanique des matériaux traités à la chaux à des mécanismes réactionnels physico-chimiques qui se déroulent entre la chaux et les minéraux argileux. Afin d'évaluer l'influence de la teneur en chaux, trois dosages ont été considérés : 2, 5 et 10% en masse.

Le dosage de 2% de chaux a été choisi en fonction de l'essai pH d'Eades and Grim (1966), qui, selon ces auteurs, donne une indication sur le point de fixation de la chaux (PFC), c'est à dire sur la quantité minimale de chaux à ajouter afin de satisfaire complètement l'échange cationique. La **figure II-11** présente les résultats obtenus pour les deux matériaux, où avec 2% de chaux on se trouve avec un pH de saturation, dans le cas de la kaolinite et proche de la saturation avec la bentonite. Nous avons ensuite choisi de travailler avec un très fort dosage, 10%, afin de nous assurer qu'on soit bien en excès de chaux et qu'il y ait une réactivité avec les matériaux argileux. Le dosage de 5% de chaux nous sert ici d'intermédiaire entre les deux précédents dosages.

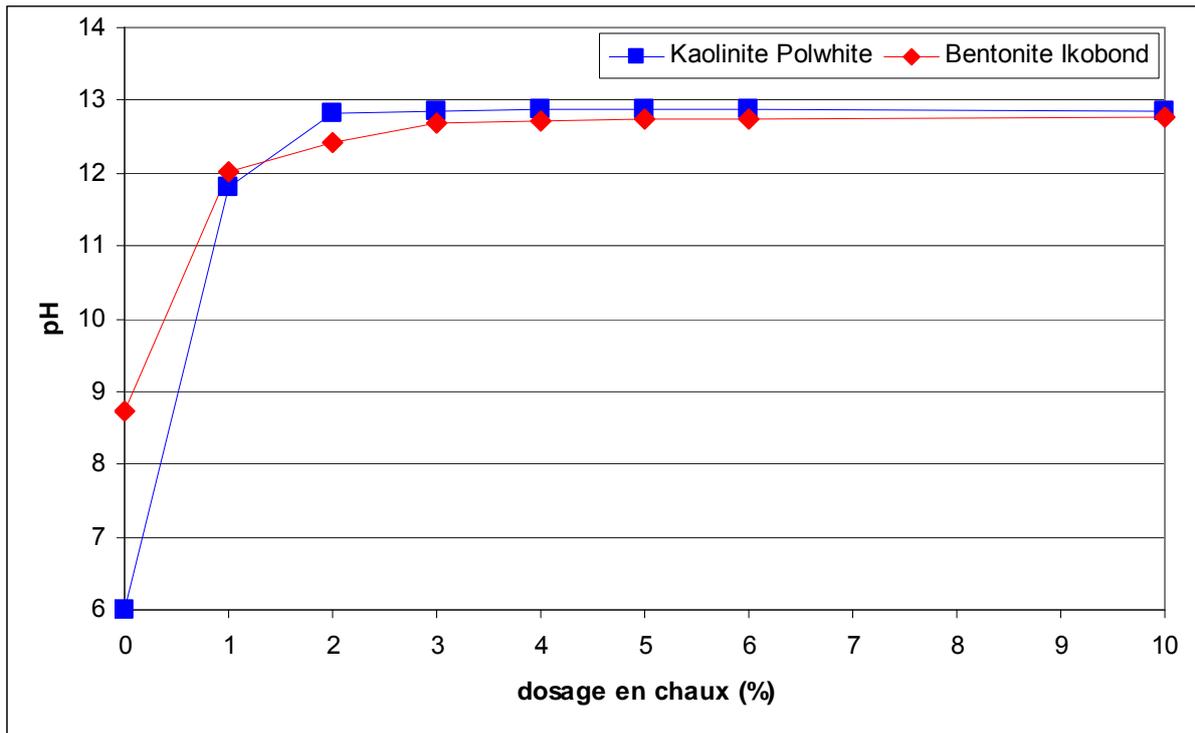


Figure II- 11 : Détermination du point de fixation de la chaux pour la kaolinite Polwhite et la bentonite Ikobond

Le comportement mécanique sera suivi par des mesures de résistance en compression simple et des mesures de cohésion non drainée, sur des périodes de traitement allant de 1 heure à 98 jours de cure. En parallèle, une caractérisation minéralogique et des observations microscopiques des matériaux non traités et traités seront effectuées, dans le but de pouvoir lier les deux approches.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter successivement l'approche macroscopique en décrivant les conditions de préparation des matériaux, des essais de caractérisation mécanique, et l'approche physico-chimique qui consistera en une description des techniques de caractérisation et des conditions opératoires suivies pour les analyses.

II.3.1. Approche macroscopique

Dans cette approche, l'un des objectifs est d'évaluer l'effet de la chaux sur le comportement mécanique des matériaux préparés dans des conditions proches de celles qu'on peut rencontrer dans la réalité. Ces conditions correspondent aux conditions optimales de compacité, c'est-à-dire à la teneur en eau qui permet d'atteindre la plus forte densité du

matériau. Des éprouvettes ont donc été confectionnées de manière à pouvoir mesurer la résistance à la compression simple.

Dans le but de vérifier s'il était possible de généraliser l'effet du traitement sur le comportement mécanique des matériaux, nous avons choisi de réaliser deux autres études dans des conditions hydriques plus importantes : à une et deux fois la limite de liquidité du matériau considéré ($1W_L$ et $2W_L$). Dans ces conditions les matériaux traités se trouvent sous forme de pâtes. L'un des essais permettant une mesure mécanique est l'essai scissométrique, qui mesure la cohésion non drainée du matériau, car l'essai en compression simple n'est pas possible pour des conditions hydriques trop importantes. La **figure II-12** permet de schématiser l'approche choisie dans cette étude en fonction des conditions hydriques. Dans un cas, on se trouve avec un matériau préparé dans des conditions qui lui confèrent un état solide (conditions optimales de compacité). A l'opposé, en se plaçant à deux fois la limite de liquidité ($2W_L$), le matériau est très humide. Dans ce cas, il est sous forme de pâte. Il existe une dernière condition où on se trouve à la limite de liquidité, qui est la transition entre l'état plastique et liquide d'un matériau.

Nous allons donc décrire, dans la suite, les modes de préparation des matériaux pour les différentes conditions et les principes des essais de résistance à la compression simple et des essais scissométriques employés dans cette étude.

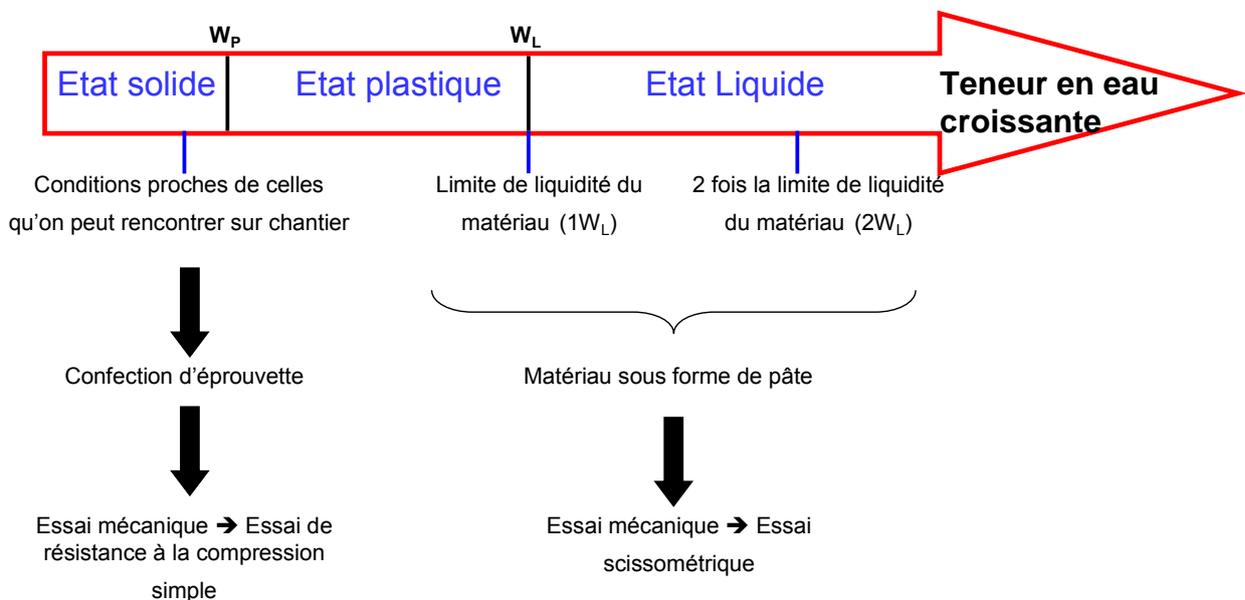


Figure II- 12 : Schéma des différentes conditions de traitement des matériaux en fonction de la teneur en eau. W_p = limite de plasticité, W_L = limite de liquidité

II.3.1.2. Résistance à la compression simple

II.3.1.2.a. Préparation et traitement des matériaux

La procédure de préparation des matériaux est la même pour la détermination des conditions optimales de compacité que pour la confection des éprouvettes pour l'étude en compression simple.

Pour les deux cas, le mode opératoire est le suivant :

- 1- Mélange du matériau avec de l'eau déminéralisée pour atteindre la teneur en eau souhaitée.
- 2- Conservation du mélange dans des sacs hermétiques à température ambiante pendant respectivement 3 et 7 jours pour la kaolinite et la bentonite. Cette étape est nécessaire afin d'homogénéiser la teneur en eau du matériau. De par sa sensibilité à l'eau, la bentonite nécessite un temps plus long d'homogénéisation.
- 3- Dans le cas des matériaux traités, la quantité de chaux correspondant au dosage considéré est ajoutée au matériau préalablement humidifié. Le mélange est malaxé à l'aide d'un malaxeur à couteaux (**Figure II-13**). La quantité de chaux à introduire est calculée selon l'expression suivante (**eq.1**) :

$$\% \text{ de Chaux} = \frac{\text{Masse de chaux}}{\text{Masse de chaux} + \text{Masse sèche de sol}} \quad (\text{eq.1})$$



Figure II- 13 : Malaxeur à couteaux utilisé pour malaxer le mélange matériau humide – chaux vive.

- 4- Dans le cas des matériaux traités, le mélange obtenu après malaxage est mis en repos dans un sac hermétique pendant 1 heure à température ambiante.
- 5- Compactage statique des éprouvettes, à l'aide d'une presse de 50 kN, avec une vitesse de 50 mm/min.

II.3.1.2.b. Détermination des conditions optimales de compacité

L'essai permettant de déterminer les caractéristiques optimales de compactage d'un matériau est l'essai Proctor. Cet essai consiste à déterminer, pour une énergie de compactage donnée, la teneur en eau (W) à laquelle le matériau doit être compacté pour que sa masse volumique (ρ_d) soit maximale.

Le principe de l'essai consiste à compacter (énergie de compactage : $\sim 600 \text{ kN/m}^3$), dans un moule de volume connu (70 mm de diamètre et 19 mm de hauteur), un échantillon de matériau à une teneur en eau connue et à déterminer la masse volumique sèche (ρ_d) de l'échantillon après compactage. La masse volumique est déterminée selon l'équation suivante (eq.2):

$$\rho_d = \rho_h / (1+W) \quad (\text{eq.2})$$

Où ρ_h est la masse volumique de l'échantillon humide.

L'essai est répété plusieurs fois sur des échantillons préparés à différents teneurs en eau. On détermine ainsi plusieurs densités en fonction de différentes teneurs en eau. La courbe de densité sèche (ρ_d) en fonction de la teneur en eau (W), aussi appelée courbe Proctor, permet de déterminer une valeur maximale de densité sèche, ainsi que la teneur en eau qui lui est associée. Ces deux valeurs sont les caractéristiques optimales de compactage.

Les courbes Proctor des deux matériaux non traités et traités sont présentées sur les **figures II-14 et II-15**. Ces courbes sont accompagnées du **tableau II-4** qui présente les valeurs optimales de compacité des deux matériaux sans et avec la chaux.

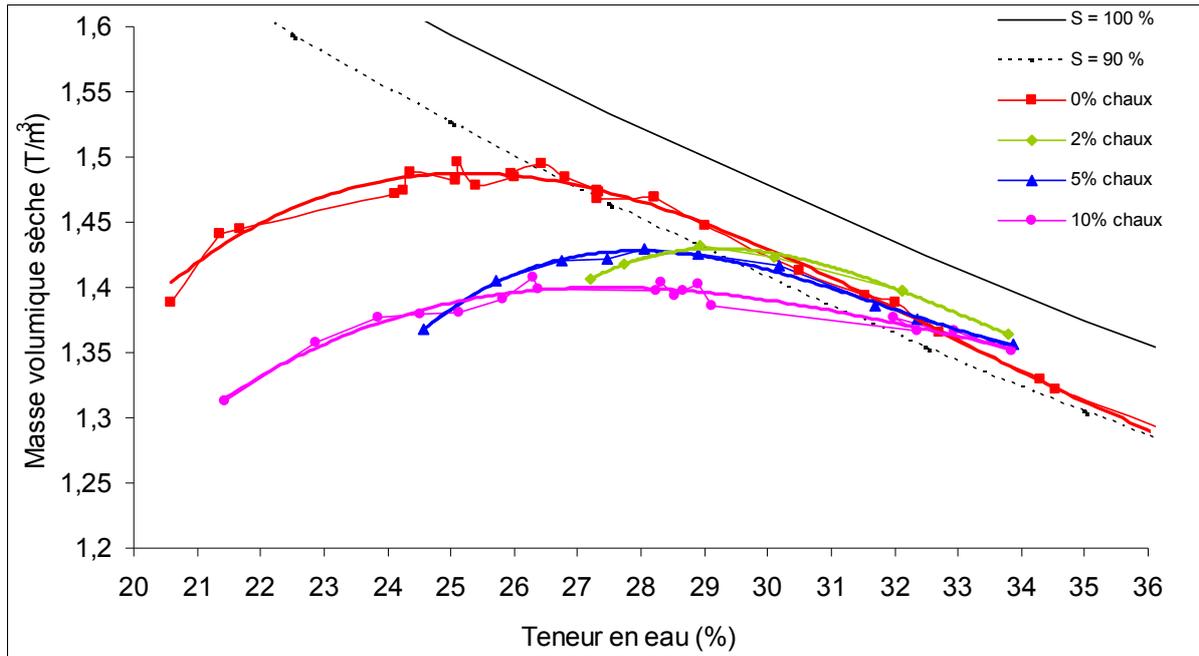


Figure II- 14 : Courbes Proctor de la kaolinite Polwhite non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux ; La courbe de saturation $S = 100\%$ indique la teneur en eau pour laquelle tous les vides du matériau sont remplis d'eau. ($S = 90\% \rightarrow 90\%$ des vides sont remplis)

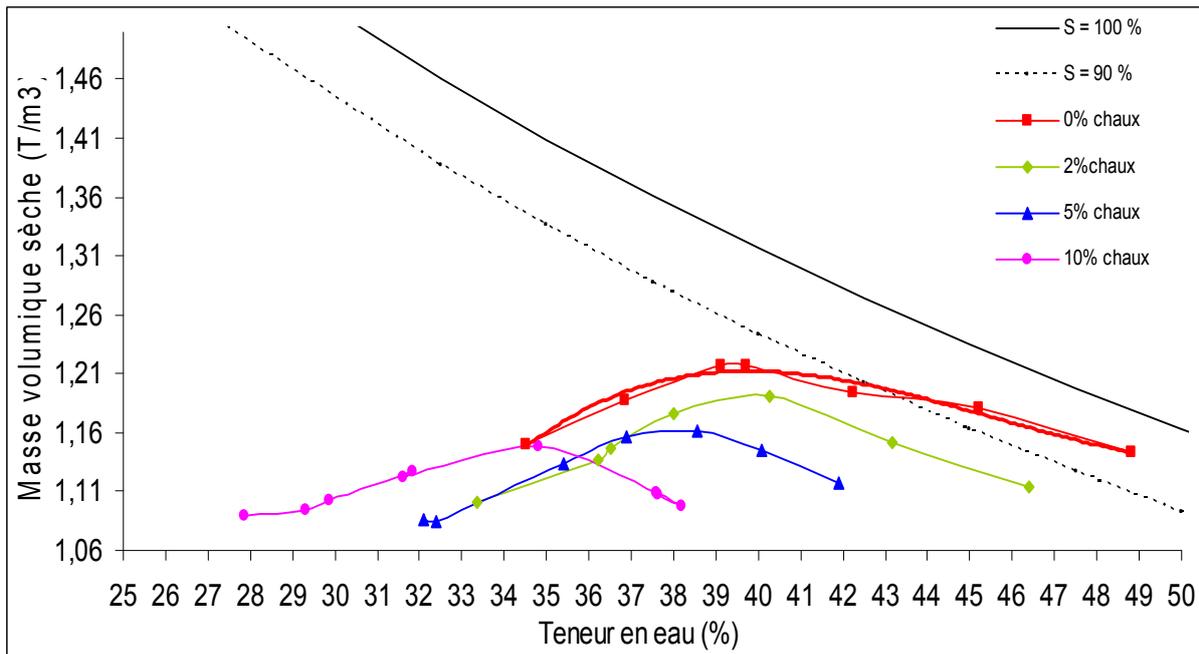


Figure II- 15 : Courbes Proctor de la bentonite calcique Ikobond non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux. La courbe de saturation $S = 100\%$ indique la teneur en eau pour laquelle tous les vides du matériau sont remplis d'eau. ($S = 90\% \rightarrow 90\%$ des vides sont remplis)

Matériau	Optimum	0% CaO	2% CaO	5% CaO	10% CaO
Kaolinite Polwhite	$W_{opt} \%$	25,5	29,5	28	27,5
	ρ_{dmax}	1,48	1,44	1,44	1,4
Bentonite calcique Ikobond	$W_{opt} \%$	40	40,3	37,5	34,8
	ρ_{dmax}	1,22	1,19	1,16	1,15

Tableau II- 4 : Valeurs des teneur en eau (W_{opt}) et densité sèche (ρ_{dmax}) optimales des deux matériaux non traités et traités avec 2, 5 et 10% de chaux

Les résultats montrent que la chaux a une influence sur les conditions optimales de compacité. Cela se traduit par une diminution de la densité sèche du matériau. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la teneur en eau, dans le cas de la kaolinite Polwhite, alors que pour la bentonite calcique Ikobond, la teneur en eau diminue.

Les optimums obtenus (**Tableau II-4**) sont les valeurs prises en compte pour l'étude de la résistance à la compression simple.

II.3.1.2.c. Confection des éprouvettes

Les éprouvettes de matériaux non traités et traités à la chaux, préparées pour l'étude en compression simple, ont été confectionnées par compactage à 98,5% des conditions optimales de compacité, déterminées précédemment. Ces conditions de compactage sont proches des conditions de compactage atteintes sur chantier.

Dans un moule cylindrique de volume connu (50 mm de diamètre, 100 mm de hauteur), une masse de matériau correspondante au volume du moule est introduite. La masse est estimée à partir de la masse volumique sèche, à 98.5% de l'optimum (**eq.3**):

$$M = 0.985 * \rho_{d \max} * V * \left(1 + \frac{W_{opt}}{100} \right) \quad (\text{eq.3})$$

Où $\rho_{d \max}$ est la densité sèche du matériau à l'optimum Proctor, V le volume de l'éprouvette et W_{opt} la teneur en eau à l'optimum Proctor.

Le matériau est ensuite compacté à l'aide d'une presse hydraulique par compression axiale avec une vitesse de compactage de 50 mm/min.

Après compactage, les éprouvettes sont conditionnées dans du film plastique et du papier aluminium. Ces conditions permettent à la fois de maintenir constante la teneur en eau des éprouvettes et d'éviter les contacts avec l'air, afin de limiter la carbonatation de la chaux au sein des matériaux.

Les éprouvettes ont été soumises à un temps de cure allant de 1 heure à 98 jours. La cure a été réalisée à une température constante de 20°C. En considérant que l'élévation de température accélère la stabilisation des sols (Little, 1995; Mooney and Toohey, 2010), nous avons réalisé une seconde série d'essais, où les éprouvettes ont été conservées dans une étuve à 50°C avec

des temps de cure allant de 1 à 98 jours, dans le but d'évaluer le comportement des matériaux traités à long terme. Dans ce cas, les éprouvettes ont été conditionnées de la même manière que la première série, puis introduites dans un sac plastique étanche et placées dans l'étuve immédiatement après leurs confections.

II.3.1.2.d. Mesure de la résistance à la compression simple

Les influences de la teneur en chaux (2, 5 et 10%) et du temps de cure (1 à 98 jours à 20 et 50°C) ont été évaluées par des mesures à la compression simple sur les éprouvettes confectionnées, selon le protocole décrit précédemment.

Le principe de la mesure de la résistance à la compression simple consiste en une application d'une compression axiale sur l'éprouvette, jusqu'à la rupture de celle-ci. La compression est appliquée avec l'aide d'une presse hydraulique et une vitesse de compression de 1 mm/min.

II.3.1.3. Essai scissométrique

L'essai scissométrique permet de déterminer la cohésion non drainée (C_u), c'est à dire la résistance au cisaillement, d'un matériau d'un matériau selon la norme NF P 94-072. Dans le cadre de notre étude, ces essais concernent les matériaux préparés à forte teneur en eau : une et deux fois la limite de liquidité des matériaux (1 et 2 W_L). Les limites de liquidité (W_L) sont respectivement de 50 et 160% d'eau, pour la kaolinite Polwhite et la bentonite calcique Ikobond.

Outre la mesure de cohésion non drainée des matériaux, obtenue à partir de ces essais, nous évaluerons le caractère réversible du traitement à la chaux, par des mesures sur des matériaux déstructurés, dont on décrira le principe dans la suite.

II.3.1.3.a. Préparation des matériaux

Les matériaux sont préparés à l'aide d'un malaxeur dans lequel on introduit le matériau, la quantité nécessaire de chaux, selon le traitement, et la quantité d'eau pour atteindre la teneur en eau souhaitée. Le malaxage dure 2 minutes. Le mélange est ensuite

placé dans un moule (hauteur 80 mm, diamètre 60 mm) et laissé au repos, dans une salle climatisée à 20°C, pour une période variant de 1 heure à 98 jours.

Les dimensions du moule respectent celles préconisées par la norme NF P 94-072 pour réaliser l'essai scissométrique.

Pendant la période de cure, l'échantillon est recouvert de film plastique et de papier aluminium afin de maintenir la teneur en eau constante et minimiser les contacts avec l'air.

II.3.1.3.b. Principe de l'essai scissométrique

Le principe de l'essai consiste à introduire un moulinet, composé d'une tige et de quatre pales, dans le matériau puis à entraîner en rotation, par rapport à un axe vertical, les pales du moulinet. Cela permet de mesurer le moment de torsion en fonction de l'angle imposé. Un couplemètre sert à produire la rotation de la tige solidaire du moulinet et à mesurer le moment de torsion et l'angle de rotation des pales.

La **figure II-16** présente le scissomètre de laboratoire utilisé pour l'étude et un moulinet constitué de quatre pales.

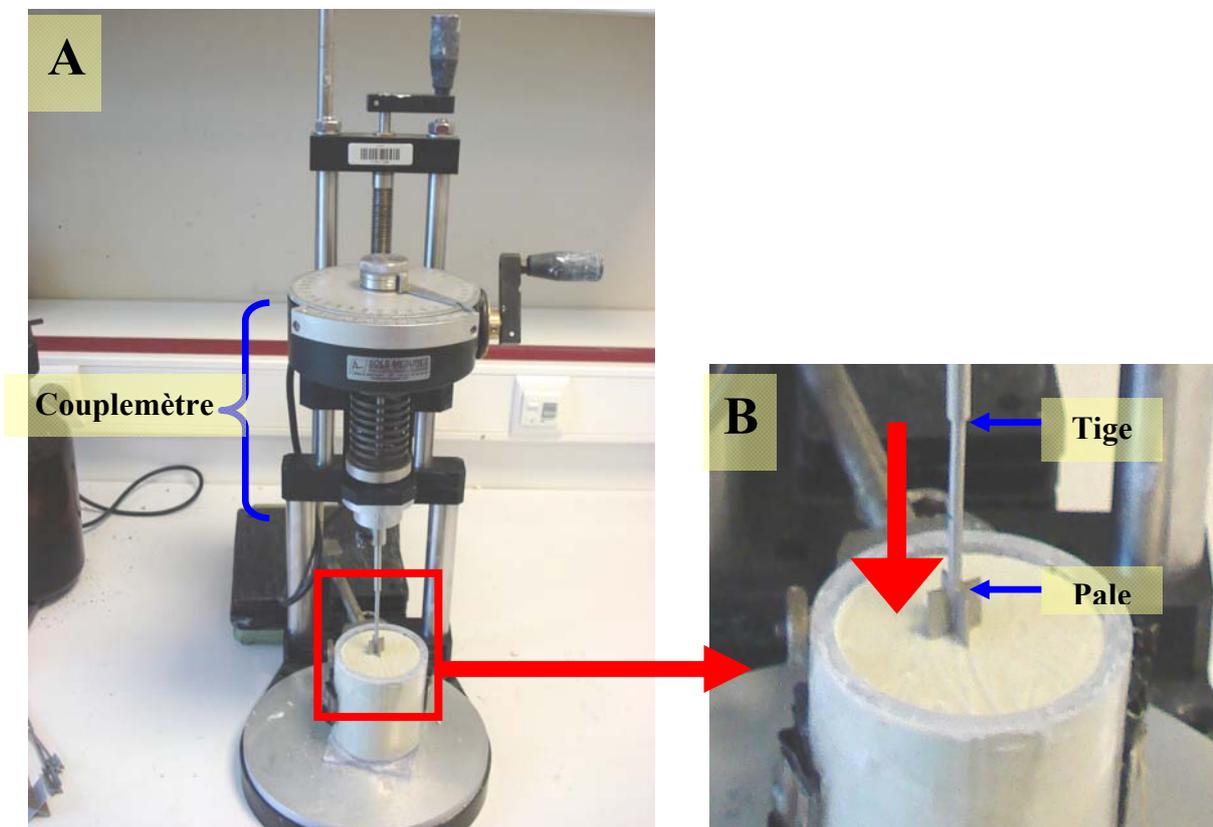


Figure II- 16 : Scissomètre de laboratoire utilisé dans l'étude (A) et agrandissement du moulinet (B)

On dispose de trois moulinets présentant des dimensions de pales différentes et quatre ressorts, qui permettent de mesurer le couple frottement-rotation, présentant des constantes de torsion différentes (**Figure II-17**). Les caractéristiques des moulinets et ressorts sont données dans les **tableaux II-5 et II-6**. Le choix du moulinet et du ressort est fonction de la cohésion présumée du matériau. Pour un matériau présentant de faibles valeurs de cohésion, on choisira un moulinet avec de grandes pales, associé à un ressort de faible constante de torsion. Inversement pour un matériau présentant une forte cohésion, on choisira un moulinet avec de petites pales et un ressort de forte constante de torsion.

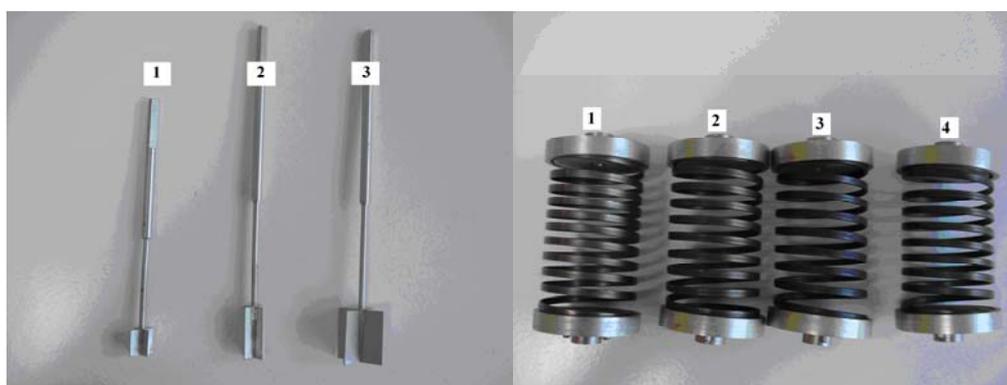


Figure II- 17 : Moulinets et ressorts du scissomètre

Moulinet	Hauteur des pales (mm)	Longueur des pales (mm)
1	12,7	12,7
2	25,4	12,7
3	25,4	25,4

Tableau II- 5 : Dimensions des pales des trois moulinets utilisés

Ressort	1	2	3	4
Constante de torsion (N.mm/deg)	0,792	1,592	2,619	3,771

Tableau II- 6 : Constantes de torsion des différents ressorts utilisés

II.3.1.3.c. Mesure de la cohésion non drainée

Les conditions opératoires pour effectuer les mesures de cohésion non drainée des matériaux non traités et traités à la chaux sont les suivantes :

- 1- Enfoncement d'une profondeur de 18mm de tige, du moulinet dans le matériau
- 2- Cisaillement du matériau par rotation du moulinet. Ce dernier est entraîné grâce au couplemètre, avec une vitesse de rotation de 18°/minute.
- 3- La cohésion non drainée est déterminée à partir de l'angle de rotation maximal des pales et du **tableau II-7**.

	Moulinet 1 12,7 x 12,7	Moulinet 2 25,4 x 12,7	Moulinet 3 25,4 x 25,4
Ressort 1	$0.205096.\alpha + 0.008933$	$0.119362.\alpha + 0.005199$	$0.026557.\alpha + 0.001156$
Ressort 2	$0.442548.\alpha + 0.194679$	$0.257555.\alpha + 0.113293$	$0.057304.\alpha + 0.025208$
Ressort 3	$0.730077.\alpha + 0.106197$	$0.424891.\alpha + 0.061805$	$0.094535.\alpha + 0.013751$
Ressort 4	$1.251851.\alpha + 0.035817$	$0.728554.\alpha + 0.020845$	$0.162097.\alpha + 0.004638$

Tableau II- 7 : Détermination de la cohésion non drainée (en kPa) à partir de la valeur de l'angle de rotation α (en °), du moulinet et du ressort utilisés.

II.3.1.3.d. Caractère réversible du traitement

Dans le cadre de l'étude du traitement des matériaux argileux à la chaux, nous avons souhaité vérifier si le traitement avait un caractère réversible ou irréversible. L'étude de l'évolution de la cohésion non drainée par mesures scissométriques est un moyen qui permet de vérifier ce caractère irréversible ou non.

Pour ce faire, nous avons effectué une seconde mesure de cohésion non drainée. Celle-ci a la particularité d'être effectuée sur le matériau qui a servi pour la première mesure de cohésion non drainée, mais après qu'il ait été déstructuré.

La déstructuration consiste à malaxer le matériau dans un récipient, puis à le placer de nouveau dans le moule pour effectuer une nouvelle mesure de cohésion non drainée.

Dans le cadre de cette étude, on notera Cu intact et Cu déstructuré, les valeurs de cohésions non drainées du matériau respectivement avant et après déstructuration.

La comparaison des deux valeurs obtenues pour l'échantillon intact et l'échantillon remanié permet d'évaluer la réversibilité ou non des modifications apportées par la chaux. Ceci permet donc de vérifier si d'éventuels liens cimentaires ont pu se former et existent entre les particules minérales.

On peut résumer le « parcours » d'un matériau pour l'étude scissométrique de la manière suivante :

- 1- Préparation du matériau et introduction dans un moule
- 2- Cure (varie de 1 heure à 98 jours)
- 3- Mesure de la cohésion non drainée – Cu intact. Deux mesures sont effectuées sur le même échantillon, pour la répétabilité de l'essai.
- 4- Déstructuration et introduction dans un moule
- 5- Mesure de la cohésion non drainée – Cu déstructuré

II.3.2. Arrêt d'hydratation

Une fois l'essai mécanique réalisé, chaque matériau (éprouvettes et pâtes), traité et non traité, a été séché par lyophilisation, dans le but de stopper l'hydratation.

La procédure suivie pour le séchage est la suivante :

- 1- Congélation d'échantillons de matériaux à -20°C , pendant environ 48 heures
- 2- Lyophilisation pendant environ 30 heures, à -58°C et 0,03 mBar.

Une fois séchés, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur sous un vide de 0.2 Bar, en présence de sulfate de calcium anhydre, jusqu'à la caractérisation physico-chimique.

II.3.3. Approche physico-chimique

Dans le but de pouvoir lier les aspects macroscopiques aux aspects physico-chimiques, les matériaux, préparés et caractérisés d'un point de vue mécanique, sont analysés par différentes techniques de manière à évaluer l'effet de la chaux. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques (ATG/DSC), la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'utilisation de ces différentes techniques nous permet de caractériser les matériaux sur un large domaine, allant de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique.

Hormis pour la microscopie électronique à balayage, tous les matériaux ont été broyés, à l'aide d'un mortier, et tamisé à $315\mu\text{m}$ de manière à avoir une granulométrie homogène des échantillons.

II.3.3.1. Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont pour objectif de déterminer la nature des phases minérales cristallisées présentes dans les échantillons et identifier celles qui réagissent ou qui se forment au cours du traitement.

Les caractérisations ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance, dont la source de rayonnement est le cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1.

Dans une première approche, la caractérisation des échantillons, non traités et traités, est réalisée sur la fraction grossière ($<315\mu\text{m}$). Les mesures sont effectuées avec un angle de diffraction 2θ qui varie entre 4° et 60° et un pas de mesure 2θ de $0,017^\circ$. Le temps de comptage par point est de 3 s. La caractérisation des échantillons a été réalisée sur des poudres non orientées. Cette approche nous donne des informations sur la formation de nouvelles phases et la réactivité des minéraux non argileux

Dans une seconde approche, une analyse sur une préparation orientée de la fraction $<2\mu\text{m}$, principalement constituée des minéraux argileux, nous permet d'avoir un aperçu sur la réactivité de ces minéraux. L'orientation des particules permet d'accentuer l'intensité des réflexions 001 des minéraux argileux. La fraction argileuse ($<2\mu\text{m}$) est obtenue par sédimentation, selon le protocole suivant :

- Dans une première étape, 2,5g de matériau sont mis en suspension dans 40ml d'eau ultrapure et agités pendant 5 minutes.
- Après l'agitation, la suspension est laissée au repos pendant 100 minutes. C'est le temps nécessaire pour récupérer la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$, qui se situe dans les 2 cm supérieurs de la suspension (**Figure II-18**). Ce temps est déterminé par la loi de Stokes (**eq.4**):

$$t = \frac{190x}{d^2}$$

où

t= temps de sédimentation (minute)

d= diamètre de particule (μm)

x= profondeur où se trouve les particules.

- La récupération de la fraction est effectuée à l'aide d'une seringue.

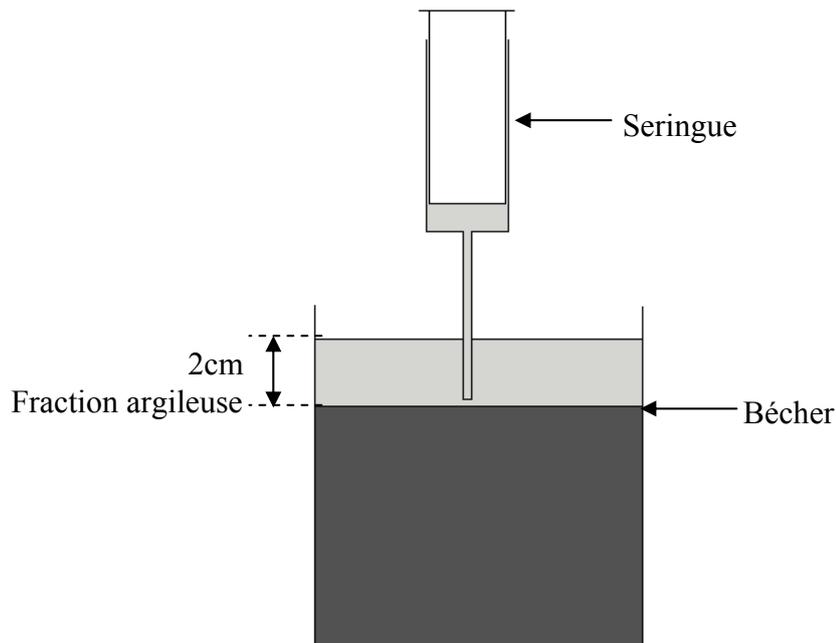


Figure II- 18 : Schéma représentant le prélèvement de la fraction argileuse située dans les 2 cm supérieurs du bécher, après 100 min de sédimentation.

La préparation orientée est effectuée par le dépôt d'une goutte, de la suspension préalablement recueillie, sur une lame de verre et séchée dans un dessiccateur (**Figure II-19**). L'orientation de la préparation se fait naturellement, par sédimentation des particules, qui se déposent à plat sur la lame orientée.

**Goutte déposée sur une
lame de verre**



**Orientation naturelle des
particules lors du séchage**



Figure II- 19 : Réalisation d'une lame orientée

L'analyse par diffraction des rayons X est effectuée avec un angle de diffraction 2θ qui varie entre 3.5° et 30° et un pas de mesure 2θ de $0,017^\circ$. Le temps de comptage par point est de 3 s.

Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel Bruker DIFFRAC^{plus} EVA.

II.3.3.2. Analyses thermogravimétriques (ATG) et calorimétriques différentielles (DSC)

En complément de la diffraction des rayons X, les analyses thermiques (couplage ATG/DSC) permettent d'estimer les quantités de phases formées ou consommées pendant le traitement, dans le but de connaître la progression de la réactivité entre la chaux et les matériaux argileux.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (déshydratation, décomposition...) ou un gain de masse (fixation de gaz).

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) détermine la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition).

Le couplage entre l'analyse thermogravimétrique et l'analyse calorimétrique différentielle (ATG/DSC) permet d'observer une variation de masse et son effet thermique associé.

Dans le cas des caractérisations des matériaux, nous avons utilisé un appareil SETARAM TG-DSC 111. Les analyses ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à 800°C, sous atmosphère d'argon, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

II.3.3.3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

Cette technique analyse la matière à l'échelle nanométrique et permet ainsi d'obtenir des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Dans le cadre de nos travaux, nous avons étudié les environnements chimiques du silicium (^{29}Si) et de l'aluminium (^{27}Al), qui sont les éléments majoritaires des minéraux argileux. L'étude par spectroscopie RMN du solide, nous permettra notamment de distinguer l'aluminium hexacoordonné de l'aluminium tétracoordonné. En effet, la position du signal de résonance de l'aluminium est sensible au nombre d'atomes coordonnés à cet élément. Pour un aluminium tétracoordonné, le signal se situe entre 50 et 100 ppm, alors qu'il se situe autour de -10 et 20 ppm pour un aluminium hexacoordonné (Andersen et al., 2006).

Dans le cas du silicium, celui-ci se trouvera toujours tétracoordonné, dans notre étude. Toutefois, en fonction du degré de connectivité des tétraèdres de silicium, la position du signal varie (Goodman et al., 1985). On représente, sur la **figure II-20**, les différentes structures. Les unités silicaté sont notées Q^n , où Q représente un atome de silicium et n, son degré de connectivité à d'autres tétraèdres.

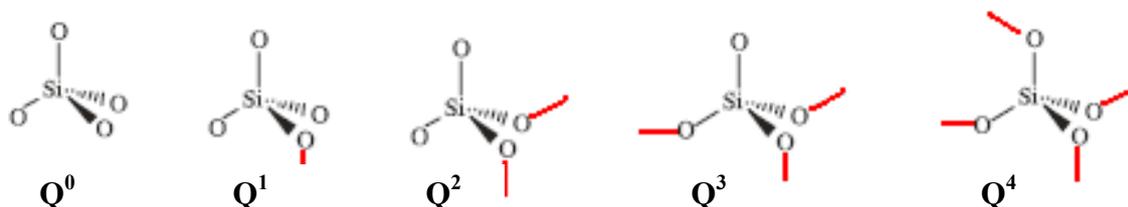


Figure II- 20 : Représentation des différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicates pouvant être rencontrés (Zendri et al., 2004)

Le déplacement chimique du silicium varie en fonction du degré de connectivité (Zendri et al., 2004) :

- Q^0 : tétraèdre de silicium isolé (-66 à -72 ppm);
- Q^1 : dimère ou tétraèdre situé au bout d'une chaîne (-77 à -82 ppm);
- Q^2 : tétraèdre au sein d'une chaîne (-82 à -91 ppm) ;
- Q^3 : tétraèdre au sein d'une structure bidimensionnelle (-93 à -101 ppm) ;
- Q^4 : tétraèdre au sein d'une structure tridimensionnelle (-107 à -111 ppm).

Lorsqu'un tétraèdre de silicium sera connecté à un octaèdre ou un tétraèdre d'aluminium, on le notera $Q^n(mAl)$, avec n et m = 0, 1, 2, 3 ou 4, m étant le nombre de sites d'aluminium connecté au silicium.

On notera également que, par rapport à d'autres techniques, la RMN du solide a l'avantage de pouvoir donner des informations qualitatives et quantitatives très précises, aussi bien sur des minéraux bien cristallisés qu'amorphes.

Dans le cadre de l'étude du traitement en milieu dilué, nous viendrons comparer les spectres des matériaux traités à la chaux avec ceux obtenus avec les matériaux non traités. On pourra ainsi apporter des informations supplémentaires sur la structure des minéraux présents dans les matériaux étudiés après traitement.

Les mesures ont été réalisées à partir d'un spectromètre Bruker Avance 500MHz dont le champ principal de l'aimant est 11.7T. Les spectres du silicium ont été acquis en rotation à l'angle magique (vitesse de rotation de 5 kHz), avec un découplage 1H fourni avec un champ radiofréquence de 60 kHz, permettant de s'affranchir des interactions entre le silicium et les

protons environnants. Le nombre de scans varie entre 1000 et 8000, suivant l'échantillon et le temps de répétition est de 1s.

Les spectres de l'aluminium ont été enregistrés en rotation à l'angle magique, avec une vitesse de rotation de 14 kHz. Le nombre de scans varie entre 1000 et 2000 et le temps de répétition est de 1s.

Pour l'acquisition d'un spectre d'aluminium et de silicium, quelques milligrammes d'échantillon sont placés dans un rotor de 4 et 7 mm de diamètre, respectivement (**Figure II-22**).



Figure II- 21 : Rotors de 4 et 7 mm de diamètre respectivement utilisés pour l'acquisition des spectres d'aluminium et de silicium

L'acquisition et l'interprétation des spectres ont été effectuées avec Mickaël Paris et Elena Pomakhina de l'Institut Matériaux Jean Rouxel.

II.3.3.4. Microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a pour objectif d'observer l'effet de la chaux sur la microstructure des matériaux et la morphologie des particules et par conséquent apporter des informations complémentaires aux analyses minéralogiques, notamment sur la localisation de la réactivité.

Contrairement aux techniques de caractérisations précédentes, les observations par microscopie électronique à balayage sont faites sur des zones de fracture des échantillons, et non pas sur poudre.

Les observations ont été réalisées avec un microscope Hitachi S570 sur des morceaux préalablement métallisés à l'or et au carbone. La tension et la distance de travail étaient respectivement de 15 kV et 11mm.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MECANIQUE DES MATERIAUX ARGILEUX TRAITES A LA CHAUX

Dans ce chapitre, seront développées les modifications apportées par la chaux aux propriétés mécaniques des matériaux argileux.

L'objectif est donc d'évaluer les effets de la chaux sur les deux matériaux, la kaolinite et la bentonite calcique, possédant des caractéristiques physico-chimiques et géotechniques différentes, et de mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement.

Des variables, comme la teneur en chaux et le temps de cure, ont été prises en compte dans cette étude, de manière à évaluer l'effet du dosage et la cinétique du traitement. Les caractérisations mécaniques ont été réalisées à partir de deux types de mesures : la résistance en compression simple et la cohésion non drainée.

Trois teneurs en chaux, 2, 5 et 10%, ont été utilisées dans cette étude. Les éprouvettes réalisées pour les mesures en compression simple ont été confectionnées à 98,5% de l'optimum Proctor de manière à nous placer dans des conditions proches de celles qu'on peut rencontrer sur chantier. Dans un deuxième temps, nous avons voulu nous rendre compte de l'effet de la chaux dans des conditions hydriques différentes, de manière à savoir si l'effet de la chaux sur le comportement mécanique des matériaux argileux peut être généralisé en fonction des conditions de traitement. Pour ce faire, nous avons préparé d'autres matériaux dans des conditions d'humidité plus élevées. Nous avons choisis de nous placer à 1 et 2 fois la limite de liquidité (W_L) des matériaux. Dans ces conditions, le comportement mécanique a pu être caractérisé par des mesures de cohésion non drainée, à partir d'essais scissométriques.

III.1. Comportement mécanique de la kaolinite

On s'intéressera, dans un premier temps, aux effets de la chaux et du temps de cure sur la résistance en compression simple. Dans un second temps, nous étudierons la cohésion non drainée de la kaolinite en évaluant, en complément, l'effet de la teneur en eau.

III.1.1. Résistance à la compression simple

Les caractéristiques mécaniques des éprouvettes de kaolinite traitée à 2, 5 et 10% de chaux ont été mesurées aux échéances de 1 heure, 1, 4, 7, 28, 60 et 98 jours. Ces données seront comparées à la kaolinite brute non traitée qui nous servira d'échantillon de référence. La **figure III-1** présente l'évolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux et conservées à 20°C.

On constate, tout d'abord, que les résistances initiales des matériaux traités à la chaux, mesurées après une heure de traitement, sont plus faibles que celle du matériau non traité. Cette différence peut probablement s'expliquer par une différence initiale de densité des matériaux traités. En effet, dans le **chapitre II**, nous avons montré qu'en présence de chaux les matériaux compactés présentent des densités plus faibles, ce qui se traduit par une baisse de la résistance en compression.

L'addition de chaux entraîne, ensuite, une augmentation des performances mécaniques des matériaux traités dès les premiers jours de cure ; les résistances évoluent de 200 kPa à environ 350 kPa en l'espace de 24 heures pour les trois traitements. Par contre, l'évolution est faible au-delà de cette échéance puisque les résistances maximales atteintes après 98 jours de cure sont de l'ordre de 420 kPa, ce qui représente seulement 1,3 fois la résistance de l'éprouvette de kaolinite non traitée (315 kPa). Enfin, il apparaît que la quantité de chaux ajoutée a peu d'influence sur la résistance en compression simple. Au delà de 7 jours, on constate que les résistances obtenues sont similaires pour les trois traitements.

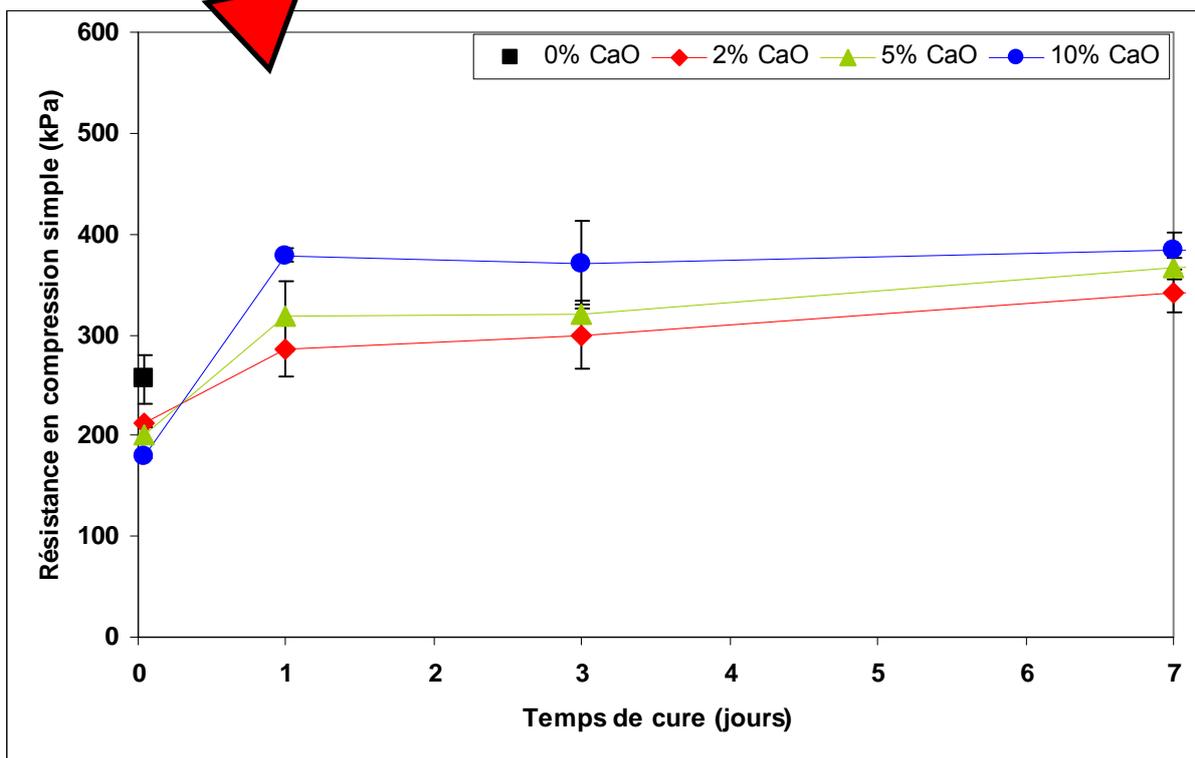
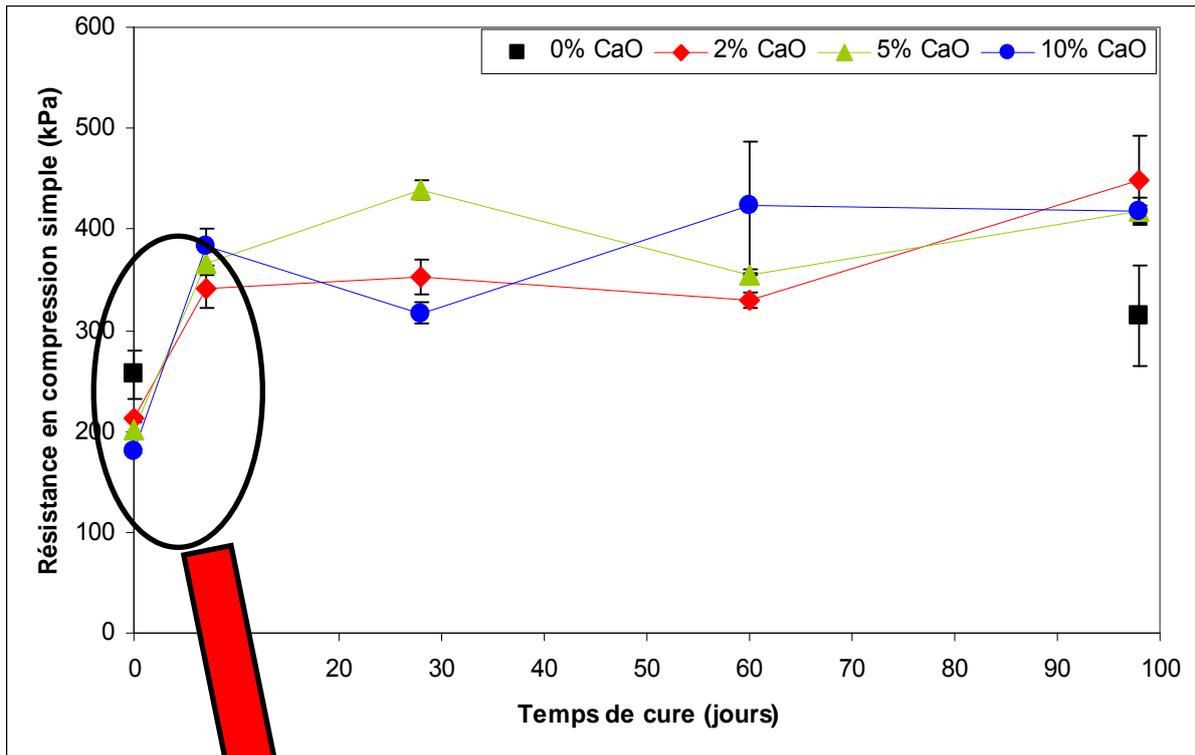


Figure III- 1 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de kaolinite traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 20°C

La **figure III-2** montre l'évolution des résistances à la compression simple en fonction du temps pour les éprouvettes conservées à 50°C. On constate, contrairement à 20°C, qu'il y a un effet du dosage en chaux sur l'évolution des résistances en compression simple, qui apparaît

au-delà de 7 jours de cure. En effet, pour des échéances de 4 et 7 jours, les résistances pour les trois dosages sont de l'ordre de 500 kPa, ce qui est proche des résistances rencontrées pour les éprouvettes conservées à 20°C. En revanche, au-delà de 7 jours de traitement, on peut observer deux comportements :

- avec un faible dosage en chaux, 2%, les résistances évoluent peu au cours du temps et restent inférieures à 1000 kPa. Il y a seulement un gain d'environ 300 kPa qui est observé pour ce traitement, entre 98 jours à 20°C et 98 jours à 50°C, ce qui est assez faible.
- Avec un dosage plus important, 5 et 10%, on observe une augmentation progressive de la résistance à la compression simple. Au terme des 98 jours de cure à 50°C, les éprouvettes de kaolinite traitées avec 5 et 10% de chaux présentent respectivement des résistances de 1700 et 2200 kPa, ce qui représente 4 et 5 fois la résistance obtenue au terme de 98 jours à 20°C. On peut également noter que le dosage à 5% de chaux semble montrer un état stationnaire, au-delà de 60 jours de cure, contrairement au traitement à 10%, où la résistance continue à croître.

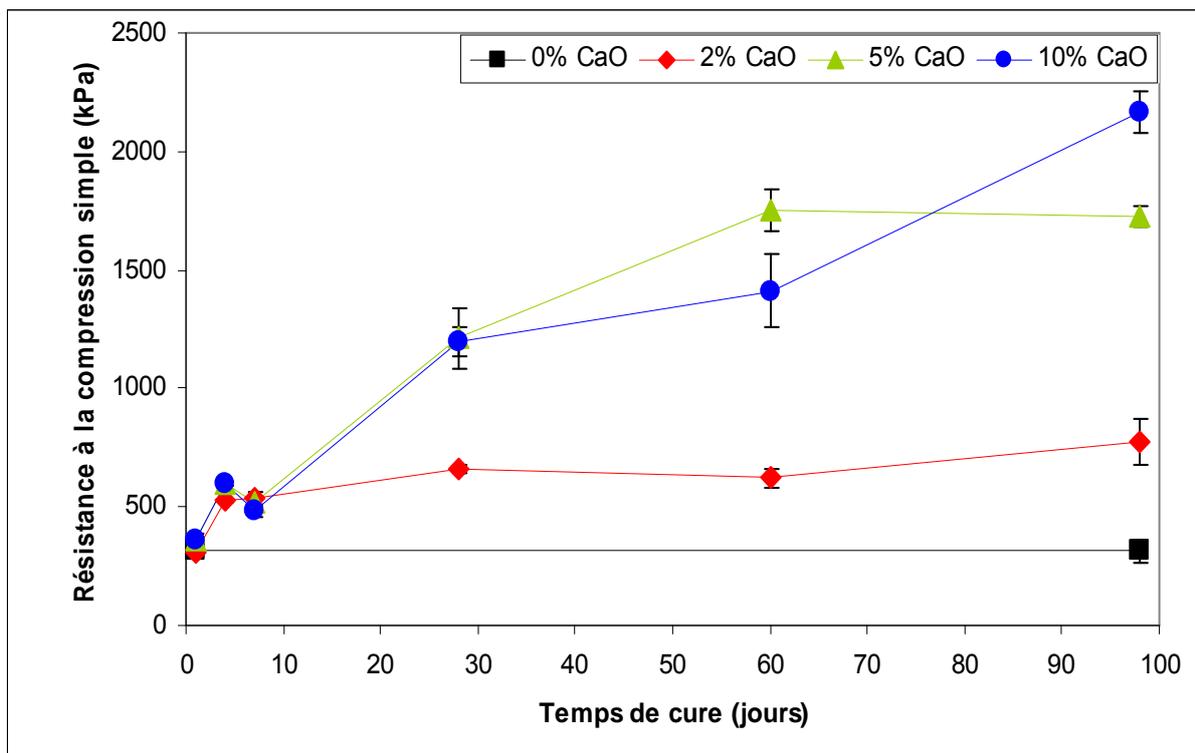


Figure III- 2 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de kaolinite traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 50°C

De cette étude, sur l'évolution des résistances à la compression simple de la kaolinite Polwhite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux, nous pouvons retenir qu'à 20°C, il y a un effet immédiat de la chaux qui se traduit par une augmentation des résistances en l'espace de 24 heures. L'ajout de chaux apporte un gain de performance de l'ordre de 75%, par rapport aux résistances mesurées après une heure de cure. Ce gain de performance est suivi d'une période où les résistances n'évoluent pas. Dans ce cas, il n'y a pas d'effet de la teneur en chaux avec le temps.

A 50°C, le même comportement est observé pendant les 7 premiers jours, où il n'y pas d'influence du dosage et peu de gain de performance. En revanche, pour des échéances supérieures, une augmentation significative est observée avec 5 et 10% de chaux. Cette augmentation semble s'arrêter avec 5% au-delà de 28 jours de cure, alors qu'elle continue avec 10% de chaux.

III.1.2. Cohésion non drainée

Dans une seconde approche, nous nous sommes placés à des teneurs en eau équivalentes à 1 et 2 fois la limite de liquidité (W_L) de la kaolinite Polwhite. Pour rappel, la limite de liquidité du matériau est de 50%. Pour ces deux cas, les rapports liquide sur solide (L/S) sont de 0,5 et 1, pour 1 et 2 W_L , respectivement. Le comportement mécanique a alors été évalué par des mesures de cohésion non drainée, à partir d'essais scissométriques. Les matériaux préparés ont été conservés à 20°C. A partir de ces essais, les effets à très court terme (1, 3, 6 et 24 heures) ainsi que les effets à plus long terme (3, 7, 28, 60 et 98 jours) ont été étudiés. Ces données seront comparées aux cohésions non drainées de la kaolinite préparée sans ajout de chaux.

III.1.2.1. Cohésion non drainée à 1 W_L

L'évolution de la cohésion non drainée de la kaolinite, pour des temps de cure très courts (< 24 heures), est représentée sur la **figure III-3**. La cohésion non drainée de la kaolinite non traitée est de l'ordre de 2 kPa. On constate que l'ajout de chaux augmente instantanément la cohésion puisqu'après une heure de cure, on atteint des valeurs de 17, 30 et

27 kPa pour les traitements à 2, 5 et 10% respectivement. Quelle que soit la teneur en chaux ajoutée, les cohésions sont modifiées immédiatement et restent stables pendant 24 heures.

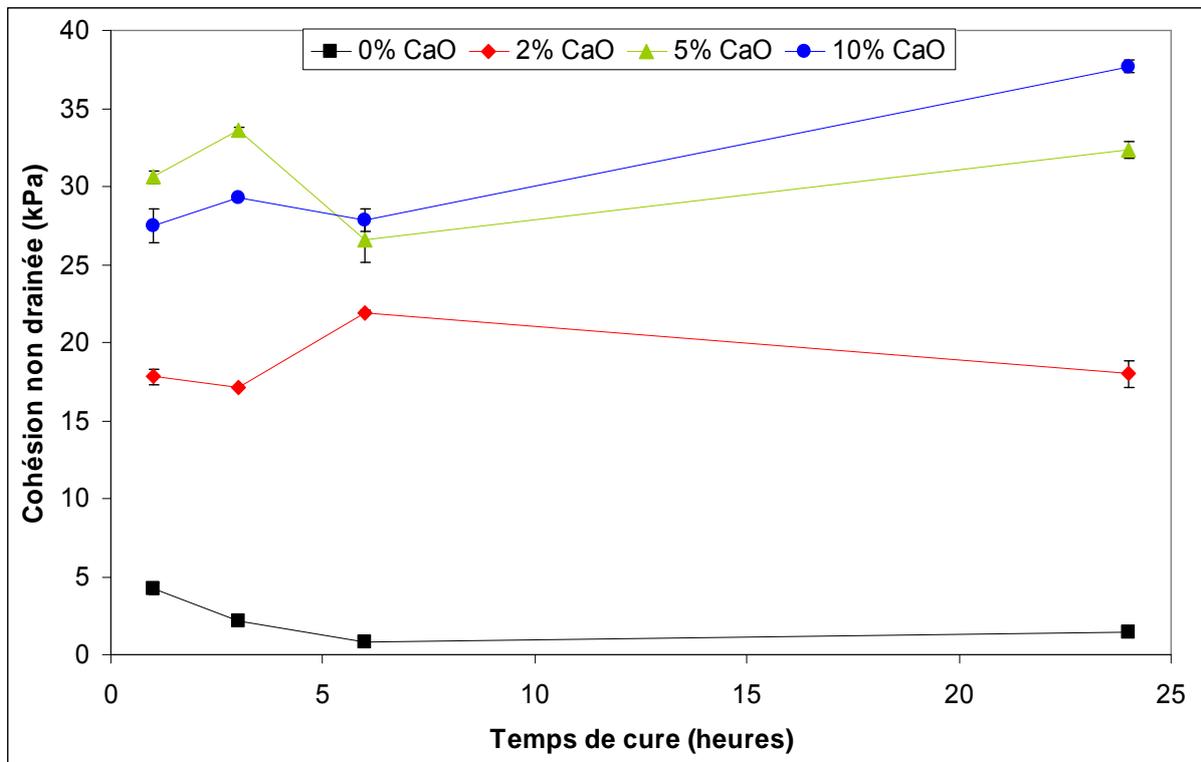


Figure III- 3 : Cohésion non drainée de la kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux 2, 5 et 10% pour des temps de cure inférieurs à 24 heures et à teneur en eau égale à $1W_L$.

La **figure III-4** montre l'évolution de la cohésion non drainée sur une plus longue période de cure. Il s'avère que la cohésion évolue avec le temps pour les trois traitements. Cette augmentation apparaît à partir de 7 jours avec 10% de chaux et 60 jours avec 2 et 5%. Le dosage en chaux a donc une influence sur la cinétique du gain de cohésion puisqu'un fort dosage engendre une amélioration de la cohésion plus rapidement. De plus, on constate, au terme de 98 jours, que la cohésion est d'autant plus forte qu'il y a de chaux au sein du matériau.

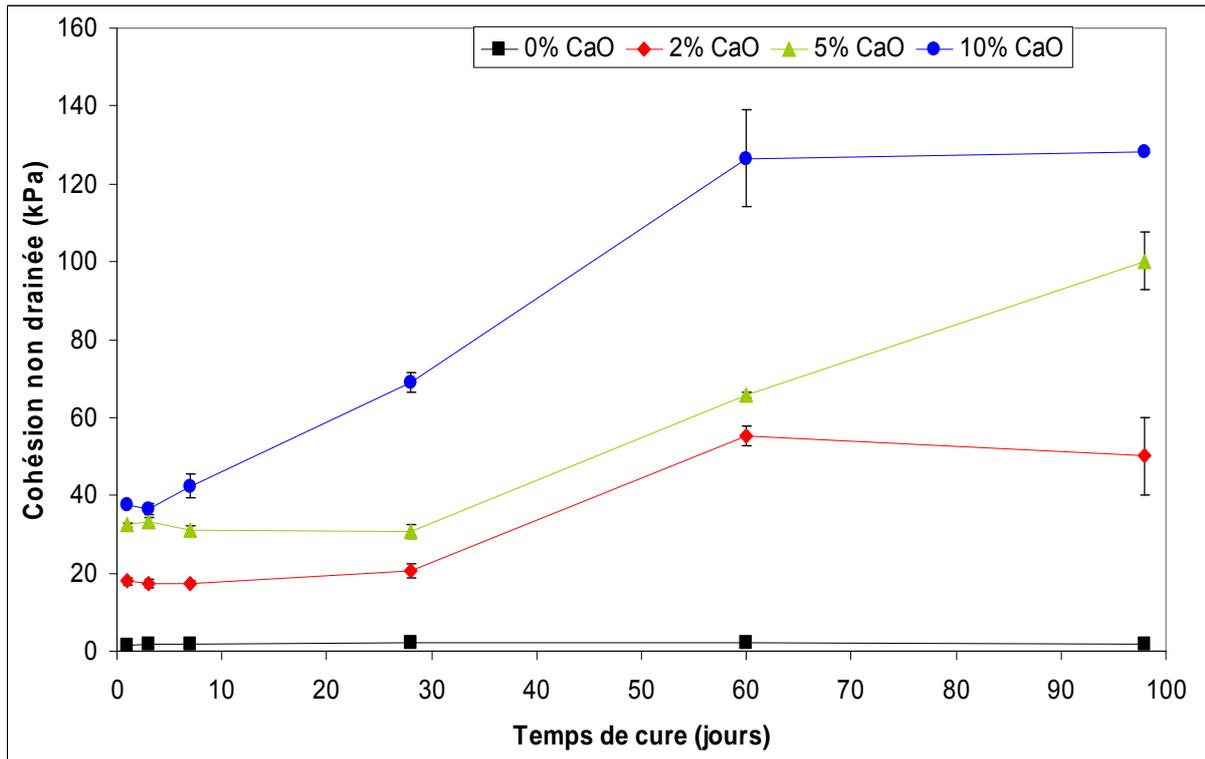


Figure III- 4 : Cohésion non drainée de la kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux 2, 5 et 10% pour des temps de cure allant de 1 à 98 jours et à teneur en eau égale à $1W_L$.

La réversibilité du comportement mécanique de la kaolinite traitée à la chaux est mise en évidence sur la **figure III-5**. Après avoir été remaniés, les matériaux présentent des cohésions plus faibles. Pour chaque traitement, on a représenté l'évolution de la perte de cohésion définie de la manière suivante (**eq.1**) :

$$\text{Perte de cohésion} = \frac{Cu_{\text{avant}} - Cu_{\text{après}}}{Cu_{\text{avant}}} * 100$$

Avec :

- Cu_{avant} , la cohésion non drainée du matériau avant déstructuration,
- $Cu_{\text{après}}$, la cohésion non drainée du matériau après déstructuration.

On peut constater que chaque traitement engendre une évolution de la perte de cohésion de façon similaire. En effet, dans chaque cas, les valeurs de pertes de cohésion sont faibles pour les courtes échéances et augmentent au cours du temps. On se trouve donc avec un traitement qui présente un caractère assez réversible à court terme, cette réversibilité diminuant avec le temps.

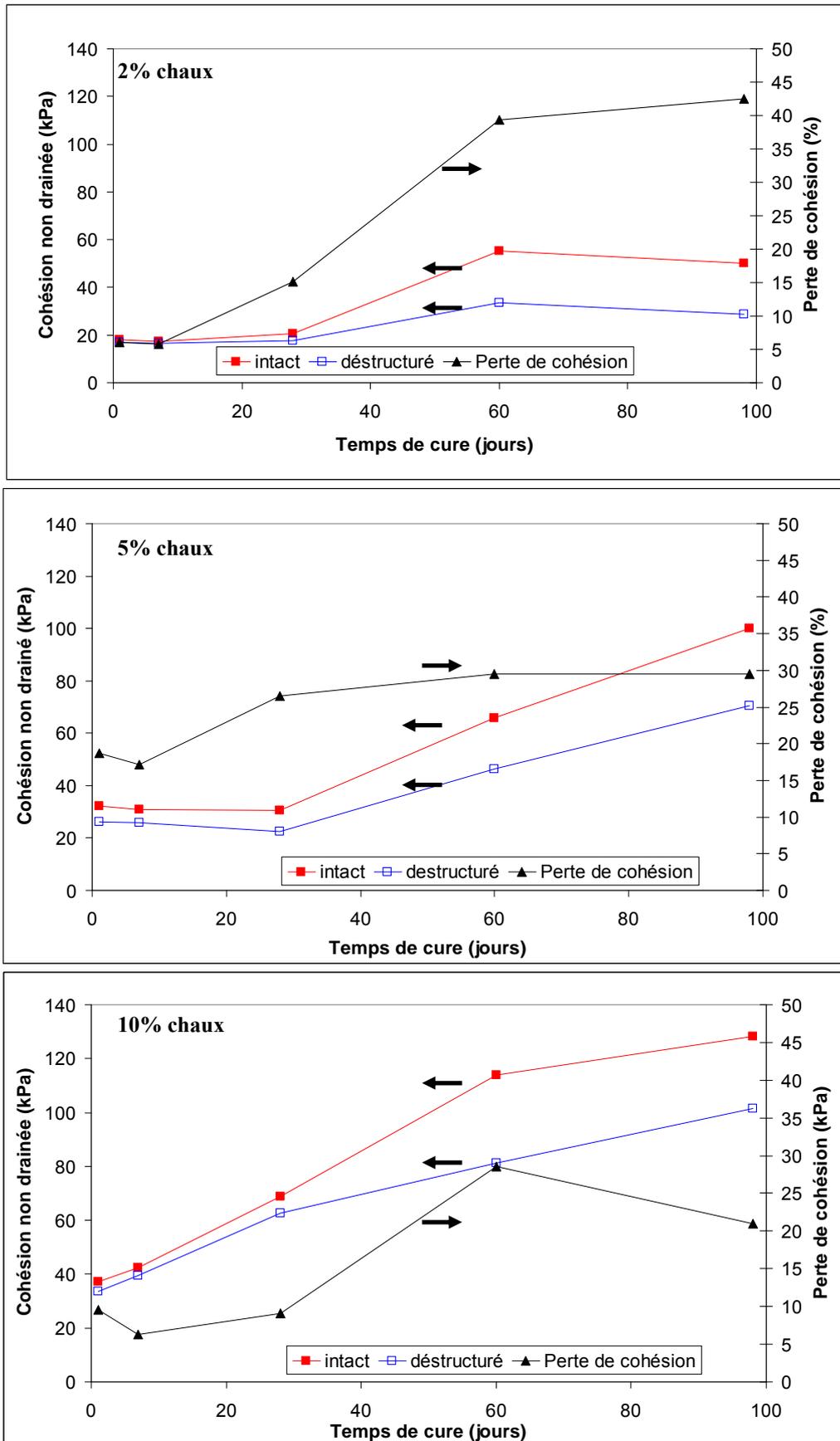


Figure III- 5 : Effets de la déstructuration sur la cohésion non drainée de la kaolinite traitée à trois teneurs en chaux.

III.1.2.2. Cohésion non drainée à $2 W_L$

Dans des conditions hydriques plus importantes ($L/S = 1$), la **figure III-6** révèle que les cohésions non drainées des matériaux sont beaucoup plus faibles que celles mesurées pour $1 W_L$. La cohésion de la kaolinite sans ajout de chaux est de l'ordre de 0,2 kPa alors qu'elle était d'environ 2 kPa à $1 W_L$. En présence de 2 et 5% de chaux, les valeurs restent inférieures à 5 kPa quelque soit l'échéance. Ces mêmes traitements permettaient d'atteindre des cohésions de l'ordre de 50 et 100 kPa, respectivement, au terme de 98 jours de cure.

Toutefois, bien que les cohésions soient faibles, pour ces conditions de traitement, on peut observer des similitudes avec l'évolution observée dans le cas du traitement à $1 W_L$ ($L/S = 0,5$). En effet, quel que soit le dosage, on peut constater un gain de cohésion qui apparaît dès les premiers instants de contact entre la chaux et le matériau argileux. Ensuite, concernant le traitement à 10% de chaux, bien que la cohésion soit faible, on observe une augmentation régulière de la cohésion, qui laisse présager une croissance continue des performances au-delà des 98 jours de cure. On se trouve donc avec des tendances similaires malgré les différences de conditions hydriques.

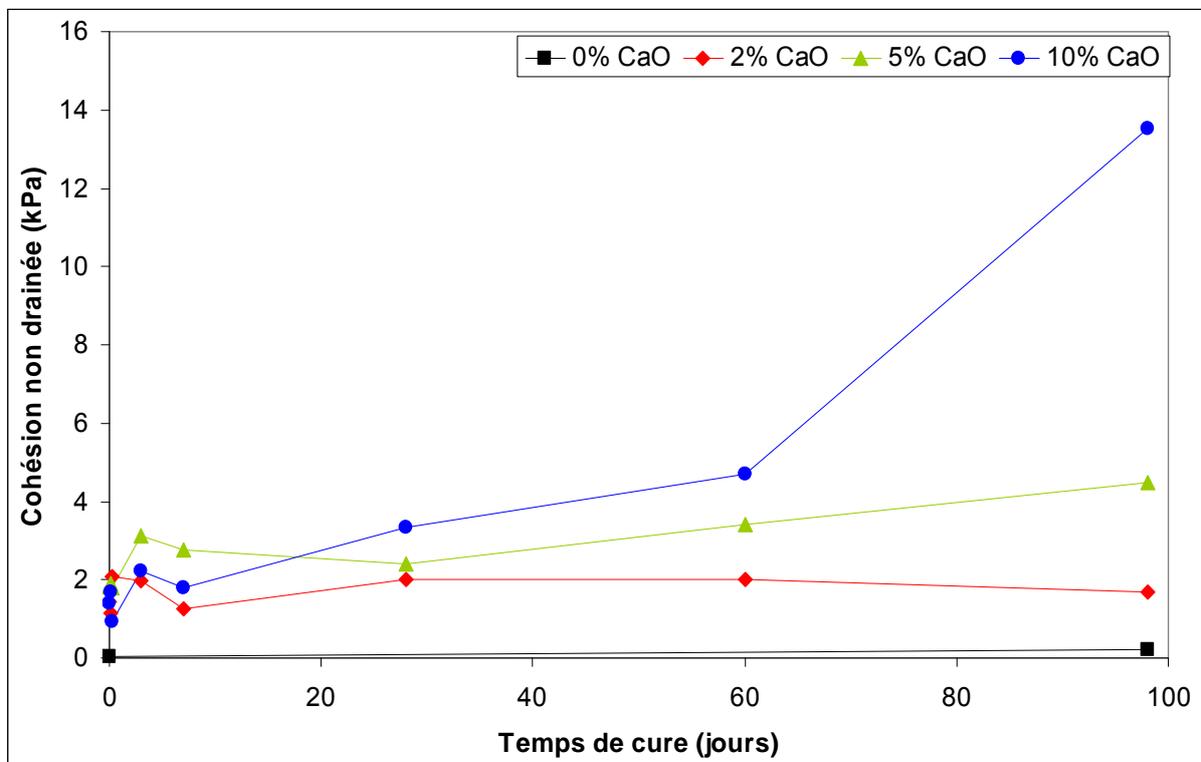


Figure III- 6 : Evolution de la cohésion non drainée de la kaolinite traitée à différentes teneurs en chaux : 2, 5 et 10%, et à teneur en eau égale à $2W_L$.

III.1.2.3. Conclusion de l'étude réalisée sur les matériaux préparés à 1 et 2WL

L'évolution du comportement mécanique de la kaolinite Polwhite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux, dans des conditions hydriques importantes, 1 et 2 W_L ($L/S = 0,5$ et 1, respectivement) peut être résumée par un gain immédiat de la cohésion non drainée, suivi d'une augmentation au cours du temps. Le gain de performance, au terme de 98 jours, est d'autant plus élevé que le dosage est fort.

Les mesures de pertes de cohésion ont révélé la notion de la réversibilité du traitement. Ce dernier se caractérise, au début du traitement, par un caractère réversible, qui au cours du temps devient de plus en plus irréversible. Ceci traduit une évolution de l'effet du traitement avec le temps, quel que soit le dosage en chaux.

III.1.3. Synthèse de la caractérisation de l'effet de la chaux sur le comportement mécanique de la kaolinite Polwhite.

Au regard des résultats obtenus par les mesures de résistance à la compression simple et de la cohésion non drainée, on constate que l'effet du traitement à la chaux sur l'évolution du comportement mécanique est similaire, malgré la différence des conditions de traitement et de mesures mécaniques. En effet, dans les deux cas, la chaux apporte un gain immédiat de performances suivi d'une augmentation plus lente au cours du temps. La présence de l'eau ne semble pas influencer l'évolution du traitement, ce qui conforte les résultats obtenus avec les mesures en cohésion non drainée.

En revanche, dans le cas des éprouvettes ($L/S = 0,3$), on a pu constater qu'il n'y avait pas d'influence du dosage sur la période étudiée à 20°C, alors que dans le cas des pâtes ($L/S = 0,5$ et 1), les performances mécaniques sont d'autant plus élevées que le dosage est fort. Une meilleure dispersion de la chaux vive et/ou l'hydratation totale de celle-ci, dans le cas de traitement à forte teneur en eau, peut être à l'origine d'une plus grande réactivité entre la chaux et la kaolinite Polwhite et par conséquent entraîner des différences entre les dosages.

Concernant la réversibilité du traitement, le changement observé au cours du temps traduit une évolution du mécanisme réactionnel qui se produit au sein du matériau. A court terme, le traitement se caractérise par un caractère réversible qui laisse supposer que la cohésion est assurée par des liaisons électrostatiques, favorisées par la présence de chaux. Au cours du

temps, le traitement présente un caractère plus irréversible, à partir duquel on peut supposer que la cohésion est assurée par des interactions électrostatiques et/ou par l'intermédiaire d'un second mécanisme tel qu'une réaction chimique entraînant la formation de liaisons plus fortes.

Concernant la température, les résultats ont montré une différence entre 20 et 50°C, qui se traduit par une augmentation des performances mécaniques avec 5 et 10% de chaux à 50°C, qui n'était pas observée à 20°C. Deux possibilités peuvent expliquer ces changements :

- soit il y a un effet cinétique et l'évolution observée à 50°C indique qu'il y a une réactivité à long terme qui entraîne des performances d'autant plus forte que le dosage est important ;
- soit l'énergie d'activation, pour initier des réactions chimiques, est seulement atteinte avec une température de 50°C, ce qui entraîne des modifications de performances mécaniques pour les matériaux conservés à cette température.

III.2. Comportement mécanique de la bentonite calcique

Avec la même démarche que celle entreprise pour la kaolinite, cette seconde partie, a pour objectif de mettre en évidence les effets de différents paramètres tels que la teneur en chaux, le temps de cure et la teneur en eau, sur le comportement mécanique de la bentonite calcique. Successivement, les résultats des mesures de résistance en compression simple et de cohésion non drainée seront détaillés.

III.2.1. Résistance à la compression simple

La **figure III-7** montre l'évolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de bentonite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux. Sans chaux, une éprouvette de bentonite présente une résistance de l'ordre de 300 kPa. Le comportement mécanique est modifié par l'ajout de chaux, puisqu'on peut observer une amélioration qui est d'autant plus importante qu'il y a de chaux ajoutée au matériau. Ainsi avec 2%, on constate une augmentation de la résistance en compression simple dès les premiers jours. Le gain de performance apporté par la chaux est d'environ 150 kPa après 7 jours de cure, ce qui représente 1,7 fois la résistance du matériau non traité. Au-delà de cette échéance, l'augmentation est seulement de 50 kPa.

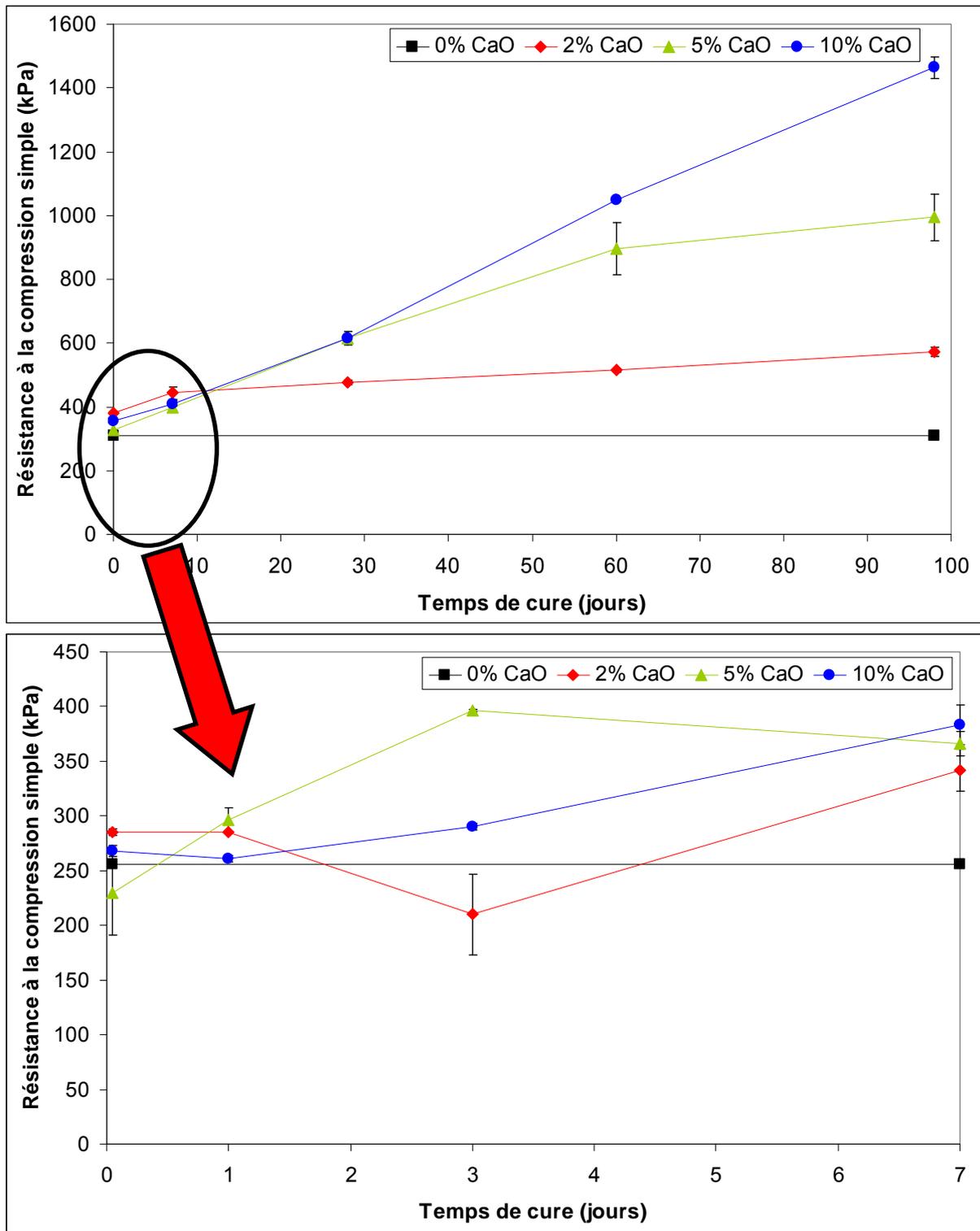


Figure III- 7 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de bentonite calcique traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 20°C

Pendant les 7 premiers jours de cure, les éprouvettes contenant 5 et 10% de chaux présentent des résistances voisines des éprouvettes de bentonite traitées à 2% de chaux. En revanche, pour les échéances supérieures, les performances mécaniques deviennent beaucoup plus importantes et atteignent des résistances voisines de 1000 kPa, ce qui est environ 3,3 fois la

résistance du matériau non traité. Au cours des 28 jours, les deux traitements, 5 et 10%, continuent d’avoir des résistances très proches. Avec le temps, ces similitudes disparaissent au profit d’un gain de performance plus élevé pour le plus fort pourcentage de chaux.

L’évolution des résistances en compression simple des éprouvettes de bentonite traitée à la chaux et conservées à 50°C est représentée sur la **figure III-8**. On peut remarquer que les trois dosages présentent une évolution identique qui se caractérise par une augmentation pendant les 7 premiers jours, suivi d’un palier où la résistance évolue peu. On notera que l’augmentation observée aux courtes échéances (<7 jours) est d’autant plus forte que le dosage en chaux est important.

Par comparaison avec les résultats obtenus à 20°C (**Tableau III-1**), on peut remarquer que les résistances atteintes au terme de 98 jours à 20°C, sont proches de celles rencontrées après 7 jours à 50°C. On peut noter que ceci se vérifie pour les trois dosages utilisés.

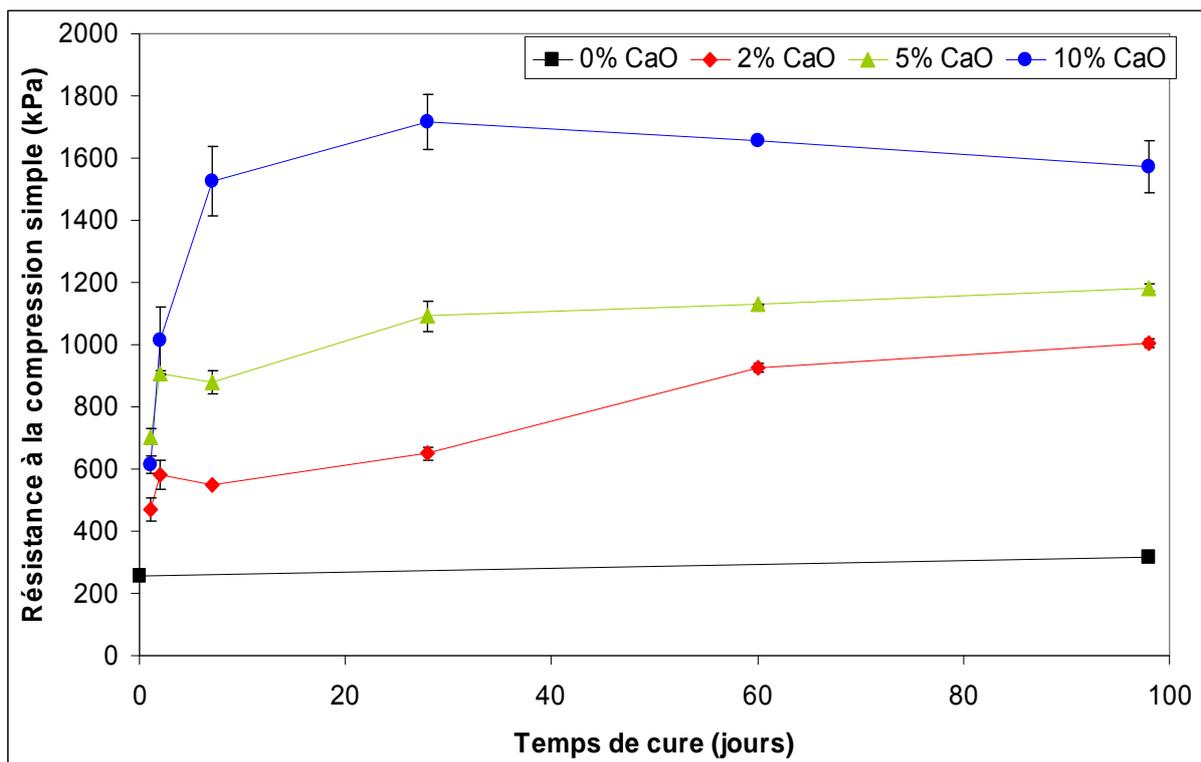


Figure III- 8 : Evolution de la résistance en compression simple d’éprouvettes de bentonite calcique traitées à différentes teneurs en chaux (2, 5 et 10%) et conservées à 50°C

Temps de cure	2% CaO	5% CaO	10% CaO
98 jours 20°C	573	994	1464
7 jours 50°C	548	879	1527

Tableau III- 1 : Valeurs de résistance à la compression simple (kPa) après 98 jours de traitements à 20°C et 7 jours à 50°C, pour le traitement de la bentonite calcique avec 2, 5 et 10% de chaux.

Nous retenons donc que l'évolution du comportement mécanique est dépendante de la teneur en chaux, mais que les cinétiques sont identiques. L'évolution se caractérise par une augmentation progressive de la résistance, d'autant plus importante que le dosage est fort, et qui s'arrête à long terme.

On peut supposer, au regard de cette évolution, qu'en terme de réactivité, la quantité de chaux apparaît comme le paramètre déterminant de la réaction. Lorsque celle-ci est consommée, il n'y a plus de réactivité et par conséquent, les performances mécaniques n'évoluent plus.

III.2.2. Cohésion non drainée

Les mesures de cohésion non drainée effectuées à partir d'essais scissométriques sur la bentonite calcique traitée à la chaux dans deux conditions d'humidité (1 et 2 W_L) sont présentées dans cette seconde partie. La limite de liquidité (W_L) du matériau est de 160%. Les conditions de traitement correspondent ainsi à des L/S de 1,6 et 3,2. Les matériaux préparés ont été conservés à 20°C. A partir de ces essais, les effets à très court terme (1, 3, 6 et 24 heures) ainsi que les effets à plus long terme (3, 7, 18, 28, 60 et 98 jours) ont été étudiés. Nous avons pris comme référence les cohésions non drainées de la bentonite calcique préparée sans ajout de chaux.

III.2.2.1. Cohésion non drainée à 1 W_L .

L'évolution de la cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différentes teneurs en chaux, pour des temps de cure très courts (< 24 heures) est représentée sur la **figure III-9**. La cohésion non drainée du matériau non traité est de 0,9 kPa. Au terme de 24 heures de cure, les cohésions atteintes par les échantillons traités sont comprises entre 4 et 5 kPa, ce qui reste très faible. On constate également que l'augmentation des performances est plus rapide avec un plus faible pourcentage en chaux. En effet, en l'espace d'une heure, le

matériau traité avec 2% de chaux atteint une cohésion 2 fois plus importante que la bentonite non traitée, alors qu'il faut attendre au minimum 3 heures avec 5% de chaux et plus de 6 heures avec 10%, pour le même résultat.

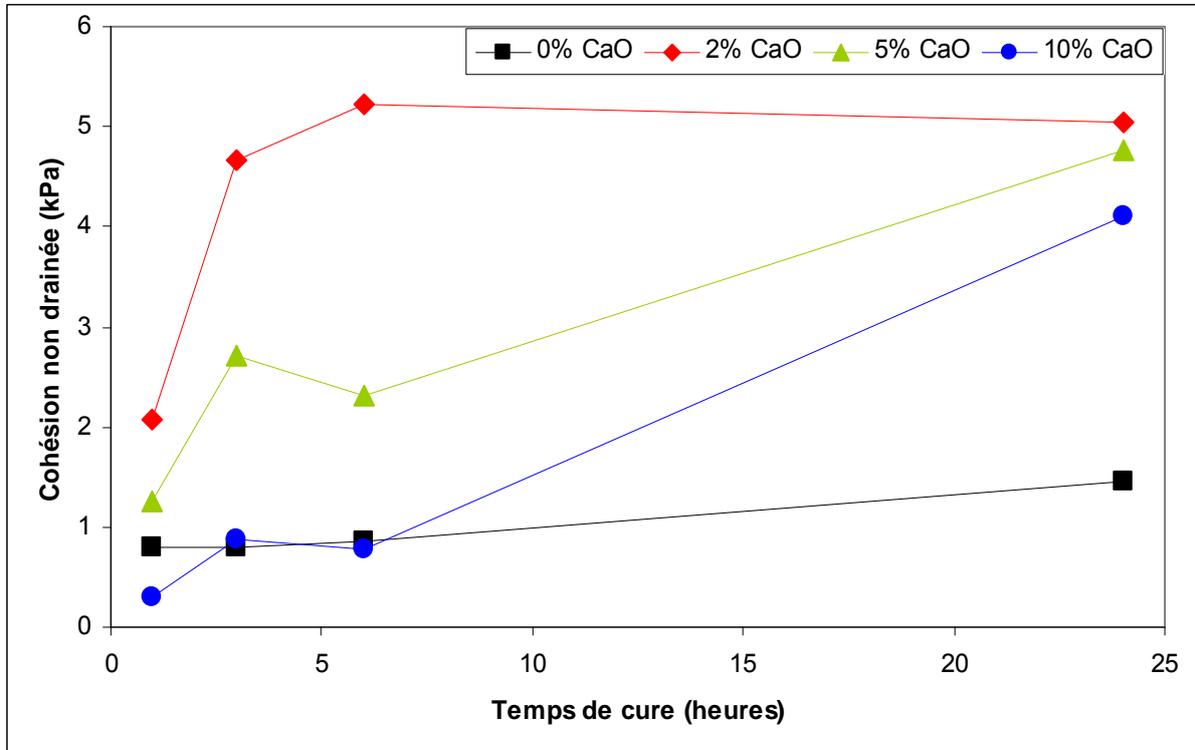


Figure III- 9 : Cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différentes teneurs en chaux, 2, 5 et 10% pour des temps de cure inférieurs à 24 heures et à teneur en eau égale à $1W_L$.

La tendance observée pour des temps de cure inférieurs à 24 heures est différente à plus long terme. En effet, on peut constater sur la **figure III-10** que la cohésion est beaucoup plus forte pour les traitements à 5 et 10%. Au bout de 28 jours, les cohésions sont de 115 et 145 kPa, respectivement. Pour ces deux cas, la cohésion atteinte au-delà de cette échéance était trop importante pour être mesurée par le scissomètre de laboratoire, limité à 160 kPa. En revanche, avec 2% de chaux, le gain de la performance mécanique reste faible. Au bout de 7 jours de cure, le matériau atteint une cohésion non drainée de l'ordre de 20 kPa qui n'évolue pas avec le temps.

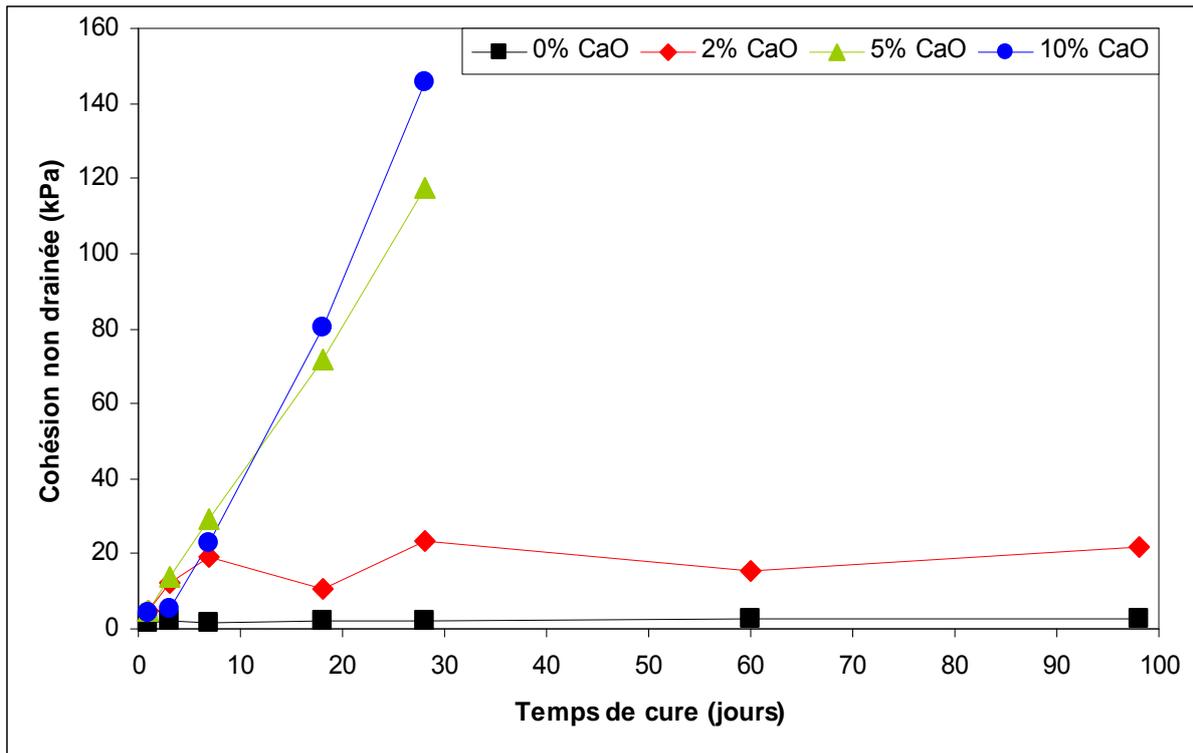


Figure III- 10 : Cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différents teneurs en chaux 2, 5 et 10% pour des temps de cure allant de 1 à 98 jours et à teneur en eau égale à $1W_L$

La réversibilité du traitement sur la bentonite calcique traitée aux trois teneurs en chaux est représentée sur la **figure III-11**. L'évolution des cohésions non drainées des matériaux avant et après déstructuration ainsi que la perte de cohésion liée à cet effet figurent sur chaque graphe. On notera que les mesures ont été effectuées jusqu'à 98 jours avec 2% de chaux et 28 jours avec 5 et 10%. Dans ces deux derniers cas, les mesures n'ont pas pu être réalisées à cause de cohésions trop élevées pour être mesurées par le scissomètre.

Avec 2% de chaux, on remarque que le matériau déstructuré présente une évolution des C_u équivalente à celle du matériau non déstructuré, avec toutefois des cohésions 2 fois moins importantes, pour l'ensemble des échéances considérées. Avec des dosages en chaux plus importants, on constate une faible perte de cohésion à court terme avec respectivement une perte d'environ 20% et 10%, au bout de 24 heures de cure, pour les traitements à 5 et 10%. Ces résultats indiquent, à court terme, qu'il y a un caractère réversible plus prononcé avec une faible teneur en chaux. Toutefois, pour des temps de cure plus longs, ceci n'est plus vrai. Contrairement à 2% de chaux, la perte de cohésion, pour les matériaux traités avec 5 et 10% de chaux, n'est pas constante au cours du temps mais augmente pour atteindre des valeurs situées autour de 50% au bout de 28 jours de cure.

Ces résultats traduisent une évolution de la réactivité de la chaux avec la bentonite, qui n'apparaît pas avec une trop faible quantité de chaux.

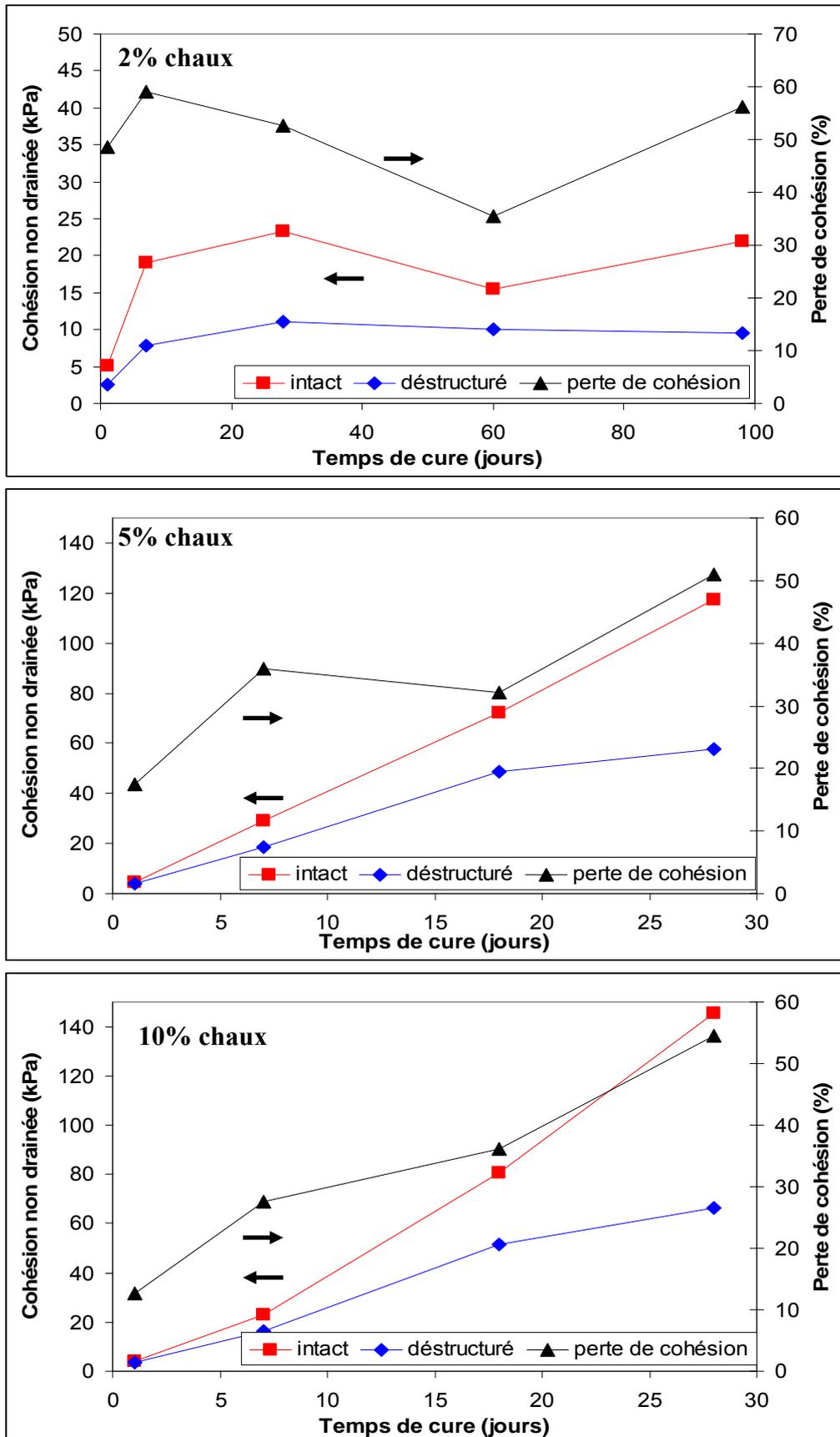


Figure III- 11 : Effets de la déstructuration sur la cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à trois teneurs en chaux.

III.2.2.2. Cohésion non drainée à $2 W_L$

La **figure III-12** montre que les matériaux préparés à deux fois la limite de liquidité de la bentonite ($L/S = 3,2$) ne présentent aucune cohésion pendant les premiers jours de cure. Il faut attendre 28 jours pour voir apparaître un début de cohésion avec 10% de chaux et 60 jours avec 2 et 5%. Toutefois, la valeur reste très faible pour le traitement à 2% puisqu'au terme de 98 jours, la cohésion atteint seulement 3 kPa. Avec 5%, le gain de cohésion est plus élevé et le C_u atteint à 98 jours est de 72 kPa. Cette valeur rappelle la cohésion obtenue au bout de 28 jours de cure avec une teneur en eau de $1 W_L$. Pour les matériaux traités avec 10% de chaux, la cohésion augmente fortement après 7 jours et atteint une cohésion après 60 jours qui ne peut être mesurée par le scissomètre de laboratoire.

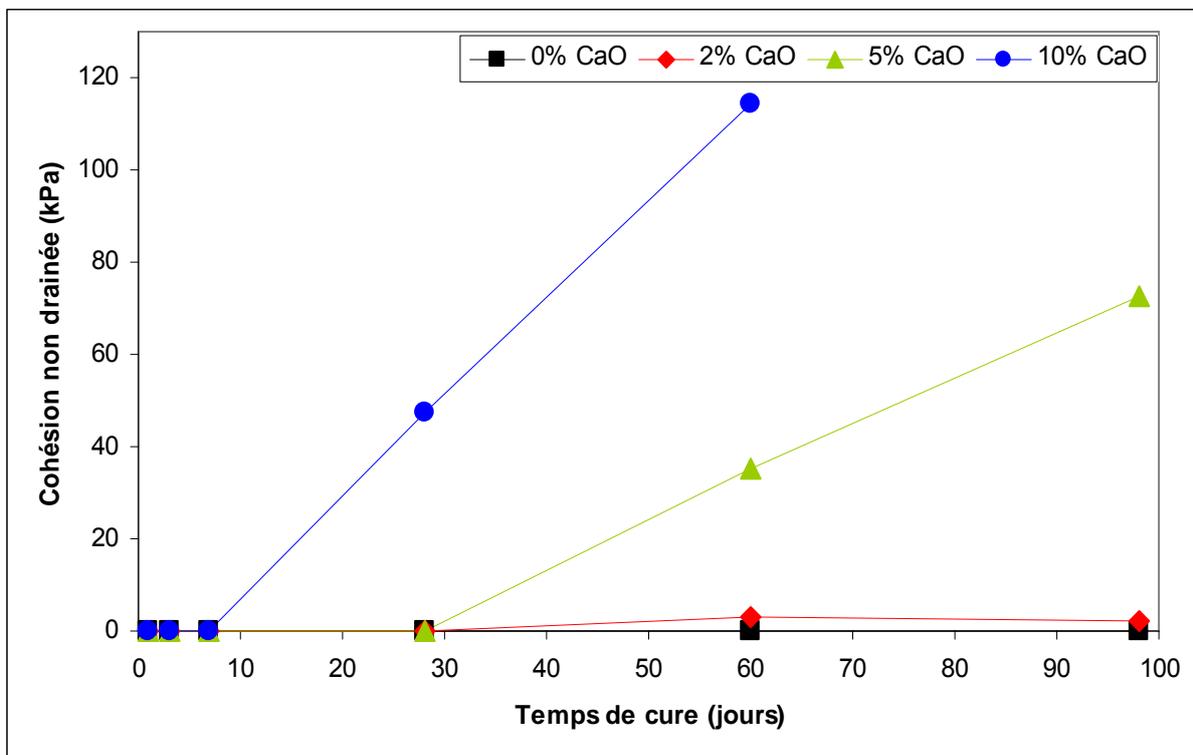


Figure III- 12 : Evolution de la cohésion non drainée de la bentonite calcique traitée à différents teneurs en chaux, 2, 5 et 10%, et à teneur en eau égale à $2W_L$.

III.2.2.3. Conclusion de l'étude réalisée sur les matériaux préparés à 1 et $2W_L$.

L'évolution du comportement mécanique de la bentonite calcique Ikobond traitée avec 2, 5 et 10% de chaux, dans des conditions hydriques importantes, 1 et $2 W_L$ ($L/S = 1,6$ et $3,2$, respectivement), montre un gain progressif et important de la cohésion non drainée, avec des

dosages de 5 et 10% de chaux. En revanche, avec un faible dosage, 2%, la cohésion non drainée évolue peu au cours du temps.

La teneur en eau agit comme retardateur dans le gain de cohésion, comme le montre la **figure III-13**, où on compare les résultats obtenus avec 5% de chaux à 1 et 2 W_L ($L/S = 1,6$ et $3,2$, respectivement). Toutefois, cet effet est influencé par la quantité de chaux introduite initialement, puisqu'on a pu constater que plus il y avait de chaux et plus le gain de cohésion se manifestait tôt.

La cinétique est donc influencée par l'effet de dilution lié à la teneur en eau et à la quantité de chaux. On peut alors supposer que la concentration en chaux et/ou en ions calcium est le facteur influençant la cinétique de cohésion. Plus la concentration est forte et plus la cinétique est élevée.

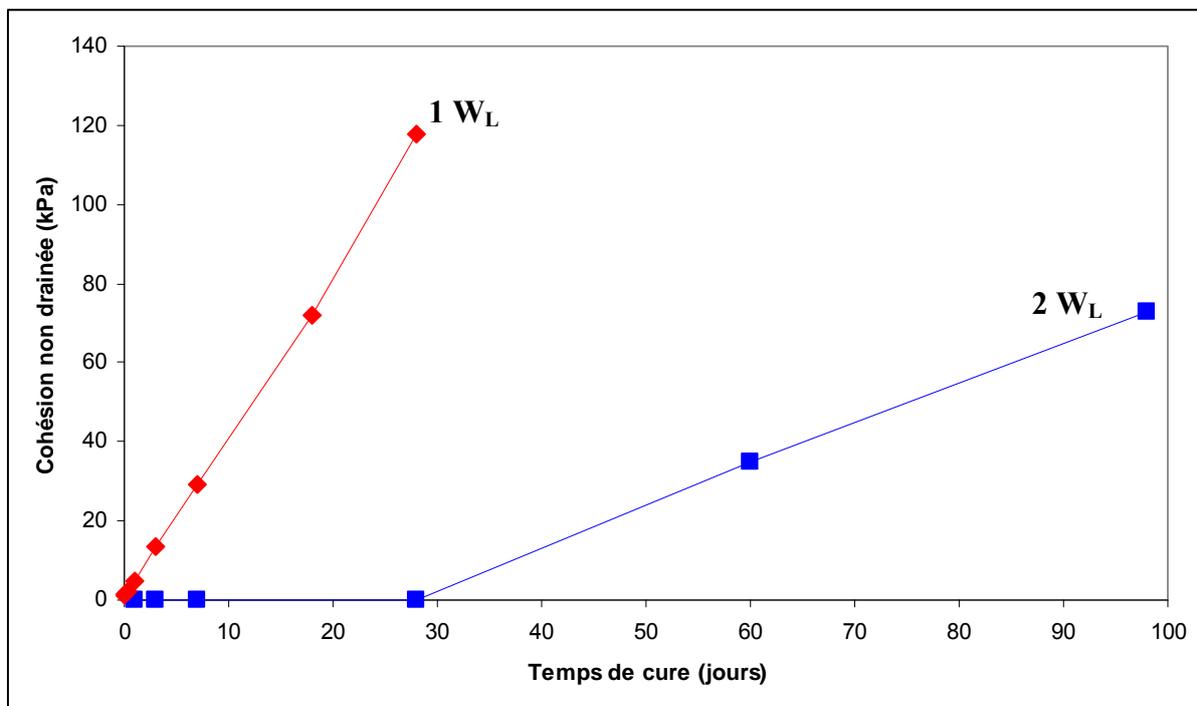


Figure III- 13 : Comparaison de la cohésion non drainée du matériau traité avec 5% de chaux préparé à 1 et 2 W_L ($L/S = 1,6$ et $3,2$, respectivement)

L'évaluation des pertes de cohésion ont révélé que pour le traitement à 2%, les valeurs déterminées restent identiques quelle que soit l'échéance suggérant qu'un seul mécanisme intervient instantanément suivi d'aucune ou peu de modifications. En revanche, avec des dosages en chaux plus élevés, 5 et 10%, la perte de cohésion augmente avec le temps suggérant une évolution de la réactivité qui peut se traduire par une succession de mécanismes.

III.2.3. Synthèse de la caractérisation de l'effet de la chaux sur le comportement mécanique de la bentonite calcique Ikobond

Le comportement mécanique de la bentonite calcique traitée à la chaux, évalué à partir d'essais de scissométrie rappelle celui obtenu par les mesures en compression simple, malgré des conditions d'humidité différentes. En effet, dans les deux cas, le traitement à 2% de chaux entraîne une augmentation de la performance mécanique pendant les 7 premiers jours de cure pour atteindre une valeur qui évolue peu au-delà de cette échéance. Avec 5 et 10% de chaux, les cohésions non drainées et les résistances en compression simple présentent des caractéristiques similaires au traitement à 2% à court terme avant d'augmenter fortement avec le temps.

Pour ces conditions, la modification de comportement est dépendante de la teneur en chaux ajoutée. Les performances mécaniques sont d'autant plus importantes que le dosage est fort. Il y a également un effet de la teneur en eau sur la cinétique du traitement. Une teneur en eau importante ralentit le processus permettant l'amélioration des performances mécaniques. Ceci peut être dû à la fois à la dilution, liée à l'apport d'eau, qui diminue la concentration en chaux, et à une dispersion des particules qui défavorise les interactions (Locat et al., 1990).

Concernant la température, les résultats ont montré une augmentation très rapide de la résistance en compression simple, pour les trois dosages, suivie d'un état stationnaire avec peu d'évolution de la résistance. Nous avons également pu estimer, en termes de cinétique qu'une résistance obtenue à 98 jours à 20°C était équivalente à une résistance obtenue après 7 jours de cure à 50°C. Ceci s'est vérifié pour les trois dosages en chaux.

III.3. Comparaison Kaolinite / Bentonite

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence les effets de la chaux et du temps sur le comportement mécanique de deux matériaux argileux aux propriétés physico-chimiques et géotechniques différentes. La bentonite, dont la phase minérale majoritaire est la montmorillonite, présente une forte capacité d'échange cationique, une surface spécifique importante et la particularité d'être sensible à l'eau et de changer de volume en fonction du taux d'humidité. Cette particularité ne se rencontre pas avec la kaolinite, qui, elle, présente une faible capacité d'échange cationique et une plus faible surface spécifique (**cf. chapitre II, page 48**).

Dans le cas des mesures de résistance en compression simple, nous avons pu constater que la performance était influencée par le dosage en chaux pour la bentonite calcique. Pour un faible dosage, 2%, le comportement de la bentonite est similaire à celui de la kaolinite, comme le montre l'évolution des résistances en compression simple, sur la **figure III-14**. La seule différence qu'on peut noter est une résistance de la bentonite légèrement supérieure à celle de la kaolinite.

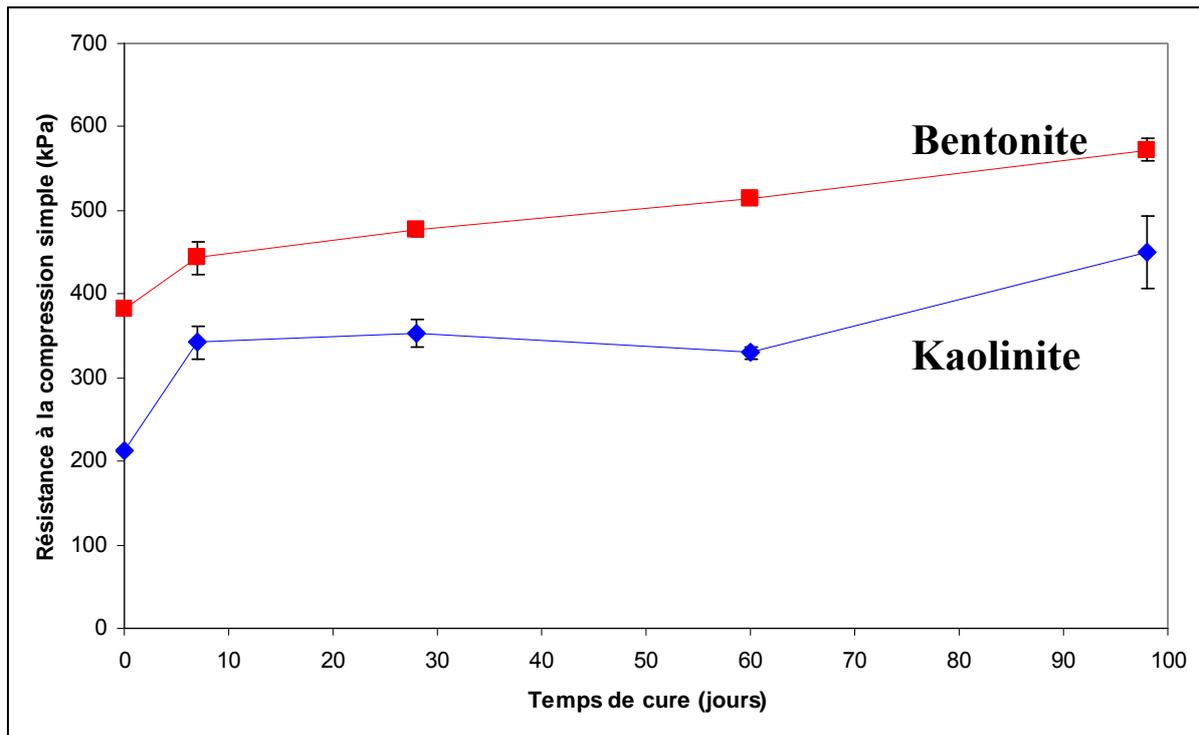


Figure III- 14 : Evolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite et de kaolinite traitées à 2% et conservées à 20°C

En revanche, lorsqu'on ajoute une forte quantité de chaux (10%), on peut remarquer une différence sur l'évolution des résistances en compression simple (**Figure III-15**). Le gain de performance est beaucoup plus important et plus rapide avec la bentonite.

Ce résultat montre que la bentonite est plus réactive que la kaolinite et que le traitement est plus efficace au terme de 98 jours de traitement à 20°C. Selon Eades and Grim (1960) et Little (1995), la montmorillonite est plus réactive au traitement à la chaux, en raison d'une plus grande surface spécifique, qui, selon eux, facilite l'attaque de la chaux en plusieurs endroits du minéral. La cinétique d'augmentation des performances mécaniques est, par conséquent, considérée par ces auteurs, comme meilleure pour ces minéraux.

Toutefois, à 50°C (**Figure III-16**), bien que la cinétique soit toujours plus grande avec la bentonite, on trouve un résultat inverse, concernant l'efficacité. La kaolinite Polwhite présente

des résistances plus élevées au terme de 98 jours. Si on considère la température comme facteur cinétique, cela signifie qu'à long terme, le traitement est plus efficace avec la kaolinite Polwhite.

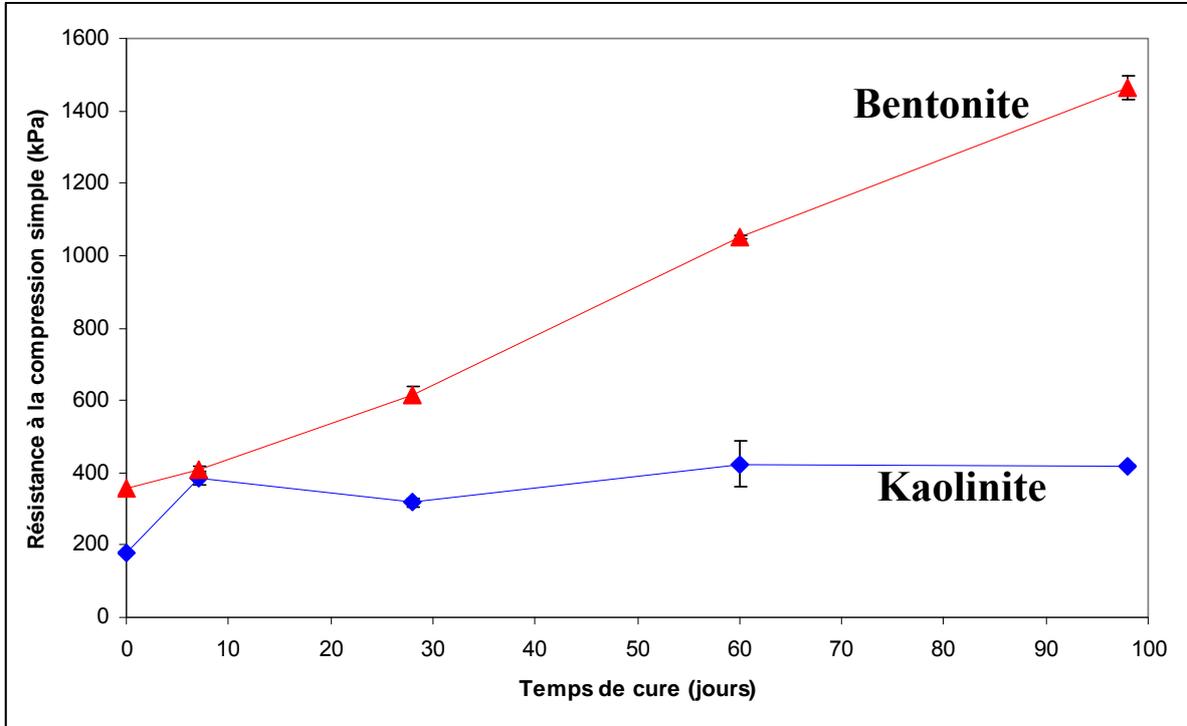


Figure III- 15 : Evolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite et de kaolinite traitées à 10% CaO et conservées à 20°C

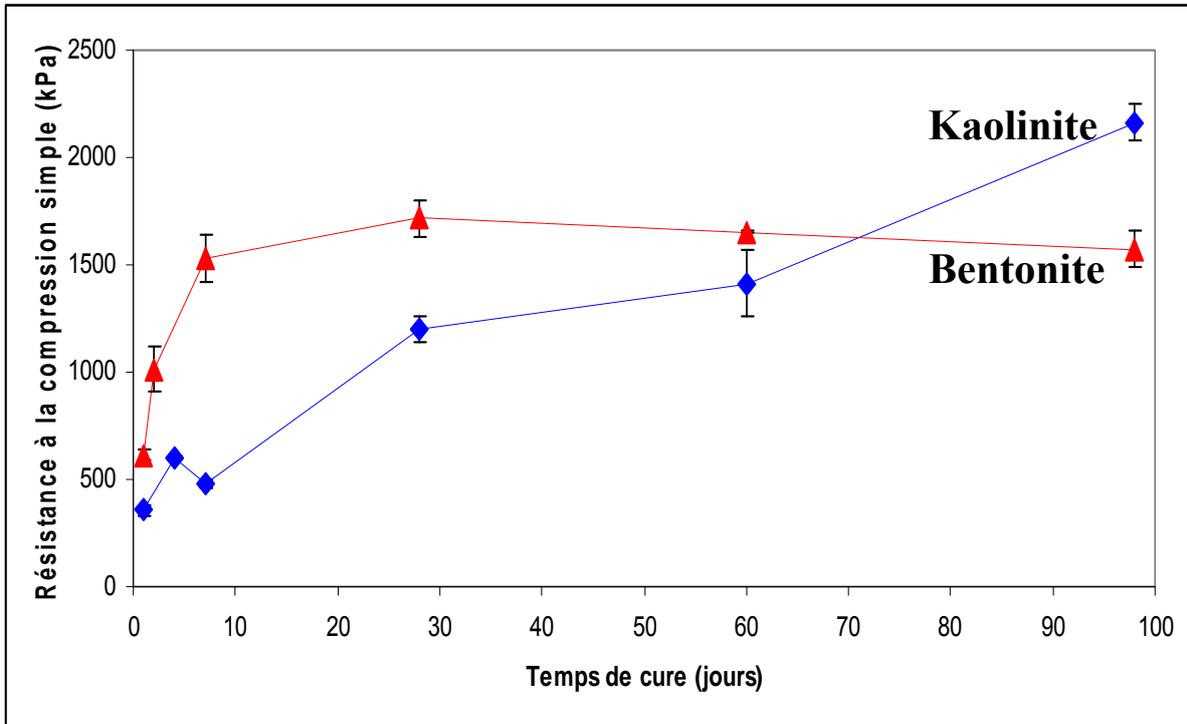


Figure III- 16 : Evolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite et de kaolinite traitées à 10% CaO et conservées à 50°C

III.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les comportements mécaniques en termes de résistance en compression simple et de cohésion non drainée de deux matériaux argileux traités à la chaux, une kaolinite et une bentonite. Les caractéristiques étudiées ont permis d'évaluer l'influence du pourcentage de chaux, du temps de cure et de la teneur en eau sur le traitement des argiles.

L'étude menée sur la kaolinite a montré que l'ajout de chaux modifie le comportement mécanique de l'argile dès les premiers instants du traitement en apportant un gain de performance. Cette modification peut être attribuée à un mécanisme mettant en jeu des interactions interparticulaires d'ordre électrostatique. Cette modification est suivie d'une faible évolution qui, à long terme, mène à des caractéristiques mécaniques d'autant plus importantes que le dosage en chaux est fort. Ce gain de performances à long terme est vraisemblablement dû à la présence d'un second mécanisme et dépend de la quantité de chaux ajoutée initialement.

La caractérisation du comportement mécanique de la bentonite traitée à la chaux a mis en évidence une cinétique identique quelle que soit la teneur en chaux. Elle se résume en une amélioration progressive des performances mécaniques jusqu'à atteindre un palier où la résistance n'évolue plus. Dans ce cas, on peut supposer que la chaux est le facteur limitant de la réactivité, qui peut se traduire par un arrêt de l'augmentation du comportement mécanique lorsque la chaux est totalement consommée.

Pour les deux matériaux, nous avons étudié l'influence de l'eau sur l'évolution de la cohésion des matériaux traités. Dans le cas de la kaolinite, une forte quantité d'eau diminue la cohésion des matériaux mais ne modifie pas l'évolution du comportement mécanique. Dans le cas de la bentonite, l'eau diminue et retarde la cohésion. Le retard est d'autant plus important que le dosage en chaux est faible.

La mise en évidence des différences de comportement entre les deux matériaux nous a permis de montrer que la chaux agissait différemment en fonction du type d'argile. La structure des phases argileuses et les caractéristiques physico-chimiques qui y sont liées, telles que la capacité d'échange cationique et la surface spécifique, sont des facteurs importants qui peuvent être avancés comme des caractéristiques intrinsèques influençant la réactivité de la chaux. Dans le chapitre suivant, où nous présenterons les diverses caractérisations physico-chimiques, nous pourrons apporter plus d'informations sur les différents mécanismes réactionnels qui s'y produisent.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX TRAITES A LA CHAUX

Le chapitre précédent a montré que la nature des minéraux présents dans ces matériaux influe sur l'action de la chaux puisque deux comportements différents ont été relevés. En effet, une amélioration des caractéristiques mécaniques de la kaolinite apparaît dès les premiers instants du traitement pour atteindre une performance qui évolue peu à long terme. Il semble qu'un seul mécanisme, dont la particularité est d'être réversible, soit mis en jeu avec 2 et 5% de chaux. Un second mécanisme semble intervenir avec un dosage plus fort. Dans le cas de la bentonite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux, une augmentation progressive des performances est observée pendant les 7 premiers jours de cure. Sur cette période, les trois dosages présentent des comportements mécaniques similaires. En revanche, sur de plus longues échéances, il a été montré que les performances mécaniques étaient d'autant plus importantes que le dosage en chaux était fort. Il apparaît, dans ce cas, qu'un mécanisme irréversible soit impliqué dans le processus réactionnel.

Dans le but d'identifier les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours des traitements de la kaolinite et de la bentonite à la chaux et de comprendre les différences observées d'un point de vue mécanique, nous avons caractérisé les matériaux, éprouvettes et pâtes, selon deux approches. Dans une première approche, une étude des matériaux a été réalisée à partir de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et d'analyses thermiques (ATG/DSC) dans le but d'identifier les phases cristallisées ou amorphes qui se forment ou qui sont consommées. Dans une seconde approche, des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et des analyses de surface spécifique, permettront d'observer l'effet du traitement sur la microstructure des matériaux et la morphologie des particules.

Ce chapitre sera composé de trois parties principales. Nous présenterons, dans une première partie, les résultats des caractérisations effectuées sur la kaolinite traitée à la chaux. La seconde partie sera consacrée à la bentonite. Dans ces deux parties, les effets du dosage en

chaux, de la température et des conditions hydriques dans lesquelles sont traités les matériaux, seront abordés. Nous utiliserons, dans une troisième partie, une approche différente qui consiste à étudier l'effet du traitement sur les matériaux en milieu dilué. L'intérêt de cette dernière étude sera d'obtenir des informations supplémentaires sur la réactivité entre les argiles et la chaux, notamment par un suivi de l'évolution des concentrations en éléments tels que le calcium, le silicium ou encore l'aluminium.

IV.1. Caractérisation physico-chimique de la kaolinite

IV.1.1. Etude minéralogique de la kaolinite traitée à la chaux

Dans une première approche, la diffraction des rayons X va nous permettre d'identifier les modifications minéralogiques telles que la formation ou la disparition de phases pendant les traitements. Cette technique se limitera aux phases cristallines et sera complétée par des analyses en résonance magnétique nucléaire qui permettra d'obtenir des informations aussi bien sur les phases cristallines qu'amorphes. Dans une seconde approche, les analyses thermiques (ATG/DSC) permettront de donner des informations quantitatives sur la réactivité de la chaux lors du traitement.

IV.1.1.1. Evolution minéralogique par diffraction des rayons X et par RMN de la kaolinite traitée à la chaux

Dans un premier temps, on s'attardera sur les caractérisations des éprouvettes de kaolinite traitées à 2, 5 et 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C. Enfin, on présentera les résultats obtenus dans le cas des traitements effectués dans des conditions d'humidité plus élevées $L/S = 0.5$ et 1.

IV.1.1.1.a. Caractérisation des éprouvettes ($L/S = 0,3$) par diffraction des rayons X

Afin de montrer les principales modifications minéralogiques, nous allons uniquement nous intéresser aux éprouvettes traitées sur les plus longues périodes, qui sont 28, 60 et 98 jours. Les résultats obtenus sur les courtes échéances (< 28 jours) n'ont pas montré de modifications significatives par rapport au matériau non traité. Tous les diffractogrammes

sont normalisés par rapport à la raie (-1 1 0) de la kaolinite, en supposant que celle-ci n'a pas été modifiée par le traitement.

La **figure IV-1** présente les diffractogrammes de la kaolinite traitée avec 10% de chaux, à 20°C. Les diffractogrammes permettent de mettre en évidence les réflexions caractéristiques de la portlandite (Ca(OH)₂) à 2θ = 18.02° et 34.09° à toutes les échéances (1 heure à 98 jours). L'intensité des réflexions caractéristiques de cette phase varie peu au cours du temps, ce qui suggère que la portlandite n'est pas ou peu consommée. On notera, toutefois, que les raies caractéristiques de la portlandite sont différentes de celles rencontrées dans la chaux initiale (**cf. Chapitre II, page 42**). En effet, dans le cas présent, on constate que les largeurs des raies de ce composé sont plus faibles que celles observées dans la chaux. Or selon la formule de Scherrer (**eq.1**), plus la raie est large et plus la taille des cristaux est importante.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (\text{eq.1})$$

avec : L = taille des cristaux

$$K = 0,89$$

$$\lambda = \text{longueur d'onde de la raie } K_{\alpha}\text{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$$

$$\beta = \text{Largeur à mi-hauteur (en radians)}$$

$$2\theta = \text{angle de Bragg, au sommet de la réflexion considérée}$$

Les cristaux de portlandite, dans les matériaux traités, présentent donc une taille beaucoup plus importante. Les composés siliceux (minéraux argileux, quartz) peuvent constituer des sites préférentiels de nucléation de cristaux de portlandite (Benezet and Benhassaine, 1999) et favoriser la croissance des cristaux de portlandite, ce qui pourrait expliquer la différence observée.

En complément de cette phase, on peut observer la présence d'un épaulement, pour l'échantillon traité pendant 98 jours, situé entre 11.2 et 11.9°. Cette réflexion est notée * et est attribuée à un carboaluminate de calcium hydraté $C_4A\bar{C}H_{11}$ (3CaO. Al₂O₃. CaCO₃. 11H₂O). Concernant les traitements à 2 et 5%, seule la portlandite (Ca(OH)₂) a été identifiée comme nouvelle phase cristalline. Cette phase apparaît à toutes les échéances avec 5% de chaux, alors qu'avec 2%, elle n'est plus présente pour l'échantillon traité pendant 98 jours.

On notera pour les trois traitements, que les diffractogrammes des rayons X ne montrent pas de modification significative pour ce qui concerne les phases présentes dans le matériau initial (kaolinite, muscovite, quartz, rutile, calcite).

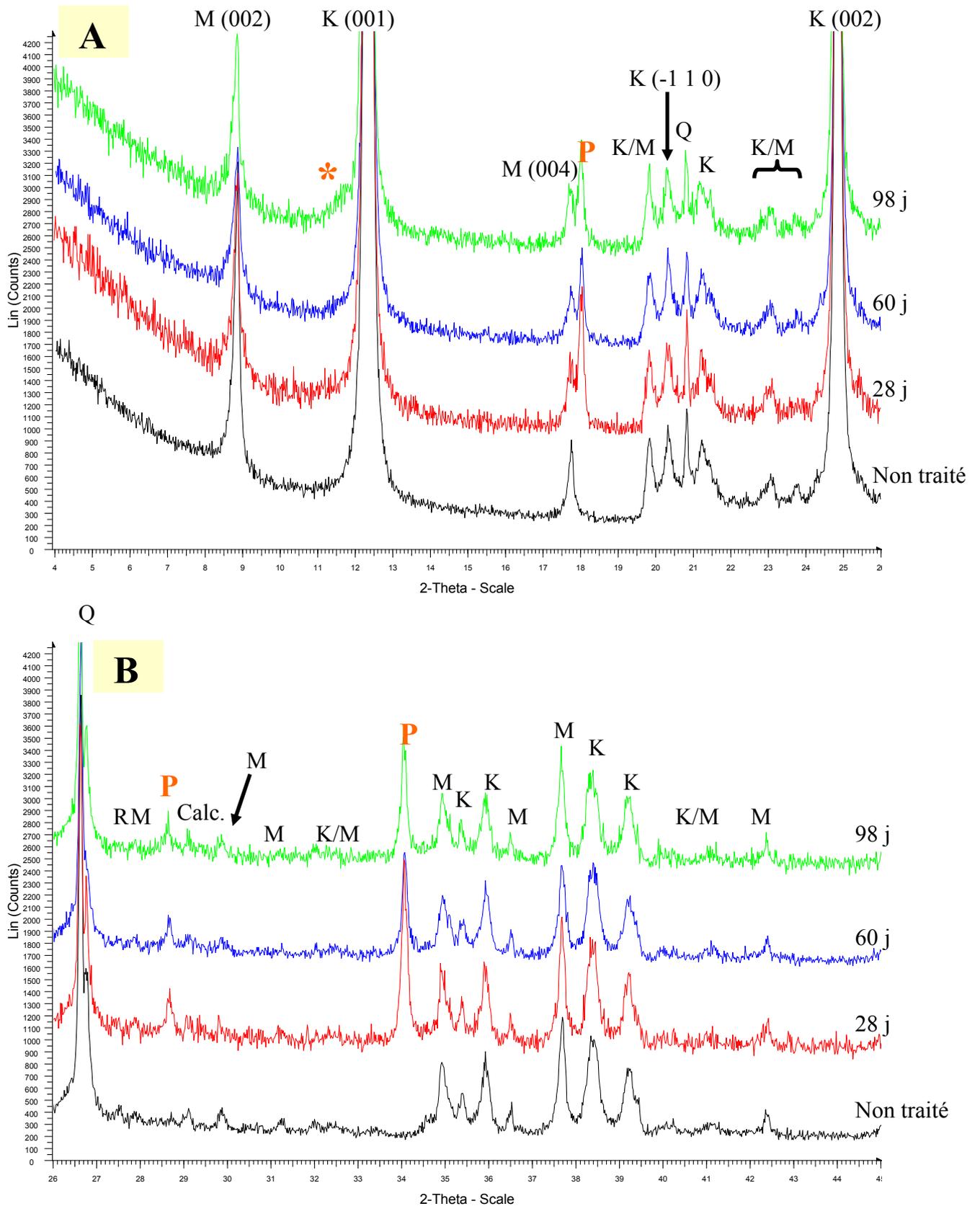


Figure IV- 1 : Diffractogrammes des rayons X d'éprouvettes de kaolinite traitée avec 10% de chaux après 28, 60 et 98 jours de cure à 20°C. A = intervalle 4-26° en 2θ; B = 26-45° en 2θ

K = Kaolinite ; M = Muscovite ; Calc. = Calcite (CaCO₃) ; R = Rutile (TiO₂) ; P = Portlandite (Ca(OH)₂) ;

* = Carboaluminate de calcium hydraté (3CaO. Al₂O₃. CaCO₃. 11H₂O)

La **figure IV-2** présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons traités à 10% et conservés à 50°C. On remarque tout d'abord que la portlandite est présente à toutes les échéances. Toutefois, contrairement aux échantillons conservés à 20°C, les intensités des réflexions caractéristiques de cette phase diminuent au cours du temps. De nouvelles réflexions apparaissent à partir de 28 jours de cure à $2\theta = 17.4, 32.1$ et 44.8° . Ces réflexions correspondent à une nouvelle phase, identifiée comme étant un aluminat tricalcique hydraté C_3AH_6 selon la notation cimentière, ou $3CaO \cdot 1Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Le carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$), dont la réflexion la plus intense est à $2\theta = 11.63^\circ$, est présent à toutes les échéances. L'intensité de cette réflexion reste faible quelle que soit l'échéance suggérant un faible développement de ce composé. Cette phase est également présente, pour des échéances supérieures à 60 jours de traitement, dans les matériaux traités avec 2 et 5%. On notera que, pour ces deux traitements, les réflexions caractéristiques de la portlandite n'ont pas été observées, quelle que soit l'échéance.

La présence de carboaluminate de calcium hydraté indique qu'il y a une réactivité avec des ions carbonate (CO_3^{2-}). Ceux proviennent probablement de l'eau déminéralisée utilisée pour cette étude, qui peut en contenir.

Concernant les minéraux initialement présents dans le matériau, on remarque qu'il y a des variations d'intensité des réflexions de la muscovite, au cours du traitement, notamment celles à $2\theta = 8,8$ et $17,8^\circ$ qui diminuent au cours du temps. Ces réflexions correspondent aux raies 002 et 004 de la muscovite. Deux possibilités peuvent expliquer cette diminution : soit il y a un effet d'orientation préférentielle des particules de muscovite, soit il y a une dissolution de celle-ci principalement par les surfaces basales, puisque les autres raies hkl ne sont pas modifiées. Pour différencier ces deux possibilités, nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X sur lame orientée avec des échantillons traités avec 10% de chaux pendant 98 jours, conservés à 20 et 50°C (**Figure IV-3**). Les diffractogrammes sont normalisés par rapport à la raie 002 de la kaolinite. Les résultats montrent qu'il y a une modification aussi bien sur la muscovite que la kaolinite. En effet, on peut constater une diminution d'intensité des raies 002 de la muscovite et 001 de la kaolinite avec le traitement, ce qui montre qu'il y a bien une réactivité de ces minéraux lors du traitement.

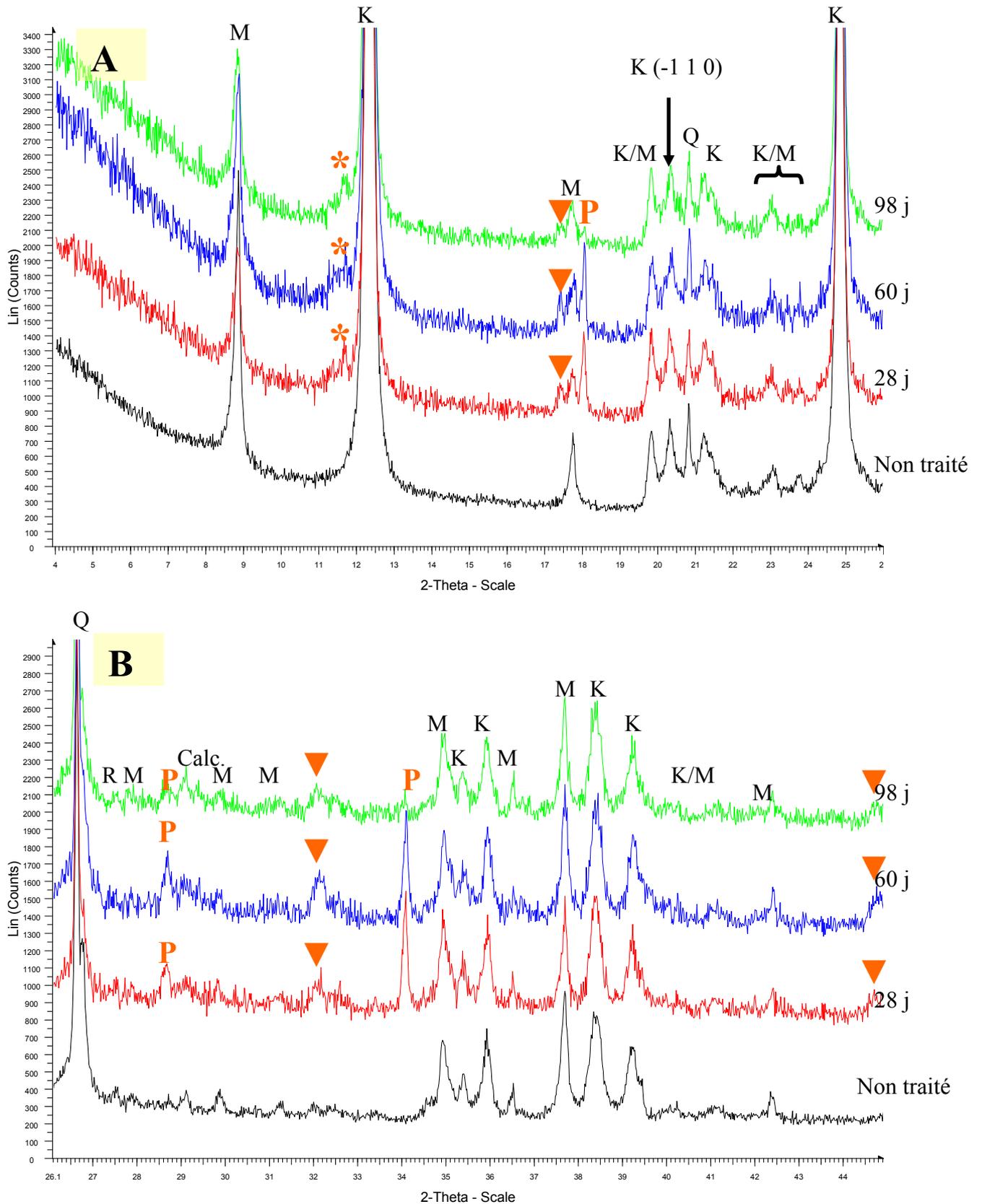


Figure IV- 2 : Diffractogrammes des rayons X d'éprouvettes de kaolinite traitée à 10% de chaux après 28, 60 et 98 jours de cure à 50°C. K = Kaolinite ; M = Muscovite ; Calc. = Calcite (CaCO_3) ; R = Rutile (TiO_2) ; P = Portlandite (Ca(OH)_2) ; ▼ = Aluminate tricalcique hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ;

* = Carboaluminate de calcium hydraté ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

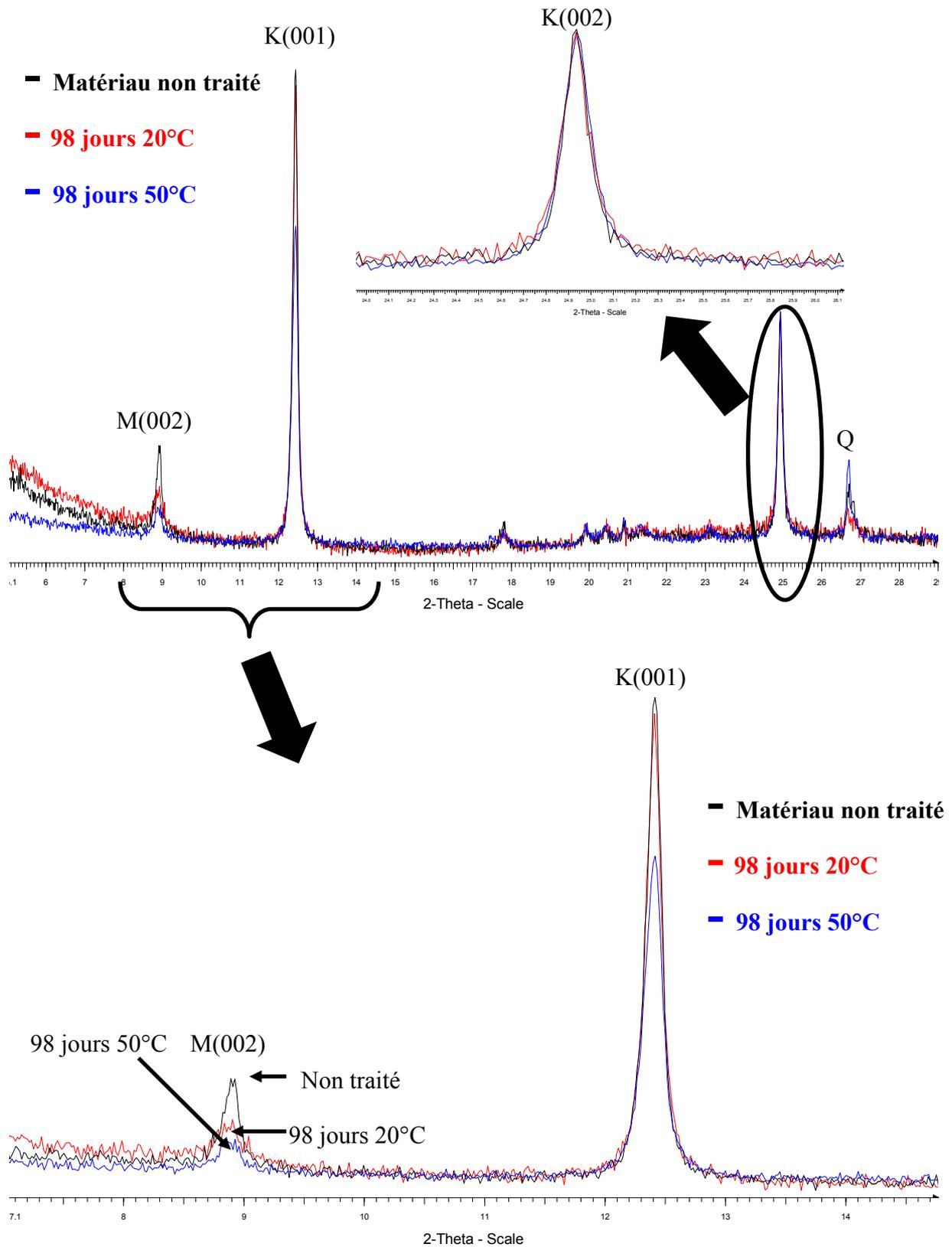


Figure IV- 3 : Diffractogrammes de rayons X sur lame de kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C, K = Kaolinite ; M = Muscovite ; Q = Quartz

De cette étude par diffraction des rayons X, nous pouvons retenir qu'à 20°C, la principale phase formée avec 2, 5 et 10% de chaux est la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dès 1 heure de traitement. Celle-ci disparaît, dans le cas du traitement à 2% au-delà de 60 jours de cure indiquant sa consommation au sein du matériau. Toutefois, aucune autre phase cristalline ne se forme avec ce traitement. La consommation de la portlandite entraîne peut être la formation d'une phase mal cristallisée et/ou en faible proportion ne permettant pas sa détection par diffraction des rayons X.

Avec 10% de chaux, outre la portlandite, une nouvelle phase apparaît au terme de 98 jours et a été identifiée comme étant un carboaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$). D'autres études sur la réactivité entre la chaux et les argiles ont également montré la présence de carboaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$) (Lasledj, 2009; Muller, 2005; Rossi et al., 1983).

Les résultats obtenus sur les échantillons conservés à 50°C montrent qu'il y a une consommation de la portlandite puisque les réflexions de cette phase ne sont plus présentes pour les traitements à 2 et 5% de chaux et diminuent en intensité avec 10%. En parallèle de cette consommation, des carboaluminates et aluminates de calcium hydratés ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ et C_3AH_6) apparaissent. Bien qu'on soit à une température plus élevée, il apparaît que les phases formées, hormis l'aluminate tricalcique hydraté, se forment aussi bien à 20 qu'à 50°C, ce qui nous indique que la température a un effet cinétique qui se traduit par une accélération de la réactivité. Concernant l'aluminate tricalcique, plusieurs études (Damidot and Glasser, 1995; Damidot et al., 1994) indiquent que cette phase peut se former à température ambiante. Le fait de ne l'observer qu'à 50°C montre que cette phase se forme tardivement au cours du traitement.

En parallèle à la formation de ces aluminates hydratés, nous avons montré, par l'intermédiaire d'analyses sur lames orientées, que les minéraux argileux réagissaient puisque l'intensité des réflexions caractéristiques de ces phases diminue au cours du traitement. En revanche, le quartz ne semble pas réagir.

Toutefois l'étude par diffraction des rayons X, nous permet seulement d'identifier des phases cristallines. De manière à nous rendre compte d'éventuelles phases amorphes, nous allons nous intéresser à la caractérisation d'échantillons d'éprouvettes par RMN du ^{29}Si et ^{27}Al .

IV.1.1.1.b. Caractérisation des éprouvettes (L/S = 0,3) par RMN du solide

Avant traitement, le spectre RMN du noyau ^{29}Si de la Kaolinite Polwhite (**Figure IV-4**) comporte 4 signaux situés à -86, -90.9, -91.5 et -107 ppm. Les pics de résonance situés à -90.9 et -91.5 ppm sont attribués aux siliciums Q^3 présents dans la couche tétraédrique de la kaolinite. La présence de ces deux signaux dans la kaolinite a été observée dans plusieurs études (Letaief and Detellier, 2008; Rios et al., 2009; Thompson, 1984; Thompson and Barron, 1987). Ces deux signaux sont dus à deux populations de silicium de la couche tétraédrique qui interagissent différemment avec la couche octaédrique adjacente (Thompson and Barron, 1987). Les pics de résonance situés à -86 et -107 ppm sont respectivement attribués aux sites $\text{Q}^2(1\text{Al})$ et Q^4 de la muscovite (Sanz and Serratosa, 1984) et du quartz.

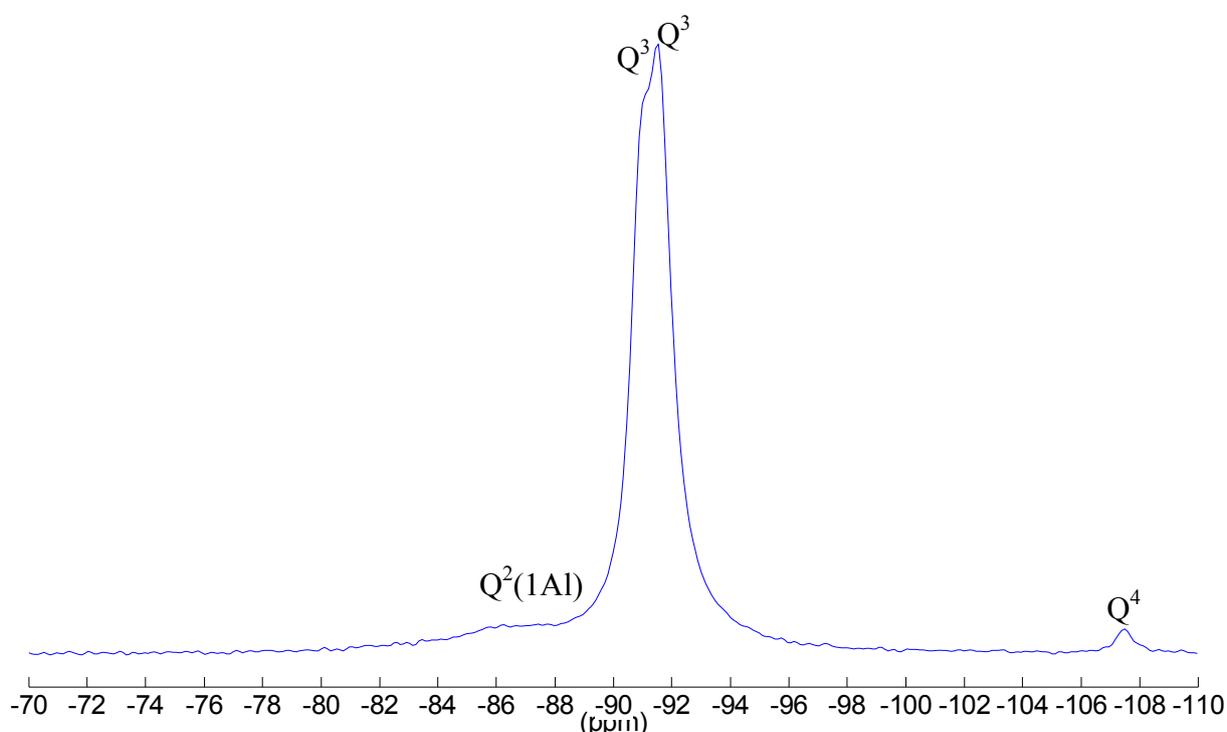


Figure IV- 4 : Spectre RMN du ^{29}Si de la Kaolinite Polwhite non traitée

Après traitement avec 10% de chaux (**Figure IV-5**) à 50°C, les résultats obtenus font apparaître trois nouveaux signaux à -79.5, -81 et -85,5 ppm. La présence de ces signaux indique la formation d'une phase silicatée, probablement amorphe puisqu'aucune nouvelle phase à base de silicium n'a été observée en diffraction des rayons X. Ces signaux sont généralement observés dans les silicates de calcium hydraté (Cong and Kirkpatrick, 1996a; Cong and Kirkpatrick, 1996b; Schneider et al., 2001), ce qui nous permet d'émettre

l'hypothèse de l'existence de ce type de phase au sein du matériau. La structure de ce composé, généralement mal cristallisé, est représentée sur la **figure IV-6**.

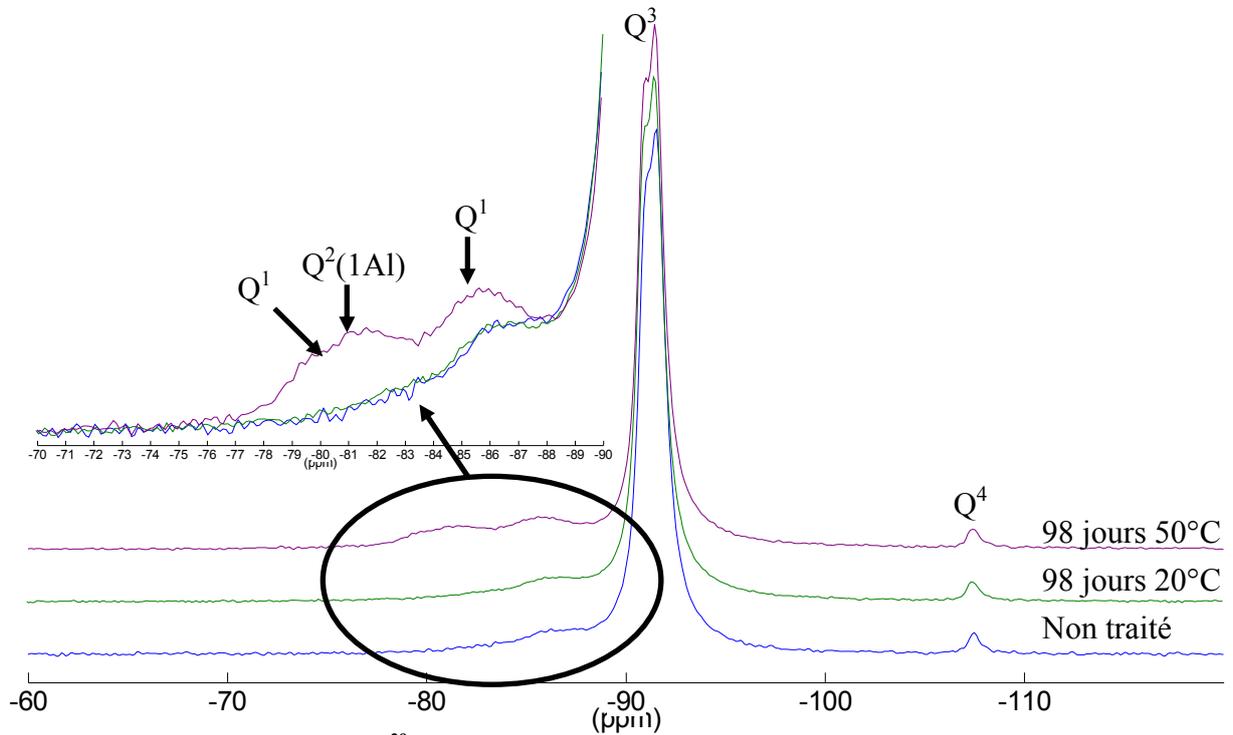


Figure IV- 5 : Spectres RMN du ^{29}Si de la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C

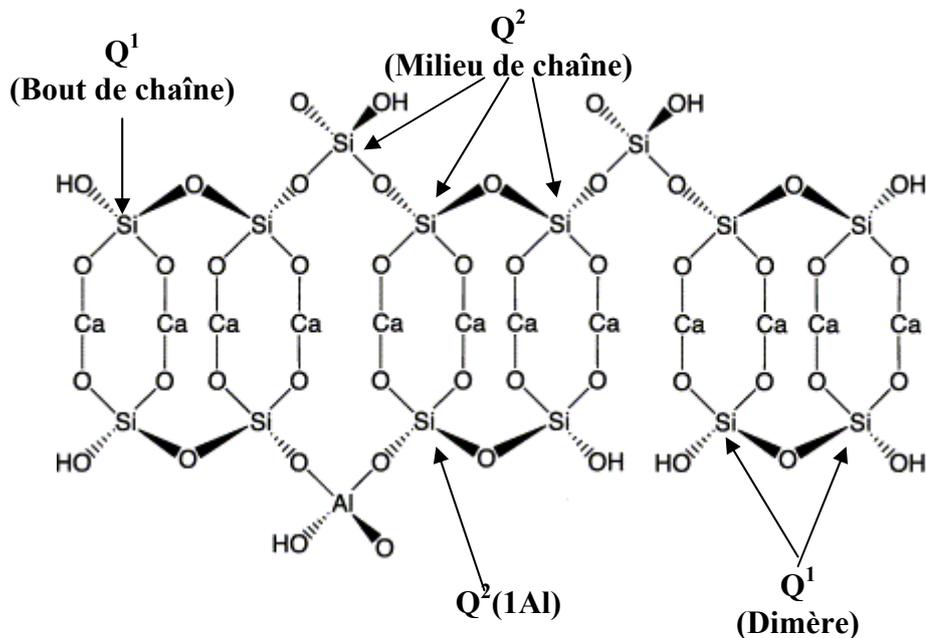


Figure IV- 6 : Représentation d'une structure de silicate de calcium hydraté (Andersen et al., 2004)

A partir de la littérature (Meducin et al., 2007; Skibsted and Hall, 2008), nous pouvons attribuer les signaux à -79.5 et -85.5 ppm aux espèces Q^1 (tétraèdre en bout de chaîne de silicate) et Q^2 (tétraèdre en milieu de chaîne de silicate), respectivement. Le signal à -81 ppm correspond quant à lui aux atomes de silicium ayant pour voisins un aluminium $Q^2(1Al)$. Ceci indique qu'il y a des substitutions de silicium par l'aluminium au sein de la structure du composé hydraté. Le spectre du matériau conservé à 20°C ne met pas en évidence les signaux précédemment cités suggérant ainsi l'absence de cette phase au terme de 98 jours de traitement à 20°C. Comme nous avons montré que la température accélérât la réactivité, cela signifie que le silicate de calcium hydraté ne se forme qu'à long terme.

On constate que les signaux caractéristiques de la kaolinite (-90.9 et -91.5 ppm) et du quartz (-107 ppm), ne varient pas au cours du traitement, ni à 20°C, ni à 50°C.

Nous présentons sur la **figure IV-7** le spectre RMN ^{27}Al de la kaolinite Polwhite non traitée. Il met en évidence un signal de forte intensité centré à 3.5 ppm, correspondant à l'aluminium en position octaédrique (Al^{VI}) dans les minéraux argileux, et un signal de faible intensité à 70 ppm qui est attribué à l'aluminium tétracoordonné (Al^{IV}), résultant d'une substitution du silicium par l'aluminium dans la couche tétraédrique.

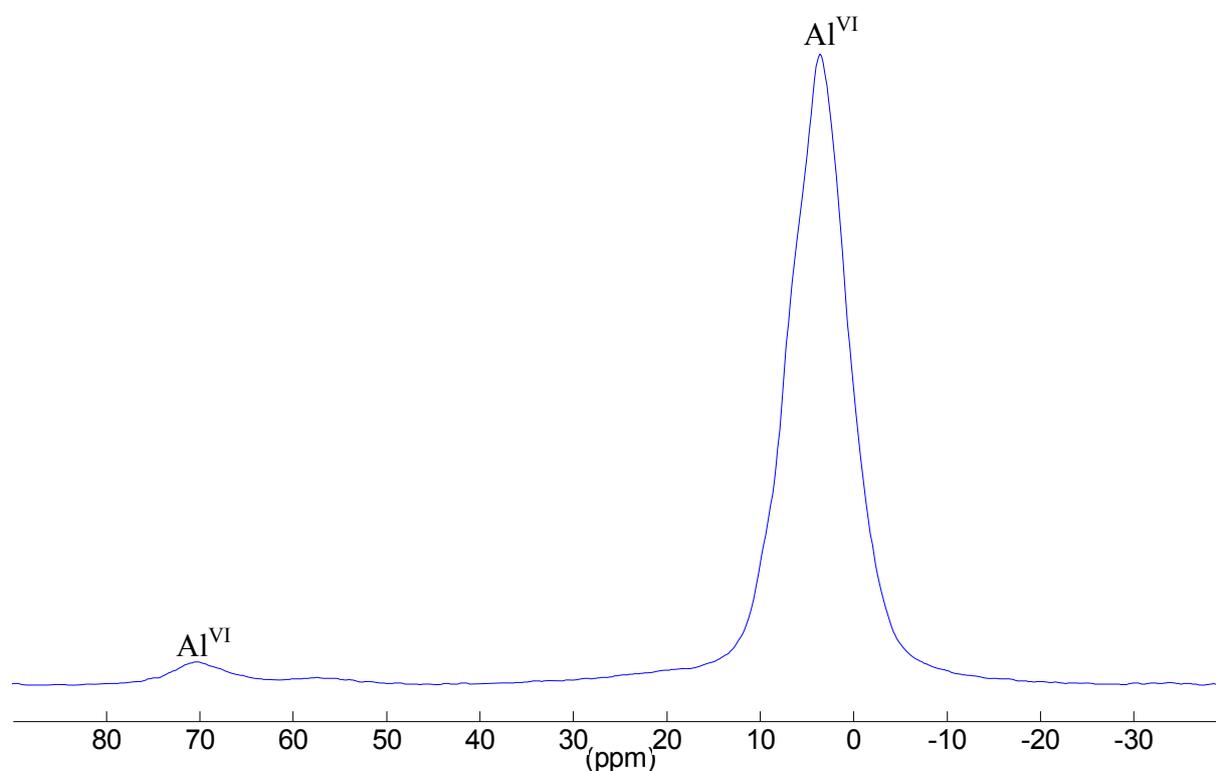


Figure IV- 7 : Spectres RMN de ^{27}Al de la kaolinite Polwhite non traitée

La **figure IV-8** présente les spectres RMN de ^{27}Al effectués sur des échantillons d'éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservés à 20 et 50°C pendant 98 jours. Ces spectres montrent l'apparition d'un signal à 12.3 ppm et une augmentation d'intensité du signal à 70 ppm. Ces changements interviennent seulement sur le spectre de l'échantillon traité à 50°C. Pour cet échantillon, l'analyse DRX montrait la présence de carboaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$) et d'aluminate de tricalcique hydraté (C_3AH_6) qui, selon la littérature, présentent des signaux à 5.1 et 12.4 ppm, respectivement (Faucon et al., 1998; Pena et al., 2008). Par conséquent, on peut attribuer le signal observé à 12.3 ppm à l'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6). En revanche, on remarque que la position des signaux caractéristiques de la kaolinite et du carboaluminate de calcium hydraté est très voisine. L'absence de modifications sur le pic principal centré à 3.5 ppm est peut être due à une faible proportion de la phase hydratée par rapport à la kaolinite, qui ne nous permet pas d'observer de changement.

Le signal à 70 ppm est caractéristique d'aluminium en position tétraédrique. Précédemment, nous avons montré, par spectroscopie RMN du silicium, la présence d'un silicate de calcium hydraté (CSH) avec une substitution de silicium par l'aluminium. Selon Faucon et al. (1999) un aluminium en position tétraédrique au sein d'un silicate de calcium hydraté (CSH) présente un signal entre 65 et 75 ppm, ce qui pourrait justifier l'augmentation observée à 50°C, dans notre cas.

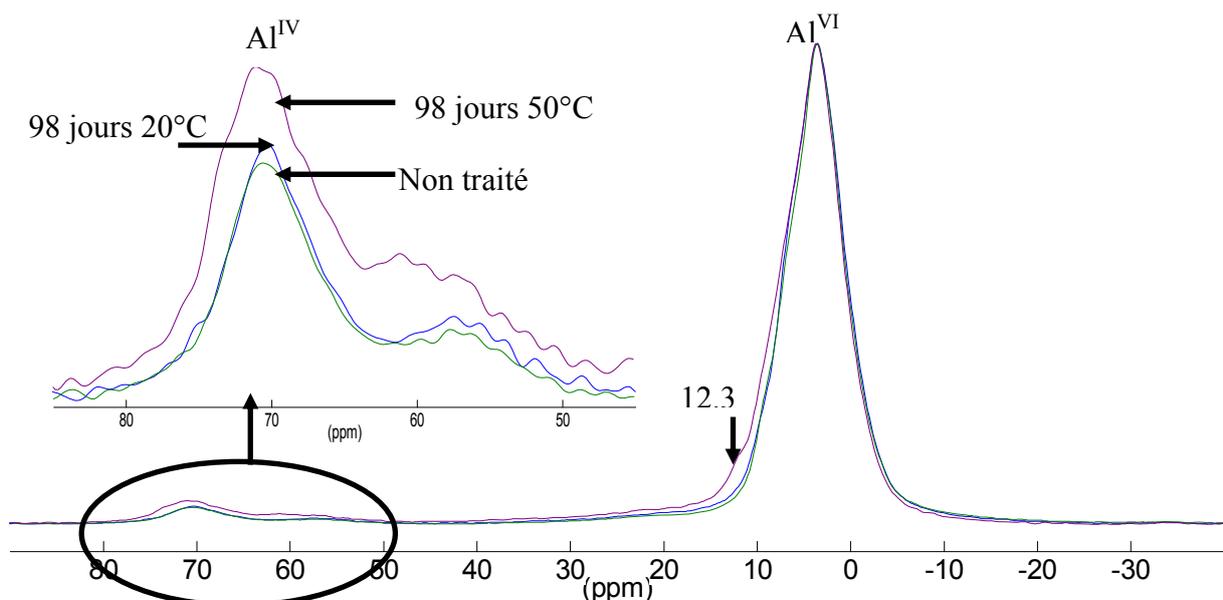


Figure IV- 8 : Spectres RMN de l'aluminium ^{27}Al de la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux et conservés pendant 98 jours à 20 et 50°C

Si nous résumons l'étude minéralogique effectuée par diffraction des rayons X et RMN du solide, on peut retenir qu'à 20°C, la principale phase formée est la portlandite, quel que soit le traitement. On note de plus la formation, avec 10% de chaux, d'un carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$) après 98 jours de cure. La diffraction des rayons X sur préparation orientée a montré, à 20°C, que la muscovite avait été altérée, notamment par les surfaces basales, puisque les raies 00l de ce minéral sont plus faibles en intensité que le matériau de départ.

A 50°C, la portlandite n'est plus présente dans les matériaux traités avec 2 et 5% de chaux. Cette phase est toujours présente avec 10% de chaux, mais elle est consommée au cours du temps. Quel que soit le dosage, le carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$) se forme. Deux autres phases se forment avec 10% de chaux. Il s'agit de l'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) et un silicate de calcium hydraté présentant des substitutions de silicium par l'aluminium. A cette température et au terme de 98 jours de traitement, la diffraction des rayons X ont montré une altération de la muscovite ainsi que de la kaolinite.

IV.1.1.1.c. Caractérisation des pâtes (L/S = 0.5 et 1)

Pour des conditions d'humidité plus importantes, (1 et 2 W_L), des résultats similaires aux précédents ont été obtenus. En effet, pour des temps de cure allant de 1 heure à 98 jours à 20°C et pour tous les dosages en chaux, seule la portlandite est présente comme nouvelle phase cristalline. Cette phase est présente à toutes les échéances et pour les trois traitements. On a pu constater que les intensités des réflexions caractéristiques de la portlandite évoluaient peu au cours du temps suggérant une faible réactivité de cette phase au sein du matériau.

Concernant les minéraux initialement présents dans la kaolinite Polwhite, nous avons seulement constaté une diminution d'intensité des réflexions caractéristiques de la muscovite sur le matériau traité avec 10% de chaux, à L/S = 1, après 98 jours de cure (**Figure IV-9**).

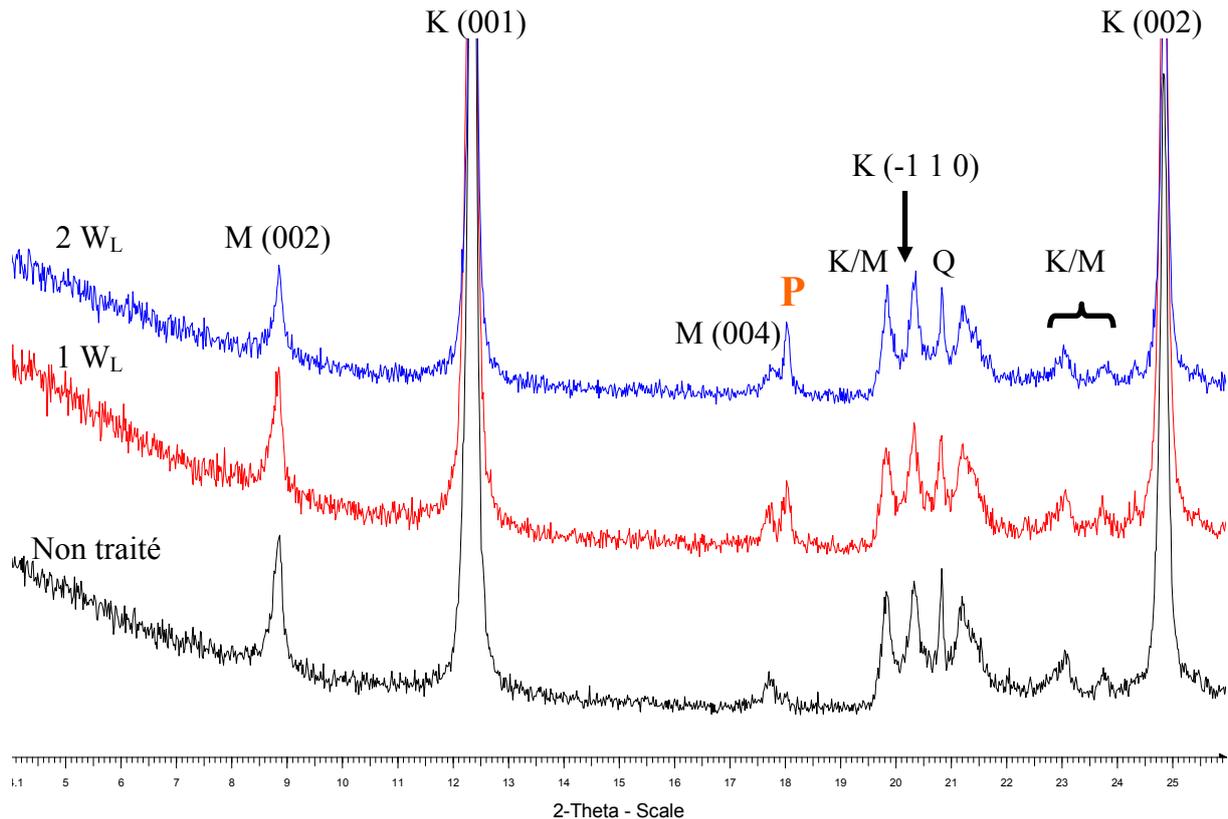


Figure IV- 9 : Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours et préparée à L/S = 0.5 et 1. K = Kaolinite, M = Muscovite, P = Portlandite

Au regard de ces résultats, on peut affirmer que la réactivité entre la chaux et la kaolinite Polwhite est faiblement influencée par la teneur en eau.

IV.1.1.2. Caractérisation minéralogique de la kaolinite traitée à la chaux par analyses thermiques

L'étude minéralogique a permis d'identifier de nouvelles phases, telles que la portlandite, des aluminates de calcium hydratés et un silicate de calcium hydraté. Les caractérisations réalisées par analyses thermiques vont nous permettre d'estimer des quantités de phases formées ou consommées, et donc de quantifier la progression de la réactivité entre la chaux et la kaolinite.

Après une présentation de l'analyse thermique du matériau non traité, qui servira de référence, on s'attardera à la caractérisation des éprouvettes de kaolinite traitées à 2, 5 et 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C. Cette partie sera suivie d'une comparaison entre les différentes conditions de traitement.

IV.1.1.2.a. Analyse thermique de la kaolinite Polwhite

La **figure IV-10** présente une analyse de calorimétrie différentielle (DSC) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG) de la kaolinite Polwhite. La courbe DSC présente seulement un épisode endothermique compris entre 460 et 620°C correspondant à la déshydroxylation des minéraux argileux, kaolinite et muscovite. Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les minéraux perdent leurs hydroxyles structuraux et voient leurs structures se modifier. Selon Gridi-Bennadji (2007), la kaolinite se déshydroxyle entre 450 et 550°C et la muscovite entre 475 et 950°C. Les réactions de déshydroxylation de la kaolinite et de la muscovite peuvent se schématiser ainsi (**eq.2** et **3**, respectivement) (Gridi-Bennadji, 2007):



La perte de masse associée à la déshydroxylation de ces minéraux, déterminée à partir des analyses thermiques, est de 10,68%.

On notera qu'il existe une perte de masse de l'ordre de 0,5%, entre 25 et 200°C, due au départ d'eau physisorbée à la surface des particules.

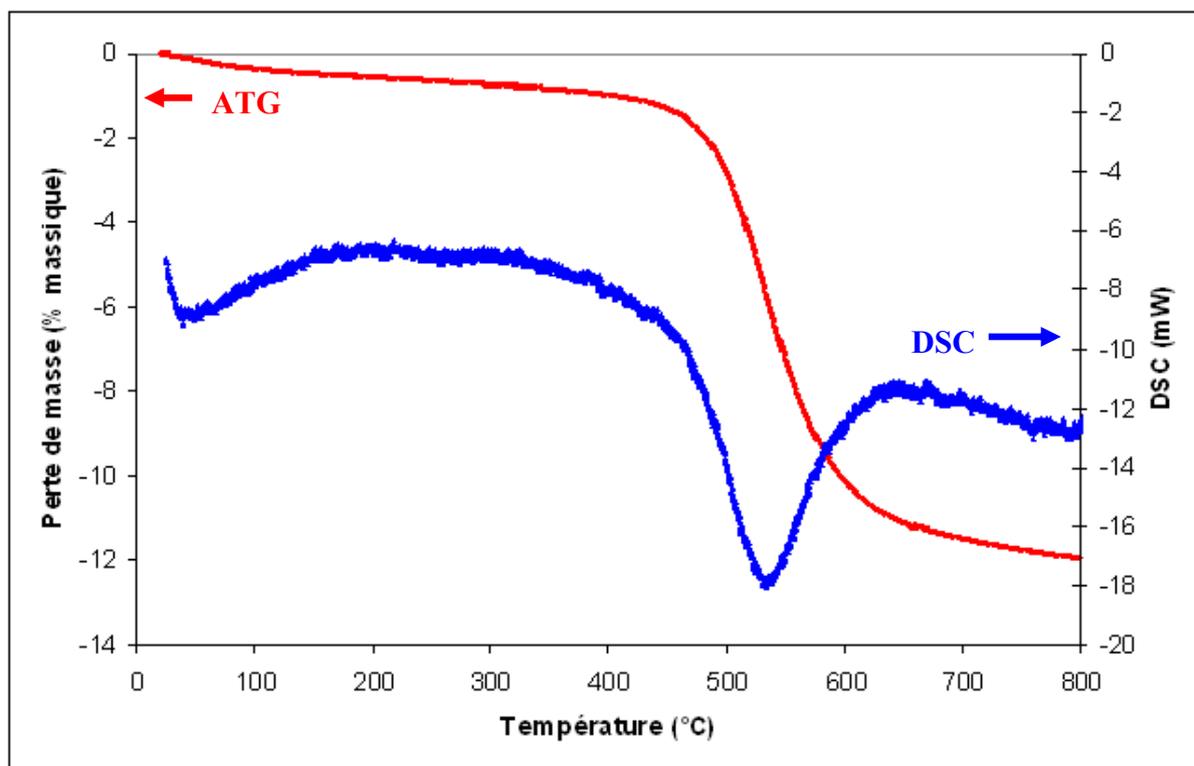


Figure IV- 10 : Analyses thermiques ATG/DSC de la kaolinite Polwhite non traitée

IV.1.1.2.b. Caractérisation des éprouvettes (L/S = 0.3)

La **figure IV-11** présente les analyses de calorimétrie différentielle (DSC) couplées aux analyses thermogravimétriques effectuées à différentes échéances sur des échantillons d'éprouvettes (L/S = 0.3) de kaolinite traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.

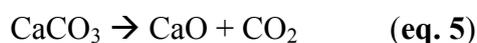
En présence de chaux, d'autres événements endothermiques que celui de la déshydroxylation des minéraux argileux apparaissent. Le premier (1, sur la **figure IV-11**) se situe entre 130 et 160°C. Ce pic de DSC n'est présent que sur les échantillons traités plus de 98 jours à 20°C, et est présent à toutes les échéances à 50°C. Le second (2) se situe entre 280 et 370°C. Il n'est observé que dans les échantillons d'éprouvettes qui ont été conservées à 50°C.

Ces épisodes sont probablement en lien avec la formation de composés hydratés de type aluminates et silicates de calcium hydratés, qui ont été observés lors des analyses minéralogiques. Selon différentes études (Alarcon-Ruiz et al., 2005; Das et al., 1996; Saikia et al., 2002), ces phases se décomposent généralement sur un intervalle de température compris entre 100 et 350°C, ce qui est en accord avec notre étude.

Un troisième épisode endothermique (3) se situe entre 390 et 460°C et correspond à la déshydratation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), selon l'équation **eq.4**. Celui-ci est observé dans tous les échantillons traités avec 10% de chaux à 20 et 50°C



Cet épisode est suivi par la déshydroxylation (4) des minéraux argileux. Enfin, on distingue un dernier épisode endothermique (5), situé entre 650 et 700°C, qui est attribué à la décarbonatation de la calcite (**eq.5**) :



Initialement, la kaolinite Polwhite et la chaux vive utilisées contiennent de la calcite dans des proportions respectives de 2 et 1,2%. L'addition de chaux augmente donc la proportion de calcite dans le matériau, ce qui se traduit par l'apparition du pic endothermique liée à la décomposition de cette phase.

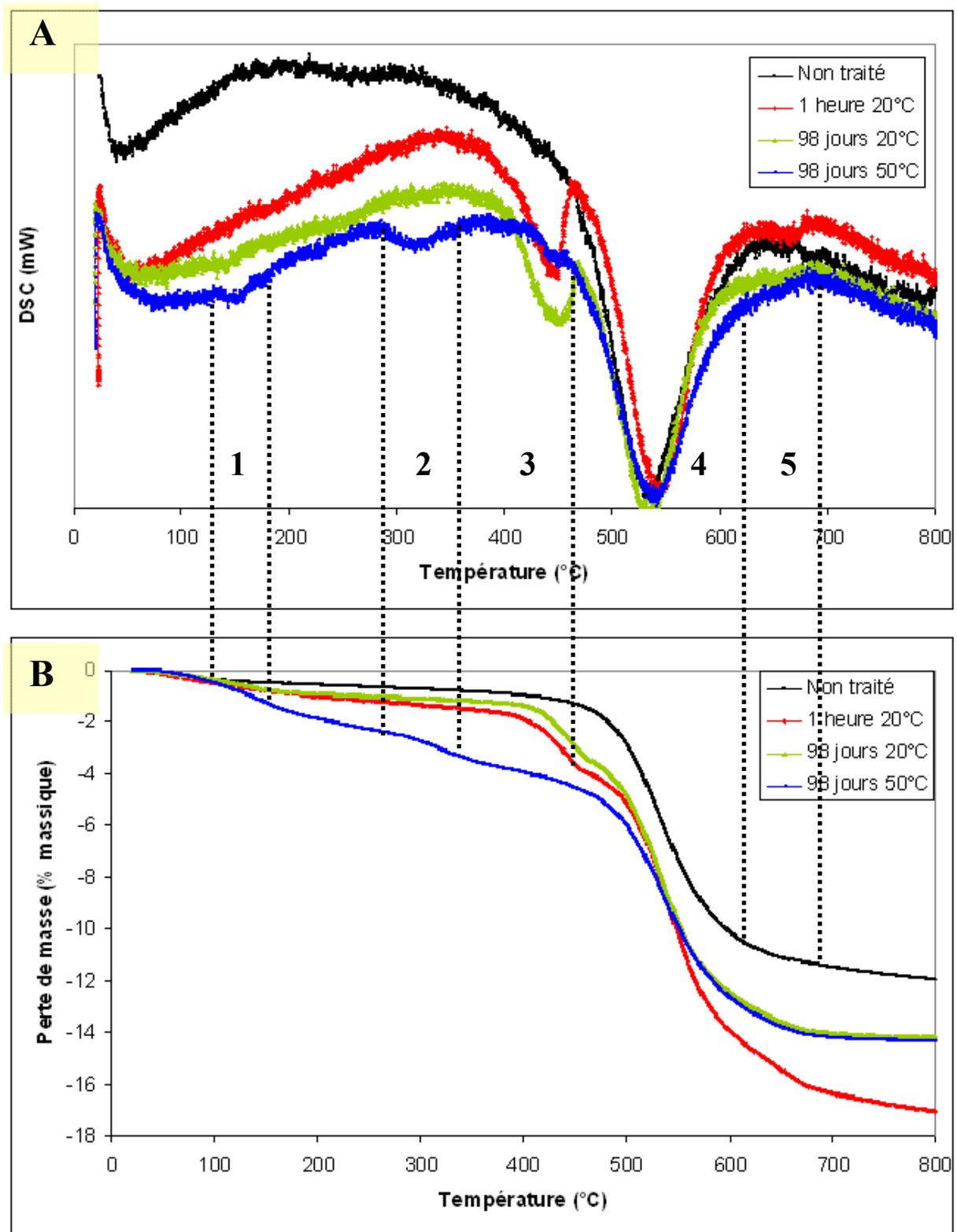


Figure IV- 11 : Analyses thermiques DSC (A) et ATG (B) de la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 1 heure et 98 jours à 20 et 50°C

Sur la **figure IV-11**, on constate qu'à chaque épisode endothermique est attribuée une perte de masse. De manière à suivre l'évolution des composés hydratés (aluminates et silicates de calcium hydratés), nous allons observer l'évolution de la perte de masse dans l'intervalle 100-

350°C. Nous ferons de même avec la portlandite et la calcite, où nous estimerons la quantité de ces phases à partir des équations suivantes :

- Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) :

$$\% \text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

- Calcite (CaCO_3) :

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{\% \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} \cdot M_{\text{CaCO}_3}$$

où $\% \text{H}_2\text{O}$ et $\% \text{CO}_2$ correspondent aux pertes de masse d'eau et de dioxyde de carbone déterminées à partir des analyses thermogravimétriques, et $M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$, M_{CO_2} et M_{CaCO_3} , correspondent, respectivement, aux masses molaires de la portlandite, de l'eau, du dioxyde de carbone et de la calcite.

Concernant les minéraux argileux, comme nous ne pouvons pas différencier la kaolinite de la muscovite à partir des analyses thermiques, nous ne pouvons pas déterminer la quantité de chaque phase dans le matériau. Nous nous focaliserons uniquement sur l'évolution de la perte de masse liée à la déshydroxylation, afin de nous rendre compte d'éventuelles modifications de ces minéraux au cours du traitement, sans toutefois pouvoir distinguer l'une ou l'autre phase.

La **figure IV-12** représente l'évolution de différentes phases (portlandite, hydrates et calcite) pour les matériaux traités avec 10% de chaux sur une période de 98 jours à 20°C. Concernant la portlandite, les résultats montrent que son pourcentage est constant sur la période étudiée, malgré la présence de composés hydratés qui apparaissent après 60 jours de cure. On notera toutefois, que la quantité de ces derniers évolue peu et que la perte de masse qui leur est associée est faible, ce qui peut justifier une faible réactivité de la portlandite au profit de composés secondaires.

La quantité de portlandite est estimée aux environs de 10%. En théorie, l'hydratation de 10% de chaux vive (CaO) devrait conduire à 13,2% de chaux hydratée (portlandite), dans des conditions d'hydratation totale. Cette différence, d'environ 3%, peut s'expliquer soit par une hydratation incomplète de la chaux, soit par une consommation de celle-ci.

Il en est de même avec 2 et 5% de chaux, où au terme de 98 jours de traitement à 20°C, les matériaux présentaient 1,3 et 4,2% de portlandite, respectivement. Avec ces dosages, une hydratation totale de la chaux devrait conduire à 2,6 et 6,6% de portlandite.

Concernant la calcite, on peut noter que celle-ci évolue peu au cours du temps et reste aux environs de 1 à 2%, au sein du matériau, ce qui indique qu'il n'y a pas de carbonatation durant le traitement.

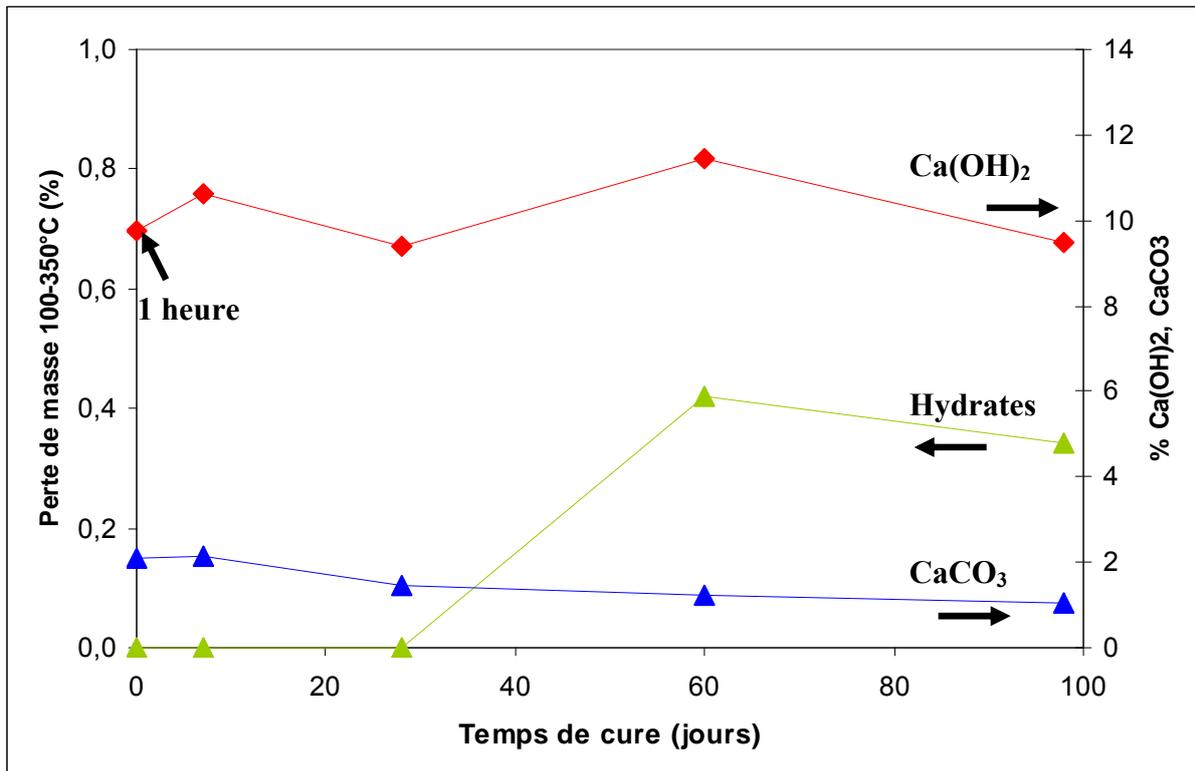


Figure IV-12 : Evolution de la portlandite (Ca(OH)_2) et des composés hydratés et de la calcite (CaCO_3) au cours du temps pour les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C

La **figure IV-13** présente les évolutions des quantités de portlandite (Ca(OH)_2), de composés hydratés et de la calcite en fonction du temps (à partir de 28 jours) pour les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 50°C. Ces données nous renseignent sur l'évolution à long terme. Par manque de données pour les échéances inférieures à 28 jours, nous ne pouvons être plus précis.

On peut constater que la quantité de composés hydratés (CAH et CSH) augmente de manière régulière avec le temps. On notera que la perte de masse associée à ces composés atteint 2,5% au terme de 98 jours à 50°C, alors qu'elle était de 0,4% à 20°C. En contre partie de cette augmentation, on peut remarquer qu'il y a une diminution de la quantité de portlandite. Ceci

laisse supposer que la portlandite est consommée au profit de la formation de composés secondaires.

Concernant la calcite, sa teneur reste aux alentours de 1 à 1,5% quelle que soit l'échéance.

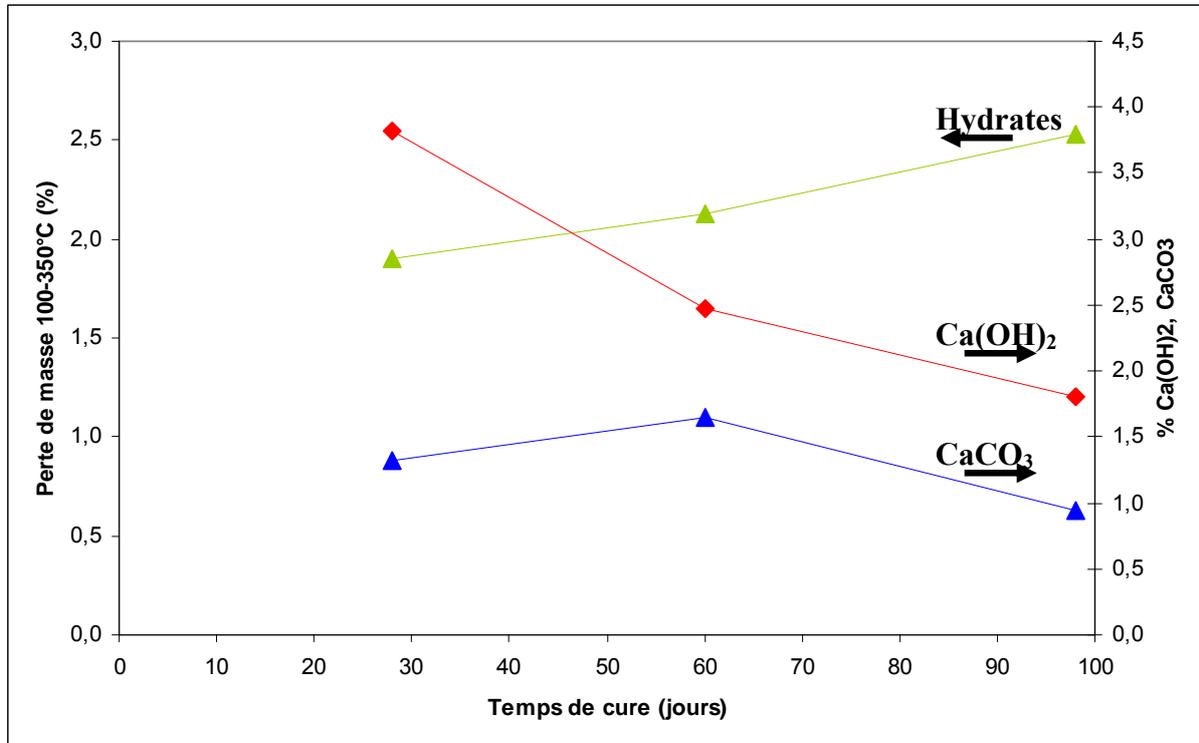


Figure IV- 13 : Evolution de la portlandite (Ca(OH)_2), des composés hydratés et de la calcite (CaCO_3) au cours du temps pour les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 50°C

Pour évaluer l'effet du dosage en chaux, nous présentons dans le **tableau IV-1**, l'estimation des quantités de portlandite et des pertes de masse dans l'intervalle 100-350°C pour les éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% après 98 jours de traitement à 20 et 50°C.

	10% CaO	5% CaO	2% CaO
98 jours 20°C	Ca(OH) ₂ (9,5%)	Ca(OH) ₂ (4,24%)	Ca(OH) ₂ (1,32%)
	Hydrates (0,34%)	Hydrates (0,49)	Hydrates (<0,1%)
98 jours 50°C	Ca(OH) ₂ (1,81%)	Ca(OH) ₂ (0%)	Ca(OH) ₂ (0%)
	Hydrates (2,53%)	Hydrates (1,93%)	Hydrates (1,04%)

Tableau IV- 1 : Estimation des quantités de produits formés pour les éprouvettes ($L/S = 0,3$) conservées pendant 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.

A 20°C, la portlandite est la principale phase formée pour les trois traitements. On constate, ensuite, que seul le traitement à 2% ne montre pas de pertes de masse liées à des composés hydratés.

A 50°C, les éprouvettes traitées avec 2 et 5% de chaux, ne contiennent pas de portlandite, ce qui indique que sa consommation est totale. Les analyses effectuées par diffraction des rayons X permettent de préciser que cette phase n'est plus présente au-delà de 28 jours de cure. On peut noter que la quantité de composés hydratés est d'autant plus importante que le dosage est fort.

Les analyses effectuées par DRX et RMN ne font apparaître que des phases à base de calcium (portlandite), d'aluminium ($C_4A\bar{C}H_{11} - C_3AH_6$) et de silicium (C(A)SH). Seuls les minéraux argileux sont susceptibles de fournir de l'aluminium, ce qui signifie que la chaux agit sur ces minéraux et induit sa libération.

Afin de nous rendre compte de l'effet de la chaux sur les minéraux argileux, nous avons suivi l'évolution de la perte de masse liée à leur déshydroxylation. On présente dans le **tableau IV-2**, ces pertes de masse estimées en fonction du temps pour des éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C. Les résultats montrent que des modifications apparaissent après 7 jours de traitement, à 20°C. La perte de masse, qui est initialement de 10.68% diminue avec le traitement. La perte de masse est inférieure à 9% pour les éprouvettes qui ont été conservées plus de 28 jours. Ce résultat indique que le traitement agit sur les particules de kaolinite et de muscovite.

A 50°C, on se retrouve avec des valeurs proches de celles obtenues à 20°C indiquant que la température, et par conséquent le temps, n'accroît pas la modification des particules de kaolinite.

	Non traité	1 heure	7 jours	28 jours	60 jours	98 jours
20°C	10,68	10,72	10,39	8,46	8,35	8,99
50°C	10,68	Non mesuré	Non mesuré	9,02	8,50	8,75

Tableau IV- 2 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite et muscovite) présents dans les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.

On peut émettre deux hypothèses pour expliquer cette diminution de perte de masse. Le traitement entraîne soit une dissolution partielle des particules argileuses, soit une création de liaisons entre la chaux et/ou les ions calcium avec les groupements hydroxyles de surface, bloquant ainsi la déshydroxylation des minéraux.

La diminution de la perte de masse est également constatée avec des dosages en chaux plus faibles, comme le montre le **tableau IV-3**, qui présente les résultats après 98 jours de traitement à 20 et 50°C. Dans chaque cas, la déshydroxylation se trouve inférieure à 10%. On notera qu'à 20°C, la diminution est d'autant plus forte qu'il y a de chaux au sein du matériau. En revanche, à 50°C, tous les traitements présentent des valeurs similaires proches de 8,70%, soit 2% de moins que le matériau non traité.

	2% CaO	5% CaO	10% CaO
98 jours 20°C	9,75	9,15	8,99
98 jours 50°C	8,78	8,67	8,64

Tableau IV- 3 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux présents dans les éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours et conservées à 20 et 50°C.

IV.1.1.2.c. Comparaison entre les différentes conditions de traitement

Afin de comparer les différentes conditions de traitement, nous avons rassemblé les résultats obtenus pour les dosages à 10% de chaux et pour les matériaux conservés à 20°C. Nous comparons les données des éprouvettes ($L/S=0.3$) et des pâtes préparées à 1 et $2W_L$ ($L/S=0.5$ et 1).

La **figure IV-14** présente l'évolution de la quantité de portlandite ($Ca(OH)_2$) dans les matériaux pour les trois conditions d'humidité ($L/S = 0.3, 0.5$ et 1). On constate que la quantité de portlandite reste constante, sur la période étudiée, pour les conditions de $L/S = 0.3$ et 0.5. On remarque une légère diminution entre 28 et 98 jours dans le cas où $L/S = 1$. La quantité passe de 11 à 8%, entre ces deux échéances, indiquant qu'il y a une réactivité de la portlandite au cours du traitement.

Concernant les composés hydratés, nous avons estimé des pertes de masse de 0.34, 0.44 et 0.60% pour les traitements à $L/S = 0.3, 0.5$ et 1 au terme de 98 jours. Ces résultats montrent qu'il y a une formation un peu plus importante de composés hydratés avec une teneur en eau plus forte. Toutefois, en diffraction des rayons X, nous avons seulement observé un épaulement à $2\theta = 11,6^\circ$, qu'on a attribué à un carboaluminate de calcium hydraté, dans le cas des éprouvettes. L'absence de nouvelles réflexions avec une teneur en eau plus forte, suggère la formation de composés hydratés amorphes.

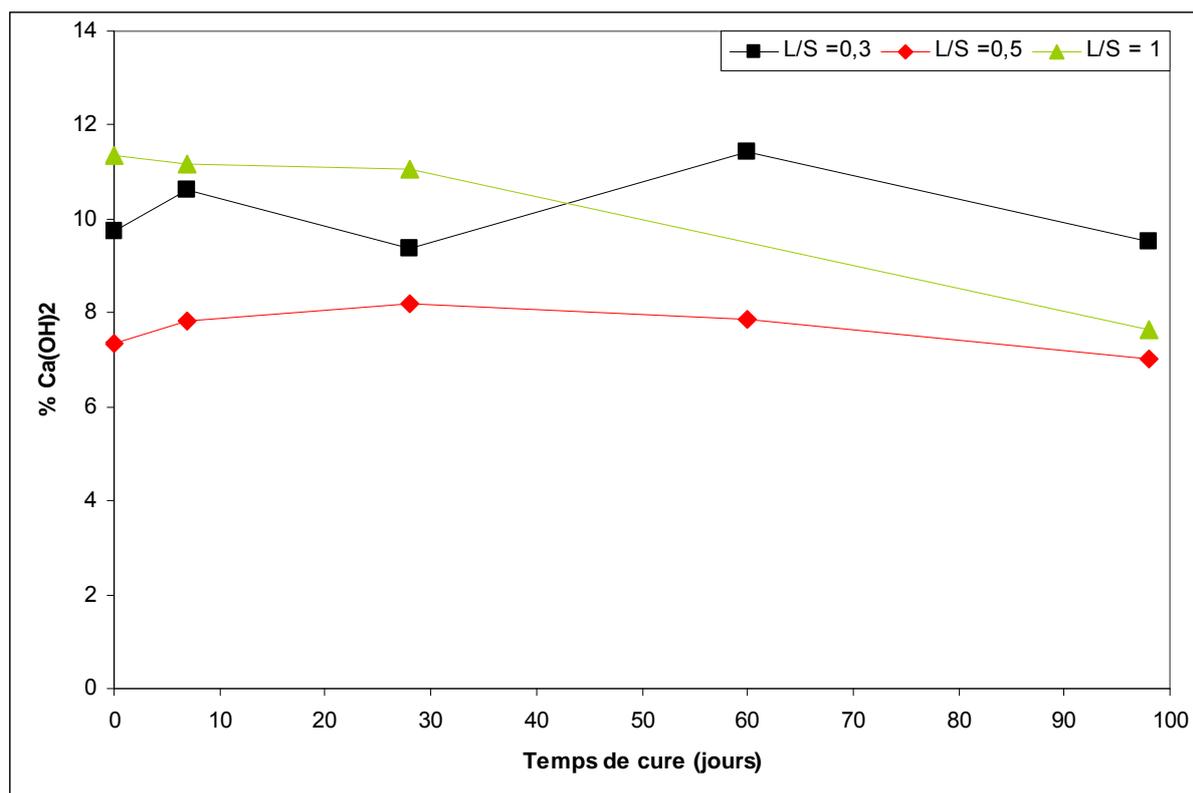


Figure IV- 14 : Evolution de la portlandite en fonction du temps pour la kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux dans trois conditions hydriques différentes, L/S = 0.3, 0.5 et 1, à 20°C.

IV.1.1.3. Synthèse de la caractérisation minéralogique des éprouvettes et pâtes de la kaolinite Polwhite traitée à la chaux

Cette étude minéralogique, effectuée par diffraction des rayons X, spectroscopie RMN et analyses thermiques, avait pour objectif d'identifier les modifications (formation – disparition de phases) apportées par la chaux pour différentes conditions de traitement et en fonction du temps.

Il apparaît que la réactivité de la kaolinite Polwhite est faible, sur une échéance de 98 jours à 20°C. En effet, quel que soit le traitement, la principale phase formée est la portlandite, qui apparaît dès les premières heures de cure. Cette phase n'évolue pas sur la période étudiée, à 20°C. En revanche, lorsqu'on se projette à long terme (données obtenues à 50°C), on a montré une consommation de la portlandite en parallèle d'une formation de composés secondaires de type carboaluminate de calcium hydraté, silicate de calcium hydraté et aluminat tricalcique de calcium hydraté.

La teneur en chaux influence la réactivité et notamment la cinétique de réaction. En effet, les trois pourcentages forment le carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$), mais à des

échéances différentes. Avec 10%, cette phase apparaît au bout de 98 jours à 20°C, et nécessite plus de 60 jours à 50°C avec 2 et 5%.

Concernant les minéraux réactifs au sein du matériau, la présence d'aluminates hydratés traduit le fait que les minéraux argileux réagissent puisque ce sont les seules phases à base d'aluminium dans le matériau initial. Ceci a été confirmé par la diffraction des rayons X, qui a montré une diminution d'intensité des réflexions 00l de la muscovite et de la kaolinite au cours du traitement. Cette modification peut être liée à une dissolution qui se produirait par les surfaces basales, sans toutefois modifier l'environnement chimique des atomes de silicium et d'aluminium.

Les analyses thermiques montrent une modification de la perte de masse liée à la déshydroxylation des argiles qui apparaît au-delà de 7 jours de cure dans le cas des éprouvettes et à partir d'une heure dans le cas des pâtes. Comme la diffraction des rayons X ne montre aucune modification et aucune nouvelle phase aux courtes échéances, hormis la portlandite, les différences observées à court terme par analyses thermiques résultent d'un changement d'état de surface des particules de kaolinite où une partie des groupements hydroxyles a été modifiée par la sorption d'éléments tels que le calcium.

Enfin, on notera que la teneur en eau a peu d'influence sur la réactivité entre la chaux et la kaolinite Polwhite.

IV.1.2. Observations microscopiques de la kaolinite traitée à la chaux

Les analyses minéralogiques ont mis en évidence l'apparition d'aluminate de calcium et une modification de la kaolinite. A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous allons tenter d'observer l'effet de la chaux sur la morphologie des particules de kaolinite et d'obtenir des informations supplémentaires qui pourront contribuer à l'identification des modifications observées par analyses minéralogiques. L'objectif, dans cette partie, est d'observer l'effet de la chaux sur la microstructure du matériau et la morphologie des particules. En complément de cette étude, nous viendrons présenter des résultats d'analyse de surface spécifique.

Les observations ont été réalisées à partir de morceaux d'éprouvettes de kaolinite Polwhite non traitée et traitée à la chaux. La **figure IV-15** montre la microstructure du matériau non traité. Le faible grossissement (**cliché 15-A**) nous permet d'avoir un aperçu global du matériau dont on peut remarquer la structure compacte. On peut constater, d'après

le **cliché 15-B**, que le matériau est constitué d'un enchevêtrement de particules dont on peut distinguer la superposition de feuillets, caractéristique de la kaolinite.

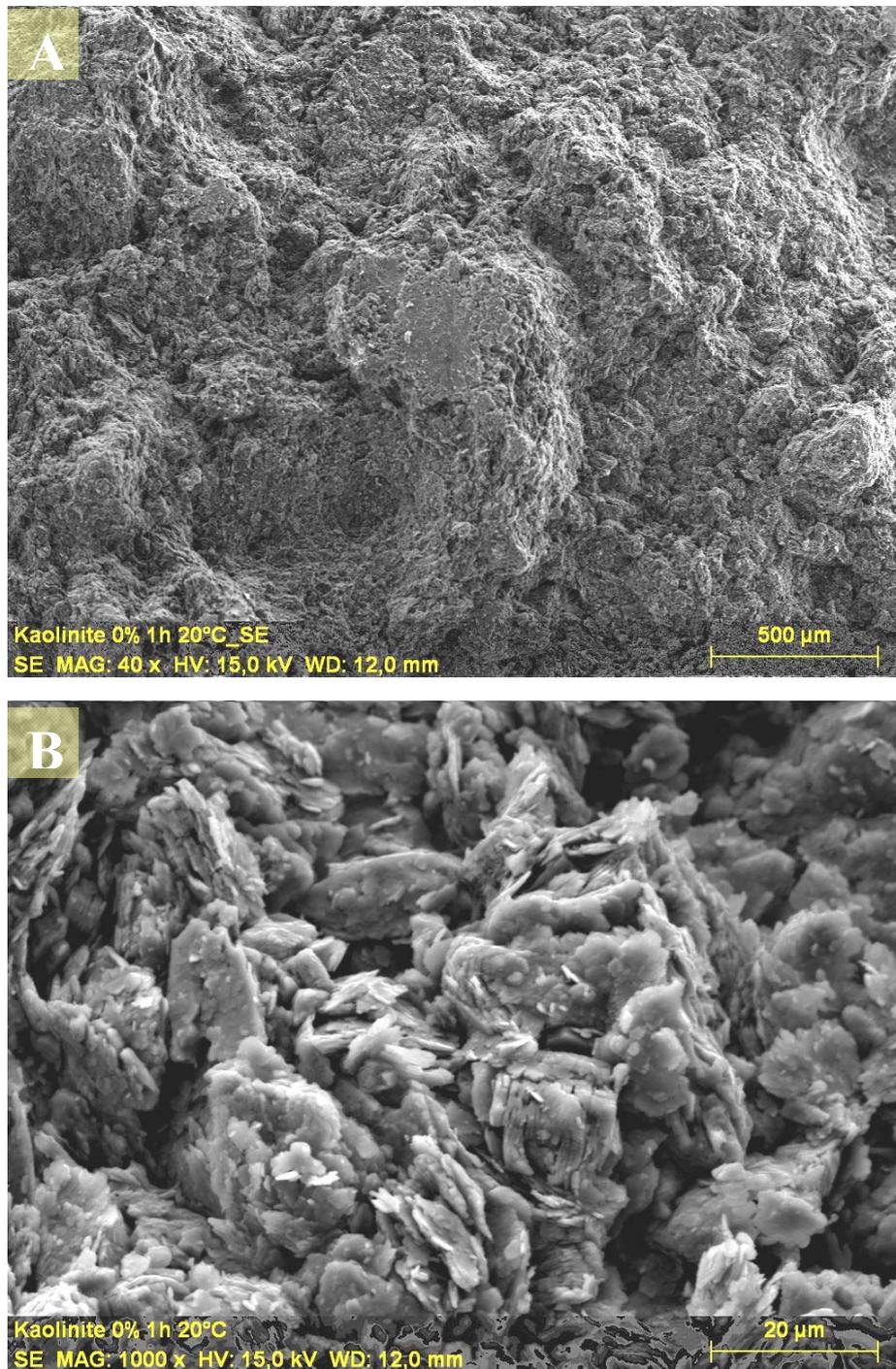


Figure IV- 15 : clichés MEB d'éprouvette de kaolinite non traitée à faible grossissement – x40 (A) et à plus fort grossissement – x 1000 (B)

Après un traitement à 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C, on constate que le matériau présente des agrégats de particules de quelques centaines de micromètres entre lesquels on note la présence de pores que nous n'avons pas observés sur le matériau non traité (**Figure**

IV-16). Outre la présence de particules de kaolinite, un amas de particules, probablement de la portlandite, a été observée (**Figure IV-17**).

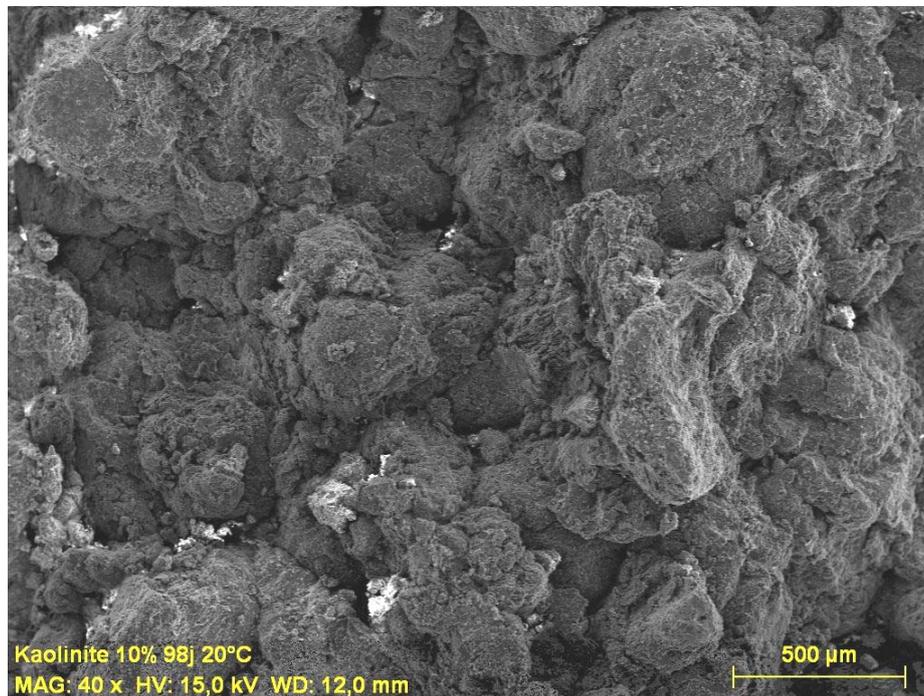


Figure IV- 16 : clichés MEB d'éprouvette de kaolinite traitée à 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C ; Grossissement (x40)

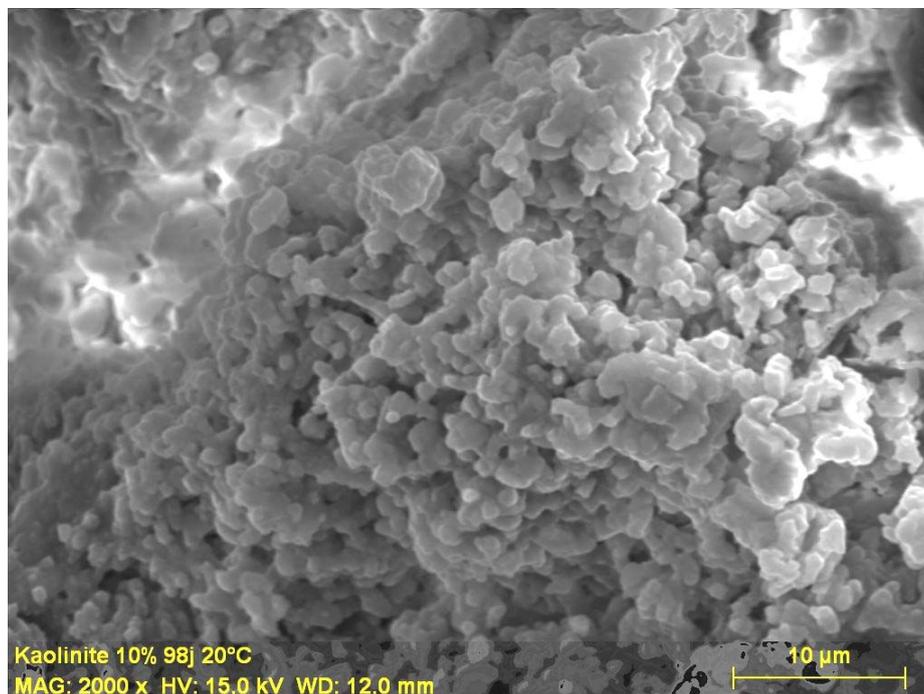


Figure IV- 17 : Cliché MEB effectué sur une éprouvette de kaolinite traitée à 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C (Grossissement x 2000)

Pour les matériaux traités à 2, 5 et 10% de chaux et conservés pendant 98 jours à 50°C (**Figure IV-18**), on remarque des différences sur la structure globale des matériaux. Plus le dosage en chaux est important et plus il y a d'agrégats et de porosité.

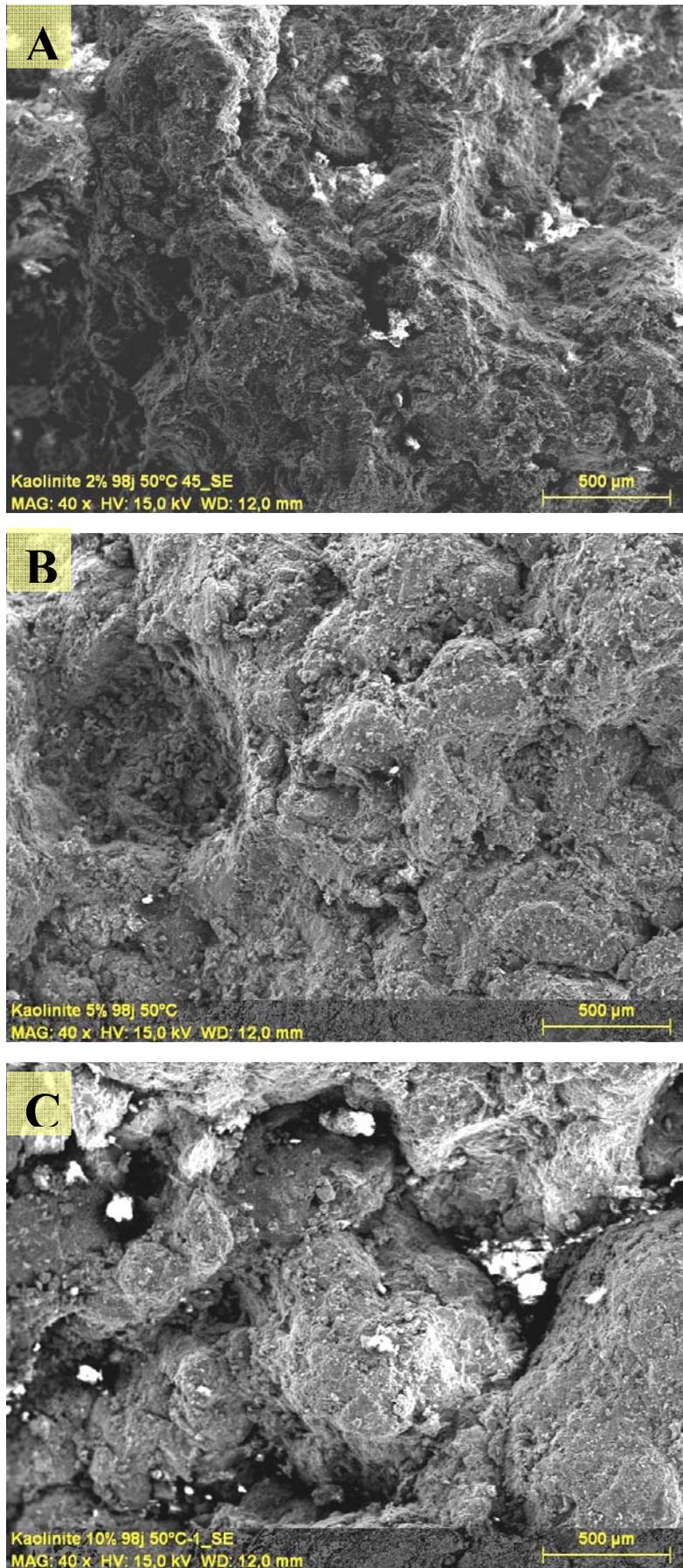


Figure IV- 18 : clichés MEB d'éprouvette de kaolinite traitée à 2% (A), 5% (B) et 10% (C) de chaux pendant 98 jours à 50°C. Grossissement (x40)

Cette étude effectuée par microscopie électronique à balayage a permis de montrer des modifications de la structure du matériau après un traitement à la chaux, notamment par la formation d'agrégats. Ces agrégats sont d'autant plus visibles que le dosage en chaux est fort. L'agrégation de particules résulte d'une attraction interparticulaire (Lagaly, 2006) qui, dans notre cas, a été favorisée par l'ajout de chaux. Cet aspect a également été observé dans plusieurs études (Bell, 1996; Boardman et al., 2001).

Outre les particules caractéristiques de la kaolinite, nous avons pu mettre en évidence, notamment avec 10% de chaux à 20°C, la présence un amas de particules qui peut être attribué à la chaux et nous indique que toute la chaux n'a pas été consommée lors du traitement.

IV.1.3. Synthèse des résultats du traitement à la chaux de la kaolinite Polwhite

A partir de la caractérisation physico-chimique, effectuée par diffraction des rayons X, RMN, analyses thermiques et microscopie électronique à balayage, nous pouvons mettre en évidence les points suivants :

- Réactivité lente entre la chaux et la kaolinite Polwhite, qui se traduit par une faible consommation de la portlandite, sur une période de 98 jours à 20°C. En parallèle, les observations microscopiques révèlent la présence d'agrégats, indiquant une floculation des argiles favorisée par la chaux.
- Réactivité à long terme (données à 50°C) qui se traduit par une consommation de la portlandite en parallèle d'une formation de composés secondaires de type carboaluminate de calcium hydraté, silicate de calcium hydraté et aluminat tricalcique de calcium hydraté.
- Quantité de composés secondaires plus importante avec un dosage fort.
- Les minéraux argileux, kaolinite et muscovite, réagissent au cours du traitement. En effet, ce sont les seules phases source d'aluminium dans le matériau initial, permettant la formation d'aluminat et carboaluminate de calcium hydratés. Ceci a été confirmé par la diffraction des rayons X, qui a montré une diminution d'intensité des réflexions 001 de la muscovite et de la kaolinite au cours du traitement. Cette modification peut être liée à une dissolution qui se produirait par les surfaces basales. De même, les analyses thermiques montrent une modification au niveau de la perte de masse liée à la déshydroxylation des minéraux argileux, traduisant une modification de l'état de surface des particules qui peut être liée à la sorption d'éléments tels que le calcium et/ou à la dissolution.
- La teneur en eau a peu d'influence sur la réactivité entre la chaux et la kaolinite Polwhite.

IV.2. Caractérisation physico-chimique de la bentonite

IV.2.1. Etude minéralogique de la bentonite traitée à la chaux

IV.2.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X et RMN du solide

IV.2.1.1.a. Caractérisation des éprouvettes de bentonite (L/S = 0.4) par diffraction des rayons X

Dans ce paragraphe, afin de montrer les principales modifications liées à l'effet de la chaux, nous allons nous intéresser aux diffractogrammes de rayons X effectués sur les éprouvettes conservées à 20°C pendant 28, 60 et 98 jours. Dans cette étude, les diffractogrammes sont normalisés par rapport à la réflexion (100) de la montmorillonite.

L'effet du traitement sur les échantillons d'éprouvettes traités avec 10% de chaux est présenté sur la **figure IV-19**. Les diffractogrammes montrent, après 28 jours de cure, l'apparition d'une nouvelle réflexion située à $2\theta = 11.2^\circ$. Une seconde réflexion située à $2\theta = 30.8^\circ$, présentant une faible intensité, est observée à 98 jours. Ces deux réflexions sont liées à la formation d'un aluminat de calcium hydraté, de type C_4AH_{13} ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$). L'intensité de ces réflexions augmente avec le temps de traitement, ce qui indique qu'il y a une plus grande quantité formée. Outre cette phase, aucune autre nouvelle phase cristalline n'est observée. On notera que la portlandite ($Ca(OH)_2$) a seulement été observée sur des diffractogrammes d'échantillons traités avec 10% de chaux pendant 1 heure et 7 jours.

Concernant les minéraux initialement présents, on constate qu'il y a une modification au niveau de la raie 001 de la montmorillonite. Avec le traitement, la raie se trouve décalée vers des angles plus élevés et s'élargit. Ainsi, elle se trouve à $2\theta = 6.5, 6.8$ et 7.0° pour les échéances de 28, 60 et 98 jours, respectivement alors qu'elle se situe initialement à $2\theta = 6.1^\circ$. Cette variation indique qu'il y a une modification de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. La réflexion centrée à $2\theta = 6.1^\circ$, dans le cas du matériau non traité, est caractéristique d'une montmorillonite calcique avec le calcium possédant deux couches d'hydratation (Ferrage, 2004).

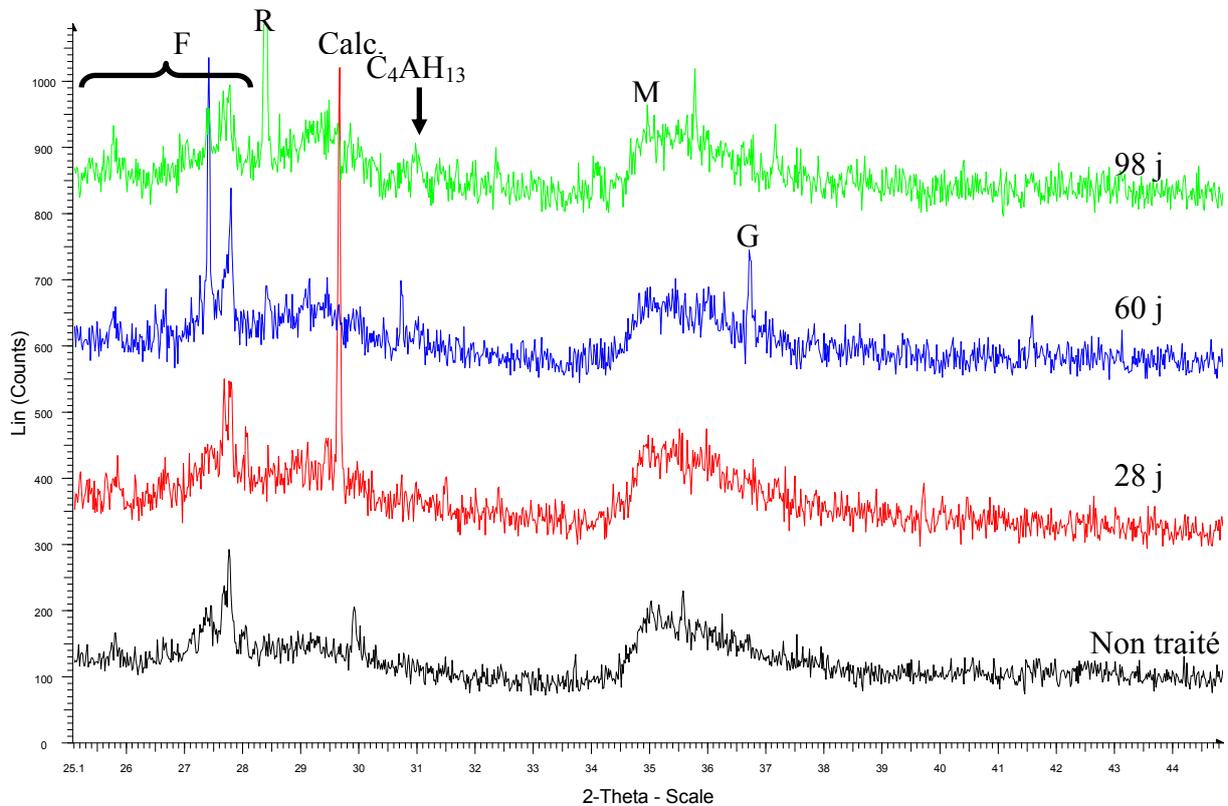
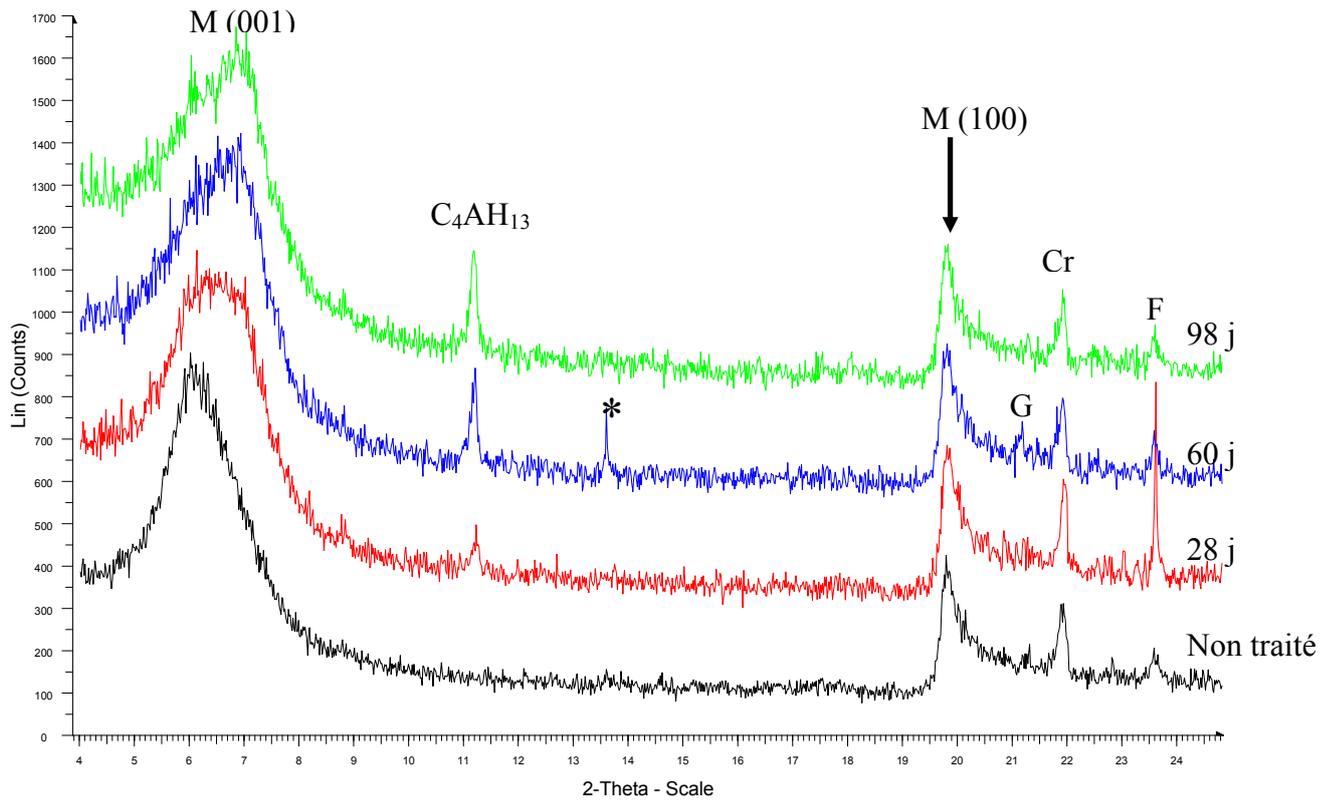


Figure IV- 19 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons d'éprouvettes de bentonite traitées à 10% pendant 28, 60 et 98 jours à 20°C. M = Montmorillonite ; Cr = Cristobalite ; G = Goethite ; F = Feldspaths ; Calc. = Calcite ; R = Rutile ; * = (Na, Ca)FeSi₂O₆

En revanche, dans le cas des matériaux traités où la réflexion se situe à $2\theta = 7.07^\circ$, le calcium, dans l'espace interfoliaire, ne possède qu'une seule couche d'hydratation (Ferrage, 2004). Il y a donc eu une modification au sein de l'espace interfoliaire, où on passe d'un état d'hydratation interfoliaire de deux couches à une couche d'eau. Ceci peut être la conséquence de l'hydratation de la chaux vive introduite dans le matériau, qui consomme, en plus de l'eau interstitielle, l'eau interfoliaire. L'élargissement observé peut traduire un désordre d'empilement des feuillets, c'est à dire avec une alternance aléatoire de couches mono et bi-hydratés.

En revanche, avec 2 et 5% de chaux, l'élargissement de la raie 001 de la montmorillonite et sa variation de position n'ont pas été observés. Dans ces cas, nous pouvons supposer que la quantité d'eau interstitielle est suffisante pour hydrater la quantité de chaux vive introduite. De même, contrairement à 10% de chaux, les matériaux traités avec 2 et 5% ne montrent pas de réflexions à $2\theta = 11,2$ et $30,8^\circ$, attribuées à l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}). Pour ces traitements, nous n'avons pas observé de modifications significatives par rapport au matériau non traité.

On peut noter, enfin, qu'il y a des variations d'intensité de réflexions de minéraux accessoires telles que la calcite (C), qui présente un pic fin intense à 28 jours, la goethite (G) qui présente des réflexions à 60 jours ou le rutile qui présente un pic fin à 98 jours. Suivant la proportion de ces minéraux dans l'échantillon analysé, on peut se retrouver avec des diffractogrammes montrant leur présence ou non. De même pour le ferro-silicate ((Na, Ca)FeSi₂O₆) qui n'a été observé que sur l'échantillon traité pendant 60 jours.

La **figure IV-20** présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons traités avec 10% de chaux et conservés à 50°C. On remarque, contrairement à 20°C, qu'il n'y a pas d'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}). En revanche, nous observons une réflexion large vers $2\theta = 29^\circ$ traduisant la présence d'un composé mal cristallisé. Cette réflexion a été attribuée à un silicate de calcium hydraté (CSH). L'intensité de la réflexion augmente avec le temps indiquant une quantité plus importante de cette phase. Cette réflexion a également été observée avec 2 et 5% de chaux, après 60 et 28 jours de traitement, respectivement. On notera, également, que de la calcite ($CaCO_3$) se forme au cours du traitement.

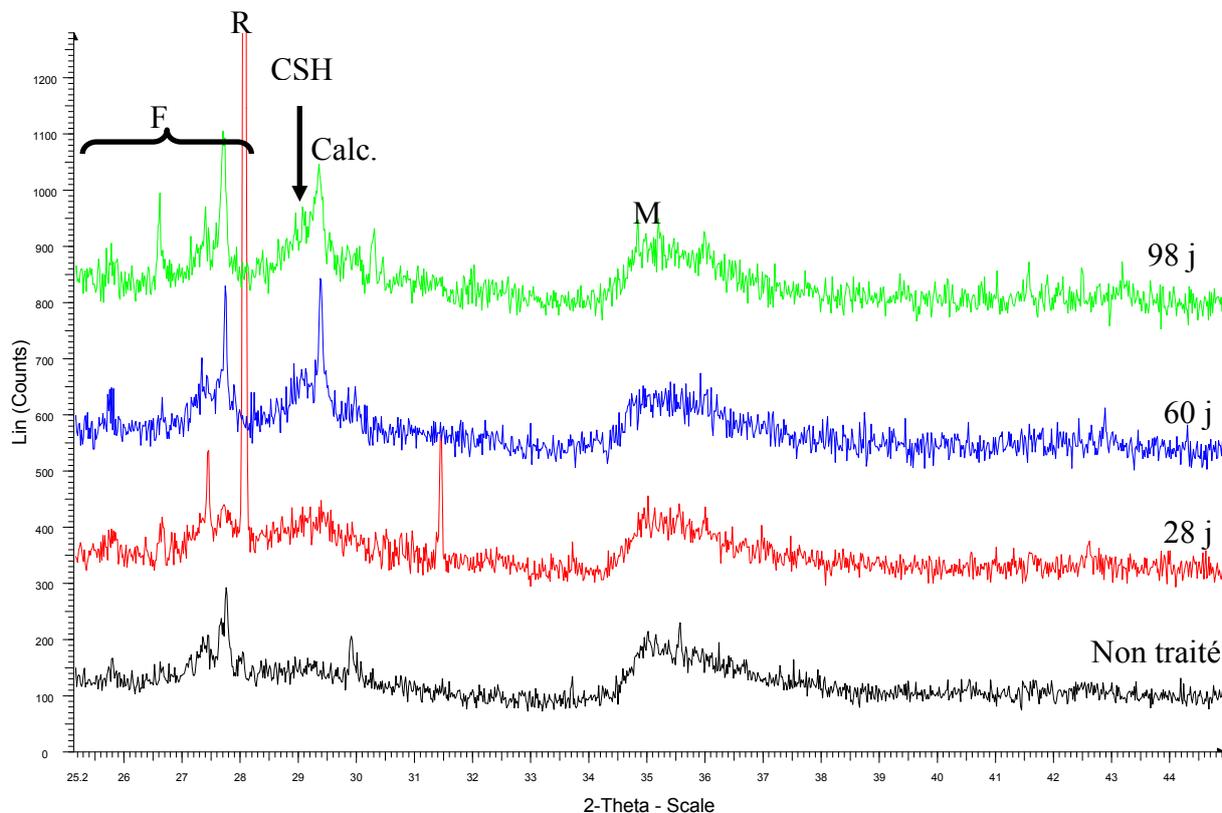
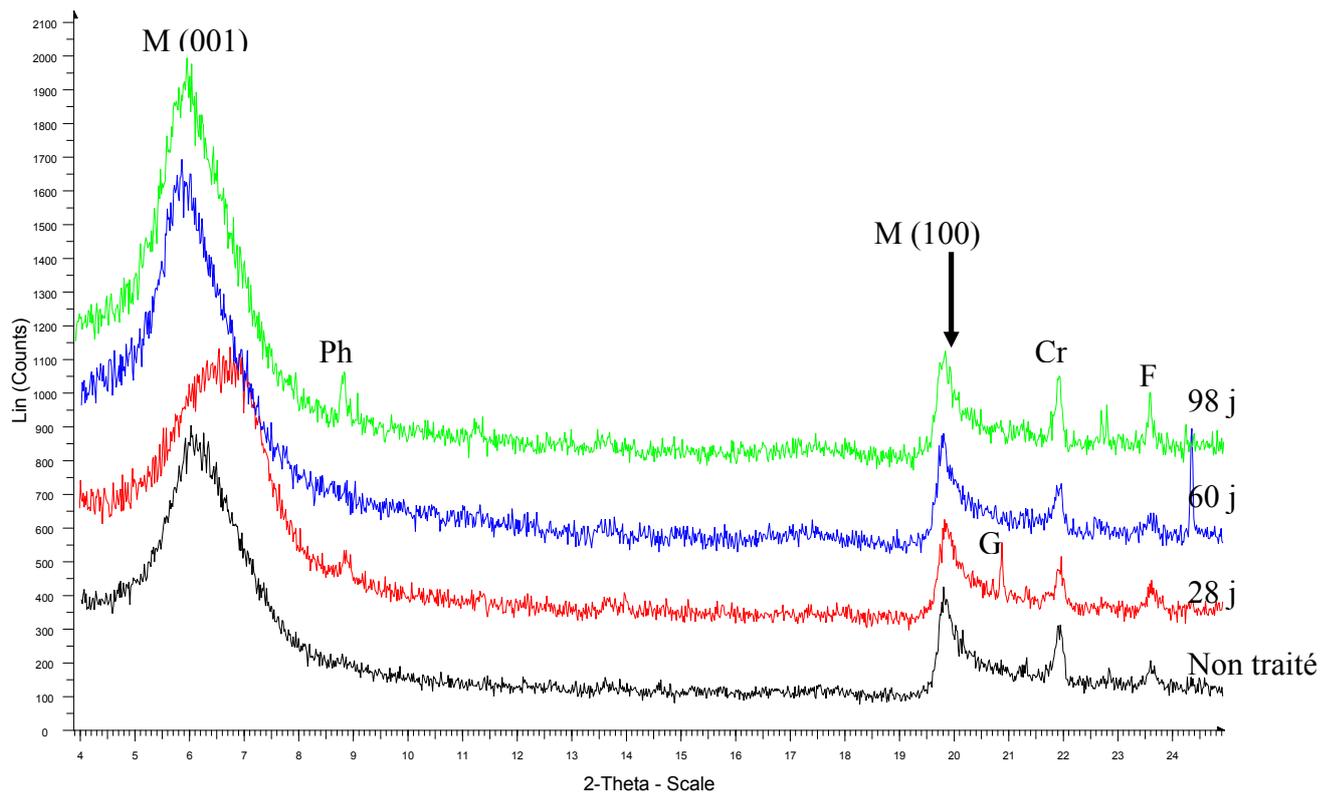


Figure IV- 20 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons d'éprouvettes de bentonite traitées à 10% pendant 28, 60 et 98 jours à 50°C. M = Montmorillonite ; Cr = Cristobalite ; G = Goethite ; F = Feldspaths ; Ph = Phlogopite ; Q = Quartz ; Calc. = Calcite

Les analyses minéralogiques effectuées par diffraction des rayons X sur poudres d'échantillons d'éprouvettes de bentonite traitées, à 20°C, avec 2, 5 et 10% de chaux sur une période allant de 1 heure à 98 jours ont révélé une forte réactivité du matériau puisque la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) n'a été observée qu'avec le traitement à 10% de chaux aux courtes échéances (1 heure et 7 jours).

Avec 10% de chaux, on a pu mettre en évidence la précipitation d'un aluminat tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) qui apparaît au delà de 7 jours de traitement. L'intensité des réflexions de cette phase s'accroît au cours du temps traduisant un développement de cette phase. Le traitement à 10% de chaux est le seul présentant encore de la portlandite après 7 jours de cure et le seul à former l'aluminat tétracalcique hydraté. Il apparaît donc que le dosage initial soit un facteur important pour le développement de cet aluminat. Concernant les traitements à 2 et 5%, aucune nouvelle phase cristalline n'a été observée, quelle que soit l'échéance.

Concernant les minéraux constituant la bentonite, dont le principal est la montmorillonite, on a pu constater des différences au niveau de la réflexion principale 001 où celle-ci était décalée et élargie. Ces changements ont seulement été observés avec 10% de chaux. Il apparaît qu'avec un fort dosage en chaux, la quantité d'eau interstitielle ne soit pas suffisante pour hydrater la chaux ajoutée. Cette dernière semble donc consommer de l'eau située entre les feuillets de la montmorillonite, influençant alors l'hydratation du cation interfoliaire. Concernant les autres minéraux, tels que la phlogopite ($\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), la cristobalite, le quartz ou encore la goéthite, il est difficile, au regard des différents diffractogrammes, de savoir si le traitement a eu un effet. Les intensités des réflexions caractéristiques de ces minéraux sont plus ou moins importantes voire inexistantes d'un diffractogramme à un autre.

Avec une température plus élevée, 50°C, l'aluminat tétracalcique hydraté n'est plus observé. Soit cette phase n'est pas stable et ne se forme pas à cette température, soit il y a eu une consommation de cette phase sans la formation de nouvelles phases cristallines. Selon Cabrera et Rojas (2001), cette phase est encore stable pour des températures supérieures à 60°C. Ce qui signifie, dans notre cas, que si on considère l'effet de la température comme facteur cinétique, l'absence d'aluminat de calcium hydraté à 50°C est due à une consommation. Une réflexion mal résolue apparaît au cours du temps et peut être attribuée à un silicate de calcium hydraté (CSH). Cette réflexion a été observée dans tous les traitements. Comme il s'agit d'une phase mal cristallisée, nous allons nous intéresser aux analyses effectuées par spectroscopie RMN du solide de manière à nous assurer de l'existence de cette

phase et à observer l'effet de la chaux sur les différents minéraux constitutifs de la bentonite calcique Ikobond (montmorillonite, feldspaths, cristobalite).

IV.2.1.1.b. Caractérisation des éprouvettes de bentonite (L/S = 0.4) par RMN du solide

Avant traitement, le spectre RMN du noyau ^{29}Si de la bentonite calcique Ikobond (**Figure IV-21**) met en évidence des signaux situés à -87.5, -93.1, -100 et -109.5 ppm. Le signal principal avec le déplacement chimique de -93.1 ppm est attribué au silicium Q^3 de la couche tétraédrique de la montmorillonite. L'épaule observé à -87.5 ppm est du au silicium $\text{Q}^3(1\text{Al})$ en position tétraédrique avec pour voisin un tétraèdre d'aluminium. Cet épaulement indique la substitution de silicium par l'aluminium dans la couche tétraédrique de la montmorillonite. Le signal situé à -100 ppm est attribué au silicium $\text{Q}^4(1\text{Al})$ présent dans les feldspaths (Kirkpatrick et al., 1985). Enfin, le signal centré à -109.5 ppm provient du silicium en Q^4 de minéraux de faible cristallinité qu'on attribue ici à la cristobalite.

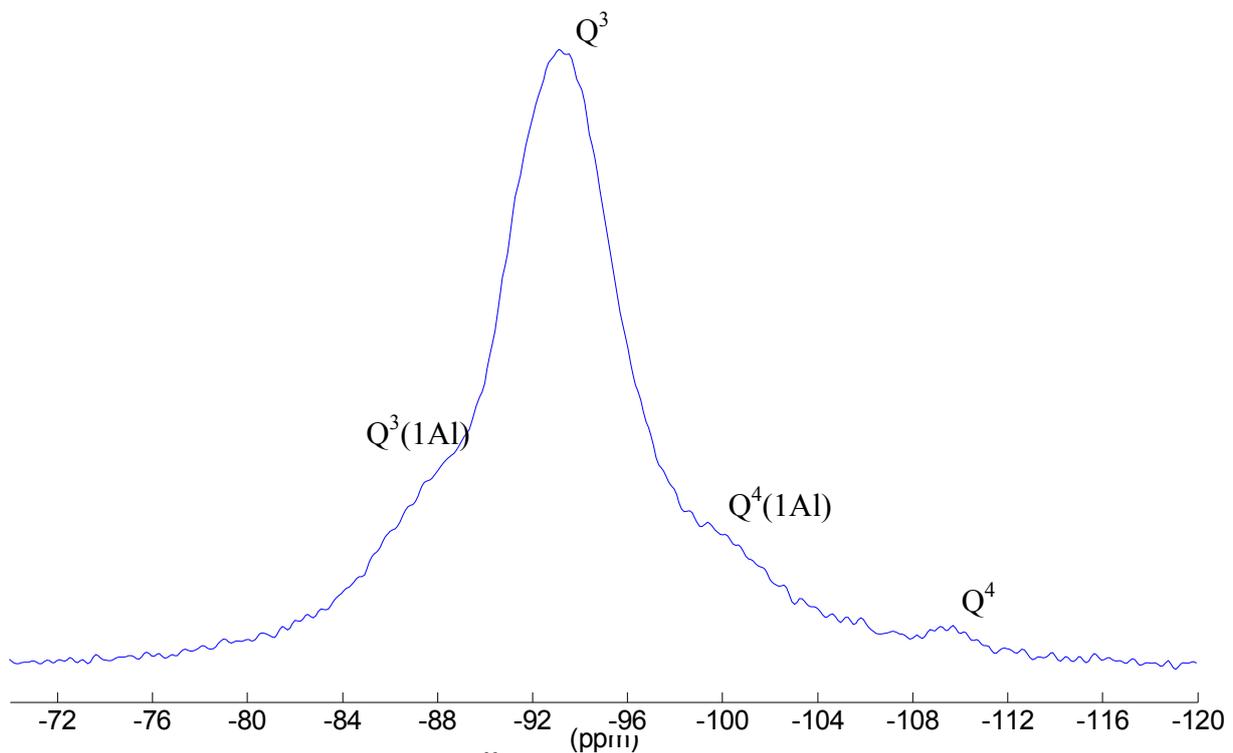


Figure IV- 21 : Spectre RMN du silicium ^{29}Si de la bentonite calcique Ikobond non traitée

Des analyses ont été effectuées sur des échantillons d'éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C. Les résultats sont présentés sur la **figure IV-22**. On peut remarquer la présence de nouveaux signaux situés à -81 et -85.5 ppm pour les matériaux traités avec 5 et 10% de chaux. Ce sont les mêmes signaux que ceux rencontrés avec la

kaolinite Polwhite et qu'on a attribués à un silicate de calcium hydraté. Pour rappel, les signaux à -81 et -85.5 correspondent aux espèces $Q^2(1Al)$ et Q^2 , respectivement. Le traitement à 2% de chaux semble insuffisant pour engendrer la formation du silicate de calcium hydraté, au terme de 98 jours à 20°C. La présence de cette phase avec 5 et 10% de chaux confirme les données obtenues par diffraction des rayons X.

On notera, en revanche, qu'il n'y a pas de modifications des signaux caractéristiques des minéraux initialement présents dans la bentonite calcique.

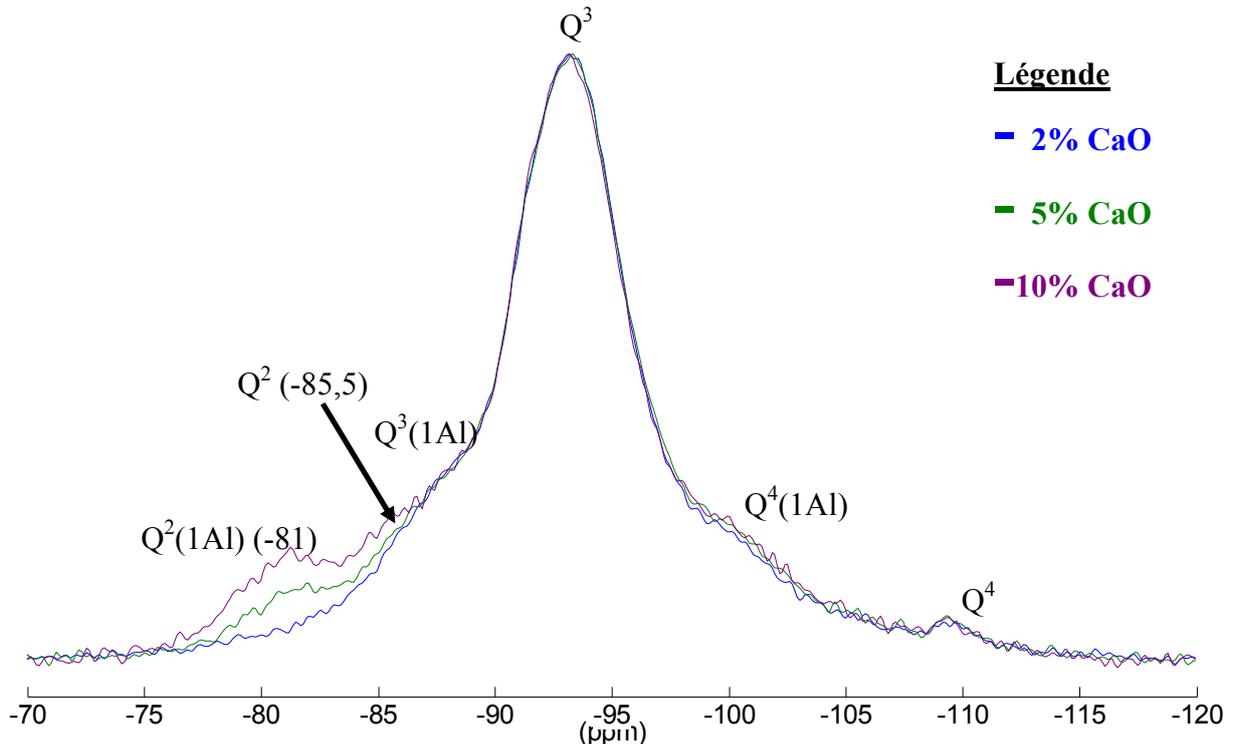


Figure IV- 22 : Spectres RMN du noyau ^{29}Si de la bentonite calcique traitée avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C

IV.2.1.1.c. Caractérisation des pâtes (L/S = 1.6 et 3.2)

Pour des conditions d'humidité plus importante 1 et 2 W_L (L/S = 1.6 et 3.2, respectivement), des résultats similaires aux conditions précédentes ont été obtenus. En effet, comme le montre la **figure IV-23**, qui présente les diffractogrammes des échantillons de pâtes de bentonite traitées avec 10% de chaux pendant 98 jours à 1 et 2 W_L , on constate la présence de nouvelles réflexions à $2\theta = 11.1$ et 11.2° . Ces réflexions peuvent être attribuées à deux types d'aluminate tétracalcique hydratés, C_4AH_{19} et C_4AH_{13} , respectivement. Selon Renaudin (1998), l'espèce C_4AH_{19} présente la même structure que C_4AH_{13} mais avec 6 molécules d'eau

supplémentaires. On notera que ces réflexions ont seulement été observées avec 10% de chaux, après 7 jours de traitement.

Concernant la montmorillonite, on remarque que la position de la raie (001) varie peu, contrairement aux éprouvettes. Dans le cas présent, on se trouve avec une forte humidité qui permet l'hydratation de la chaux, sans que celle-ci affecte l'espace interfoliaire.

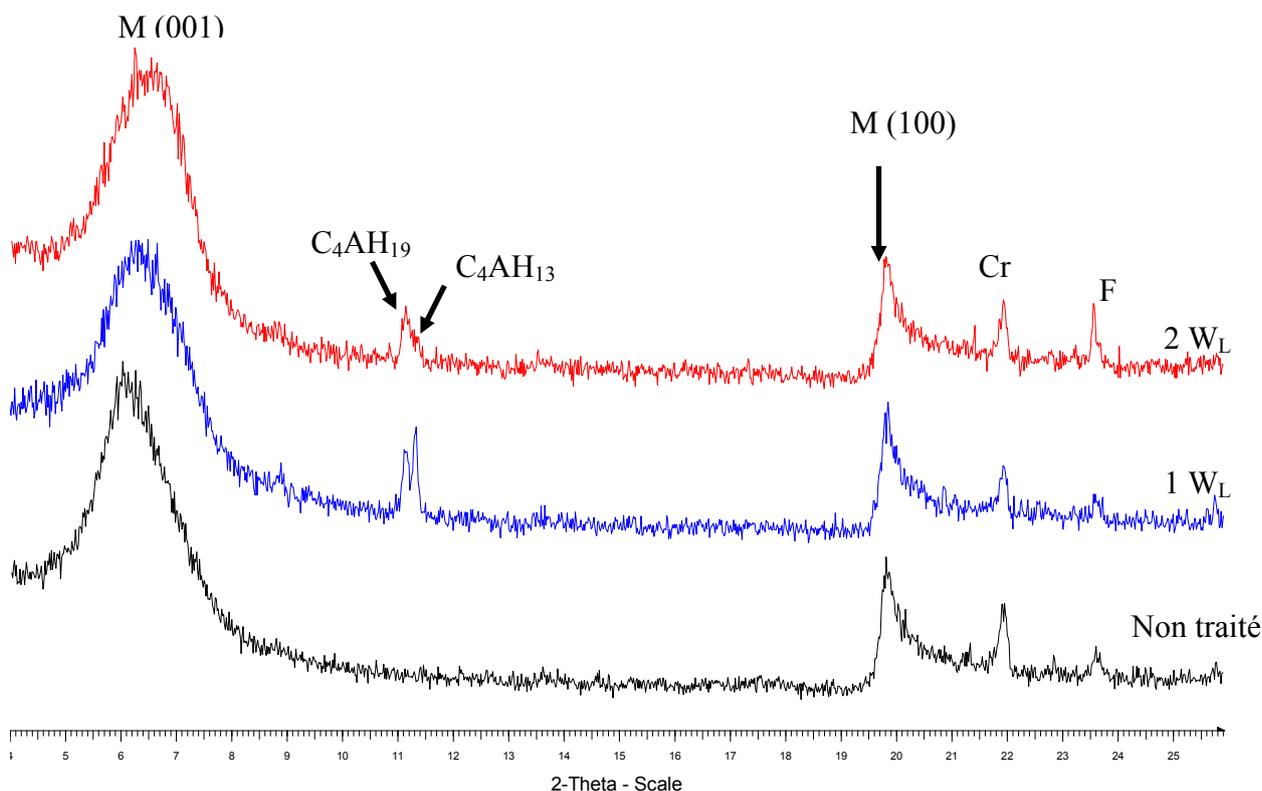


Figure IV- 23 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons de pâtes de bentonite traitées à 10% pendant 98 jours, préparées à 1 et 2W_L. M = Montmorillonite ; Cr = Cristobalite; F = Feldspaths

IV.2.1.2. Caractérisation par analyses thermiques (ATG/DSC)

Après une présentation de l'analyse thermique du matériau non traité, qui servira de référence, on s'attardera à la caractérisation des éprouvettes de bentonite calcique traitées à 2, 5 et 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C. Cette partie sera suivie d'une comparaison entre les différentes conditions de traitement.

IV.2.1.2.a. Analyse thermique de la bentonite calcique Ikobond

La **figure IV-24** présente une analyse de calorimétrie différentielle (DSC) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG) de la bentonite calcique Ikobond. La courbe DSC présente quatre épisodes endothermiques centrés à 121, 185, 493 et 674°C. Les deux premiers correspondent à la perte d'eau physisorbée et interfoliaire de la montmorillonite (Sauzeat, 2001). La perte de masse qui est associée au départ d'eau est de 2,93%, pour un domaine de température allant de 25 à 220°C.

Les deux épisodes centrés à 493 et 674°C sont liés à la déshydroxylation de la montmorillonite (Caglar et al., 2009; Sakizci et al., 2009). La perte de masse associée à la déshydroxylation est de 4.15%, pour un intervalle de température de 460 à 700°C.

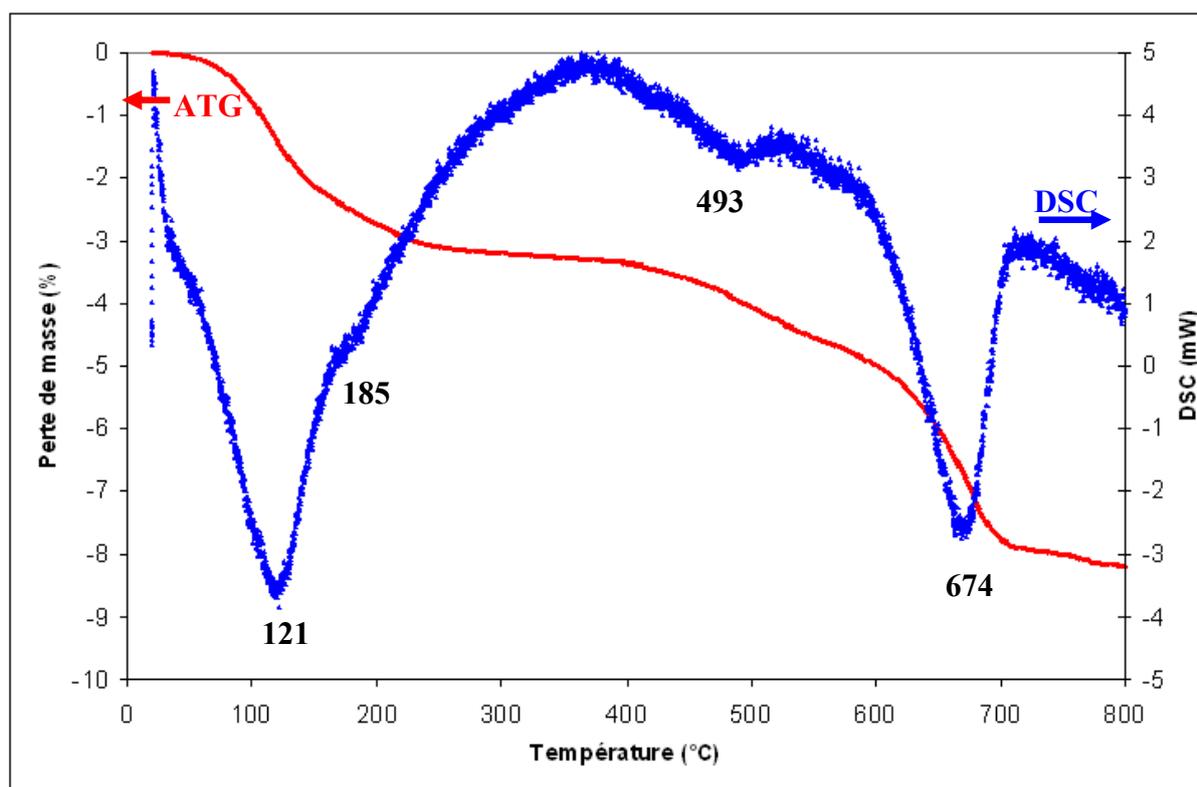


Figure IV- 24 : Analyses thermiques (ATG/DSC) de la bentonite calcique Ikobond

IV.2.1.2.b. Caractérisation des éprouvettes de bentonite (L/S = 0.4)

La **figure IV-25** présente les analyses de calorimétrie différentielle (DSC) couplées aux analyses thermogravimétriques effectuées à différentes échéances sur des échantillons

d'éprouvettes (L/S = 0.3) de bentonite calcique traitée avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.

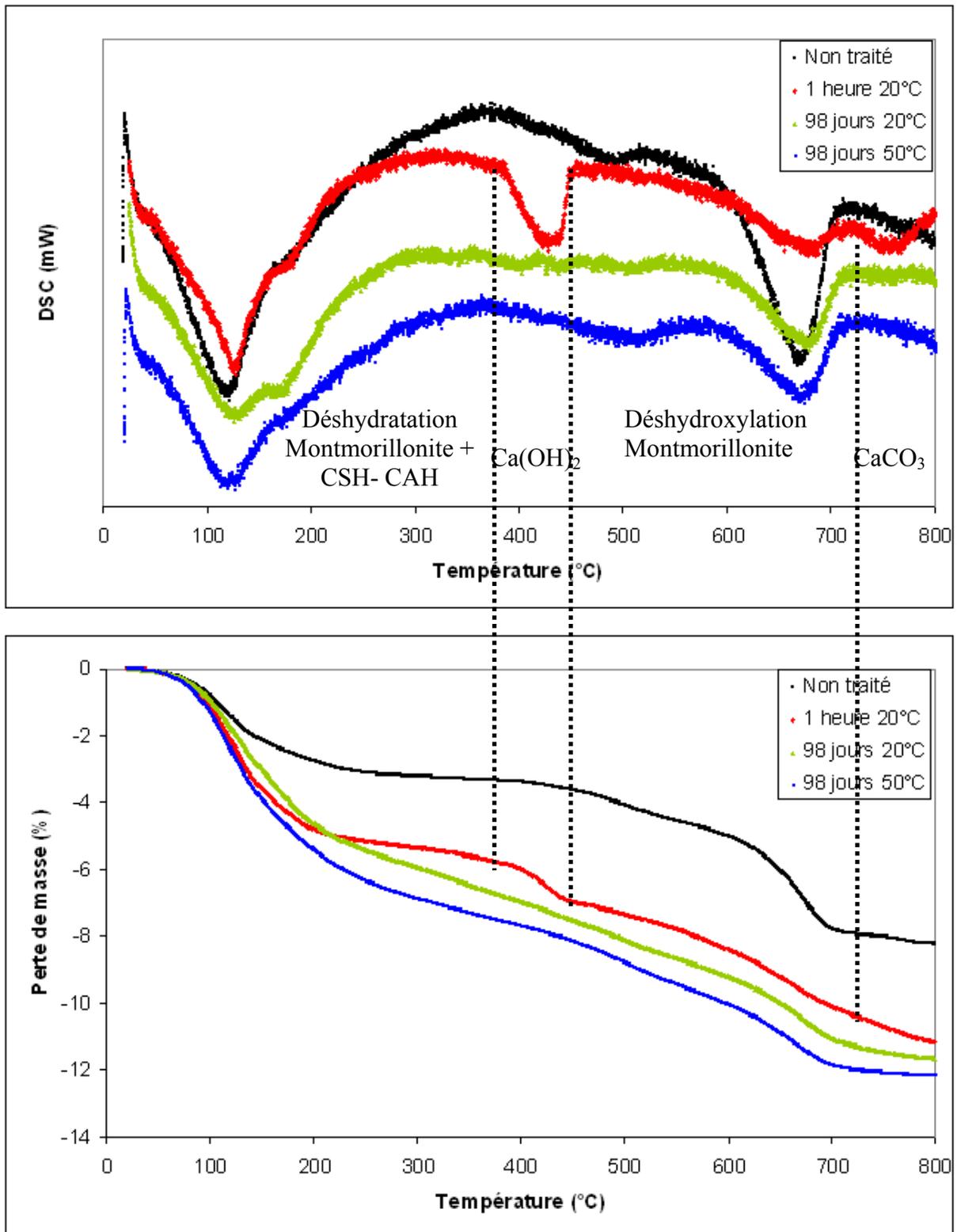


Figure IV- 25 : Analyses thermiques (ATG/DSC) d'échantillons d'éprouvette de bentonite calcique traitée avec 10% de chaux pendant 1 heure et 98 jours à 20 et 50°C.

En présence de chaux, les résultats de DSC montrent la présence d'un épisode endothermique, entre 390 et 460°C, pour le matériau traité pendant 1 heure. Cet épisode est attribué à la déshydratation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Pour ce même échantillon, on distingue la présence d'un second épisode endothermique entre 720 et 800°C, qui est attribué à la décarbonatation de la calcite CaCO_3 . En revanche, avec les matériaux traités sur une plus longue période, 98 jours, on ne constate pas de nouveaux épisodes thermiques, mais des modifications sur l'allure des pics endothermiques, plus larges et moins intenses. On remarque notamment que, pour le matériau traité à 50°C pendant 98 jours, l'épisode centré initialement à 185°C n'est plus visible. Ces modifications en fonction du temps de traitement nous indiquent qu'une réaction entre la chaux et la montmorillonite a eu lieu.

En parallèle, on constate, pour les matériaux traités à long terme, qu'il y a des pertes de masse plus importantes et progressives en fonction de la température, contrairement à court terme où on retrouve une évolution similaire au matériau non traité. L'évolution progressive observée à 98 jours est probablement en lien avec la formation de composés hydratés de type aluminates et silicates de calcium hydratés, qui ont été observés lors des analyses minéralogiques.

Dans le but de suivre l'évolution des composés hydratés, nous allons observer l'évolution de la perte de masse dans l'intervalle 150-350°C. Nous prenons une température de 150°C comme base, et non pas 100°C comme pour la kaolinite, de manière à ne pas tenir compte de l'eau physisorbée de la montmorillonite dont la teneur peut légèrement varier d'un échantillon à l'autre.

Par conséquent, de manière à suivre la réactivité entre la chaux et la bentonite calcique, nous allons présenter l'évolution des pertes de masse sur différents intervalles de température :

- 150-350°C sera considéré comme celui montrant l'évolution des composés hydratés,
- 390-460°C représente la déshydratation de la portlandite,
- 460-700°C caractérise la déshydroxylation de la montmorillonite et par conséquent donnera des informations sur ce minéral,
- 720 – 800°C représente la décarbonatation de la calcite.

On présente sur la **figure IV-26**, les évolutions de la perte de masse entre 150 et 350°C, de la portlandite et de la calcite en fonction du temps, pour les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C. On constate que la perte de masse 150-350°C augmente de manière continue au cours du temps. Elle progresse de 1.2% entre 1 heure et 98 jours de traitement, ce qui signifie qu'il y a une évolution de la proportion de composés hydratés au sein du matériau. Au terme de 98 jours, la perte de masse est de 2,3%. En parallèle, on

remarque une forte consommation de portlandite. Celle-ci est totalement consommée entre 7 et 28 jours de cure. La quantité de portlandite est seulement de 3.4% au bout d'une heure de cure et 1.2% après 7 jours. Avec 2 et 5% de chaux, la portlandite n'a jamais été mise en évidence, ce qui confirme la forte consommation de cette phase au cours des premiers instants.

Enfin, concernant la calcite, la quantité est de 1,5% et évolue peu au cours du temps. Initialement, le matériau non traité présente 1.2% de calcite, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de carbonatation de la chaux au cours du traitement.

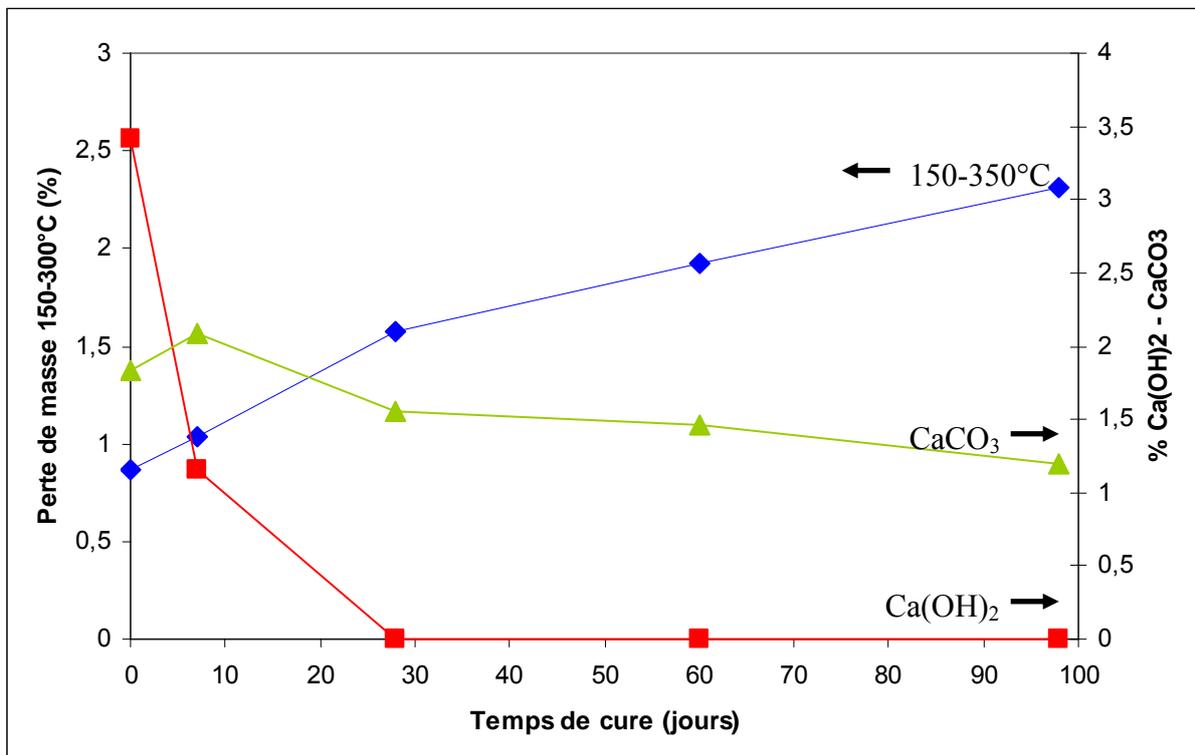


Figure IV- 26 : Evolution de la perte de masse entre 150 et 350°C, de la portlandite (Ca(OH)₂) et de la calcite (CaCO₃) en fonction du temps pour les éprouvettes de bentonite calcique traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C

La **figure IV-27** présente les résultats des analyses thermiques des éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées 28, 60 et 98 jours à 50°C. Les analyses n'ont pas montré de portlandite au sein des matériaux. La quantité de calcite, pour les trois échéances a été estimée à 1,2%, ce qui est proche de ce qui a été observé à 20°C. Enfin, concernant la perte de masse entre 150 et 350°C, celle-ci est constante et a été estimée à environ 2,3%. C'est la valeur obtenue au terme de 98 jours à 20°C, ce qui indique qu'il n'y a plus ou très peu de réactivité au cours du temps.

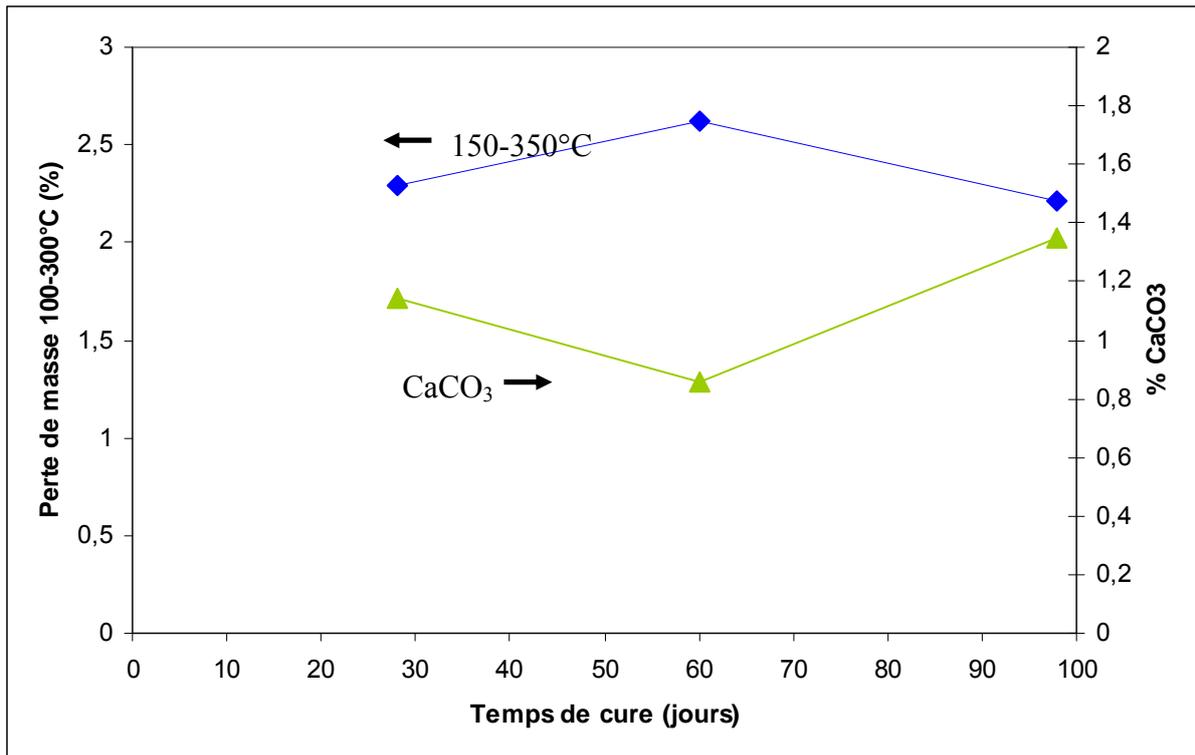


Figure IV- 27 : Evolution de la perte de masse 150-350°C et de la calcite au sein d'éprouvettes de bentonite calcique traitées avec 10% de chaux et conservées pendant 28, 60 et 98 jours à 50°C.

Pour estimer l'effet du dosage en chaux, nous présentons dans le **tableau IV-4**, les quantités des phases formées pour les éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% après 98 jours de traitement à 20 et 50°C.

A 20°C, on constate que plus le dosage en chaux est fort et plus la perte de masse, entre 150 et 350°C, est importante, traduisant une formation plus importante de composés hydratés avec 10% de chaux. Entre 20 et 50°C, les pertes de masse entre 150 et 350°C augmentent avec 2 et 5% de chaux mais n'atteignent pas la valeur atteinte dans le cas du traitement à 10%. On constate que la quantité de calcite varie entre 0,6 et 1,7%.

		2% CaO	5% CaO	10% CaO
98 jours 20°C	150 – 350°C	1,26%	1,53%	2,31%
	CaCO ₃	1,70%	1,73%	1,19%
98 jours 50°C	150 – 350°C	1,82%	1,96%	2,21%
	CaCO ₃	1,29%	0,60%	1,46%

Tableau IV- 4 : Estimation de la perte de masse 150-350°C et de la calcite pour les éprouvettes de bentonite calcique traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C

Chapitre IV – Etude de l'évolution physico-chimique des matériaux traités à la chaux

Nous avons évalué l'effet du traitement sur la montmorillonite en suivant l'évolution de la perte de masse attribuée à la déshydroxylation. Le **tableau IV-5** présente les différentes valeurs estimées en fonction du temps pour le cas des éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C. Les résultats montrent que la chaux agit sur la montmorillonite. En effet, on remarque que la perte de masse, qui est initialement de 4,15% diminue avec le traitement. La perte de masse est inférieure à 3,5% et apparaît dès les premiers instants du traitement, puisqu'au bout d'une heure de cure, il y a une différence d'environ 1% avec le matériau non traité.

A 50°C, on se retrouve avec des valeurs proches de celles obtenues à 20°C indiquant que la température n'accroît pas la modification de l'état de surface de la montmorillonite.

	Non traité	1 heure	7 jours	28 jours	60 jours	98 jours
20°C	4,15	3,05	3,27	3,24	3,36	3,42
50°C	4,15	Non mesuré	Non mesuré	3,49	3,73	3,40

Tableau IV- 5 : Pertes de masse (%) relatives à la déshydroxylation de la montmorillonite présente dans les éprouvettes traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.

Comme pour la kaolinite Polwhite, on peut émettre deux hypothèses pour expliquer cette diminution de perte de masse. Le traitement entraîne soit une dissolution partielle des particules argileuses, soit une création de liaisons entre la chaux et/ou les ions calcium avec les groupements hydroxyles de surface, bloquant ainsi la déshydroxylation des minéraux.

La diminution de la perte de masse est également constatée avec des dosages en chaux plus faibles, comme le montre le **tableau IV-6** qui présente les résultats après 98 jours de traitement à 20 et 50°C. Dans chaque cas, la déshydroxylation se trouve inférieure à 3,5%, comme cela a été observé précédemment pour les éprouvettes de bentonite traitée avec 10% de chaux. Ces résultats indiquent que même un faible dosage (2% de chaux) est suffisant pour venir modifier la montmorillonite.

	2%	5%	10%
98 jours 20°C	3,24	3,40	3,42
98 jours 50°C	3,04	3,53	3,40

Tableau IV- 6 : Pertes de masse (%) relatives à la déshydroxylation de la montmorillonite présente dans les éprouvettes traitées avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 20 et 50°C.

Ainsi, quel que soit le traitement, on observe une même diminution du taux de déshydroxylation. Il apparaît donc que la même quantité d'hydroxyles est affectée par le traitement.

IV.2.1.2.b Comparaison entre les différentes conditions de traitement

Afin de comparer les différentes conditions hydriques, nous avons utilisé les résultats obtenus pour les dosages à 10% de chaux et pour les matériaux conservés à 20°C. Nous comparons les données des éprouvettes (L/S=0.3) et des pâtes préparées à 1 et 2W_L (L/S=0.5 et 1). Nous nous attarderons sur l'évolution de la portlandite (Ca(OH)₂) et de la perte de masse entre 150-350°C.

Tout d'abord, on présente les quantités de portlandite, dans le **tableau IV-7**, aux échéances de 1 heure et 7 jours. Quelle que soit la teneur en eau, les analyses minéralogiques et thermiques ont montré que la portlandite était consommée en totalité au delà de 7 jours de traitement. On constate, qu'entre L/S = 0,4 et L/S = 1,6, les quantités de portlandite (Ca(OH)₂) sont assez proches. En revanche, avec une condition hydrique plus élevée (L/S = 3,2), les valeurs estimées sont environs deux fois plus importantes. Une teneur en eau trop importante semble donc ralentir la réactivité au sein du matériau. Ce résultat coïncide avec celui obtenu par Locat et al. (1990), sur l'étude du traitement d'argiles à la chaux pour différentes conditions hydriques. Ces auteurs expliquent cette différence de réactivité par une trop grande dispersion des particules qui peut être à l'origine d'une plus faible réactivité, puisque celle-ci défavorise les contacts et par conséquent les interactions entre les particules.

Temps de cure	L/S = 0.4 (Eprouvette)	L/S = 1.6 (Pâte, 1W _L)	L/S = 3.2 (Pâte, 2W _L)
1 heure	3.41	3.27	6,71
7 jours	1.15	1.62	3,49

Tableau IV- 7 : Quantité de portlandite Ca(OH)₂, estimée à partir des analyses thermiques pour les échantillons traités avec 10% de chaux dans différentes conditions hydriques L/S = 0.4, 1.6 et 3.2.

La comparaison de l'évolution de la perte de masse dans l'intervalle de température 150-350°C est montrée sur la **figure IV-28**. Avec une faible teneur en eau (L/S = 0.4), il y a une augmentation progressive entre 1 heure et 98 jours de traitement, alors qu'avec une teneur en

eau 4 fois plus élevée ($L/S = 1.6$), l'augmentation est progressive entre 1 heure et 28 jours de cure. Au delà de cette échéance, la perte de masse reste quasi constante et proche de 2,5%.

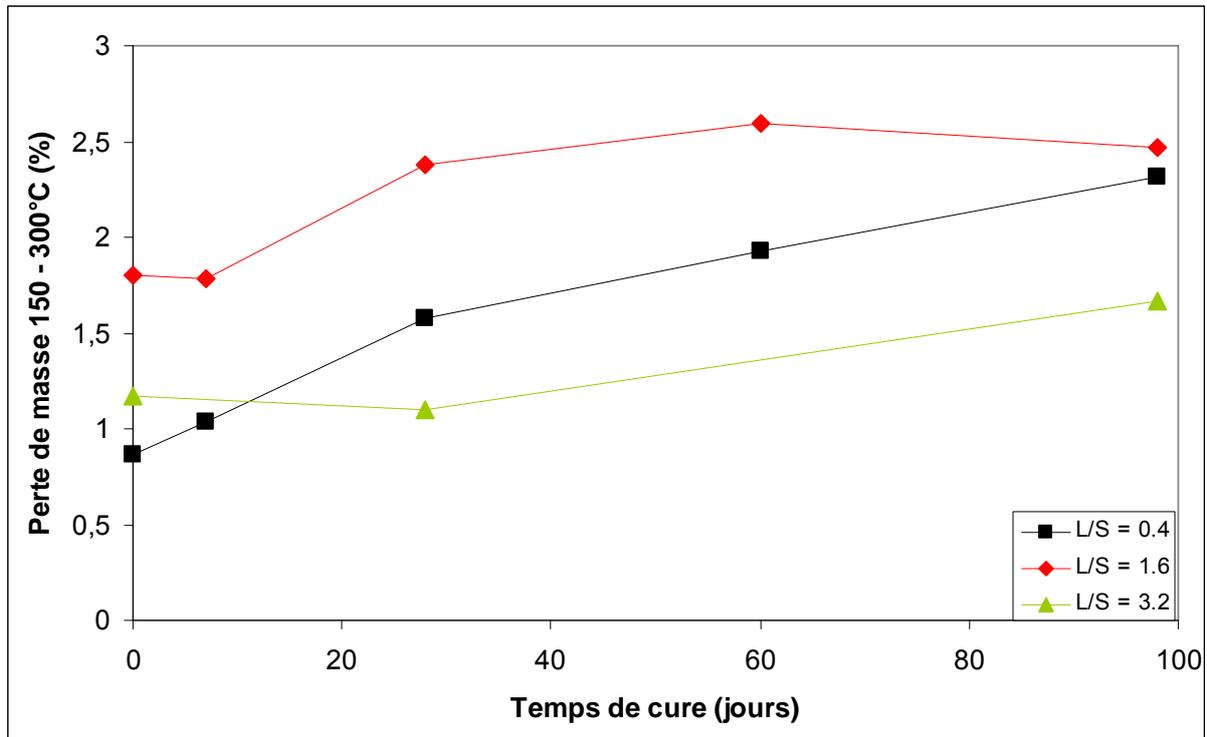


Figure IV- 28 : Evolution de la perte de masse entre 150 et 300°C en fonction du temps pour les échantillons traités avec 10% de chaux et préparés dans différentes conditions hydriques, $L/S = 0.4, 1.6$ et 3.2 .

Avec $L/S = 0.4$, la perte de masse atteinte au bout de 98 jours est proche de celle atteinte dans le cas du traitement à $L/S = 1.6$. Il y a donc une augmentation de perte de masse plus rapide avec une quantité d'eau plus élevée. A titre de comparaison avec l'hydratation des ciments, il s'avère que le rapport Liquide sur Solide (L/S) influence l'hydratation et la cinétique de réaction. Plus le rapport L/S est élevé et plus le nombre de germes de CSH formés initialement est élevé, et de ce fait l'hydratation démarre plus vite (Minard, 2003). Dans notre cas, cela semble se produire de la même manière, notamment entre $L/S = 0.4$ et 1.6 , où on vient former plus rapidement des hydrates avec une teneur en eau plus importante. Les hydrates se développent ainsi plus rapidement avant d'atteindre un état stationnaire synonyme d'un ralentissement, voire d'un arrêt de la formation des hydrates.

Toutefois, avec un rapport L/S plus important, cela ne se vérifie plus. En effet, avec $L/S = 3.2$, la perte de masse est plus faible et évolue peu au cours du temps. Cela va dans le même sens que la consommation de la portlandite qui est plus faible pour $L/S = 3.2$. Il apparaît donc que la réactivité est affectée par la dilution.

IV.2.1.3. Bilan minéralogique

Cette étude minéralogique, effectuée par diffraction des rayons X, spectroscopie RMN et analyses thermiques, avait pour objectif d'identifier les modifications (formation – disparition de phases) apportées par la chaux sur la bentonite Ikobond pour différentes conditions de traitement et en fonction du temps.

Nous pouvons retenir qu'il y a une forte réactivité au sein du matériau, qui se traduit par une consommation rapide et totale de la chaux. En parallèle de cette consommation, une nouvelle phase apparaît comme étant un silicate de calcium hydraté (CS(A)H) et présentant des substitutions de silicium par l'aluminium. La quantité de cette phase est d'autant plus importante que le dosage en chaux est élevé.

Une autre phase, l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}), a également été identifiée, mais seulement avec 10% de chaux.

Concernant les minéraux initialement présents dans la bentonite calcique, on a pu observer des modifications de la montmorillonite. En effet, par diffraction des rayons X, nous avons constaté des changements de la réflexion principale de cette phase avec un déplacement vers de plus grands angles et un élargissement. Ces modifications indiquent qu'il y a un effet du traitement sur l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Une hypothèse émise pour expliquer ce changement est la consommation d'une partie de l'eau interfoliaire dans le cas où le traitement est effectué avec un fort dosage en chaux.

Enfin, concernant la teneur en eau, pour des rapports L/S de 0.4 et 1.6, les effets du traitement à la chaux ont révélé des similitudes, d'un point de vue minéralogique. En revanche, pour un rapport L/S de 3.2, la consommation de la portlandite et la formation de composés secondaires sont plus lentes, traduisant un effet retardateur d'un apport d'eau trop important.

IV.2.2. Observations microscopiques de la bentonite calcique traitée à la chaux

Les analyses minéralogiques ont mis en évidence l'apparition de phases hydratées et une modification des particules de montmorillonite. A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous allons observer l'effet de la chaux sur la microstructure globale du matériau ainsi que sur la morphologie des particules de montmorillonite. On essaiera également d'observer les phases hydratées.

Les observations ont été réalisées à partir de morceaux d'éprouvettes de bentonite non traitée et traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C. L'objectif, dans cette partie, est d'observer l'effet de la chaux sur la microstructure du matériau et la morphologie des particules.

La **figure IV-29** montre la microstructure du matériau non traité. Le faible grossissement, nous permet d'avoir un aperçu global du matériau dont on peut noter la forte compacité. Après un traitement de 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C, on ne constate pas de différence sur la microstructure globale du matériau traité par rapport au matériau non traité (**Figure IV-30**).

Si on regarde avec un plus fort grossissement, on peut observer, sur le matériau non traité (**figure IV-31**), plusieurs particules présentant des morphologies différentes. On peut noter la présence de particules présentant un aspect ondulé caractéristique des particules de montmorillonite.

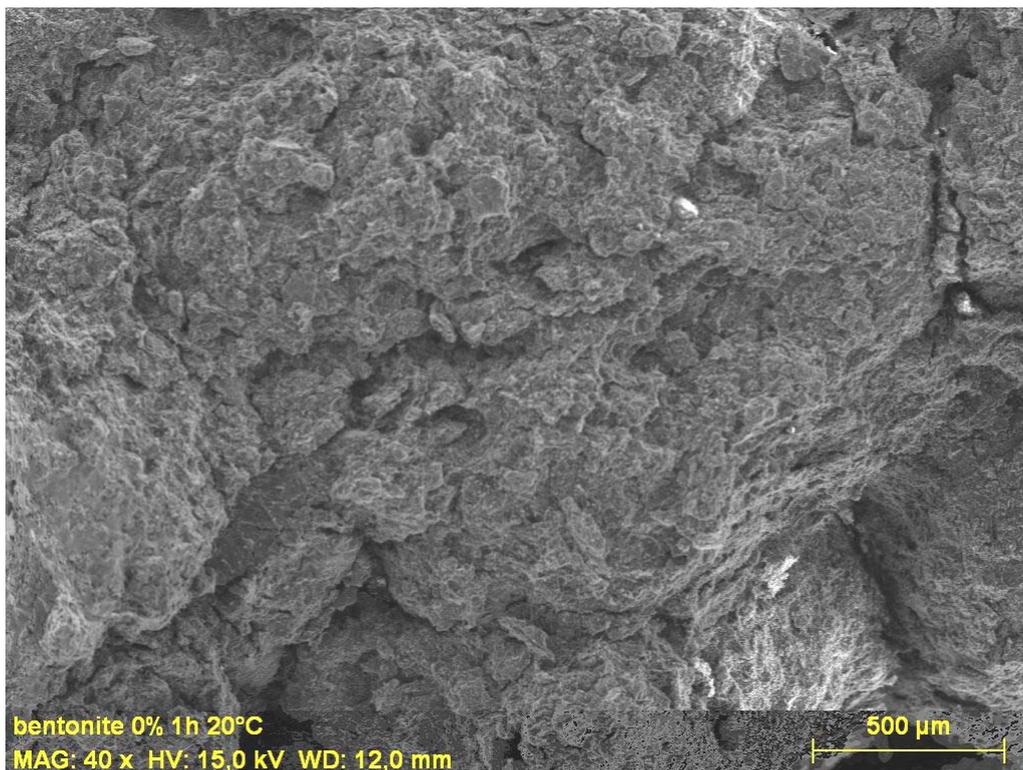


Figure IV- 29 : clichés MEB d'éprouvette de bentonite non traitée. Grossissement : x40

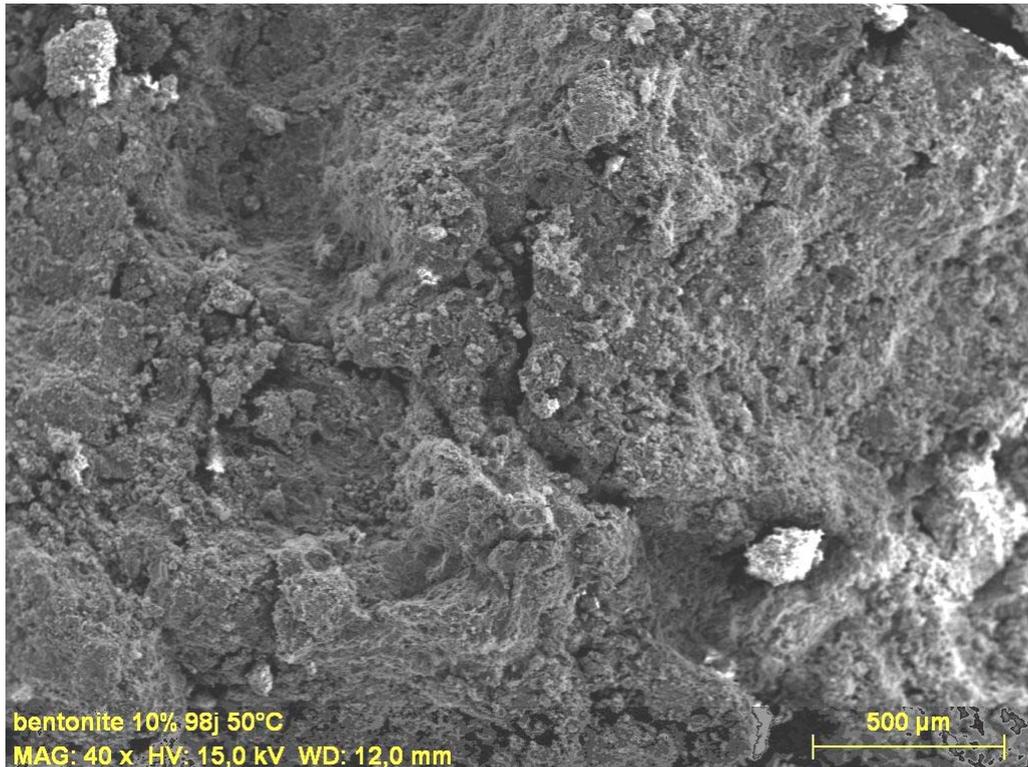


Figure IV- 30 : clichés MEB d'éprouvette de bentonite traité avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C. Grossissement : x40

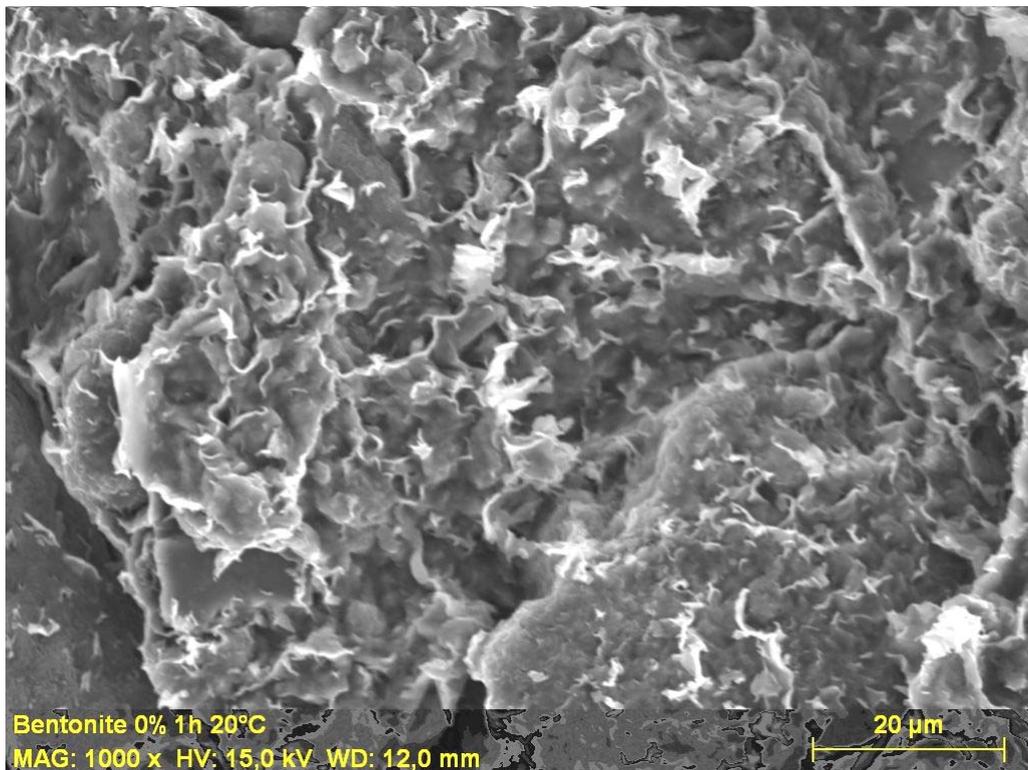


Figure IV- 31 : clichés MEB d'éprouvette de bentonite non traité. Grossissement : x1000

En revanche, lorsqu'on regarde à plus fort grossissement, pour le matériau traité avec 10% de chaux (**figure IV-32**), on observe, à la surface, une association de petites particules circulaires

et de particules en aiguilles visibles sur l'ensemble du matériau. Ces phases sont probablement des hydrates formés au cours du traitement, ce qui vient confirmer les résultats obtenus par l'étude minéralogique.

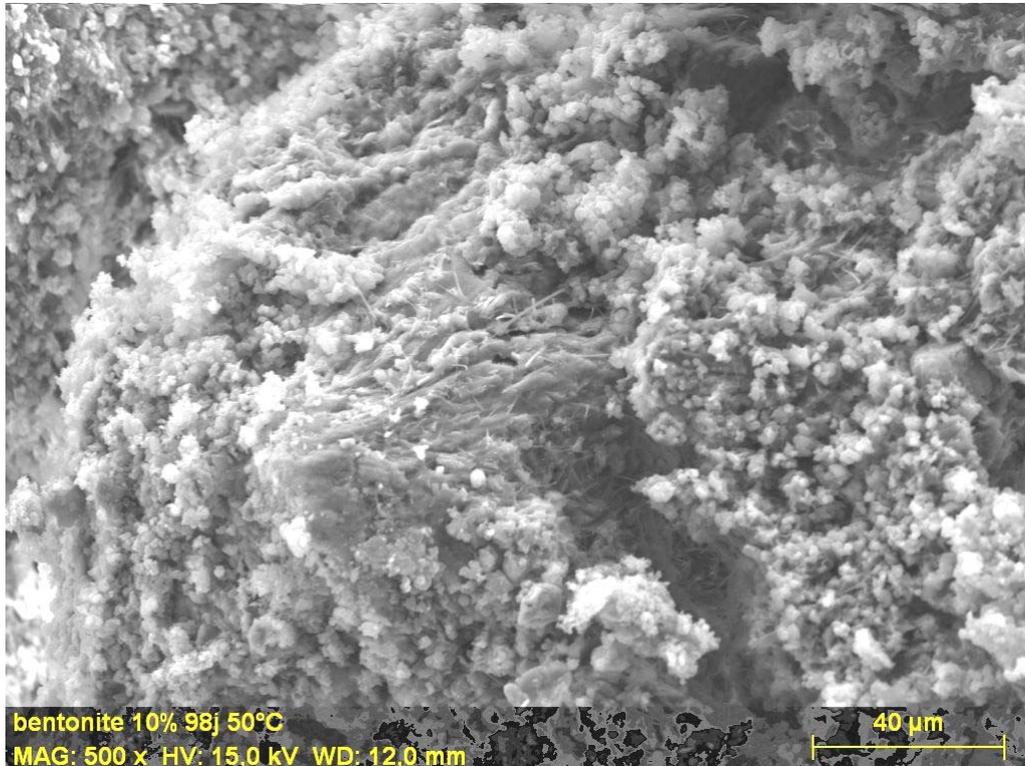


Figure IV- 32 : clichés MEB d'éprouvette de bentonite traité avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C. Grossissement : x 500

IV.2.3.Synthèse des résultats du traitement à la chaux de la bentonite calcique Ikobond

Au terme de cette étude, effectuée par diffraction des rayons X, RMN, analyses thermiques, et microscopie électronique à balayage, nous avons pu constater une forte réactivité au sein du matériau, qui se traduit par une consommation rapide et totale de la chaux.

Une nouvelle phase, identifiée comme étant un silicate de calcium hydratée (CSH), apparaît dès les premières échéances de traitement, avec 10% de chaux. Au cours du temps, cette phase évolue, puisque nous avons pu mettre en évidence, par spectroscopie RMN, la présence d'aluminium au sein de la structure à plus long terme. On notera que la quantité de cette phase est d'autant plus importante que le dosage en chaux est élevé.

On a pu observer des modifications de la montmorillonite. En effet, par diffraction des rayons X, nous avons pu constater des changements de la réflexion principale de cette phase qui se déplace vers de plus grands angles et s'élargit. Ces modifications indiquent qu'il y a un effet du traitement sur l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Enfin, la teneur en eau influence peu la réactivité pour des rapports L/S de 0.4 et 1.6. En revanche, avec une teneur en eau plus importante, les résultats ont révélé un effet retardateur où la consommation totale de la portlandite et la formation de composés secondaires apparaissent plus tardivement.

IV.3. Etude du traitement en milieu dilué

Les caractérisations minéralogiques et microstructurales effectuées sur des échantillons d'éprouvettes et de pâtes ont mis en évidence une réactivité de la chaux avec les matériaux argileux, notamment par la formation de composés cimentaires tels que les aluminates et silicates de calcium hydratés. On a pu voir, par l'intermédiaire des analyses thermiques, que la kaolinite et la montmorillonite étaient modifiées par une diminution de leur déshydroxylation, sans toutefois, avoir identifié l'origine de ces modifications.

- Y-a-t-il une dissolution des minéraux ?
- Y-a-t'il une modification des groupements hydroxyles de surface par une adsorption de chaux et/ou d'ions calcium ?

Afin d'obtenir des éléments de réponse à ces questions et d'étudier plus finement la dissolution des minéraux, nous avons effectué des expériences en milieu dilué. Dans ces conditions, après séparation de la phase liquide et de la phase solide par filtration, nous avons pu caractériser les deux phases. La solution a été analysée par spectrométrie d'émission plasma (ICP-AES) afin de déterminer les concentrations de divers éléments, dont les principaux sont le calcium, le silicium et l'aluminium. A l'aide de cette analyse, nous obtiendrons une information complémentaire sur les dissolutions et la consommation du calcium lors du traitement.

Parallèlement, l'étude de la minéralogie (DRX, RMN, ATG/DSC) et de la morphologie (MEB) du solide a été réalisée.

Dans un premier temps, nous allons décrire le mode opératoire utilisée dans cette étude. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus.

IV.3.1. Protocoles expérimentaux

Les expériences ont consisté à mettre en suspension 10 g d'un mélange chaux-argile dans 100 ml d'eau ultrapure ($L/S = 10$). Trois dosages en chaux ont été considérés: 2, 5 et 10% en masse. Nous avons utilisé des flacons en verre borosilicaté de 125 ml fermés hermétiquement afin d'éviter la carbonatation de la chaux lors de l'agitation. L'ensemble est maintenu en agitation à l'aide d'un barreau aimanté sur toute la période de traitement. Les suspensions ont été maintenues à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sur des périodes allant de 1 à 98 jours. A la fin de chaque échéance, le pH des suspensions a été mesuré à l'aide d'une électrode de pH spécifique aux solutions alcalines. La phase solide est ensuite séparée de la phase liquide par centrifugation puis lyophilisée pendant 24 heures à -58°C et 0.03 mBar. Une fois séché, le solide est stocké dans un dessiccateur sous vide jusqu'à la caractérisation. La phase liquide est, quant à elle, récupérée et filtrée à $0.45 \mu\text{m}$, puis analysée par spectroscopie d'émission plasma (ICP-AES).

Une seconde série a été réalisée en maintenant les suspensions à $50 \pm 2^\circ\text{C}$. L'objectif de travailler à température élevée est d'accélérer la cinétique de réaction entre la chaux et les matériaux argileux. Dans le cas de cette série, la mesure du pH des suspensions à chaque échéance a également été réalisée à 50°C .

IV.3.2. Résultats

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus dans le cas de l'étude de la kaolinite. On présentera ceux de la bentonite, dans un deuxième temps, puis nous viendrons comparer les résultats obtenus entre les deux matériaux.

IV.3.2.1. Etude du traitement de la kaolinite en milieu dilué ($L/S = 10$)

IV.3.2.1.a. Suivi pHmétrique des suspensions

La **figure IV-33** présente l'évolution du pH des suspensions de kaolinite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C . Le pH d'une suspension de kaolinite sans ajout de chaux, avec un rapport $L/S = 10$, est de 5.5. En présence de chaux, le pH augmente fortement. Au bout de 24 heures de cure, le pH atteint 12.7 à 20°C , quelle que soit la teneur en chaux. Ce pH

correspond au pH d'une solution saturée en chaux. En effet, à 20°C, la solubilité de ce composé est de $2,23.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Duchesne and Reardon, 1995; Muller, 2005) ce qui correspond à un pH théorique de saturation de 12,64. Ensuite, on constate que le pH reste constant sur toute la période étudiée pour les traitements à 5 et 10% de chaux. En revanche, on peut remarquer pour le traitement à 2% que le pH diminue légèrement au delà de 7 jours de cure et atteint un pH de 12.11 au terme de 98 jours.

A 50°C, le pH d'une solution saturée de chaux est 12,05. Ce pH est atteint seulement avec 5 et 10% de chaux après 24 heures de cure (**Figure IV-34**). Pour ces traitements, ce pH reste constant pendant 7 jours avant de diminuer. En revanche, avec 2% de chaux, la suspension n'atteint pas le pH d'une solution saturée en chaux. Pour ce dosage, le pH décroît de manière continue entre 1 et 98 jours de cure.

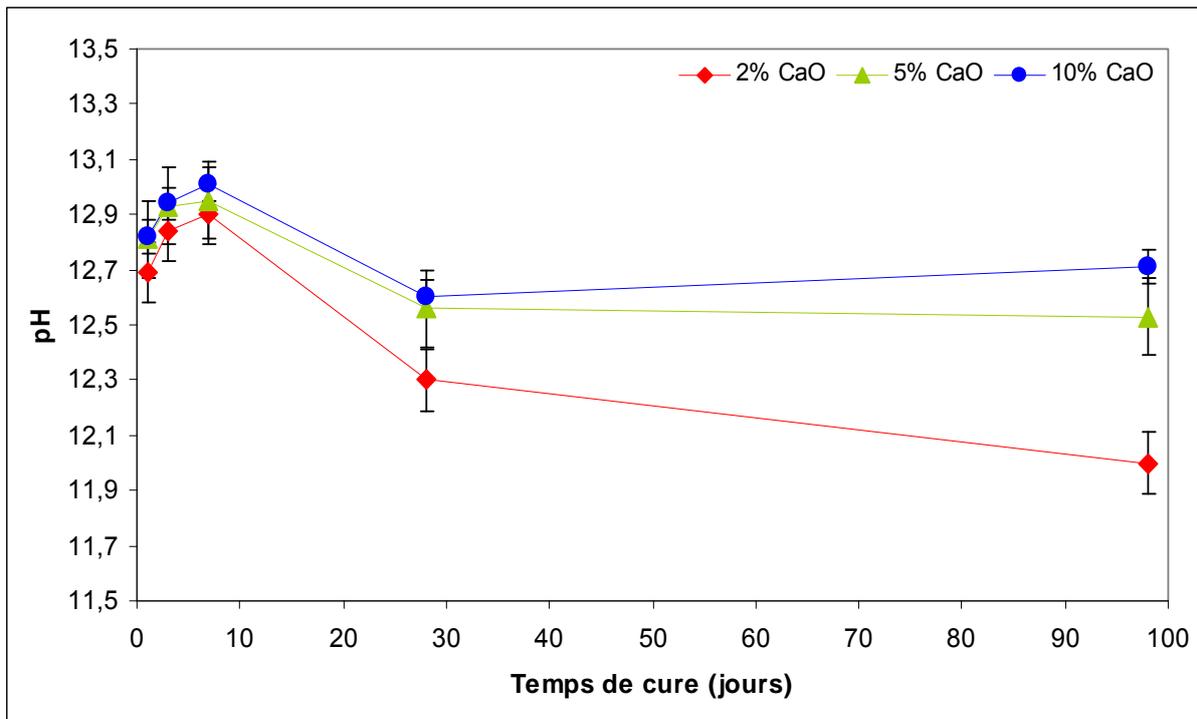


Figure IV- 33 : Evolution du pH des suspensions de kaolinite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C

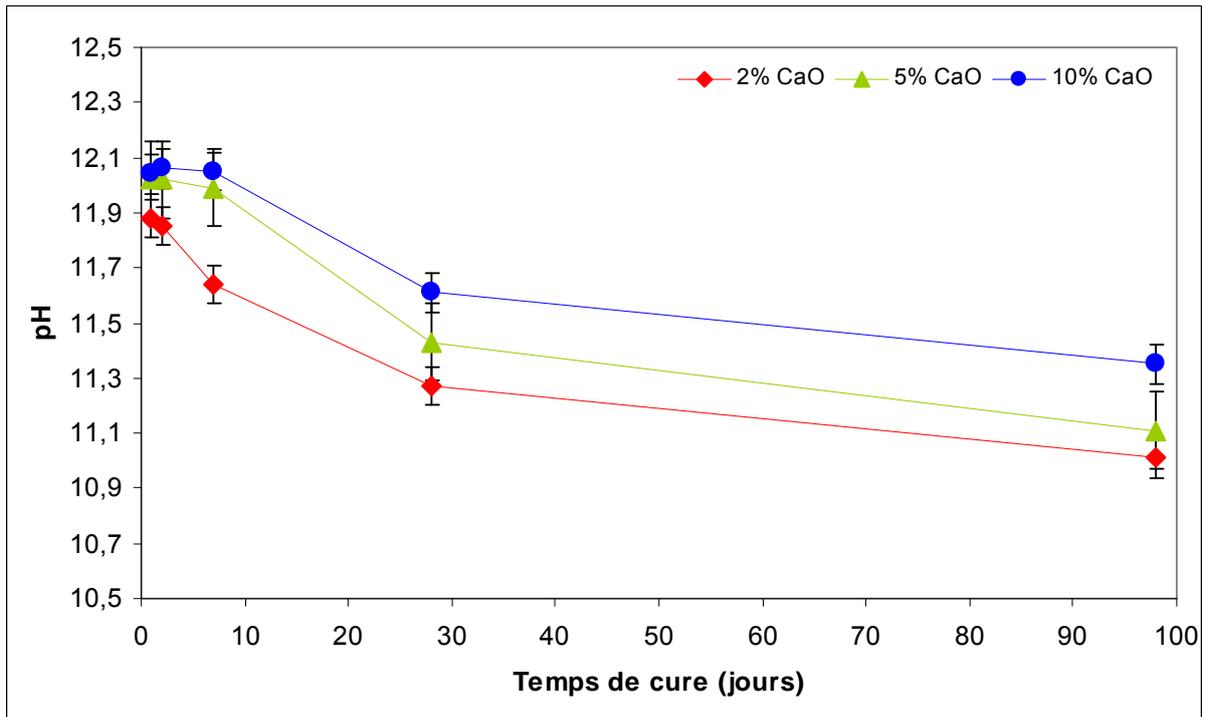


Figure IV- 34 : Evolution du pH des suspensions de kaolinite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 50°C. Le pH est mesuré à 50°C.

IV.3.2.1.b. Analyses élémentaires

La **figure IV-35** montre l'évolution des concentrations en calcium, silicium et aluminium dans le filtrat des suspensions traitées avec 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C.

Initialement les concentrations en calcium en solution sont de 690 mg/L, avec 2% de chaux et 895 mg/L avec 5 et 10% de chaux. En théorie, dans l'eau ultrapure à 20°C, la solubilité de la chaux est de $2,23 \cdot 10^{-2}$ mol/L (Muller, 2005), c'est à dire qu'en solution saturée, ce composé est en équilibre avec 890 mg/L d'ions calcium. Avec 5 et 10% de chaux, on se trouve donc à saturation, ce qui confirme le pH initial (après 24 heures de traitement) de ces suspensions. En revanche, avec 2% de chaux, bien que le pH atteint soit supérieur au pH théorique d'une solution saturée en chaux, la concentration en calcium se trouve inférieure. Toutefois, nous ne pouvons pas négliger le fait qu'on se trouve en présence de minéraux argileux, qui peuvent influencer la solubilité de la chaux. Par conséquent, dans le cas du traitement à 2% de chaux, nous ne pouvons pas, à ce stade, confirmer si nous en en présence d'un système saturé en chaux ou non. Les analyses minéralogiques, sur la phase solide, pourront nous apporter des informations supplémentaires à ce sujet, notamment s'il y a de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) au sein du matériau qui nous indiquerait qu'on se trouve en système saturé.

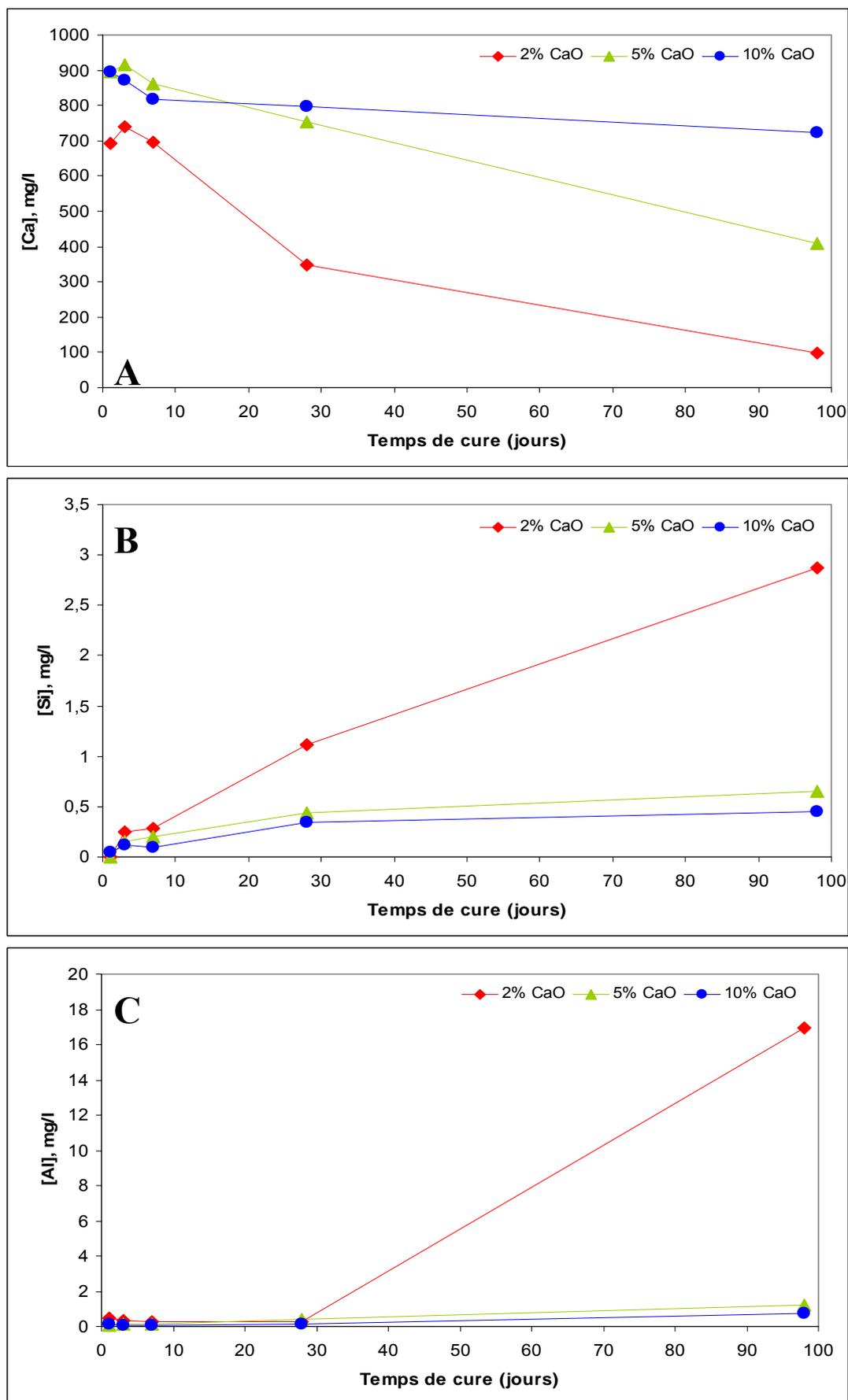


Figure IV- 35 : Evolution des concentrations en calcium (A), en silicium (B) et en aluminium (C) pour les suspensions traitées à 2, 5 et 10% et maintenues à 20°C

On remarque, ensuite, une diminution de la concentration en calcium au cours du temps pour les 3 dosages en chaux. La diminution est très marquée pour les traitements à 2 et 5% de chaux où la concentration va, respectivement, de 690 à 100 mg/L et de 895 à 410 mg/L entre 1 et 98 jours de traitement. En revanche, avec 10%, la diminution est beaucoup moins importante puisqu'au terme de 98 jours, la concentration a seulement baissé de 170 mg/l. Ces résultats prouvent la fixation en phase solide du calcium au cours du temps.

Les concentrations en silicium et aluminium sont très faibles pour les traitements à 5 et 10% de chaux. Elles n'excèdent pas 1 mg/l. Avec 2% de chaux, la concentration en silicium est un peu plus élevée : 2.9 mg/l au terme de 98 jours de cure. En revanche, la concentration en aluminium augmente fortement entre 28 et 98 jours de cure pour atteindre une concentration de 16.9 mg/l lors de l'addition de 2% de chaux.

Les seules sources en aluminium au sein de la kaolinite Polwhite sont la kaolinite et la muscovite. Par conséquent, le passage en solution de l'aluminium indique la dissolution de l'un ou des deux minéraux argileux. Différentes hypothèses peuvent être évoqués pour expliquer ces faibles concentrations. Il est possible qu'un mécanisme de précipitation de composés secondaires à base de silicium et/ou d'aluminium se manifeste. Ou encore, d'après Bauer et Berger (1998), l'aluminium dissout peut être ré-adsorbé par les particules argileuses et provoquer un effet inhibiteur de dissolution. Dans ce cas, l'aluminium dissout se trouve sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, qui peut être adsorbé à la surface des particules argileuses et du quartz par liaison hydrogène. D'autres études (Konan et al., 2009; Stumm, 1997) évoquent également une adsorption du calcium et/ou de la chaux hydratée sur la surface des particules argileuses, inhibant également la dissolution des argiles.

Pour les suspensions maintenues à 50°C et présentées sur la **figure IV-36**, on remarque que la concentration en calcium diminue fortement, pour chaque suspension, puisqu'au terme des 98 jours de cure, la concentration est inférieure à 50 mg/l. De plus, on constate que la diminution est très rapide et dépend de la teneur en chaux (baisse dès 2 jours de cure avec 2% de chaux, et à partir de 7 jours avec 5 et 10% de chaux). A 50°C, la consommation du calcium est plus importante et plus rapide qu'à 20°C.

Concernant l'aluminium, on observe des évolutions assez similaires entre les traitements à 2 et 5% de chaux. En effet, il y a une augmentation de la concentration qui apparaît pendant les 28 premiers jours de cure. Cette augmentation est suivie, par une diminution de la concentration. Cette évolution montre qu'il y a une dissolution des minéraux argileux puis une consommation de l'aluminium. Avec 10% de chaux, on met également en évidence une dissolution, puisqu'il y a aussi une augmentation de la concentration en aluminium.

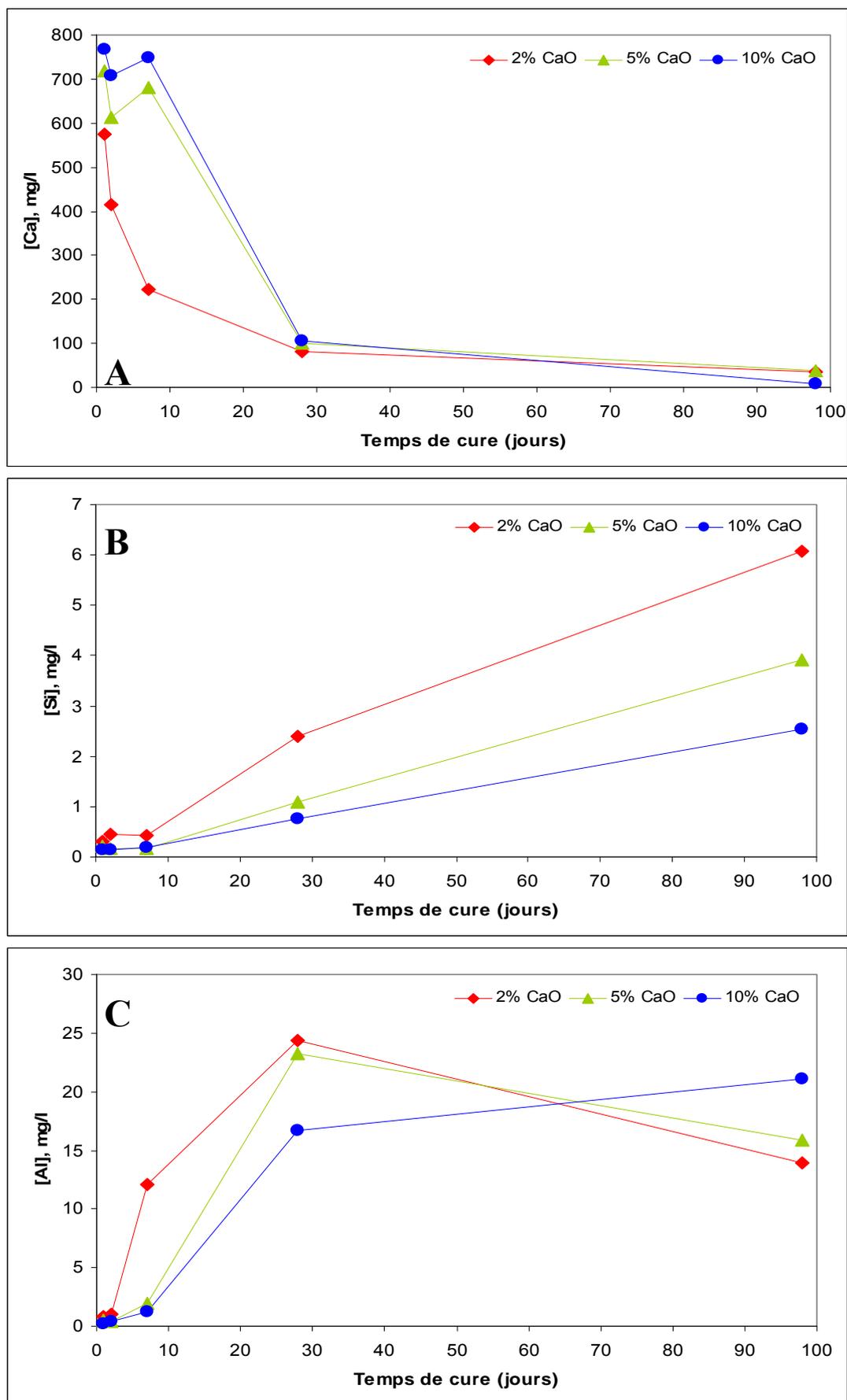


Figure IV- 36 : Evolution des concentrations en calcium (A), silicium (B) et en aluminium (C) pour les suspensions traitées à 2, 5 et 10% et maintenues à 50°C

On montre, sur les **figures IV-37 et IV-38**, les évolutions des concentrations en magnésium, fer et potassium, pour les suspensions présentant 10% de chaux et maintenues à 20 et 50°C. Les minéraux argileux sont les phases porteuses de ces éléments. On notera que dans le cas du potassium, la muscovite est la seule phase contenant ce cation.

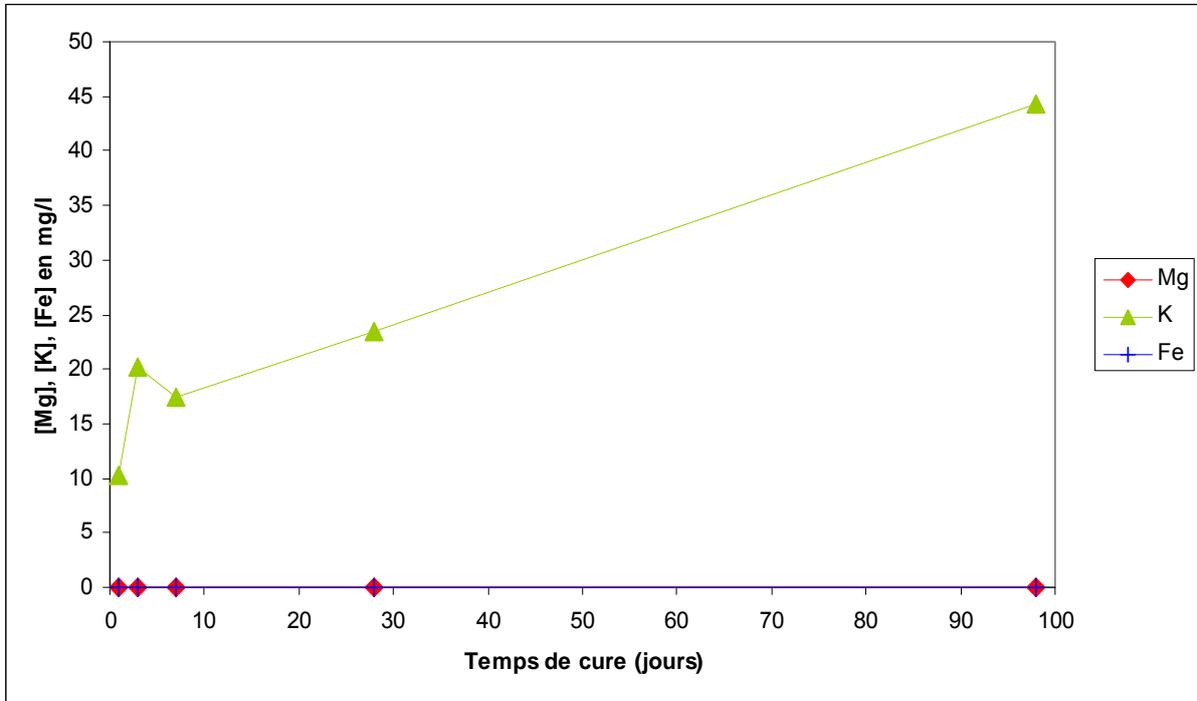


Figure IV- 37 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 20°C

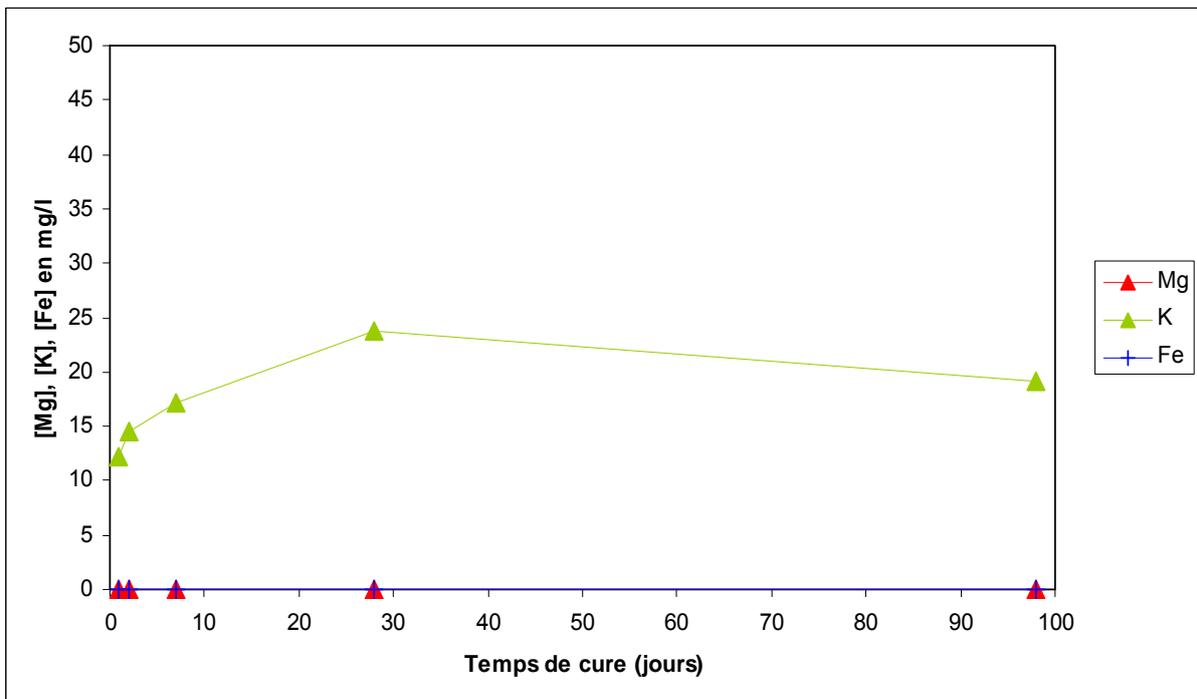


Figure IV- 38 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 50°C

Le premier constat qu'on peut faire pour les deux températures est l'absence de magnésium et de fer en solution. Ces éléments sont en faibles quantités dans les structures des minéraux argileux. L'absence de ces éléments en solution s'explique soit par une faible dissolution des minéraux, soit par une consommation de ces éléments par une phase. En revanche, la concentration en potassium augmente au cours du temps, pour atteindre une concentration de 44 mg/L au terme de 98 jours à 20°C. A 50°C, la concentration maximale atteinte est 25 mg/L. La présence de potassium en solution suggère une dissolution de la muscovite, au cours du traitement. La diminution observée entre 20 et 50°C laisse présager une consommation de cet ion, soit par la formation d'un composé secondaire de type zéolite, illite ou feldspath, comme cela a déjà été rencontré dans certaines études (Bauer et al., 1998; Bouchet et al., 2004; Chermak, 1993), soit par une adsorption à la surface des minéraux.

Ce que nous pouvons retenir des caractérisations (suivi du pH et analyses de solutions) de la phase liquide est une diminution du pH et de la concentration en ions calcium en solution, qui apparaît plus tôt avec un faible dosage en chaux.

Parallèlement, on a constaté que la concentration en silicium est restée faible (< 6 mg/L), contrairement à l'aluminium qui voit sa concentration augmenter au moment où la concentration en calcium est inférieure à 100 mg/L. Il semble donc qu'il y ait un lien entre le calcium et l'aluminium. On peut supposer l'existence d'une réaction entre ces deux ions qui conduirait à la consommation du calcium et expliquerait les faibles concentrations en aluminium observées aux premières échéances. Une fois le calcium consommé, l'aluminium libéré se trouve en solution, ce qui entraîne une augmentation de sa concentration, comme on a pu le voir à long terme (50°C). Ces résultats indiquent également qu'il y a une réactivité de la kaolinite et/ou de la muscovite puisque ce sont les seules sources en aluminium dans le système.

Les résultats obtenus confirment que la muscovite se dissout puisque la concentration en potassium en solution augmente au cours du traitement.

IV.3.2.1.c. Caractérisation minéralogique de la phase solide par diffraction des rayons X

La **figure IV-39** montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons traités avec 10% de chaux après 7, 28 et 98 jours de cure à 20 et 50°C.

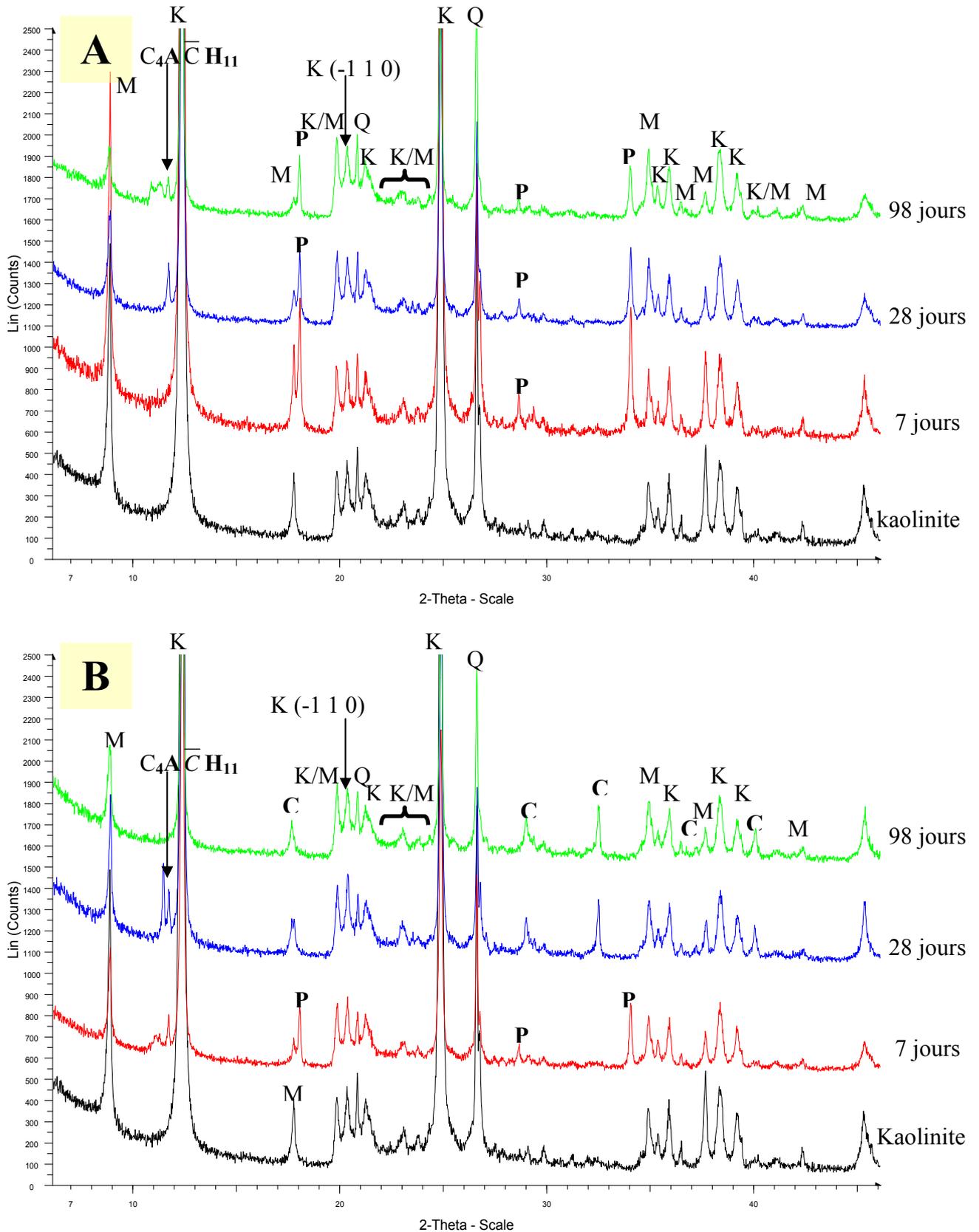


Figure IV- 39 : Diffractogrammes de rayons X de la kaolinite mise en suspension avec 10% de chaux à 20°C (A) et 50°C (B). K = Kaolinite; M = Muscovite ; Q = Quartz ; P = Portlandite (Ca(OH)₂) ; C = C₃ASH₄

A 20°C, on observe la présence de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à toutes les échéances. Les intensités des réflexions caractéristiques de cette phase diminuent au cours du temps indiquant une consommation de portlandite. A 50°C, la portlandite a seulement été observée sur le diffractogramme de l'échantillon traité à 7 jours. Il y a donc une consommation de la portlandite jusqu'à sa disparition totale. Avec des dosages en chaux plus faibles, 2 et 5%, la consommation totale de la portlandite apparaît plus tôt. Avec 2% de chaux, elle disparaît entre 7 et 28 jours de cure à 20°C et alors qu'avec 5%, il faut une échéance comprise entre 28 et 98 jours à 20°C.

En parallèle, on note, quelle que soit la température, l'apparition d'un pic fin à $2\theta = 11.7^\circ$ qui est attribuée à un carboaluminate de calcium hydraté de type $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$). Ce pic apparaît après 28 jours de cure à 20°C et après 7 jours à 50°C avant de disparaître entre 28 et 98 jours.

D'autres réflexions à $2\theta = 10.8$ et 11.2° sont observées dans l'échantillon traité pendant 98 jours à 20°C. Elles peuvent être attribuées à d'autres aluminates de calcium hydratés (Renaudin, 1998). La réflexion à $2\theta = 11.2^\circ$ est attribuée à l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13} ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) et la réflexion à $2\theta = 10.8^\circ$ à l'hémicarboaluminate de calcium hydraté $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_{0.5}\text{H}_{12}$ ($3.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Ces réflexions ont également été observées avec 2 et 5% de chaux, au-delà de 28 jours de cure à 20°C et de 7 jours à 50°C. Selon Rossi et al. (1983) et Renaudin (1998), les phases carbonatées résultent de la carbonatation de l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}). Bien qu'ayant travaillé en système fermé, un faible volume d'air (15 cm^3) situé entre la surface supérieure de la suspension et le couvercle du flacon, était présent (Figure IV-40).

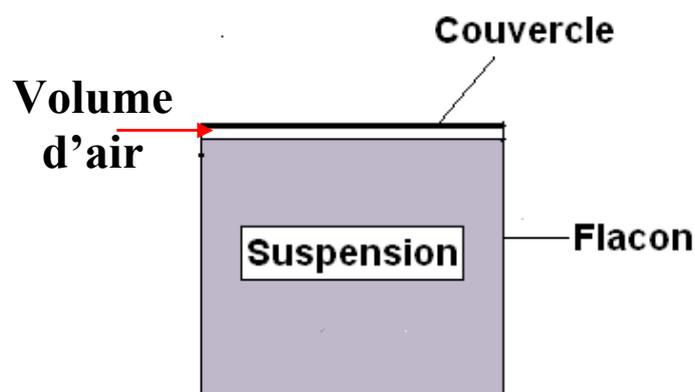


Figure IV- 40 : Schéma représentant les conditions de traitement pour l'étude en milieu dilué.

Le dioxyde de carbone, CO_2 , contenu dans ce volume a pu se dissoudre dans l'eau entraînant la formation d'ions carbonates (CO_3^{2-}). L'hydrate C_4AH_{13} a pu être carbonaté par ces ions

carbonates (CO_3^{2-}) au cours du traitement. Enfin, à 50°C , on observe l'apparition d'un aluminosilicate de calcium hydraté, de type C_3ASH_4 avec des réflexions situées à 17.67 , 29.05 , 32.55 , 37.28 et 40.08° . Cette phase n'apparaît que sur les diffractogrammes des échantillons traités pendant 28 et 98 jours de cure et avec 5 et 10% de chaux.

On peut noter que l'intensité des réflexions caractéristiques de la muscovite devient de plus en plus faible au cours du temps, aussi bien à 20 qu'à 50°C . Afin de vérifier cette tendance, nous présentons sur la **figure IV-41** une analyse sur lame orientée effectuée sur un échantillon traité avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C . Les diffractogrammes sont normalisés par la raie 002 de la kaolinite. On constate que la muscovite réagit au cours du traitement, ce qui conforte les résultats obtenus par analyses des solutions qui montrent une augmentation des ions potassium en solution.

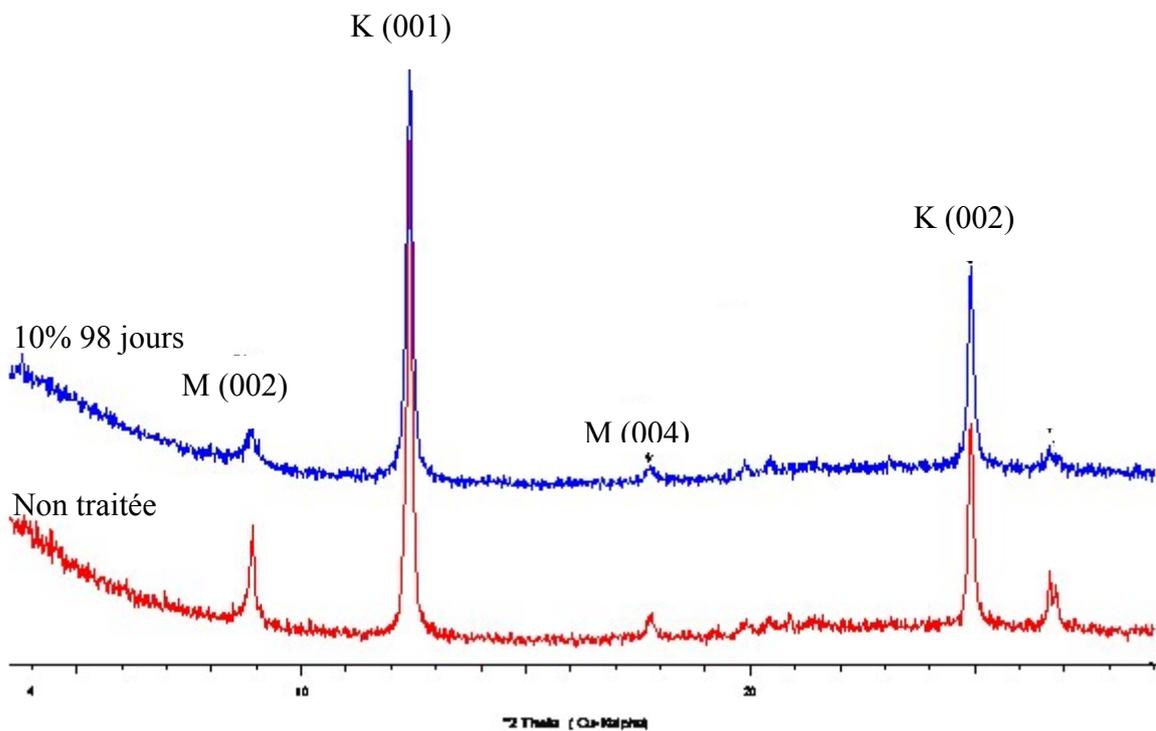


Figure IV- 41 : Diffraction des rayons X sur lame orientée d'échantillons de kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C

Bien que cette étude effectuée par diffraction des rayons X ait permis d'identifier de nouvelles phases cristallines, il est nécessaire de nous rendre compte de la formation d'éventuelles phases amorphes au cours du traitement. Nous allons donc nous intéresser à la caractérisation d'échantillons traités par résonance magnétique nucléaire du solide ^{29}Si et ^{27}Al .

IV.3.2.1.d. Caractérisation de la phase solide par RMN du solide

La **figure IV-42** présente l'évolution des pics de résonance du silicium ^{29}Si après un traitement de la kaolinite Polwhite avec 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C et 28 et 98 jours à 50°C. Le matériau non traité sert de référence. On distingue, après traitement, une meilleure résolution des pics de résonance situés à -90.9 et -91.5 ppm, qui traduit une amélioration de la cristallinité de la kaolinite, correspondant à l'élimination de défauts ponctuels (substitutions Al/Si, par exemple) ou de relâchements de contraintes, par exemple celles induites par les liaisons hydrogènes entre les feuillets.

En outre, on observe la présence de deux nouveaux signaux à -81 et -85,5 ppm pour le matériau traité à 50°C. Ces signaux ont été observés dans le cas des éprouvettes traitées à 50°C et ont été attribuées respectivement aux espèces $\text{Q}^2(1\text{Al})$ et Q^2 d'un silicate de calcium hydraté. Le composé hydraté est probablement l'aluminosilicate de calcium hydraté (C_3ASH_4) qui a été identifié par diffraction des rayons X. Enfin, l'intensité du signal à -107 ppm, correspondant aux siliciums Q^4 (quartz), ne varie pas, ce qui signifie qu'il n'y a pas de modification de cette phase.

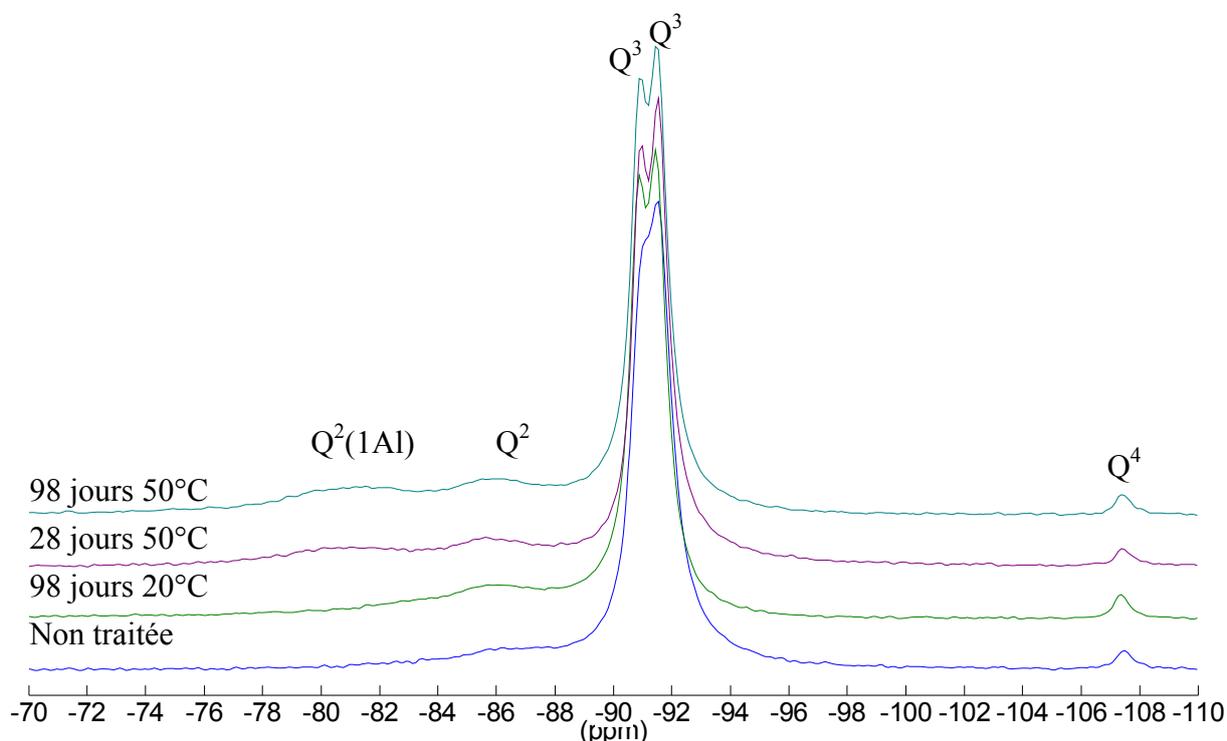


Figure IV- 42 : Spectres RMN du silicium ^{29}Si de la kaolinite non traitée et traitée avec 10% de chaux après 98 jours en suspension à 20°C et 28 et 98 jours à 50°C.

L'effet du traitement, à 2, 5 et 10% de chaux, au terme de 98 jours à 50°C est présenté sur la **figure IV-43**. Les résultats montrent que tous les dosages entraînent une amélioration de la

résolution des signaux caractéristiques de la kaolinite à -90.9 et -91.5 ppm. On constate ensuite que tous les traitements présentent un signal centré à -81 ppm indiquant la présence de l'aluminosilicate de calcium hydraté. L'intensité du signal est d'autant plus importante que le dosage est fort.

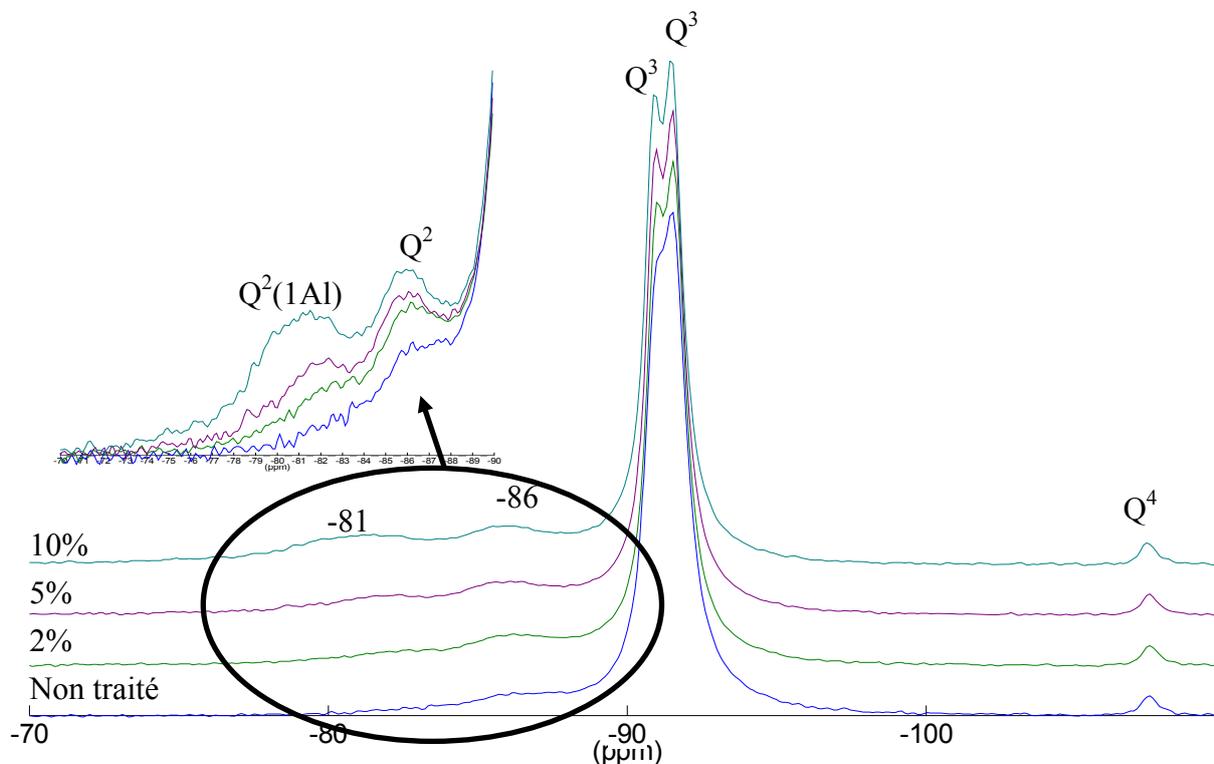


Figure IV- 43 : Spectres RMN du silicium ^{29}Si de la kaolinite non traitée et traitée avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C .

On présente sur la **figure IV-44**, les spectres RMN ^{27}Al de la kaolinite non traitée et traitée avec 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C , et 28 et 98 jours à 50°C . Nous avons volontairement superposé les spectres afin de montrer qu'il y a très peu de différence entre les spectres. On observe seulement une variation au niveau du signal à 70 ppm, caractéristique d'un aluminium en position tétraédrique, dont l'intensité augmente au cours du temps. Après 98 jours de traitement à 50°C , l'étude minéralogique a montré la présence d'une seule nouvelle phase cristalline identifiée comme un aluminosilicate de calcium hydraté (C_3ASH_4). Cette phase peut résulter d'une substitution d'un silicium par un aluminium en position tétraédrique au sein d'un silicate de calcium hydraté (CSH) (Andersen et al., 2006). Ceci pourrait justifier l'augmentation d'intensité observé à 70 ppm et indiquerait également qu'on produit initialement un composé de type CSH.

Le pic centré à 3.5 ppm ne change pas malgré le traitement et la présence de carboaluminat de calcium hydraté pour les trois échéances. Cette phase est constituée d'octaèdres

d'aluminium, qui, par spectroscopie RMN du solide, produisent un signal à 5.1 ppm (Faucon et al., 1998). Les pics caractéristiques de la kaolinite et du carboaluminate de calcium hydraté se superposent.

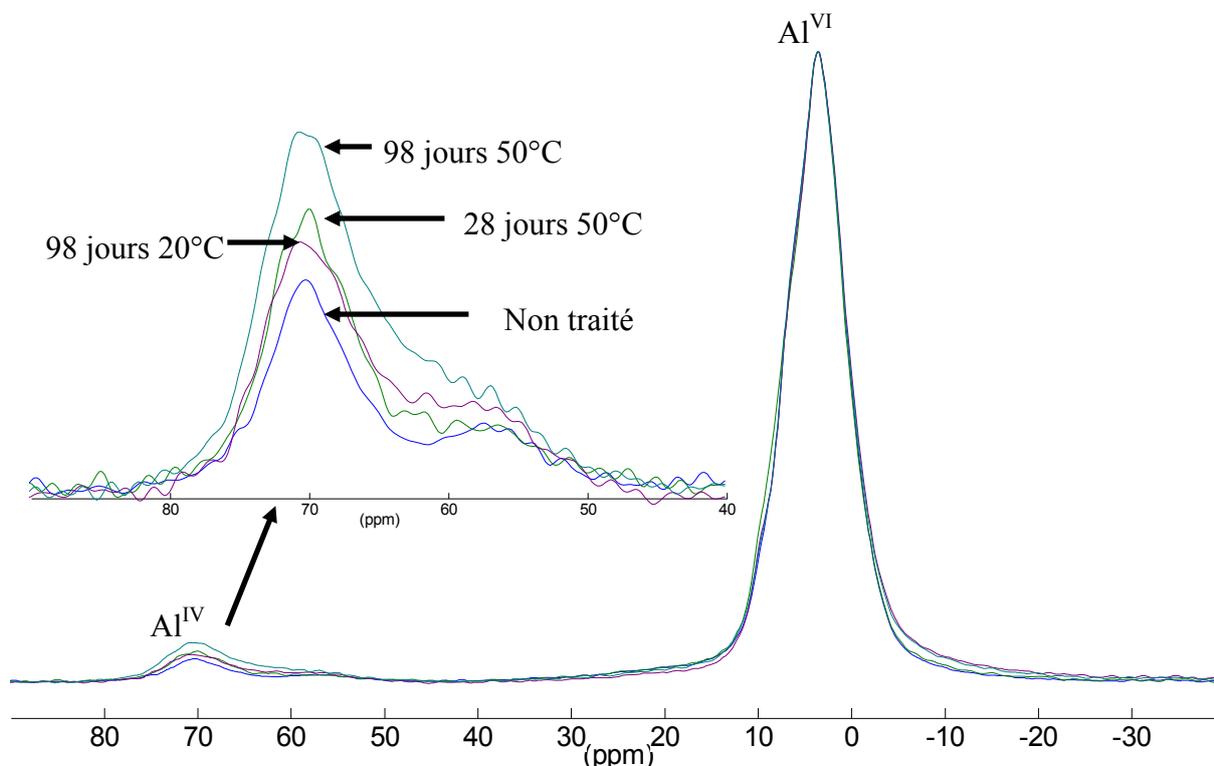


Figure IV- 44 : Spectres RMN de l'aluminium ^{27}Al de la kaolinite Polwhite non traitée et traitée avec 10% de chaux en suspension pendant 28 et 98 jours à 20°C.

Les résultats obtenus à 20°C, à partir d'analyses par diffraction des rayons X et spectroscopie RMN, ont permis de montrer la formation, puis la consommation, de portlandite. En parallèle de cette consommation, apparaissent des phases à base d'aluminium et identifiées comme étant des aluminates et carboaluminates de calcium hydratés. Ces phases ne sont observées qu'au-delà de 7 jours de cure, pour tous les traitements.

A 50°C, les aluminates de calcium hydratés observés sont encore présents. Toutefois, d'après les résultats obtenus avec 10% de chaux, il s'avère qu'ils disparaissent alors qu'une nouvelle phase, un aluminosilicate de calcium hydraté, apparaît. On se trouve donc avec une consommation de CAH au profit d'une formation d'une autre phase.

IV.3.2.1.e. Caractérisation minéralogique de la phase solide par analyses thermiques (ATG/DSC)

Nous allons procéder de la même manière que pour la caractérisation des éprouvettes et des pâtes en mesurant les pertes de masse sur différents intervalles de température, qu'on rappelle ici :

- 100 – 350°C : décomposition des hydrates (aluminates, carboaluminates et silicates de calcium hydratés)
- 390 – 460°C : déshydratation de la portlandite (Ca(OH)_2), dont on détermine la proportion massique au sein des matériaux
- 460 – 620°C : déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite et muscovite)
- 720 – 800°C : décarbonatation de la calcite (CaCO_3), dont on détermine la proportion massique.

La **figure IV-45** présente l'évolution de différentes phases (portlandite, composés hydratés et calcite) pour les matériaux traités avec 10% de chaux sur une période de 98 jours à 20°C.

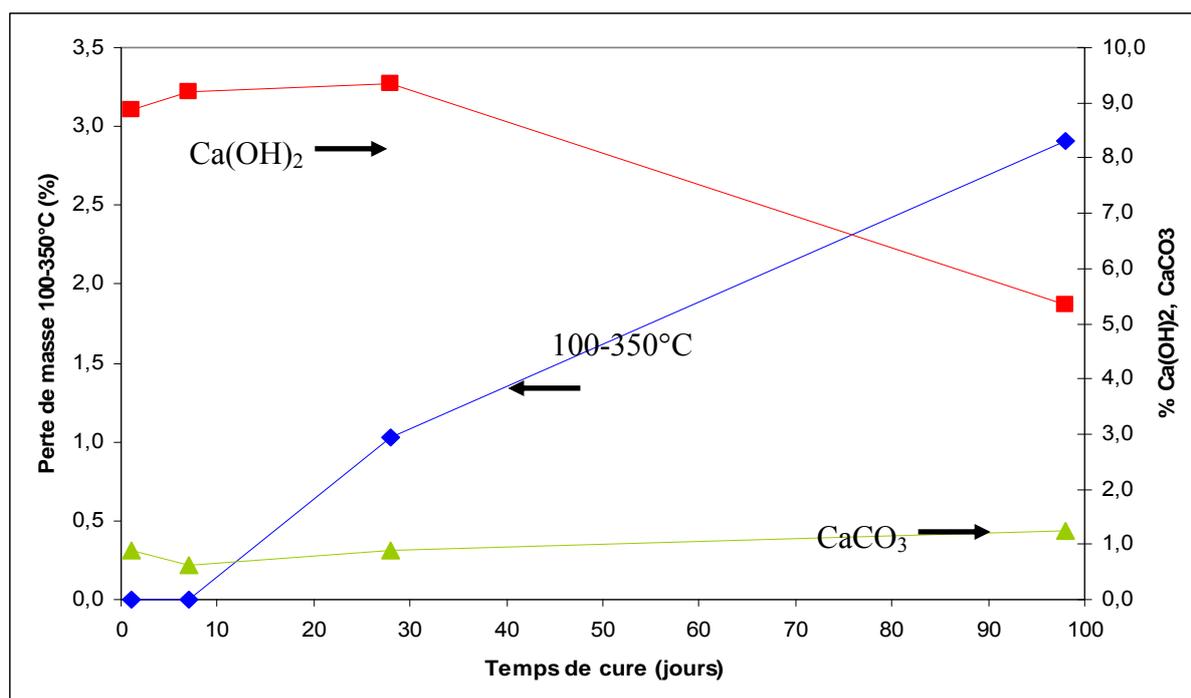


Figure IV- 45 : Evolution de la portlandite (Ca(OH)_2), de la calcite (CaCO_3) et de la perte de masse 100-350°C caractéristique de composés hydratés (CAH-CSH) en fonction du temps pour la kaolinite traitée avec 10% de chaux à 20°C.

L'évolution de la portlandite est constante sur une période de 28 jours puis diminue. Sa quantité passe de 9 à 5,5% entre 28 et 98 jours. En théorie, l'hydratation totale de 10% de chaux vive (CaO) devrait conduire à 13,2% de chaux hydratée (portlandite). En milieu dilué, on peut considérer que c'est le cas. Il y a donc une différence avec la théorie d'environ 4%,

qui apparaît dès les premiers instants de la réaction. L'absence de nouvelle phase aux premières échéances suggère que la différence soit liée à une adsorption de chaux et/ou d'ions calcium. Au delà de 28 jours, on constate qu'en parallèle de la consommation de la portlandite, il y a une augmentation de perte de masse liée aux composés hydratés, qui traduit une consommation de la portlandite au profit de composés secondaires.

La quantité de calcite reste constante et est de 1% quel que soit le dosage.

La **figure IV-46** présente les résultats des analyses thermiques des échantillons traités avec 10% de chaux et conservés à 50°C. On constate que la quantité de portlandite diminue avec le temps, jusqu'à une consommation totale. En parallèle, on remarque que la perte de masse 100-350°C, attribuée aux composés hydratés, augmente jusqu'à 28 jours pour atteindre une valeur maximale d'environ 2,2%, qui aux longues échéances n'évolue plus. On notera que la perte de masse devient stable au moment où la consommation de la portlandite est totale. Ceci indique que lorsque la portlandite n'est plus présente au sein du matériau, il n'y a plus de formation de phases secondaires.

Concernant la calcite, celle-ci n'évolue pas au cours du temps. Toutefois la quantité de cette phase est légèrement inférieure à celle observée à 20°C. La présence de carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$) est peut être à l'origine de cette différence par l'insertion d'ions carbonates CO_3^{2-} au sein de la structure.

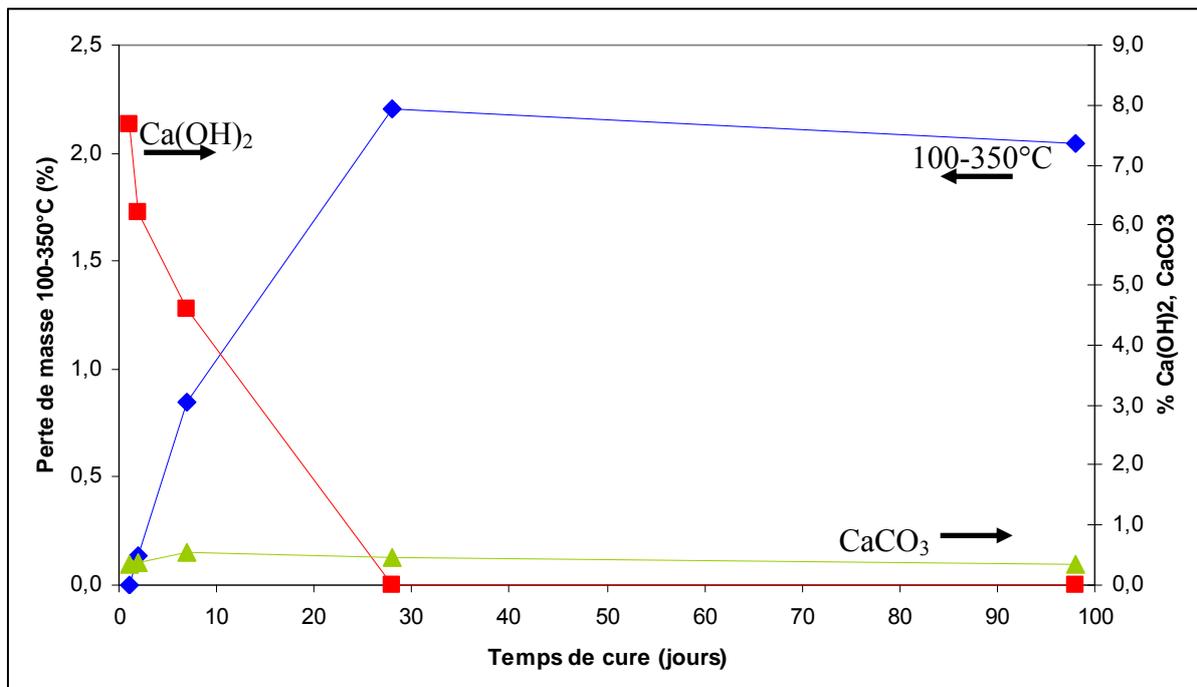


Figure IV- 46 : Evolution de la portlandite ($Ca(OH)_2$), de la calcite ($CaCO_3$) et de la perte de masse 100-350°C caractéristique de composés hydratés (CAH-CSH) en fonction du temps pour la kaolinite traitée avec 10% de chaux à 50°C.

Nous présentons dans le **tableau IV-8**, l'estimation des quantités de portlandite et des pertes de masse dans l'intervalle 100-350°C, pour la kaolinite Polwhite, après 98 jours de traitement à 20 et 50°C et 2, 5 et 10% de chaux.

On constate que la portlandite est absente pour les traitements à 2 et 5% de chaux. Celle-ci est totalement consommée au terme de 98 jours pour ces deux traitements, contrairement aux échantillons traités avec 10% de chaux. La perte de masse 100-350°C, attribuée aux composés hydratés (CAH-CSH), est d'autant plus importante que le dosage est fort. On peut noter qu'il y a peu d'évolution entre 98 jours à 20°C et 98 jours à 50°C pour les traitements à 2 et 5%. En revanche, avec 10%, on constate une diminution à 50°C. D'un point de vue minéralogique, nous avons mis en évidence des aluminates et carboaluminates de calcium hydraté (C_4AH_{19} , C_4AH_{13} et $C_4A\bar{C}H_{11}$) pour l'échantillon traité à 20°C et seulement un aluminosilicate de calcium hydraté (C_3ASH_4) à 50°C.

	10%	5%	2%
98 jours 20°C	Ca(OH) ₂ (5,35%)	Ca(OH) ₂ (0%)	Ca(OH) ₂ (0%)
	Hydrates (2,91%)	Hydrates (2,29)	Hydrates (0,68%)
98 jours 50°C	Hydrates (2,04%)	Hydrates (1,91%)	Hydrates (0,82%)

Tableau IV- 8 : Estimation des quantités de produits formés après 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.

Le **tableau IV-9** rassemble les pertes de masse entre 100 et 350°C en fonction du temps de traitement avec 10% de chaux, à 20 et 50°C. On peut remarquer que les échantillons traités, à 20°C, sur une période inférieure à 7 jours présentent des pertes de masse inférieures, d'environ 1%, au matériau non traité. Au contraire, pour les échantillons traités plus de 28 jours, les pertes de masses sont beaucoup plus élevées. Il y a environ 4% d'écart avec le matériau brut.

A 50°C, on se retrouve avec une tendance similaire à celle observée à 20°C, à savoir une diminution assez significatives puisqu'on passe d'une perte de masse de 10,68%, pour le matériau non traité, à une perte de masse de 8%.

	Non traité	1 jour	7 jours	28 jours	98 jours
20°C	10,68	9,62	9,54	14,36	14,65
50°C	10,68	10,19	9,83	8,64	8,00

Tableau IV- 9 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux présents dans les suspensions traitées avec 10% de chaux et conservées à 20 et 50°C.

Les analyses en solution et minéralogiques (DRX) ont montré une dissolution des minéraux argileux, ce qui peut justifier la diminution des pertes de masse de la déshydroxylation. En revanche, l'augmentation observée indique la présence d'un autre mécanisme, dont l'origine n'est pas expliquée. On peut toutefois proposer l'hypothèse de formation d'une phase qui se décompose dans l'intervalle 460-620°C ou encore d'un effet à la surface des particules argileuses, comme la ré-adsorption d'aluminium, comme cela a été proposé dans la partie IV.3.2.1.b., qui viendrait accentuer la perte de masse.

La même tendance est observée avec des dosages en chaux plus faibles, comme le montre le **tableau IV-10**, qui présente les résultats après 98 jours de traitement à 20 et 50°C. Dans chaque cas, la perte de masse augmente pour les traitements à 20°C et diminue à 50°C.

	2%	5%	10%
98 jours 20°C	12,56	13,38	14,65
98 jours 50°C	9,83	8,64	8,00

Tableau IV- 10 : Pertes de masse relatives à la déshydroxylation des minéraux argileux présents dans les suspensions traitées avec 2, 5 et 10% de chaux, pendant 98 jours à 20 et 50°C

De cette étude par analyses thermiques, nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

- Formation de composés hydratés (CAH, CSH, CASH) d'autant plus importante que le dosage en chaux est élevé.
- Augmentation de la quantité d'hydrates au cours du temps, jusqu'à la consommation totale de la portlandite.
- Quantité constante d'hydrates après la consommation totale de la portlandite.
- Modification variable de la perte de masse liée à la déshydroxylation des minéraux argileux.

IV.3.3.1.f. Observations au microscope électronique à balayage de la kaolinite Polwhite traitée à la chaux en milieu dilué

La caractérisation morphologique de la kaolinite a été effectuée sur l'échantillon traité pendant 98 jours à 20°C. Afin d'observer l'effet du traitement sur la morphologie de la kaolinite, nous avons pris comme référence le matériau non traité. La **figure IV-47** montre des images globale avant (**A**) et après traitement (**B**). Le matériau non traité montre des feuillets caractéristiques des particules de kaolinite qui font plusieurs dizaines de microns.

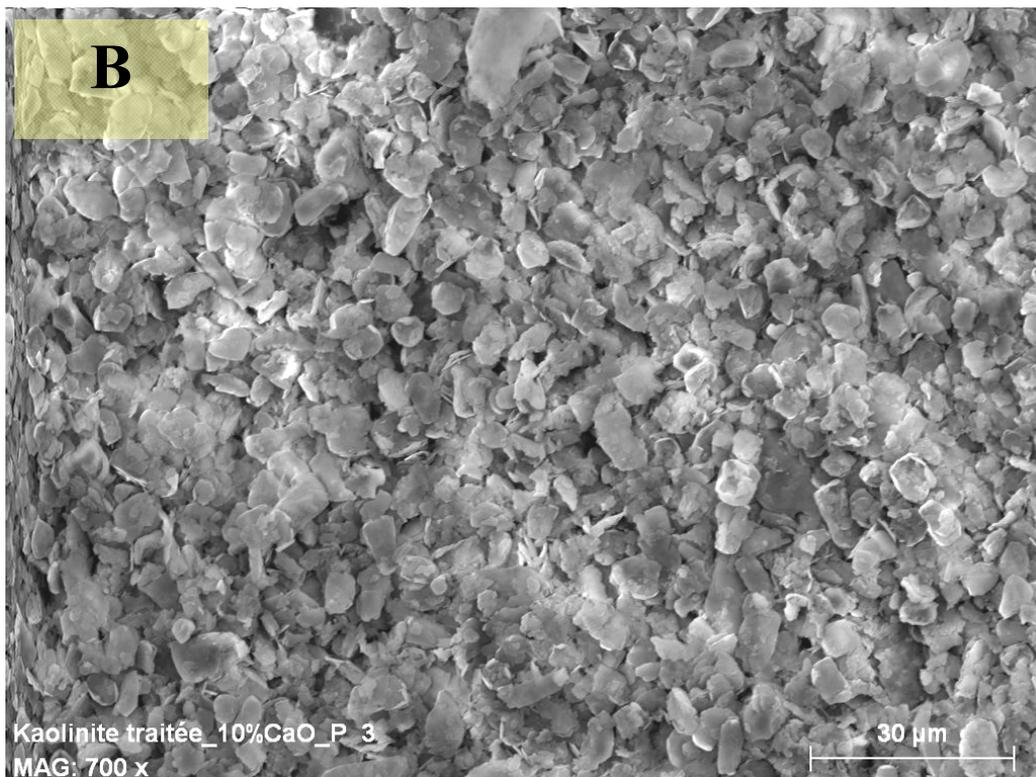
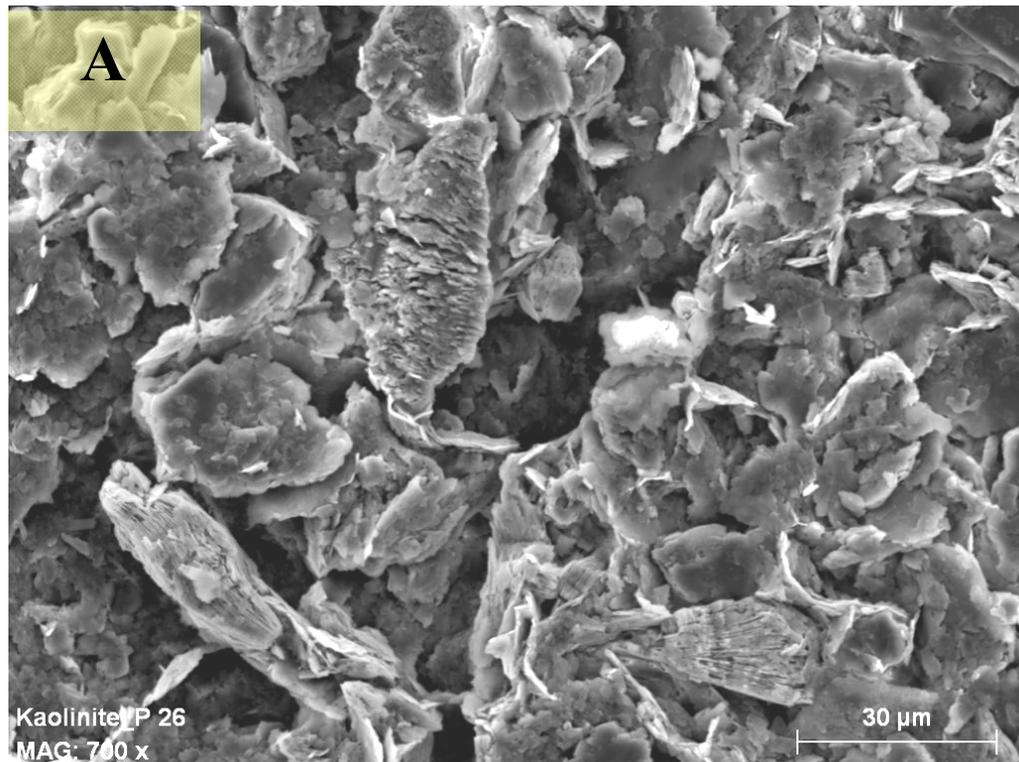


Figure IV- 47 : Microstructure de la kaolinite Polwhite avant (A) et après (B) un traitement de 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C, en suspension. Grossissement x 700

Après traitement, les particules sont beaucoup plus petites. A un grossissement plus fort (Figure IV-48), on peut constater, en plus d'une réduction de taille de particules, que les bords de la plupart des particules s'enroulent. Les particules apparaissent donc modifiées par

leurs bords. Ceci suppose une réactivité de la chaux et/ou de la solution alcaline au niveau des surfaces latérales des particules.

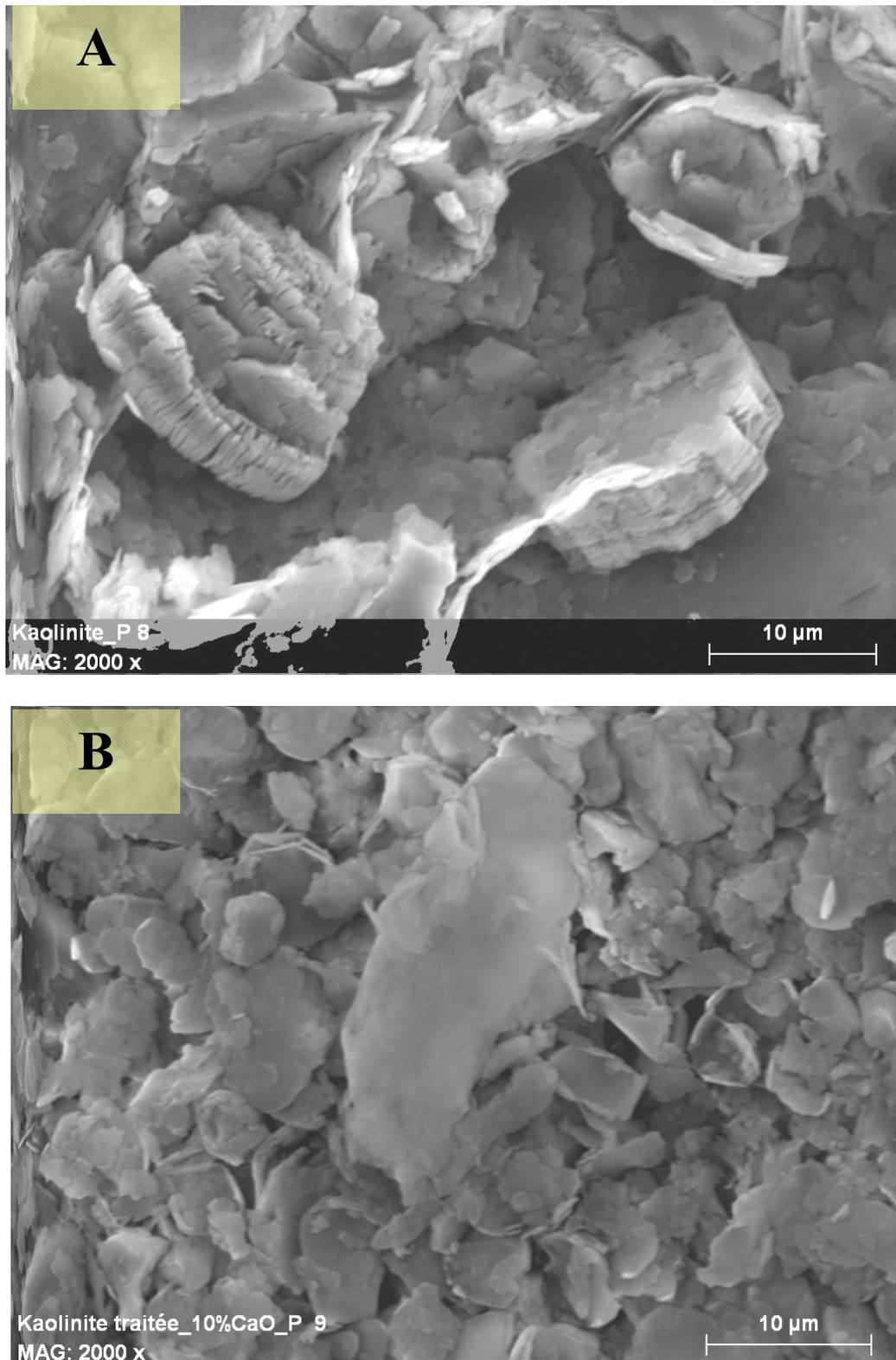


Figure IV- 48 : Microstructure de la kaolinite Polwhite avant (A) et après (B) un traitement de 10% de chaux pendant 98 jours à 20°C, en suspension. Grossissement x 2000.

IV.3.3.1.g. Discussion

L'étude réalisée à 20°C a montré que l'ajout de chaux augmente fortement le pH des suspensions. Le pH atteint initialement pour les trois dosages, correspond au pH d'une solution saturée en chaux. Les analyses minéralogiques le confirment, puisque la portlandite (Ca(OH)_2) est présente dans tous les cas aux premières échéances. Le pH est resté constant pendant 7 jours avec 2% de chaux et pendant 98 jours avec 5 et 10%. Sur les périodes où le pH est constant, les concentrations en aluminium et silicium, dans les trois cas, sont inférieures à 1 mg/l. En considérant qu'aucune phase ne se forme durant les 7 premiers jours de traitement, hormis la portlandite, nous pouvons estimer le taux de dissolution à partir des concentrations en aluminium et silicium en solution. Elle est inférieure à 0.0015% quelque soit le traitement. Afin de comparer nos résultats avec ceux présentés dans d'autres études (Bauer and Berger, 1998; Huertas et al., 1999), nous avons calculé la cinétique de dissolution exprimée en moles de Si/m²/s et en moles d'Al/m²/s pour les suspensions traitées avec 10% de chaux sur une période de 7 jours, où le pH est constant et où aucune phase autre que la portlandite n'a été observée. De la même manière, nous avons calculé la cinétique à 50°C pour le traitement à 10% de chaux après 24 heures de traitement. Au-delà de cette échéance, de nouvelles phases apparaissent. On présente dans le **tableau IV-11** les résultats obtenus dans notre étude, ainsi que ceux de la littérature sur la dissolution de la kaolinite. Nos valeurs de cinétiques sont nettement plus faibles que celles obtenues par Huertas et al.(1999) et par Bauer et Berger (1998).

Référence de l'étude	pH de solution	Température (°C) de l'essai	Solution utilisée	Si (mol/m ² /s)	Al (mol/m ² /s)
(Huertas et al., 1999)	11.96	25	NaOH	$6,03.10^{-13}$	$5,75.10^{-13}$
	12.99	25	NaOH	$3,31.10^{-12}$	$3,24.10^{-12}$
(Bauer and Berger, 1998)	12.56	35	KOH	$1,1.10^{-10}$	---
	13.18	35	KOH	$3,0.10^{-10}$	---
Notre étude	12.71	20	Ca(OH)_2	$4,51.10^{-15}$	$3,79.10^{-15}$
	12.04	50	Ca(OH)_2	$5.28.10^{-14}$	$8.64.10^{-14}$

Tableau IV- 11 : Cinétique de dissolution de la kaolinite, calculée à partir des concentrations en aluminium et silicium

D'après ce tableau, plusieurs facteurs influencent la cinétique de dissolution de kaolinite : la solution utilisée, le pH et la température. La présence de chaux diminue de 2 ordres de

grandeurs la dissolution de la kaolinite, en comparaison de NaOH et KOH. Toutefois, la kaolinite utilisée dans notre étude est différente de celles utilisées par Huertas et al. (1999) et par Bauer et Berger (1998), en raison de la présence de muscovite et de quartz. Afin de vérifier qu'il y a bien une influence de la solution utilisée, nous avons réalisé un essai dans les mêmes conditions de traitement pendant 98 jours, en utilisant NaOH et en fixant le pH initial à 12.70. Au terme de 98 jours, le pH était de 12.65 et les analyses minéralogiques n'ont révélé la présence d'aucune autre phase hormis la kaolinite, le quartz et la muscovite. Les analyses élémentaires de la solution après séparation avec le solide figurent dans le **tableau IV-12**. Avec une surface spécifique de 14.29 m²/g, après essai, la cinétique de dissolution est de 5,40.10⁻¹² moles de Si/m²/s et 2,57.10⁻¹² moles d'Al/m²/s. En présence d'hydroxyde de sodium, les cinétiques de dissolutions sont plus importantes qu'avec la chaux et plus proches des résultats obtenus par Huertas et al. (1999). Ces résultats confirment bien que la présence d'une solution saturée en chaux a un effet moins important.

	Analyses élémentaires (mg/l)						
pH	Ca	Si	Al	Na	Mg	K	Fe
12.65	4.00	183.60	83.94	968.52	0.79	12.64	1.28

Tableau IV- 12 : analyses élémentaires de la solution d'une suspension kaolinite-NaOH après 98 jours de cure à 20°C

Une possible explication est l'adsorption d'une couche d'hydrate de calcium à la surface des particules qui aurait un effet inhibiteur sur la dissolution (Konan et al., 2009). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons établi un bilan en calcium sur les 7 premiers jours de traitement, dans le cas du dosage à 10% de chaux, en prenant en compte le calcium en solution, le calcium sous forme de portlandite (Ca(OH)₂) et le calcium sous forme de carbonate.

Par analyses thermiques, nous avons estimé une quantité d'environ 0.90 et 0.62% de carbonate de calcium dans les matériaux traités pendant 1 et 7 jours. Pour ce traitement, nous avons ajouté 1g de chaux vive (CaO) pour 9g de kaolinite Polwhite. La chaux utilisée est pure à 94%, ce qui représente un apport en calcium de 671.4 mg.

Les résultats sont présentés dans le **tableau IV-13**, pour les échéances de 1 et 7 jours dans le cas du matériau traité avec 10% de chaux. Les résultats obtenus montrent bien qu'une partie du calcium ne se trouve ni en solution, ni sous forme de portlandite et de carbonates. Ces résultats signifient donc que du calcium a été adsorbé, puisqu'aucune autre phase n'a été détectée à ces échéances. La quantité adsorbée est estimée à environ 65 mg.

Temps de cure (jours)	Bilan en calcium, en mg			
	Ca en solution	Ca dans Ca(OH) ₂	Ca dans CaCO ₃	Ca restant
1	89.5	480.9	36.0	65
7	81.7	497.8	24.8	67.1

Tableau IV- 13 : Bilan en calcium pour la kaolinite Polwhite mise en suspension avec 10% de chaux pendant 1 et 7 jours à 20°C

La quantité de calcium adsorbé est estimée à environ 65 mg/9g de kaolinite Polwhite, ce qui représente 7,22 mg/g de matériau argileux. Si on compare cette valeur avec la capacité d'échange cationique (CEC) du matériau non traité, qui est de 5,88 mmol/100g, c'est à dire 58,8 $\mu\text{mol/g}$, il y a une différence notable entre la valeur expérimentale et la valeur de CEC. Cette différence est probablement due au fait que la détermination de la CEC s'effectue à pH neutre, où l'échange cationique se fait uniquement au niveau des charges structurales permanentes des minéraux argileux. Dans le cas de notre étude, nous sommes en milieu fortement alcalin. Or plus le pH est élevé et plus la CEC augmente de par la déprotonation des groupements hydroxyles de surface (Burgos et al., 2002; Ma and Eggleton, 1999; Zhou and Gunter, 1992). Bell (1996), dans son étude sur le traitement des argiles à la chaux, montra que la valeur de la CEC d'une kaolinite augmentait de 40 $\mu\text{mol/g}$ à 100 $\mu\text{mol/g}$ avec 10% de chaux. Dans notre cas, le taux d'adsorption du calcium est 3 fois plus important que la CEC de la kaolinite Polwhite non traitée. Notre résultat suit la tendance observée par Bell (1996) et Burgos et al.(2002). En effet, ces derniers ont proposé une équation pour estimer la CEC d'une kaolinite en fonction du pH : $\text{CEC} = 1.3\text{pH}^{1.8}$. Dans le cas de Burgos et al.(2002), la valeur de CEC de la kaolinite utilisée est 43 $\mu\text{mol/g}$ à pH 7. En utilisant leur équation et en se plaçant à pH 12,82, la CEC de leur kaolinite devrait être de 128 $\mu\text{mol/g}$, ce qui correspond à 3 fois la CEC de ce même matériau à pH 7. Par conséquent, il apparaît, que la CEC d'une kaolinite augmente d'un facteur 3 entre un pH neutre et alcalin.

Outre cet aspect, Konan (2007) a proposé, dans son étude sur la réactivité des minéraux argileux en milieu basique riche en calcium, que ce dernier était adsorbé sous la forme $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sur les surfaces latérales et basales d'une kaolinite. A partir de la surface spécifique d'une kaolinite et du rayon du calcium hydraté $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (0,280 nm), Konan a déterminé la quantité de calcium qui pouvait être adsorbée par le minéral. En reprenant son calcul, nous allons vérifier si nos résultats peuvent être en accord avec une adsorption du calcium sous forme $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Konan (2007) a considéré que la surface spécifique

déterminée par la méthode BET, représentait la surface externe totale de celui-ci. Dans notre cas la surface spécifique de la kaolinite Polwhite est de 13,35 m²/g, ce qui représente 120 m² pour 9 g de matériau utilisé pour le traitement avec 10% de chaux. Le calcium hydraté [Ca(H₂O)₆]²⁺, avec un rayon de 0,280nm, occupe une surface de 3,14.10⁻¹⁹ m² (Konan, 2007). Par conséquent, pour saturer en totalité la kaolinite (120 m²), il faut 635 μmol de calcium hydraté. Or, nous avons montré, précédemment qu'environ 65 mg (1,63 mmol) de calcium était adsorbé. On se trouve avec une adsorption supérieure à celle théorique déterminée par la méthode de Konan (2007), qui suggère soit :

- qu'il y a une saturation de la kaolinite, mais avec plusieurs couches de calcium hydraté autour des particules ;
- que l'adsorption du calcium ne se fait pas sous la forme hydratée [Ca(H₂O)₆]²⁺.

On peut supposer une adsorption de particules de portlandite et/ou de calcium sous une autre forme (hydroxylé CaOH⁺, par exemple).

Au-delà de 7 jours, les trois traitements font apparaître un carboaluminate de calcium hydraté (C₄A \bar{C} H₁₁) qui selon Renaudin (1998) et Rossi (1983) résulte de la carbonatation de l'aluminate tétracalcique hydraté (C₄AH₁₃). La présence de cette phase montre l'existence d'un mécanisme mettant en jeu les particules argileuses puisque ce sont les seules particules possédant de l'aluminium.

Cela nous indique également qu'il y a une réactivité qui se situe au niveau de la couche octaédrique, des minéraux argileux, composée d'octaèdres d'aluminium.

Ceci est conforté par les modifications observées par diffraction des rayons X sur préparation orientée qui ont montré une diminution d'intensité des réflexions caractéristiques des minéraux argileux.

La présence de l'aluminosilicate de calcium hydraté (C₃ASH₄) et la consommation du carboaluminate de calcium hydraté (C₄A \bar{C} H₁₁), suggèrent une conversion de ce dernier en aluminosilicate de calcium hydraté. Cette conversion est en accord avec les calculs de Matschei (2007) qui montrent que dans un système CaO-Al₂O₃-CaCO₃-SiO₂-H₂O, les phases de type Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x} sont les plus stables.

A 50°C, la concentration en silicium en solution, dans le cas du dosage de 10% de chaux, a excédé 2.5 mg/l au terme de 98 jours de traitement, alors qu'à 20°C, celle-ci n'a atteint que 0.45 mg/l, pour ce même dosage et la même échéance. Selon Damidot et Glasser (1995), l'aluminosilicate de calcium hydraté (C₃ASH₄) peut également se former à température ambiante, à condition qu'il y ait une concentration minimale en silicium. Il apparaît donc, ici,

que la quantité de silicium mis en solution ait été insuffisante pour la formation de cette phase à 20°C, contrairement à 50°C.

IV.3.3.2. Etude du traitement de la bentonite en milieu dilué (L/S = 10)

Par manque de matériaux, nous n'avons pas pu effectuer cette étude avec la même bentonite que celle utilisée pour les études des comportements mécaniques. La bentonite utilisée pour étudier l'effet du traitement en milieu dilué est fournie par la société IBECO sous le nom d'AGROMONT. C'est également une bentonite calcique qui présente une minéralogie similaire à la bentonite calcique Ikobond, comme le montre la **figure IV-49**. Toutes deux présentent la montmorillonite calcique comme phase majoritaire et des minéraux accessoires tels que les feldspaths, la calcite, la cristobalite/opale ou encore le rutile.

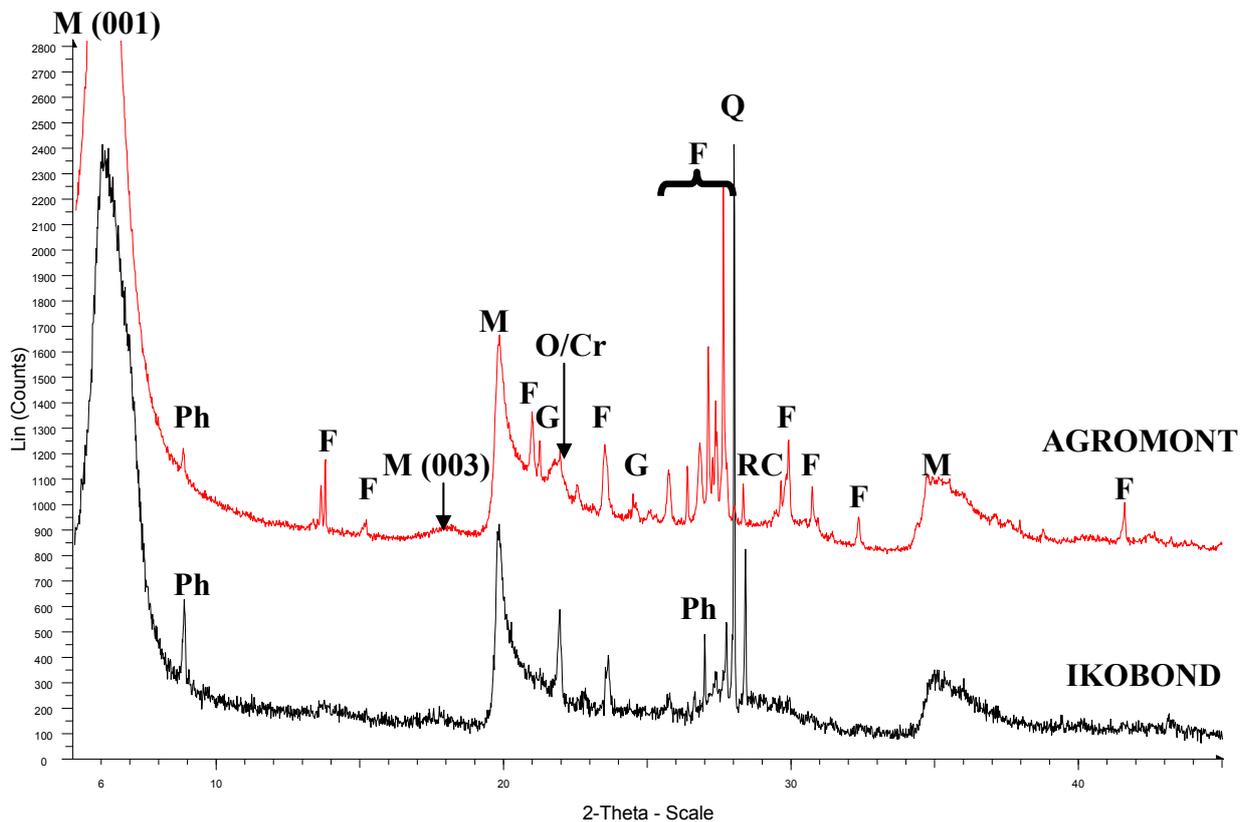


Figure IV- 49 : Diffractogrammes de rayons X de la bentonite IKOBOND (étude mécanique) et la bentonite AGROMONT (étude en milieu dilué). M = Montmorillonite; Ph = Phlogopite; F = Feldspath ; Q = Quartz; O =Opale Cr = Cristobalite ; R = Rutile ; C = Calcite ; G = Goethite

IV.3.3.2.a. Suivi pHmétrique des suspensions

La **figure IV-50** présente l'évolution du pH des suspensions de bentonite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C. Le pH d'une suspension de bentonite sans ajout de chaux, avec un rapport L/S = 10, est de 9. En présence de chaux, le pH atteint 12.7, avec 5 et 10% de chaux, ce qui correspond au pH d'une solution saturée en chaux à 20°C. Après une journée de traitement avec 2% de chaux, le pH est 12.18.

Pour les trois traitements, l'évolution du pH en fonction du temps est identique. En effet, quel que soit le dosage, on observe une diminution du pH pendant 28 jours suivi d'une stabilité entre 28 et 98 jours. Les pH des suspensions, au terme de 98 jours, sont de 10.83, 11.05 et 11.92 pour les traitements à 2, 5 et 10% de chaux, respectivement.

Le même comportement est observé à 50°C (**Figure IV-51**), où le pH diminue fortement pendant 28 jours avant d'atteindre une valeur stationnaire qui est d'autant plus élevée que le dosage initial en chaux est important. On remarquera également, après une journée de cure, que seul le traitement à 10% présente une suspension dont le pH est de 12, ce qui est le pH d'une solution saturée en chaux dans une eau ultrapure, à 50°C. Avec 2 et 5%, le pH est inférieur.

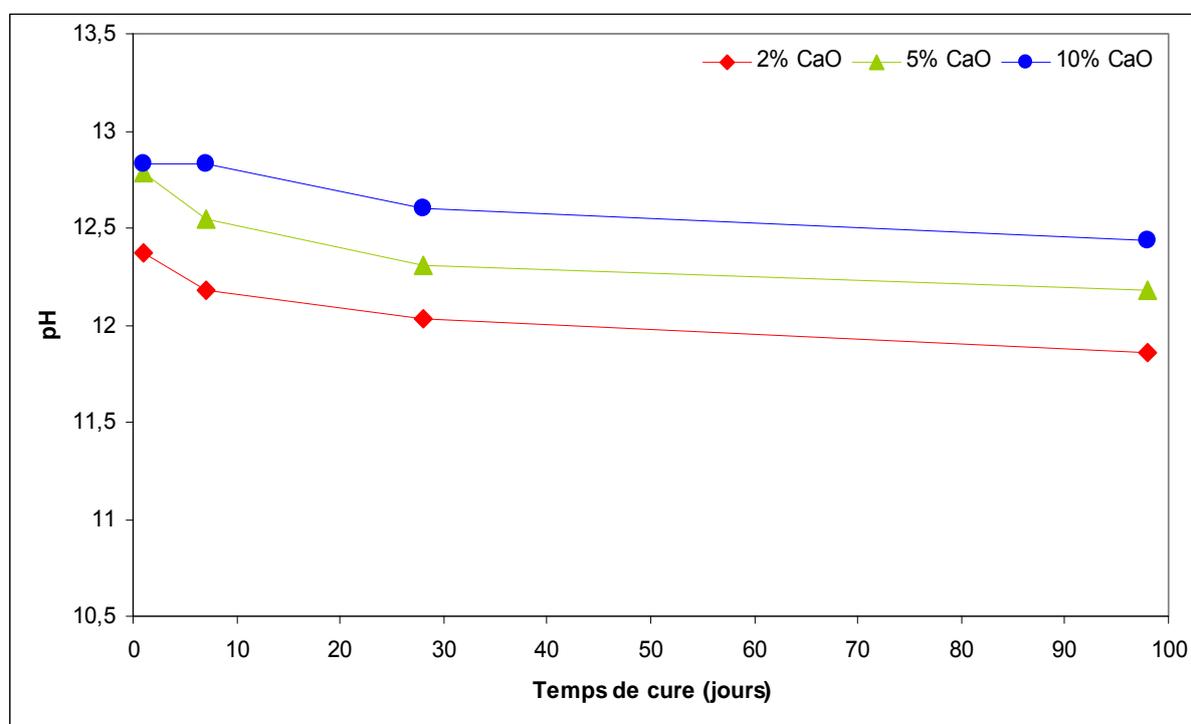


Figure IV- 50 : Evolution du pH des suspensions de bentonite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C

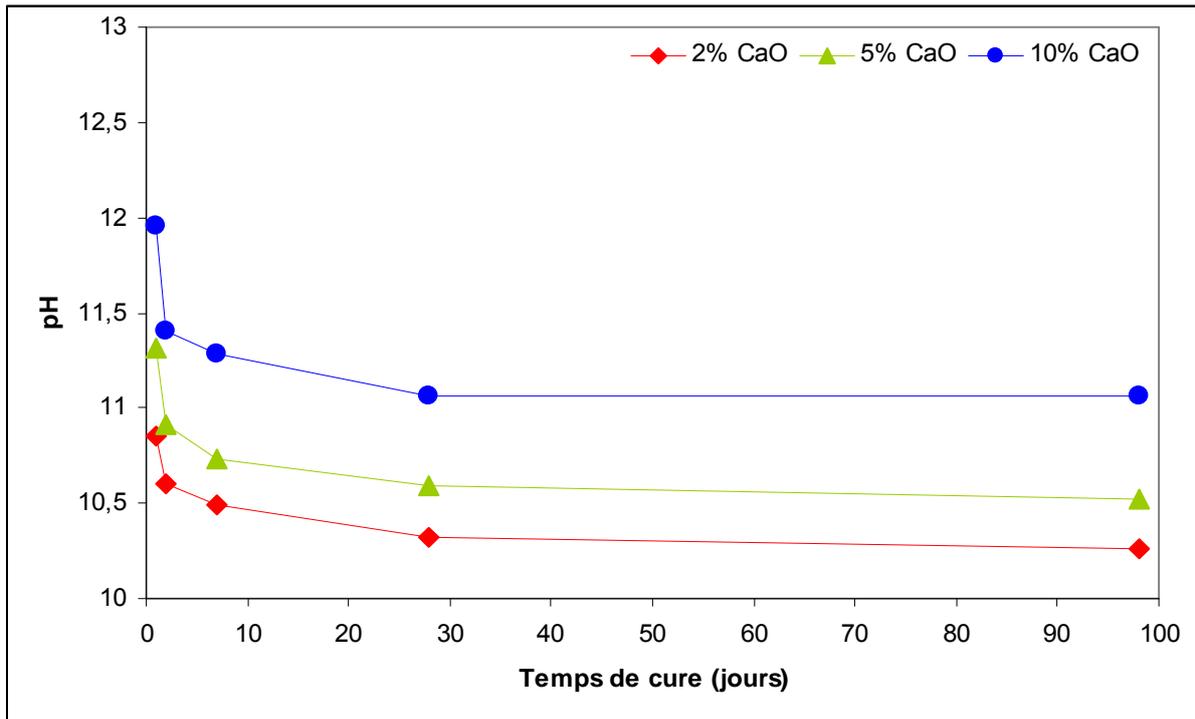


Figure IV- 51: Evolution du pH des suspensions de bentonite traitée à 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 50°C

IV.3.3.2.b. Analyses élémentaires

La **figure IV-52** montre l'évolution des concentrations en calcium, silicium et aluminium dans les filtrats des suspensions traités avec 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 20°C. Tout d'abord, on remarque que la concentration en calcium diminue fortement et rapidement pour les trois traitements. Avec 2% de chaux, la concentration après 24 heures est de seulement 97 mg/L. Au terme de 98 jours, elle est de 17 mg/L. Les concentrations avec 5 et 10% de chaux, après 24 heures de traitement, sont respectivement de 495 et 680 mg/L. Pour ces deux traitements, les concentrations diminuent également fortement, puisqu'au-delà de 28 jours, les concentrations en calcium sont inférieures à 20 mg/L. Ces résultats indiquent que le calcium est consommé très rapidement.

La concentration du silicium augmente avec le temps, ce qui signifie qu'il y a une dissolution de minéraux, montmorillonite, feldspaths, cristobalite ou phlogopite, induite par l'ajout de chaux. Pour les trois dosages, la concentration du silicium est plus élevée lorsque la concentration en calcium est plus faible.

Les concentrations en aluminium, quant à elles, restent inférieures à 5 mg/l, quelle que soit la teneur en chaux.

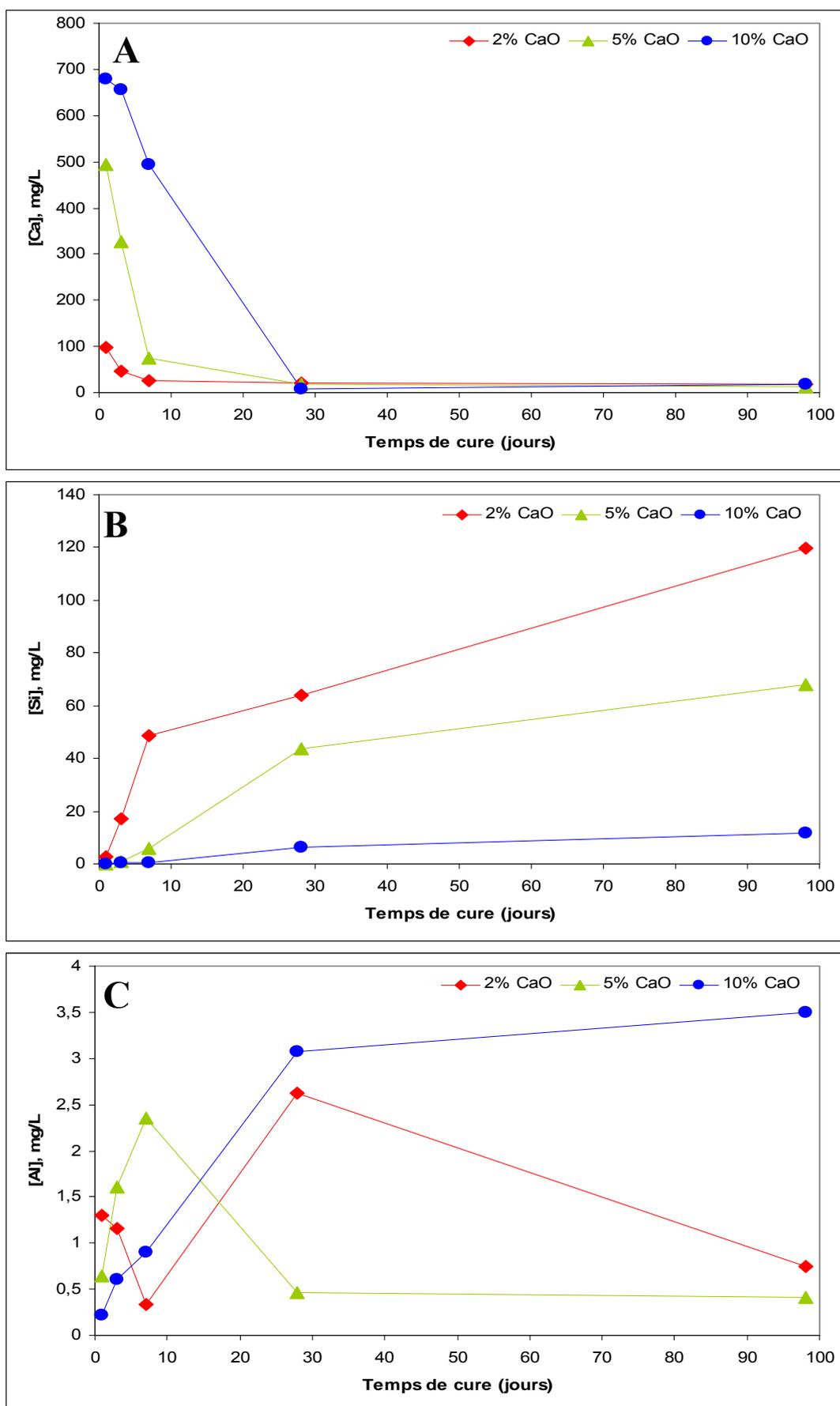


Figure IV- 52 : Evolution des concentrations en calcium (A), silicium (B) et aluminium (C) pour les suspensions traitées à 2%, 5% et 10% de chaux et maintenues à 20°C

Les résultats obtenus sur les suspensions maintenues à 50°C sont présentés sur la **figure IV-53**. On remarque que la concentration en calcium diminue fortement, pour chaque traitement, et se trouve inférieure à 20 mg/l en moins de 24 heures avec 2% de chaux et entre 24 et 48 heures avec 5 et 10%. La consommation de cet élément est accélérée par rapport à l'étude réalisée à 20°C, où il fallait plus de 7 jours, avec 10% de chaux, pour que la concentration en calcium atteigne des valeurs inférieures à 20 mg/l.

Pour le silicium, les trois dosages présentent une augmentation de la concentration au cours du temps, où après 98 jours de cure il y a 86.2, 55.0 et 19.3 mg/l de silicium avec respectivement 2, 5 et 10% de chaux. Les concentrations sont d'autant plus élevées que le dosage en chaux est faible.

Enfin, en ce qui concerne l'aluminium, la concentration est toujours très faible et inférieure à 5 mg/l, quelque soit le dosage en chaux.

On montre, sur les **figures IV-54 et IV-55**, les évolutions des concentrations en magnésium, fer et potassium, pour les suspensions présentant 10% de chaux et maintenues à 20 et 50°C. Le premier constat qu'on peut faire pour les deux températures est l'absence de magnésium et de fer en solution. Le magnésium se trouve aussi bien dans la phlogopite ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})$) que dans la montmorillonite. Le fer, quant à lui, est présent dans la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) et la montmorillonite. L'absence de ces éléments en solution traduit soit une faible dissolution des ces minéraux soit une consommation de ces éléments par la formation de composés secondaires ou d'adsorption.

En revanche, la concentration du potassium évolue au cours du temps. Tout d'abord, dès les premières échéances, la concentration de cet ion est environ 30 mg/L. Le potassium se retrouve principalement dans les feldspaths et la phlogopite. Sa présence dans la solution indique que ces minéraux ont subi une modification qui peut se traduire par une dissolution, à court terme. Ensuite, on constate que la concentration diminue et cette diminution est accentuée, à 50°C, c'est-à-dire à long terme. Le potassium est donc consommé au cours du traitement.

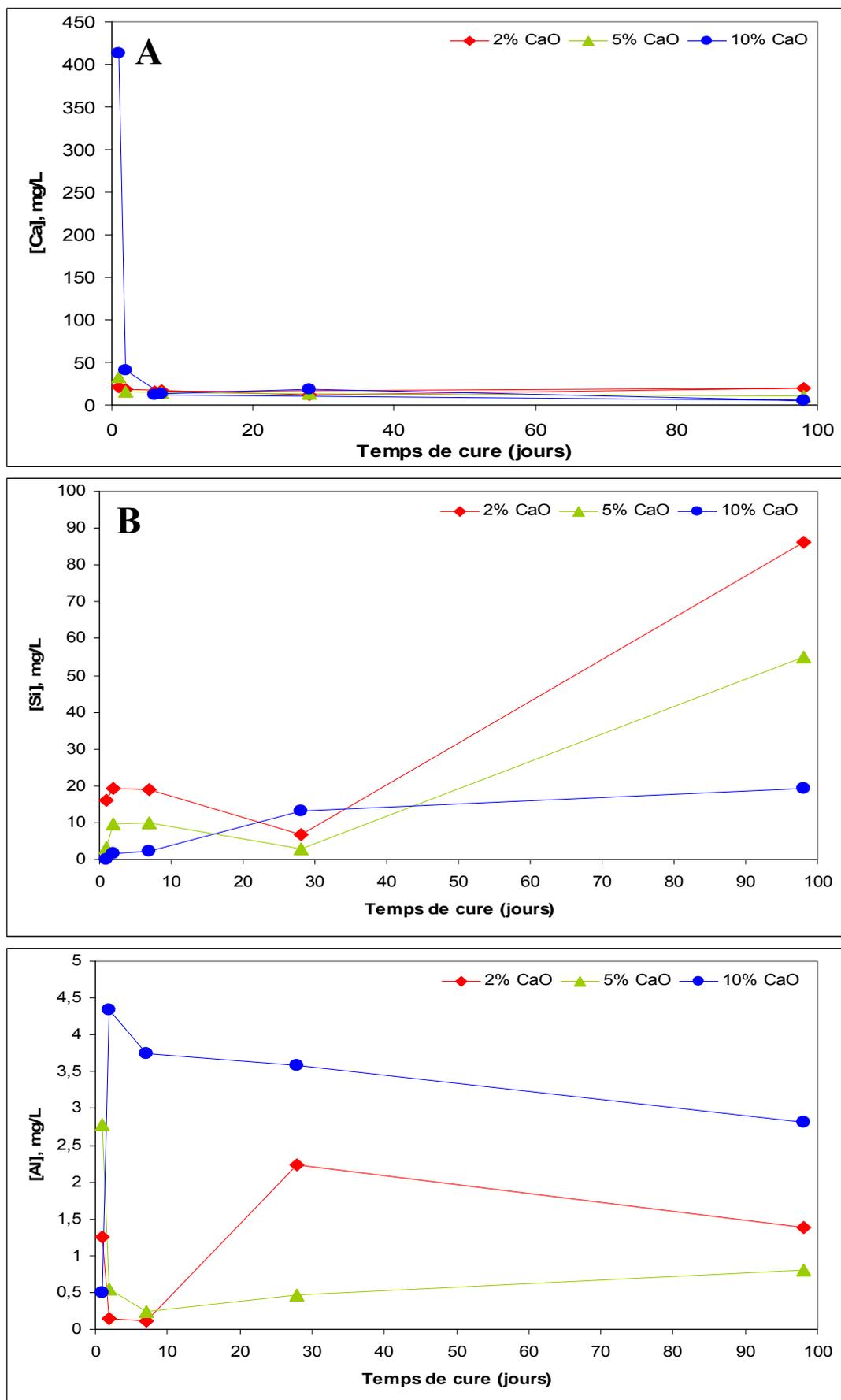


Figure IV- 53 : Evolution des concentrations en calcium, silicium et aluminium pour les suspensions traitées avec 2, 5 et 10% de chaux et maintenues à 50°C

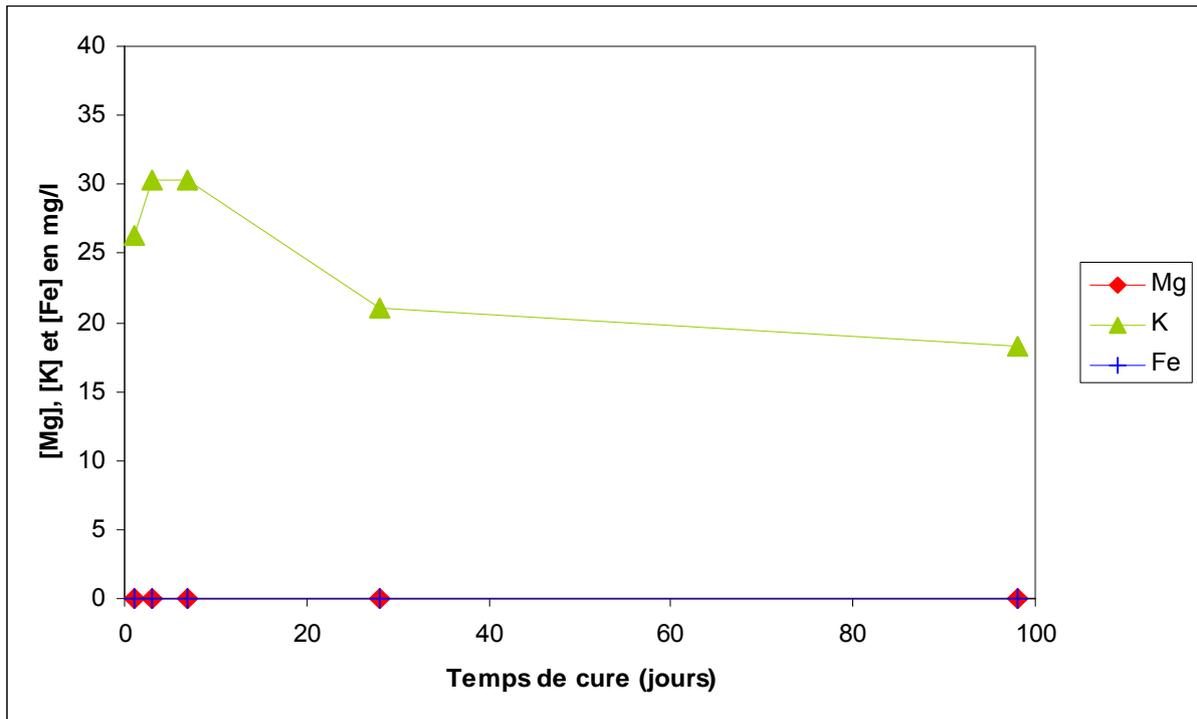


Figure IV- 54 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 20°C

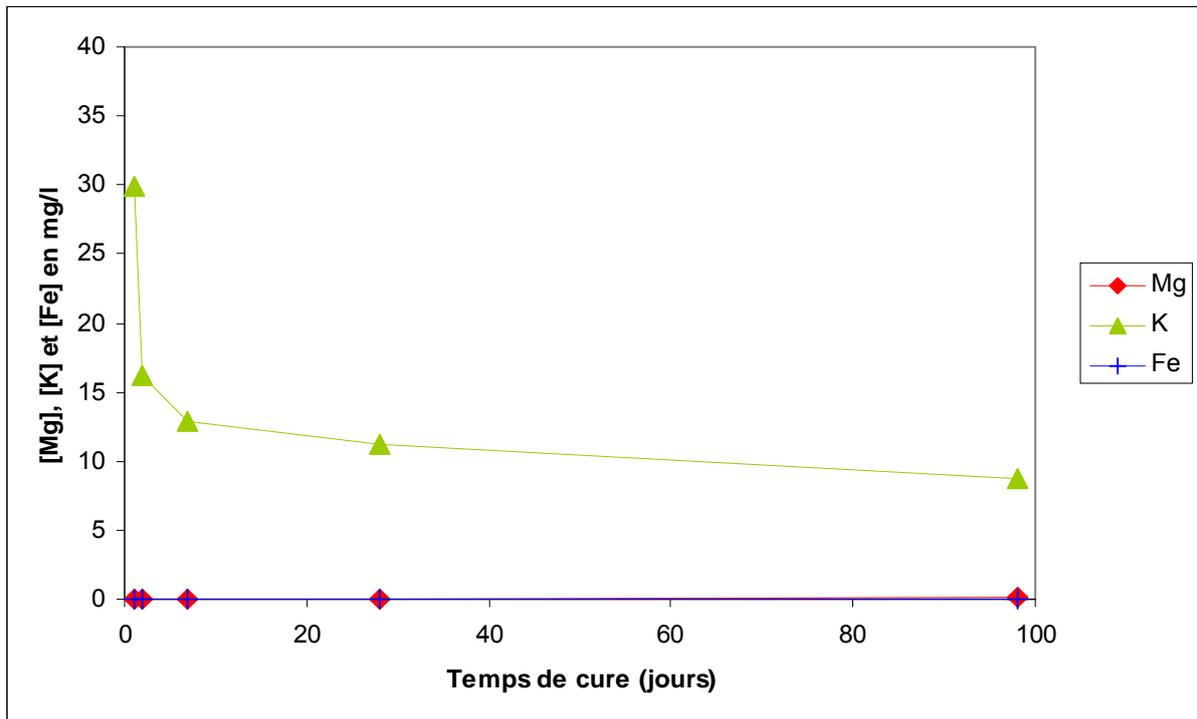


Figure IV- 55 : Evolution des concentrations sodium, magnésium, potassium et fer pour les suspensions traitées avec 10% de chaux et maintenues à 50°C

Ce que nous pouvons retenir des caractérisations (suivi du pH et analyses de solutions) de la phase liquide est une forte diminution du pH et de la concentration en ions calcium en solution, qui apparaît dès les premières échéances de traitement.

De manière générale, on a pu constater que la concentration en aluminium restait faible (< 5 mg/L), quelle que soit l'échéance, contrairement au silicium qui voit sa concentration augmenter au cours du traitement. Cette augmentation est d'autant plus importante que le dosage en chaux est faible et apparaît plus rapidement avec 2%. En effet, à 20°C, il y a une augmentation après 3, 7 et 28 jours de cure avec 2, 5 et 10% de chaux, respectivement.

Il semble y avoir un lien avec le calcium, dont la teneur se trouve inférieure à 100 mg/L après 3, 7 et 28 jours également, avec 2, 5 et 10% de chaux, respectivement. On peut supposer l'existence d'une réaction entre ces deux éléments conduisant à la consommation du calcium et expliquant les faibles concentrations en silicium observées aux premières échéances. Une fois le calcium consommé, le silicium libéré se trouve en solution.

En parallèle, les résultats obtenus ont montré que les minéraux de type feldspaths et/ou phlogopite se dissolvaient puisque une concentration en potassium d'environ 30 mg/L a été observée. La concentration de cet élément diminue au cours du temps, prouvant sa consommation.

IV.3.3.2.c. Caractérisation minéralogique du solide par diffraction des rayons X

La **figure IV-56** montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons traités avec 10% de chaux après 7, 28 et 98 jours de cure à 20°C. On a ajouté un zoom de l'intervalle $2\theta = 19-33^\circ$ sur cette figure, en superposant les diffractogrammes. Entre les échantillons traités et non traités, on peut constater deux changements. Le premier correspond à la réflexion d'un polymorphe de la silice située entre 21.5 et 22° et qui disparaît après 28 jours de cure. La disparition de cette réflexion a également été constatée avec 5% de chaux et après 28 jours. En revanche, ça n'a pas été le cas avec 2% de chaux.

La seconde modification est l'apparition d'une réflexion large entre 28.5 et 30°, qui a été attribuée à un silicate de calcium hydraté (CSH). Cette réflexion apparaît dès 7 jours de traitement et a également été observée avec 5% de chaux, mais pas avec 2%.

On notera, que la portlandite a seulement été observée après 24 heures, pour le traitement à 10% de chaux à 20°C. Cette phase est rapidement consommée pour les trois dosages.

La position de la réflexion principale (001) de la montmorillonite varie peu avec le traitement.

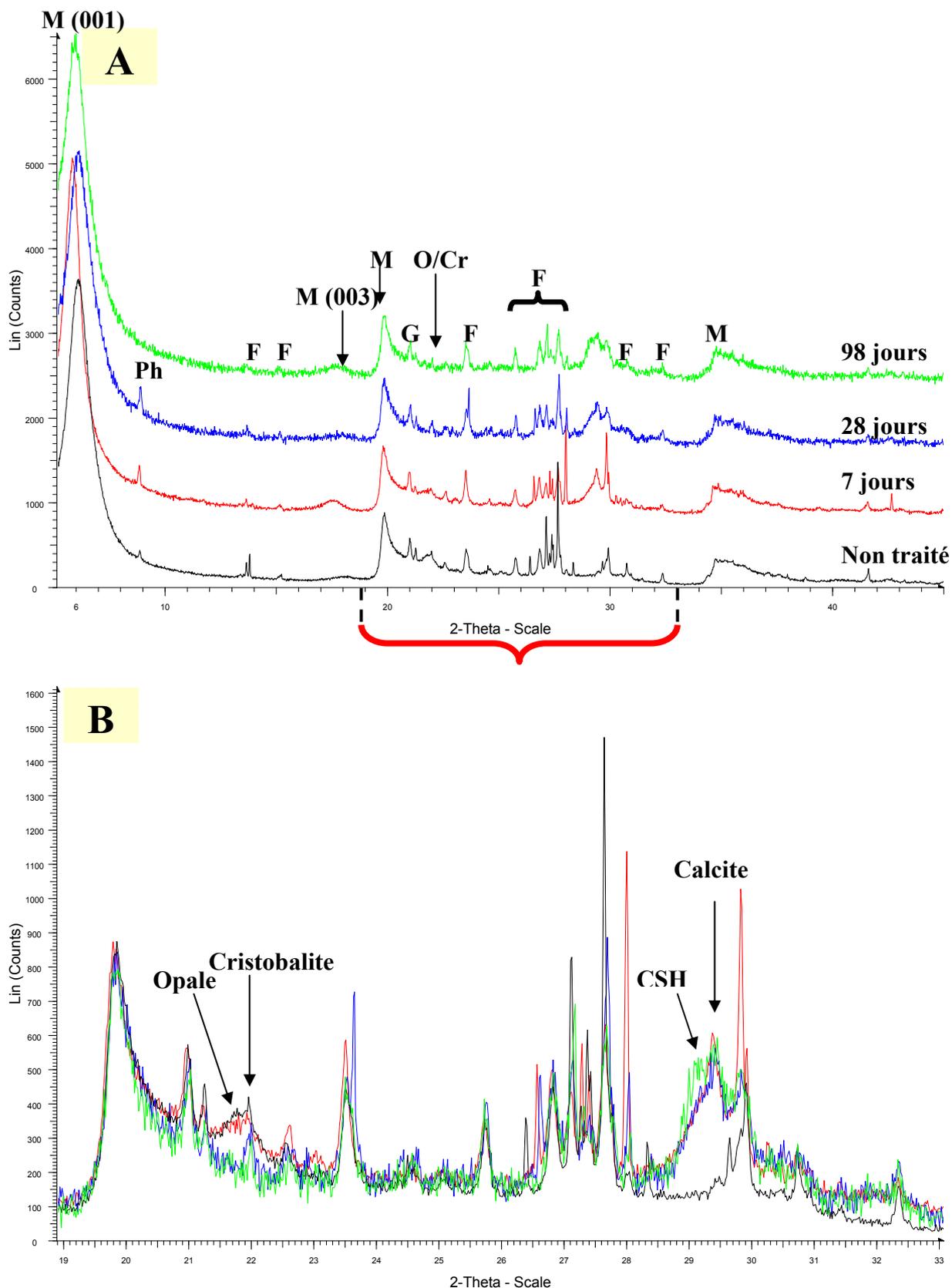


Figure IV- 56 : A = Diffractogrammes de rayons X du matériau brut et du matériau traité avec 10% de chaux pendant 7, 28 et 98 jours en suspension (L/S = 10) à 20°C ; B = Agrandissement de l'intervalle 19-33°2θ (B). M = Montmorillonite ; F = Feldspaths ; G = Goethite ; O = Opale ; Cr = Cristobalite

On notera, enfin, des variations d'intensités des réflexions caractéristiques de la phlogopite et des feldspaths. Suivant la proportion de ces minéraux dans l'échantillon analysé, on peut se retrouver avec des diffractogrammes montrant leur présence ou non.

Sur la **figure IV-57**, nous présentons les diffractogrammes obtenus après 7, 28 et 98 jours de traitement avec 10% de chaux en milieu dilué et à 50°C, avec un agrandissement de l'intervalle 19-33°. On observe les mêmes modifications qu'à 20°C, à savoir la disparition du polymorphe de la silice et la formation de silicate de calcium hydraté. Hormis ces deux changements, les diffractogrammes des matériaux traités sont très similaires au matériau de référence. Avec 5%, nous avons observé les mêmes modifications. En revanche, avec 2% de chaux, seule une légère diminution de la réflexion caractéristique du polymorphe de la silice a été constatée.

On retiendra donc la formation d'un silicate de calcium hydraté (CSH), avec les échantillons traités avec 5 et 10% de chaux. Cette phase a été mise en évidence au terme de 7 jours de cure. Le traitement à 2% de chaux ne semble pas suffisant pour engendrer la formation de cette phase ou du moins en quantité suffisante pour être observée par diffraction des rayons X.

D'un autre côté, on a pu mettre en évidence la disparition d'un polymorphe de la silice. Celle-ci disparaît après 28 jours de traitement à 20°C, avec 5 et 10% de chaux.

On peut noter que le silicate de calcium hydraté se forme avant la consommation de la silice, ce qui traduit que d'autres phases silicatés prennent part à la formation du composé hydraté. Toutefois, à partir des diffractogrammes obtenus, il est difficile d'évaluer la ou les phases qui réagissent au cours du traitement.

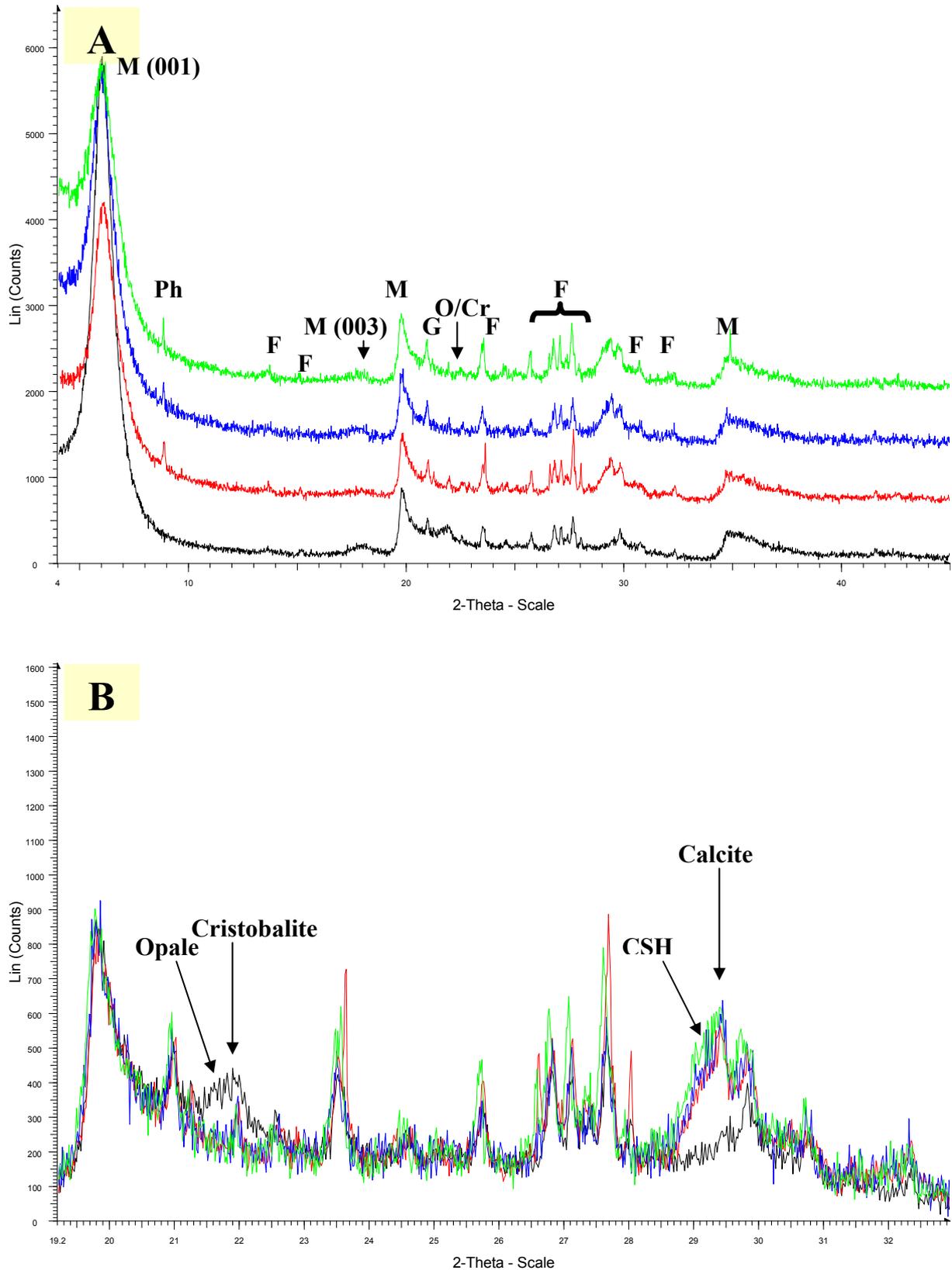


Figure IV- 57 : Diffractogrammes de rayons X du matériau brut et du matériau traité avec 10% de chaux pendant 7, 28 et 98 jours en suspension (L/S = 10) à 50°C (A) ; Agrandissement de l'intervalle 19-33°2θ (B). M = Montmorillonite ; F = Feldspaths ; G = Goethite ; O = Opale ; Cr = Cristobalite

IV.3.3.2.d. Caractérisation du solide par RMN

On présente, sur la **figure IV-58**, l'évolution du spectre RMN du silicium pour la bentonite traitée avec 10% de chaux, en milieu dilué, en fonction du temps, à 20°C et 50°C.

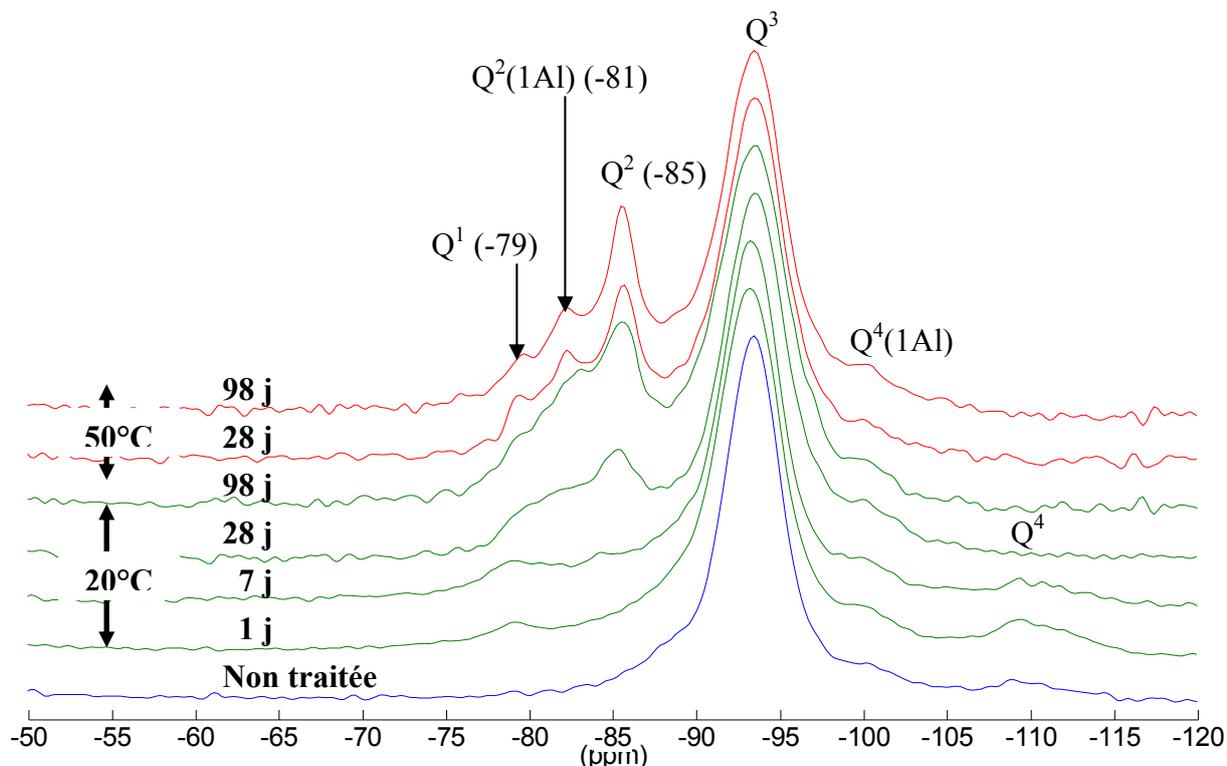


Figure IV- 58 : Spectres RMN ^{29}Si de la bentonite Agromont non traitée et traitée avec 10% de chaux, en milieu dilué, en fonction du temps, à 20°C et 50°C

On constate l'apparition de deux signaux à -79 et -85 ppm, aux courtes échéances (1 et 7 jours) qui voient leurs intensités augmenter au cours du temps et former un large et intense signal à long terme. Ce sont les mêmes signaux que ceux rencontrés dans le cas des éprouvettes et qui ont été attribués aux siliciums dans les silicates de calcium hydratés, ce qui confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Le signal à -79 ppm est attribué au silicium, en site Q^1 , situé en bout de chaîne de silicates et le signal à -85 ppm est attribué au silicium en site Q^2 situé en milieu de chaîne de silicate. Le signal à -79 ppm apparaît dès le premier jour, ce qui signifie que le silicate de calcium se forme dès les premiers instants de traitement. Le signal à -85 ppm a une intensité, au terme de 98 jours de cure, beaucoup plus forte que celle du silicium en site Q^1 , qui traduit le fait que le silicate de calcium hydraté se trouve mieux ordonné à long terme. De plus, on peut noter la présence d'un troisième signal, sur les spectres des échantillons traités pendant 98 jours à 20°C, et 28 et 98 jours à 50°C. Situé à -81 ppm, il est attribué à un tétraèdre de silicium connecté à un tétraèdre d'aluminium

dans la structure du silicate de calcium hydraté. Cela signifie qu'on se trouve en présence d'un aluminosilicate de calcium hydraté (CASH).

En parallèle de la formation du composé hydraté, on remarque que le signal centré à -109.5 ppm n'est plus présent aux échéances de 28 et 98 jours, ce qui est concordant avec la disparition de la réflexion de l'opale en diffraction de rayons X.

On a pu, à partir des données RMN du silicium, déterminer l'évolution de la quantité de silicium présent dans les différentes phases, au cours du temps, pour les échantillons traités avec 10% de chaux à 20°C. Les résultats sont présentés sur la **figure IV-59**. On peut remarquer que la quantité de silicium correspondant au silicate de calcium hydraté (CSH) augmente rapidement à court terme (<28 jours). Entre 28 et 98 jours, l'augmentation est moins forte. En parallèle de l'augmentation du silicium de CSH, on remarque que tous les minéraux (montmorillonite, feldspaths, silice) réagissent puisque chacun voit sa quantité de silicium diminuer. On peut noter que la diminution apparaît dès les premiers instants, pour chacune des phases.

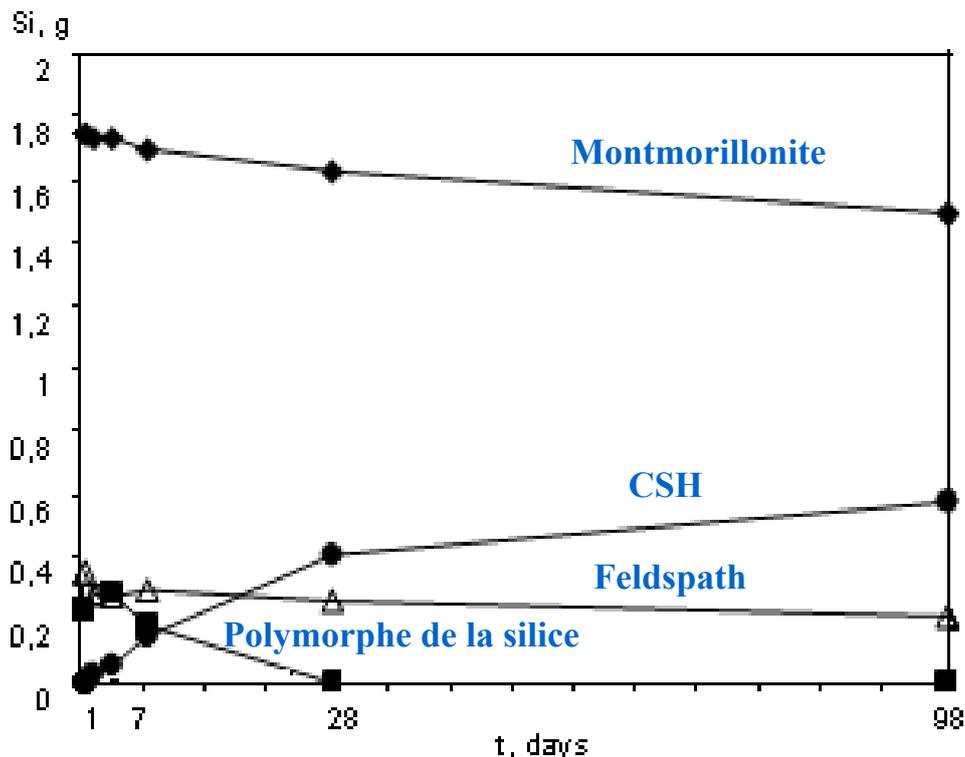


Figure IV- 59 : Evolution de la quantité de silicium présent dans différentes phases au cours du temps pour les échantillons traités avec 10% de chaux et conservés à 20°C

L'effet du dosage en chaux est montré sur la **figure IV-60** pour les échantillons mis en suspensions avec 2, 5 et 10% de chaux pendant 98 jours à 50°C. Avec 5% de chaux, on

retrouve les mêmes signaux qu'avec 10% de chaux (-79, -81 et -85 ppm), ce qui confirme la présence d'aluminosilicate de calcium hydraté (CASH), mais en proportion moins importante. Avec 2% de chaux, on distingue un signal de très faible intensité à -85 ppm. La présence de ce signal montre la présence de silicate de calcium hydraté au sein du matériau, mais en très faible proportion, ce qui explique l'absence de réflexion caractéristique de cette phase en diffraction des rayons X.

Concernant les polymorphes de la silice (opale/cristobalite), celle-ci est encore observée avec 2% de chaux (signal à 109.5 ppm), ce qui est en accord avec les résultats obtenus en par diffraction des rayons X. Avec 5%, on n'observe plus cette phase.

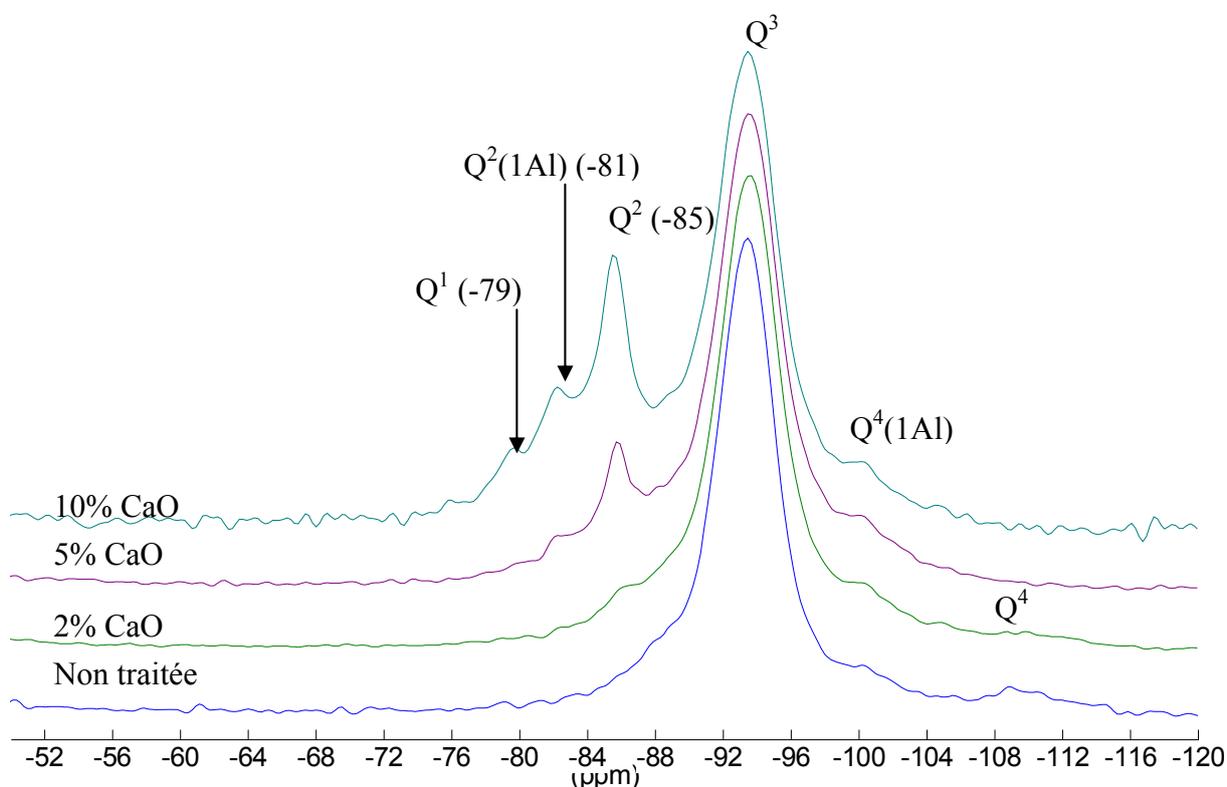


Figure IV- 60 : Spectres RMN de la bentonite Agromont non traitée et traitées avec 2, 5 et 10% de chaux, en milieu dilué, à 50°C, après 98 jours de cure.

L'étude effectuée par RMN du ^{29}Si a permis, d'une part de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, concernant la formation de silicate de calcium hydraté et la consommation de la silice, et d'autre part, d'apporter des informations supplémentaires sur la réactivité des minéraux initialement présents dans la bentonite calcique. En effet, on a pu montrer qu'outre la silice, la montmorillonite et les feldspaths ont réagi et prennent part à la formation de silicate de calcium hydraté.

IV.3.3.2.e. Caractérisation minéralogique du solide par analyses thermiques

Nous allons, ici, nous intéresser aux évolutions de pertes de masse sur différents intervalles de température :

- 150 – 350°C : caractéristique des composés hydratés (CSH)
- 390 – 460°C : déshydratation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), à partir de laquelle on détermine la proportion massique de cette phase au sein des matériaux
- 720 – 800°C : décarbonatation de la calcite (CaCO_3), dont on déterminera la proportion massique.

On présente sur la **figure IV-61**, l'évolution de différentes phases (portlandite, composés hydratés et calcite) pour les suspensions traitées avec 10% de chaux sur une période de 98 jours à 20°C. Après 24 heures, il y a une estimation de 1,2% de portlandite et, au delà de cette échéance, cette phase est totalement consommée. Ensuite, on remarque une augmentation continue de la perte de masse liée aux composés hydratés qui apparaît dès les premières 24 heures. On peut noter que l'évolution est similaire à celle décrite à partir des résultats de RMN sur l'évolution de la quantité de silicium présent dans le silicate de calcium hydraté.

La proportion de calcite reste de l'ordre de 1% quelle que soit l'échéance.

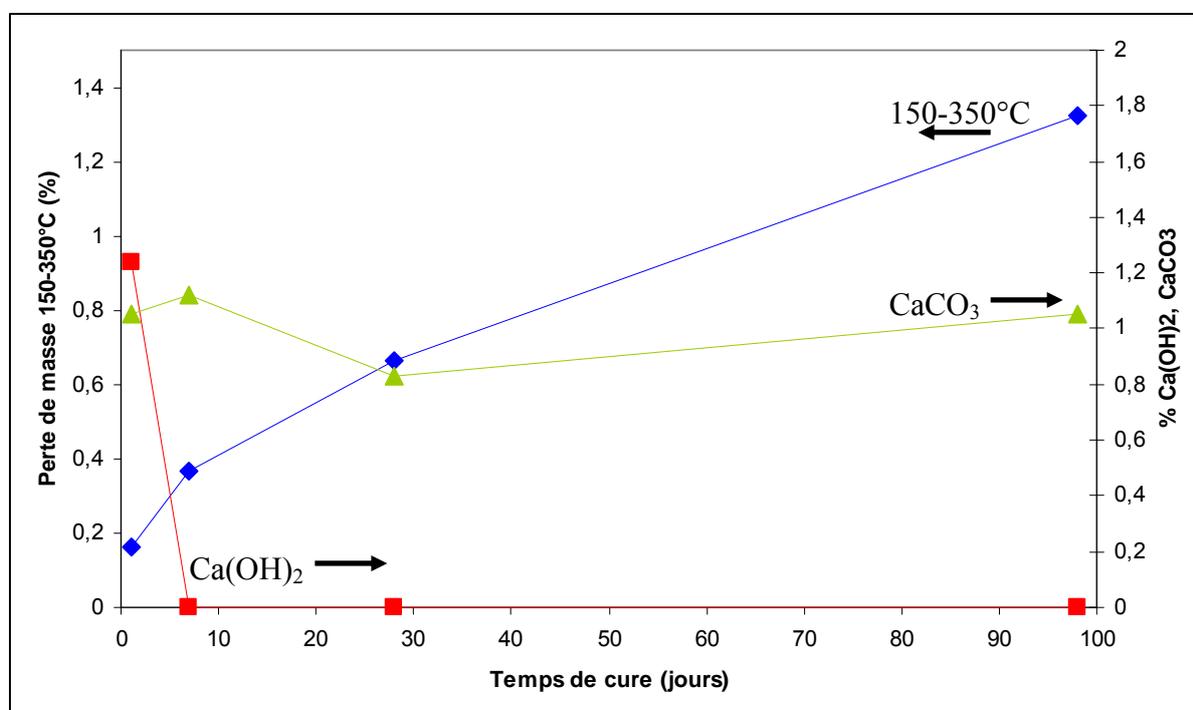


Figure IV- 61 : Evolution de la perte de masse 150-350°C, de la portlandite et de la calcite en fonction du temps pour les suspensions de bentonite calcaïque traitées avec 10% de chaux et conservées à 20°C

La **figure IV-62** présente les résultats des analyses thermiques des échantillons traités avec 10% de chaux et conservées à 50°C. La portlandite n'est pas présente sur la **figure IV-62** car elle est totalement consommée.

La perte de masse 150-350°C, attribuée aux composés hydratés, augmente fortement entre 1 et 7 jours de cure puis évolue plus faiblement sur les plus longues échéances, pour atteindre 1,8% au terme de 98 jours. On notera qu'il y a une augmentation malgré l'absence de portlandite.

Le pourcentage de la calcite augmente mais reste voisin de celui rencontré à 20°C.

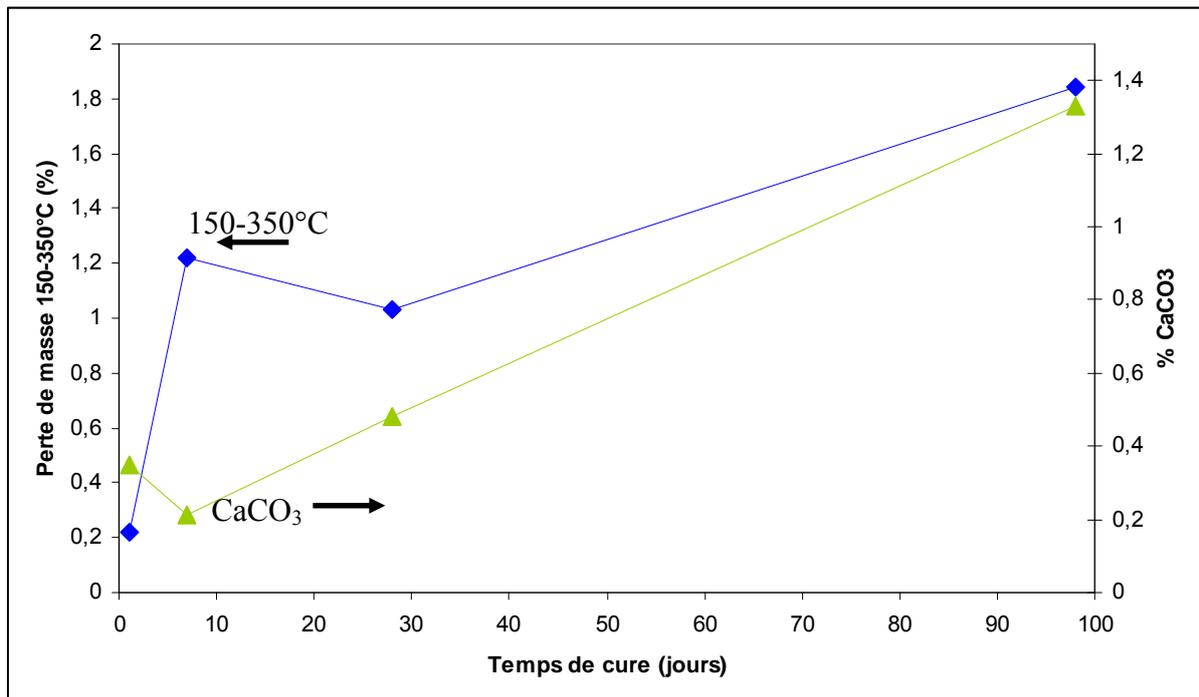


Figure IV- 62 : Evolution de la perte de masse 150-350°C et de la calcite en fonction du temps pour les suspensions de bentonite calcique traitées avec 10% de chaux et conservées à 50°C

Le **tableau IV-14** rassemble les pertes de masse dans l'intervalle 150-350°C pour la bentonite calcique traitée avec 2, 5 et 10%, après 98 jours de traitement à 20 et 50°C.

On constate qu'il y a un effet du dosage sur les quantités de composés hydratés (CAH-CSH), qui sont d'autant plus importantes que le dosage est fort.

De plus on peut noter que, dans tous les cas, la perte de masse augmente au cours du temps traduisant une formation continue de composés hydratés.

	10%	5%	2%
98 jours 20°C	Hydrates (1,32%)	Hydrates (1,17%)	Hydrates (0,35%)
98 jours 50°C	Hydrates (1,68%)	Hydrates (1,60%)	Hydrates (1,27%)

Tableau IV- 14 : Estimation des pertes de masse 150-350°C après 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.

De cette étude par analyses thermiques, nous pouvons retenir que :

- La quantité de composés hydratés (CAH, CSH, CASH) est d'autant plus importante que le dosage en chaux est fort.
- Il y a une augmentation de la quantité d'hydrates au cours du temps, malgré l'absence de portlandite. Une des possibilités pour expliquer cette augmentation est l'apport de calcium par la montmorillonite et donc une réactivité de celle-ci, comme cela a été montré par spectroscopie RMN.

IV.3.3.1.f. Discussion

En ce qui concerne l'étude menée à 20°C, on a pu constater que le pH « initial », mesuré après 24 heures de cure, était élevé pour les trois conditions de dosages. Avec 5 et 10% de chaux, on se trouve en présence d'un pH caractéristique d'une solution saturée en chaux. Avec 10%, ceci est confirmé par les analyses en diffraction des rayons X, où on a pu observer des réflexions de faibles intensités caractéristiques de cette phase à cette échéance. Avec 5% de chaux, alors qu'on se trouve à un pH qui caractérise une solution saturée en chaux, les analyses minéralogiques n'ont pas pu confirmer l'existence de chaux dans le système. On peut supposer, ici, que cette phase est en trop faible quantité pour être détectée. Concernant le traitement avec 2% de chaux, la suspension présente un pH beaucoup plus faible. Il y a eu une consommation totale de la chaux en l'espace de 24 heures. Ceci nous indique qu'il y a une forte réactivité de la bentonite avec la chaux qui apparaît dès les premiers instants. Elle se confirme avec les analyses de solution qui montrent, dans le cas du traitement à 2% de chaux, une faible concentration en calcium (97.4 mg/l) au bout de 24 heures. Pour ce traitement, nous avons ajouté 0.2g de CaO pour 100 ml de solution, ce qui représente un apport de 1340 mg/l de calcium (pureté de CaO = 94%). Pour ce traitement, il y a plus de 90% du calcium ajouté qui a été consommé, alors qu'aucune nouvelle phase n'a été observée par analyse minéralogique. L'adsorption du calcium par la bentonite apparaît donc comme le processus responsable de la forte réactivité observée à court terme.

En milieu alcalin, la déprotonation des groupements hydroxyles de la montmorillonite favorise l'adsorption. De plus, en raison de sa surface spécifique et d'une capacité d'échange cationique (46,7 mmol/100g) plus importante, l'adsorption initiale du calcium, par la bentonite, comparée à celle de la kaolinite, est plus forte.

Entre 24 heures de traitement et 28 jours, le pH des suspensions diminue fortement, dans les trois conditions de dosage. Au-delà de 28 jours, le pH est stable. En parallèle, on observe une forte diminution du pH pendant 28 jours. Au-delà de cette échéance la concentration en calcium est inférieure à 20 mg/l pour les trois traitements. Outre l'adsorption évoquée précédemment, le calcium intervient dans la formation de silicate de calcium hydraté (CSH), qu'on a pu identifier lors des analyses minéralogiques. Cette phase apparaît aux premières échéances avec 5 et 10% de chaux et se développe au cours du temps. Avec 2% de chaux, la RMN du solide met en évidence un signal de très faible intensité, par rapport à ceux observés avec 5 et 10% de chaux. Avec 2% de chaux, la quantité de calcium libre (non adsorbé) est faible, au regard de la forte consommation de cet élément aux premières échéances, ce qui peut expliquer la formation en faible quantité de silicate de calcium hydraté. De même, on a pu constater par analyses thermiques que les quantités de CSH étaient moindres avec 5% de chaux qu'à 10%. Pour les mêmes raisons, la quantité de calcium disponible pour la formation de CSH est inférieure avec 5% de chaux.

Concernant la source de silicium pour la formation de silicate de calcium hydraté, les analyses minéralogiques et notamment la RMN du silicium, ont montré que tous les minéraux contenant du silicium (montmorillonite, feldspaths et polymorphe de la silice (opale/cristobalite)) réagissent au cours du temps et dès les premières échéances. On notera toutefois que l'apport en silicium, pour former le silicate de calcium hydraté était plus important avec l'opale/cristobalite. Le caractère amorphe de ce polymorphe de la silice explique sa plus grande réactivité comparé au quartz présent dans la kaolinite Polwhite et qui n'a pas réagi.

La RMN a également montré que le silicate de calcium hydraté contenait de l'aluminium, en position tétraédrique, au sein de sa structure. La substitution du silicium par l'aluminium dans les silicates de calcium hydratés a été observée dans plusieurs études (Andersen et al., 2003; Andersen et al., 2004; Pardal et al., 2009) qui indiquent que la quantité d'aluminium substitué augmente avec la concentration de cet élément en solution. La présence d'aluminium, dans le silicate de calcium hydraté, est une conséquence de la dissolution d'un ou de plusieurs minéraux, tels que les feldspaths et la montmorillonite.

IV.3.4. Conclusions

Cette étude en milieu dilué avait pour objectif d'affiner l'étude des interactions entre la chaux et les argiles, en s'intéressant notamment à la dissolution des minéraux.

Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que l'un des principaux mécanismes qui intervenait était l'adsorption du calcium. Cette adsorption apparaît plus importante dans le cas de la bentonite calcique.

L'adsorption a probablement une incidence sur la dissolution des minéraux argileux, notamment sur la cinétique de dissolution, comme nous avons pu le montrer dans le cas de la kaolinite. Celle-ci est plus faible que dans un autre milieu alcalin (NaOH, ou KOH). Toutefois, elle n'empêche pas l'altération des minéraux argileux. En effet, que ce soit la kaolinite Polwhite ou la bentonite calcique, les caractérisations des phases solides ont montré que les minéraux argileux réagissaient au cours du traitement.

En dehors de ces minéraux, les deux matériaux présentaient des polymorphes de la silice, quartz, cristobalite, et opale. Les résultats obtenus font apparaître une réactivité de l'opale alors que le quartz ne réagit pas. Un caractère moins bien cristallisé de l'opale par rapport au quartz peut expliquer cette différence.

IV.4. Conclusions

Les caractérisations physico-chimiques présentées dans ce chapitre ont permis de montrer deux types de réactivité, pour les deux matériaux étudiés, qui se différencient, d'une part, par la cinétique de réaction et, d'autre part, par les phases formées.

Concernant la cinétique, la bentonite a montré une forte réactivité qui se traduit par une consommation totale et rapide de la chaux. Par exemple, pour l'étude en milieu dilué réalisée avec 10% de chaux à 20°C, ce matériau a consommé la totalité de la chaux, en moins de 3 jours, malgré le fort dosage initial. Dans le cas de la kaolinite, pour le même dosage en chaux, la consommation de la chaux n'a été que partielle au terme de 98 jours de traitement.

En parallèle de la consommation de la chaux, on trouve la formation de silicate de calcium hydratés, dans le cas de la bentonite calcique, qui apparaît aux premières échéances de traitement. Cette phase hydratée évolue dans le temps, notamment par la substitution de silicium par l'aluminium.

Chapitre IV – Etude de l'évolution physico-chimique des matériaux traités à la chaux

Dans le cas de la kaolinite, la réactivité est plus lente et se résume par une adsorption de calcium suivi d'une formation de carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$) puis à plus long terme d'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) et de silicate de calcium hydraté (C(A)SH).

Concernant la réactivité des minéraux initialement présents dans les matériaux argileux, les résultats obtenus dans les deux cas ont montré une consommation des minéraux argileux (montmorillonite, kaolinite, muscovite), notamment par dissolution.

Ce chapitre a permis d'obtenir des informations d'un point de vue physico-chimique. On va donc pouvoir confronter ces résultats avec ceux décrits dans le **chapitre III**, de manière à préciser l'origine des évolutions macroscopiques des matériaux. C'est le sujet du chapitre suivant.

CHAPITRE V

SYNTHESE : COUPLAGE ENTRE LES ASPECTS MECANIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

Les chapitres précédents ont permis de montrer les effets de la chaux sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques de deux matériaux argileux aux caractéristiques structurelles et géotechniques différentes.

Le but de ce chapitre est de faire un lien entre les deux aspects présentés précédemment afin d'identifier les processus physico-chimiques responsables des modifications des performances mécaniques observées sur les matériaux, suite à l'ajout de chaux.

On s'intéressera, dans une première partie, au cas de la kaolinite. Dans cette partie, nous verrons successivement l'effet du temps de cure, du dosage en chaux et des conditions de traitement. On procédera de la même manière dans le cas de la bentonite calcique.

Au cours de cette étude, nous avons considéré, et justifié, la température comme un facteur cinétique pour l'évolution de la réactivité entre la chaux et les matériaux argileux. Nous avons pu montrer, en terme de résistance à la compression simple, que les résultats déterminés après 98 jours de cure à 20°C étaient équivalente à celles obtenues après 7 jours à 50°C. Par conséquent, dans cette partie, nous relierons les résultats obtenus à 20 et 50°C de manière à nous rendre compte de l'évolution du traitement, aussi bien aux courtes échéances (quelques heures), qu'à long terme (données obtenues à 50°C).

V.1. Traitement de la kaolinite à la chaux

Dans un premier temps, on s'intéressera à l'effet du temps de cure pour le matériau traité avec le plus fort dosage en chaux, utilisé dans notre étude (10% CaO). Ce dosage a permis de montrer des modifications mécaniques et physico-chimiques au cours du temps, plus importantes qu'avec les autres dosages. Dans une seconde partie, on s'intéressera à l'influence du dosage en chaux, puis aux différentes conditions de traitement.

V.1.1. Effet du temps de cure

L'étude du comportement mécanique du matériau traité à la chaux a été réalisée à deux températures, 20 et 50°C, de manière à observer l'évolution des performances à court et long terme. Il a été montré qu'on pouvait décrire l'évolution des performances par trois étapes successives (**Figure V-1**). En effet, il a été constaté que l'ajout de chaux conduisait à une modification très rapide (24 heures) du matériau qui se traduit par une légère augmentation de la résistance en compression simple. Cette première étape est suivie d'une phase stationnaire, où la résistance n'évolue pas. Dans une dernière étape, à long terme, un gain progressif et important de la résistance en compression simple a pu être observé.

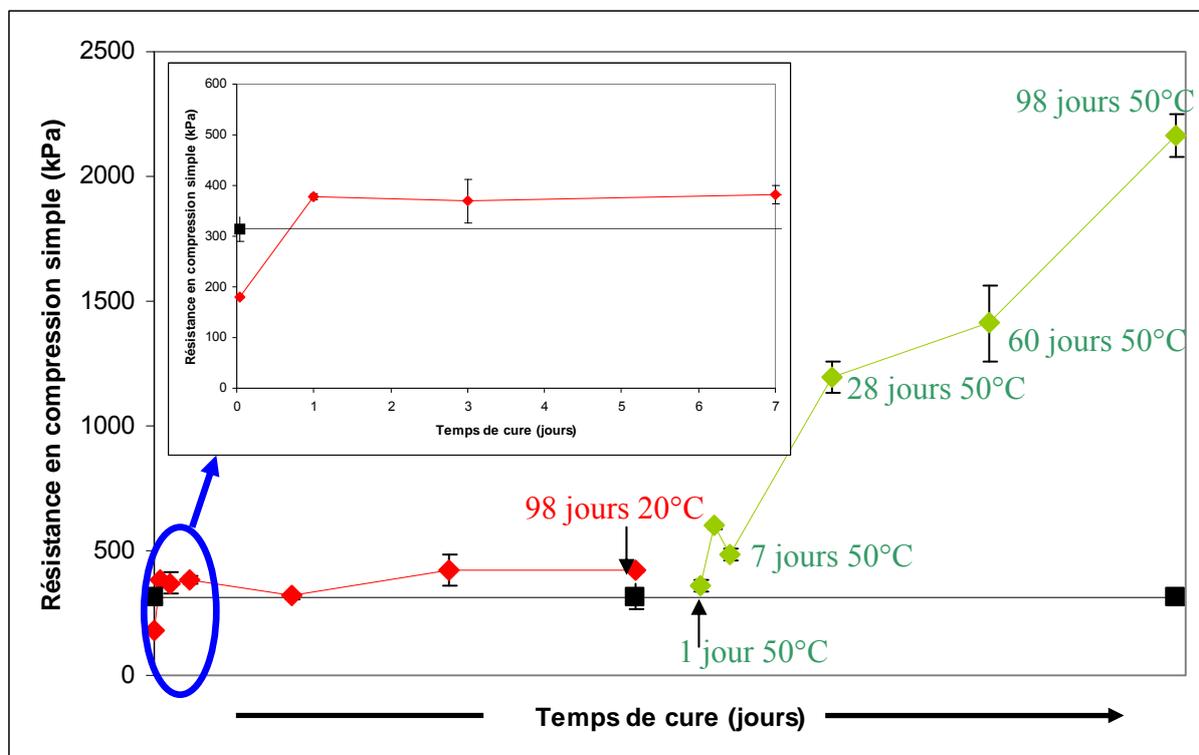


Figure V- 1 : Evolution de la résistance en compression simple de la Kaolinite Polwhite traitée avec 10% de chaux, en fonction du temps de cure.

Les caractérisations physico-chimiques ont permis de mettre en évidence la formation de composés hydratés. Ceux-ci ont été identifiés comme étant la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), qui résulte de l'hydratation de la chaux, le carboaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$), l'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) et un silicate de calcium hydraté présentant des substitutions de silicium par l'aluminium ($\text{C}(\text{A})\text{SH}$). A partir des analyses thermiques, nous pouvons suivre l'évolution de la perte de masse sur un intervalle 100-350°C, qu'on considère,

ici, comme une décomposition des aluminates et silicates de calcium hydratés et l'évolution de la portlandite. La **Figure V-2** nous permet de relier ces évolutions au cours du temps avec celui de la résistance en compression simple. A partir de cette figure, nous pouvons remarquer qu'en parallèle du gain initial de résistance en compression simple, il y a seulement la présence de portlandite. Sur cette même période, les analyses thermiques ont révélé une diminution du taux de déshydroxylation des particules argileuses, ce qui indique qu'il y a un effet du traitement sur les particules. A partir de l'étude en milieu dilué, nous n'avons pas constaté de dissolution importante des minéraux aux courtes échéances (< 7 jours), mais en revanche nous avons pu révéler une adsorption du calcium. Si celui-ci est adsorbé sous forme hydraté $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, comme le suggère Konan (2007), alors plusieurs couches d'hydrates sont adsorbées sur les surfaces des minéraux. La diminution du taux de déshydroxylation peut être attribuée à cette adsorption qui se manifeste au niveau de ces sites et par conséquent bloque la déshydroxylation des particules lors des analyses thermiques. L'adsorption de cations à la surface des particules réduit la double couche électrique des particules, ce qui favorise l'attraction et l'agglomération des particules. Ce mécanisme entraîne une augmentation de la cohésion interparticulaire au sein du matériau et explique probablement le gain de performance à court terme.

Au cours de la période stationnaire, la quantité de portlandite n'évolue pas. En revanche, débute la formation du carboaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$). Ce dernier ne semble pas présenter de propriétés permettant d'améliorer les performances du matériau ou est en quantité insuffisante pour entraîner des modifications. Cette période stationnaire traduit une faible et lente réactivité entre la chaux et les minéraux argileux. Ceci peut être une conséquence de l'adsorption d'ions qui recouvre la surface des particules. Selon Stumm (1997), la cinétique de dissolution est proportionnelle à la concentration de sites hydroxyles de surface. Dans notre cas, l'adsorption diminuerait cette concentration, ce qui pourrait expliquer la faible et lente dissolution des minéraux. Il faut attendre 60 jours de traitement à 20°C, pour voir la formation d'un composé secondaire à base d'aluminium.

A long terme, alors que la résistance en compression simple augmente, la quantité de portlandite diminue au profit de la formation de composés hydratés : le carboaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$), l'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) et le silicate de calcium hydraté ($\text{C}(\text{A})\text{SH}$). Il semble alors que l'augmentation de la résistance en compression simple soit corrélée à la formation de ces composés.

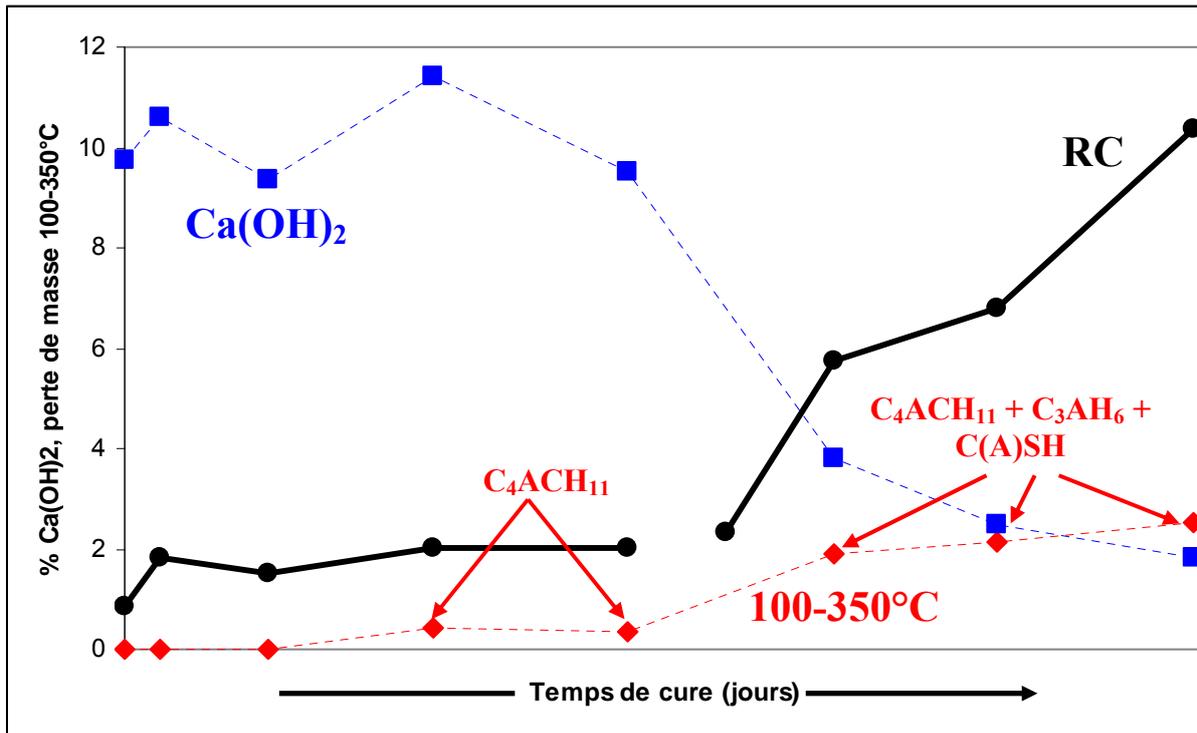


Figure V-2 : Evolution des quantités des différentes phases et de la résistance en compression simple (RC) au cours du temps.

V.1.2. Effet du dosage en chaux

L'étude de l'évolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de kaolinite traitées à la chaux, a permis de montrer que le dosage en chaux avait seulement une influence aux longues échéances (**Figure V-3**). A court terme, qu'il y ait 2, 5 ou 10% de chaux, la modification initiale du comportement mécanique, qu'on attribue à l'agglomération des particules, est identique. Bien que la quantité de chaux ajoutée soit différente, on a pu constater que le taux de déshydroxylation des minéraux argileux était également similaire et de l'ordre de 20%. Un faible apport en chaux est suffisant pour modifier le comportement mécanique à court terme.

En revanche, à long terme, nous avons pu remarquer que plus la quantité de chaux ajoutée était importante, plus l'amélioration des performances était forte.

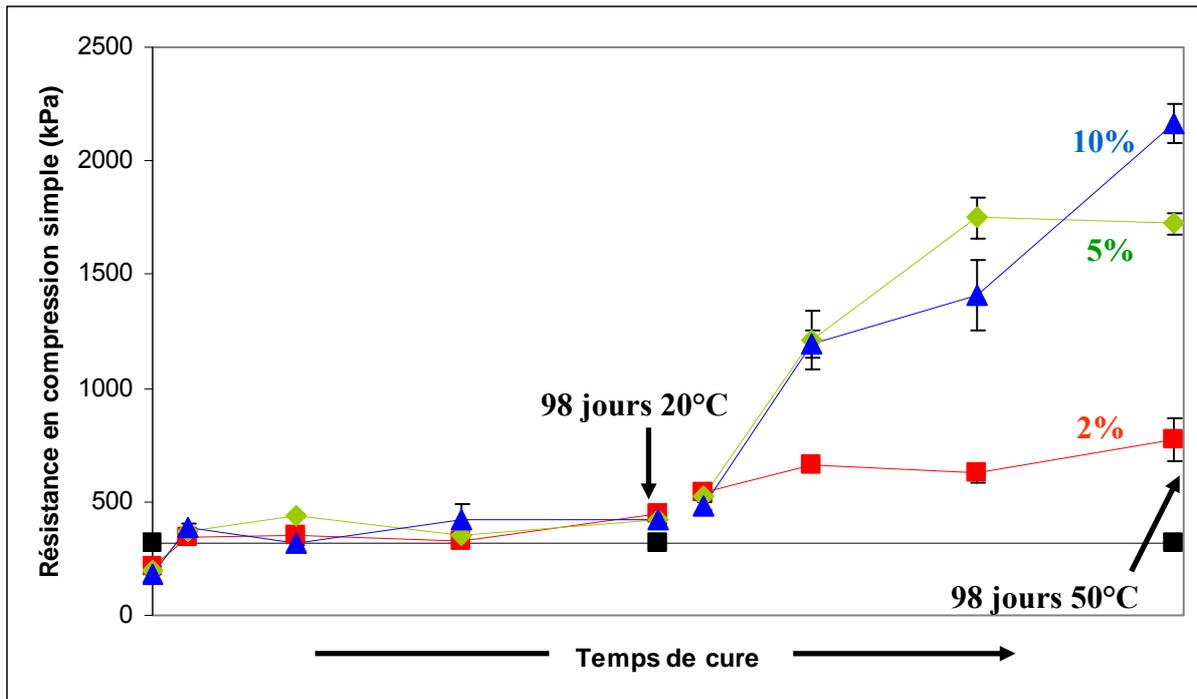


Figure V- 3 : Evolution de la résistance en compression simple de la kaolinite Polwhite traitée avec 2, 5 et 10% de chaux

Les différences de comportement mécanique, à long terme, se traduisent par une évolution minéralogique différente. Les caractérisations physico-chimiques effectuées à deux échéances, 98 jours à 20 et 50°C, ont montré des différences, notamment sur les quantités des phases formées (**Tableau V-1**). Il y a d'autant plus de phases formées qu'il y a de chaux initialement. On peut ajouter également que seul le traitement à 10% a entraîné la précipitation de l'aluminate de calcium hydraté (C_3AH_6).

	10%	5%	2%
98 jours 20°C	Ca(OH) ₂ (9,5%)	Ca(OH) ₂ (4,24%)	Ca(OH) ₂ (1,32%)
	Hydrates (0,34%)	Hydrates (0,49)	Hydrates (<0,1%)
98 jours 50°C	Ca(OH) ₂ (1,81%)	Ca(OH) ₂ (0%)	Ca(OH) ₂ (0%)
	Hydrates (2,53%)	Hydrates (1,93%)	Hydrates (1,04%)

Tableau V- 1: Estimation des quantités de produits formés après 98 jours à 20 et 50°C, en fonction du dosage en chaux.

On remarque également que pour les dosages à 2 et 5% de chaux, les résistances en compression simple deviennent stables à long terme, contrairement au dosage de 10% de chaux, où la résistance continue d'augmenter. Dans ce dernier cas, la portlandite est encore présente après 98 jours de traitement à 50°C. Cette phase est incontestablement la source de

calcium pour les réactions pouzzolaniques et peut expliquer la progression des performances mécaniques. La portlandite est totalement consommée au terme de 98 jours, à 50°C, pour 2 et 5% de chaux.

A partir de l'étude en milieu dilué, nous avons pu confirmer qu'en présence de portlandite, la quantité de composés hydratés, de types aluminates de calcium hydratés (CAH), augmentait. Lorsque la portlandite est totalement consommée, la quantité d'hydrates formée n'évolue plus mais on observe une augmentation de la concentration d'aluminium, en solution. Ce résultat nous indique qu'il y a une dissolution des particules argileuses qui se poursuit malgré l'absence de portlandite et qui se produit principalement par la couche octaédrique. L'aluminium n'étant plus consommé, sa concentration en solution s'accroît. Cela nous indique que la présence de portlandite et/ou le fort pH maintenu par la portlandite est nécessaire à la formation de composés secondaires.

Dans tous les cas, on observe la formation de carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{C}H_{11}$). Nous pouvons proposer différentes hypothèses qui peuvent décrire la formation de ce composé.

- 1^{ère} hypothèse : dissolution de la couche octaédrique des minéraux argileux, libérant l'aluminium, et précipitation avec le calcium en solution.
- 2^{nde} hypothèse : conversion de la portlandite en aluminate de calcium hydraté par substitution d'un ion calcium par un ion aluminium. Les deux composés possèdent une structure cristallographique voisine. La substitution de Ca^{2+} par Al^{3+} entraîne un déficit de charge positive compensée par un ion carbonate CO_3^{2-} présent dans l'eau.
- 3^{ème} hypothèse : réaction de précipitation à la surface de la couche octaédrique des minéraux argileux entre le calcium adsorbé et l'aluminium.

Ces différentes possibilités sont plausibles, mais il est difficile au regard des résultats obtenus, de par la faible proportion de composés formés et les faibles modifications des minéraux argileux, de privilégier un mécanisme plutôt qu'un autre.

V.1.3. Effet de la teneur en eau sur le comportement mécanique

En nous intéressant à l'effet de la chaux sur le comportement mécanique du matériau, nous avons voulu, dans cette étude, nous rendre compte si nous pouvions généraliser l'effet sur la kaolinite dans des conditions de traitement différentes.

Bien qu'il soit difficile de comparer les mesures de compression simple avec les mesures de cohésion non drainée, en raison des différences de conditions de traitement et d'essais, nous avons pu observer qu'avec 2 et 5% de chaux, les évolutions des performances mécaniques présentaient les mêmes tendances suivant la teneur en eau dans le système. Sur la période étudiée, 98 jours à 20°C, cela se traduit par un gain immédiat suivi d'une stabilité mécanique. Ceci est quelque peu différent avec 10% de chaux, où l'évolution macroscopique au cours du temps est légèrement différente entre les mesures de résistances en compression simple et de cohésion non drainée. A la limite de liquidité ($L/S = 0,5$), il y a une augmentation progressive de la cohésion non drainée contrairement à l'évolution de la résistance en compression simple ($L/S = 0,3$) qui montre une période de 98 jours sans amélioration.

En revanche, en termes d'évolution physico-chimique, on retrouve des similitudes entre les différentes conditions de traitement. En effet, dans chaque cas, on retrouve la présence de portlandite, à toutes les échéances. La **figure V-4** donne l'évolution de la quantité de cette phase sur une période de 98 jours, pour les trois conditions de traitements ($L/S = 0.3, 0.5, 1$) avec 10% de chaux, à 20°C. Nous avons ajouté sur le **figure V-4**, l'évolution de cette phase en milieu dilué ($L/S = 10$). Nous pouvons distinguer deux évolutions. Pour des teneurs en eau faibles ($L/S = 0.3$ et 0.5), la quantité de chaux n'évolue pas sur la période étudiée. En revanche, pour des teneurs en eau élevées ($L/S = 1$ et 10), il y a une diminution qui apparaît entre 28 et 98 jours. Ceci indique que la réactivité de la chaux est plus rapide pour des conditions d'humidité plus importante.

Concernant les composés hydratés, nous avons estimé des pertes de masse de 0.34, 0.44, 0.60 et 2.91% pour les traitements à $L/S = 0.3, 0.5, 1$ et 10 au terme de 98 jours, respectivement. Ces résultats montrent qu'il y a une formation plus importante de composés hydratés avec une teneur en eau très forte. Ceci va dans le même sens que la consommation de la chaux observée précédemment.

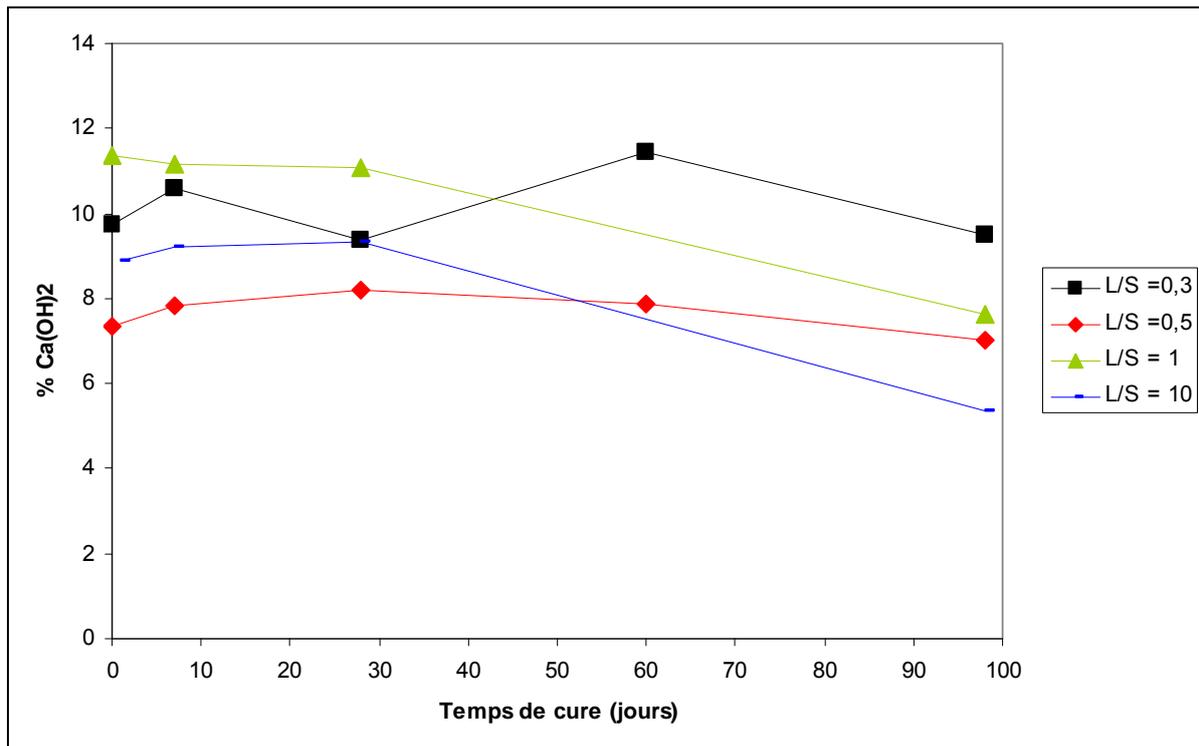


Figure V- 4 : Evolution de la quantité de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) lors du traitement de la kaolinite dans 4 conditions d'humidité différentes avec 10% de chaux.

V.1.4. Synthèse

Nous pouvons retenir des résultats obtenus :

- une amélioration des performances mécaniques aux faibles échéances (1 jour dans le cas des éprouvettes, 1 heure dans le cas des pâtes). Une adsorption de calcium et une réduction du taux de déshydroxylation des particules argileuses se produisent aux mêmes instants. La conséquence de l'adsorption est une réduction de la double couche électrique des particules qui entraîne une agglomération de celles-ci et par conséquent une plus grande cohésion ;
- cette modification est suivie d'une période sans évolution mécanique. Il y a une faible réactivité entre la chaux et les minéraux argileux. L'adsorption du calcium peut être à l'origine de l'absence de réactivité. Elle réduit la cinétique de dissolution des minéraux.
- Une amélioration significative des performances mécaniques est observée à long terme et un lien avec la formation de composés de type aluminates et carboaluminates de calcium hydratés. Nous présentons, sur la **figure V-5**, une corrélation entre la résistance à la compression simple et la perte de masse estimée sur l'intervalle de température 100-350°C. Cette corrélation a été établie à partir des résultats obtenus avec les échantillons traités avec 2, 5 et 10% de chaux. On constate que la résistance à la compression simple suit une loi exponentielle qui traduit

bien une augmentation des performances mécaniques d'autant plus forte que la perte de masse, liée aux composés secondaires, est importante.

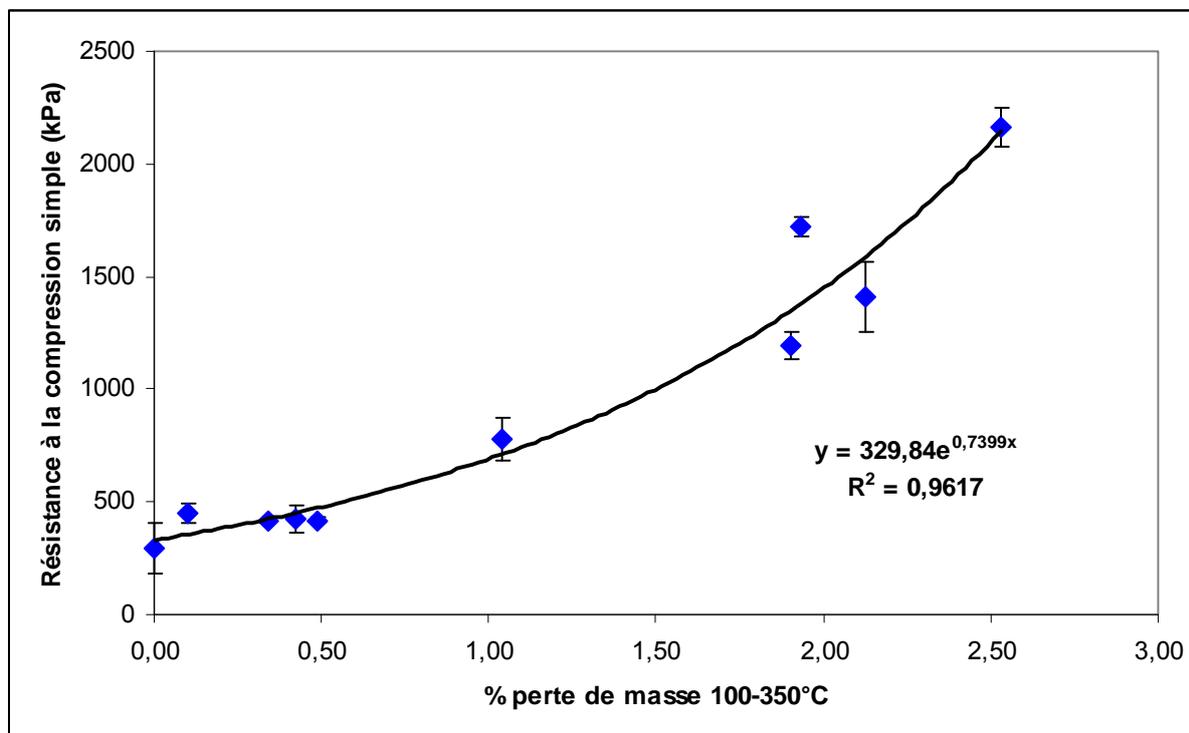


Figure V- 5 : Corrélation entre la résistance à la compression simple et la perte de masse estimée sur l'intervalle de température 100-350°C

- Le gain de performance est influencé par le dosage en chaux. Les performances sont d'autant plus fortes qu'il y a de chaux. Ceci résulte d'une formation plus importante de composés hydratés, comme le montre la **figure V-6**, qui présente la quantité de portlandite consommée (%) en fonction de la perte de masse liée aux composés hydratés, de type CAH et CSH. Pour établir ce graphe, nous avons supposé que l'hydratation de la chaux (CaO) était totale. Ainsi, à l'aide de ce graphe, on constate pour des faibles dosages, 2 et 5% CaO (ce qui représente 2,64 et 6,61% Ca(OH)₂, respectivement, après hydratation totale), les pertes de masses dans l'intervalle 100-350°C ne dépassent pas 1 et 2%, respectivement.

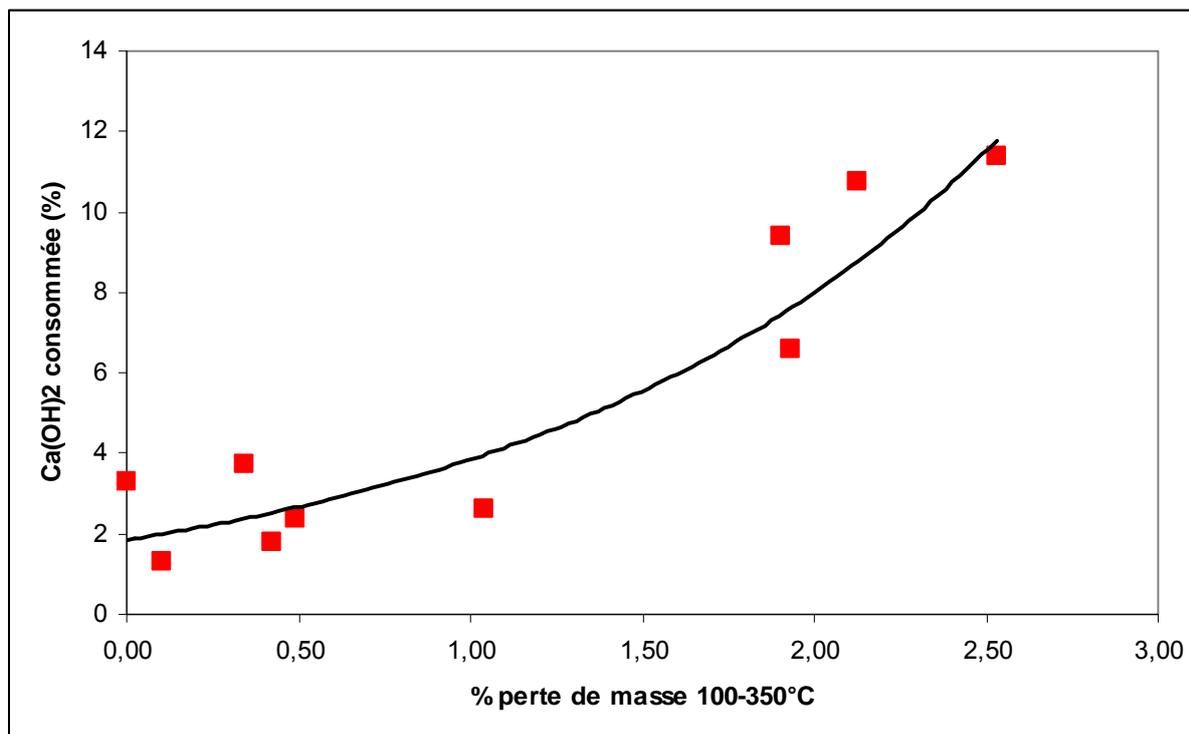


Figure V- 6 : Consommation de la chaux en fonction de la perte de masse liée aux composés hydratés.

- Les différentes conditions de traitement ont montré une même évolution des performances mécaniques avec 2 et 5% de chaux. L'évolution est différente, pour le traitement à 10% de chaux, où il y a une amélioration progressive de la cohésion non drainée alors que pour les mêmes échéances il n'y a pas d'évolution de la résistance en compression. Une dispersion plus homogène de la chaux, dans les conditions d'humidité plus élevée peut être une des raisons pour expliquer la différence de comportement.

- La consommation de la chaux apparaît plus rapide dans des conditions d'humidité élevée.

V.2. Traitement de la bentonite calcique à la chaux

De la même manière que la kaolinite, nous allons présenter dans un premier temps, l'effet du temps de cure pour le matériau traité avec le plus fort dosage en chaux (10%). Cette première partie sera suivie de l'étude de l'influence du dosage en chaux et nous terminerons sur l'influence des conditions de traitement sur l'effet du traitement.

V.2.1. Effet du temps de cure

L'étude macroscopique effectuée sur la bentonite calcique a permis de montrer un comportement différent à celui de la kaolinite. L'évolution peut se décrire par une augmentation progressive qui apparaît dès les premières échéances pour arriver à une résistance maximale qui se stabilise à long terme (**Figure V-7**). Cette résistance est de l'ordre de 1800 kPa, ce qui représente environ 6 fois la résistance du matériau non traité. On notera, d'après cette figure, que la résistance obtenue après 98 jours de traitement à 20°C est équivalente à celle obtenue après 7 jours de cure à 50°C.

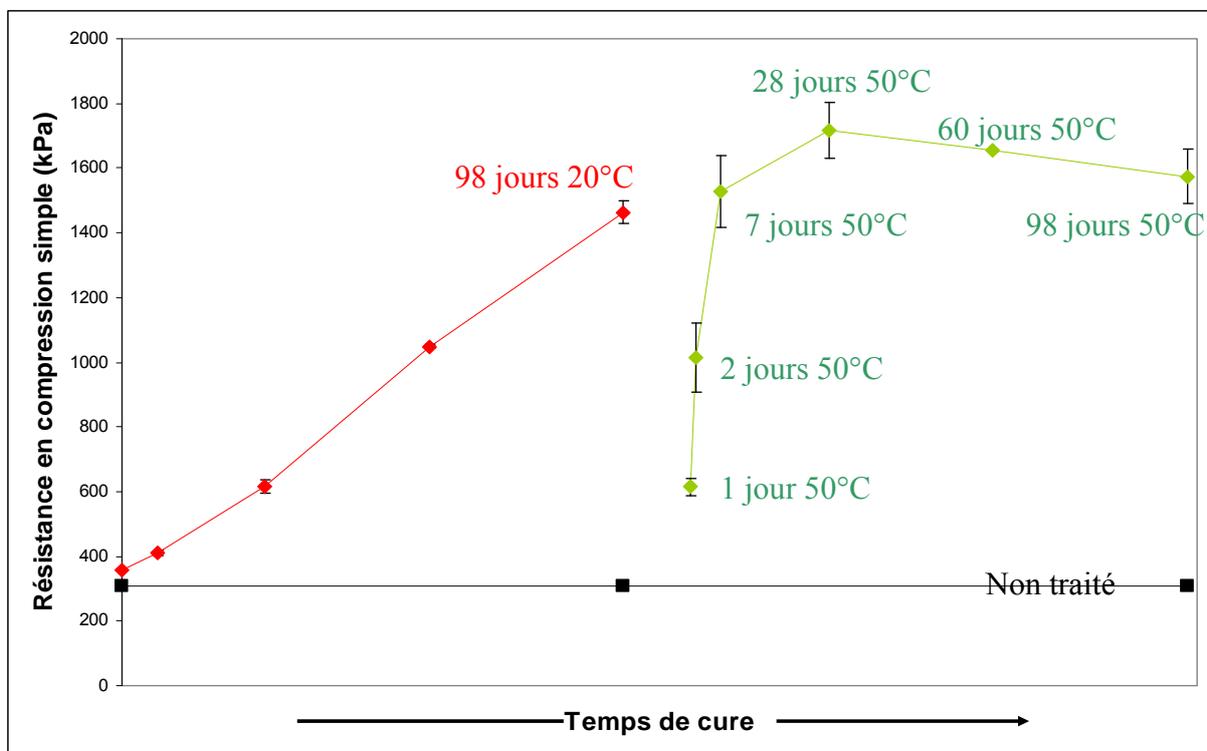


Figure V- 7 : Evolution de la résistance en compression simple de la bentonite calcique traitée avec 10% de chaux, en fonction du temps de cure.

A partir de caractérisations physico-chimiques, nous avons mis en évidence la formation de composés hydratés avec la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui résulte de l'hydratation de la chaux, l'aluminat de calcium hydraté (C_4AH_{13}) et du silicate de calcium hydraté (CSH).

De la même manière que la kaolinite, à partir de des analyses thermiques, nous pouvons suivre l'évolution de la perte de masse sur un intervalle de 150-350°C, qu'on considérera, ici, comme une décomposition d'hydrates, en parallèle de l'évolution du comportement mécanique (**Figure V-8**). A partir de cette figure, nous remarquons que la perte de masse,

attribuée aux composés hydratés, suit la même évolution que celle de la résistance en compression simple. La portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), quant à elle, est rapidement consommée au profit des hydrates. On notera, toutefois, que bien qu'il n'y ait plus de portlandite, la quantité d'hydrates (C_4AH_{13} -CSH) continue à augmenter, ce qui signifie d'une part que la présence de portlandite n'est pas nécessaire à la formation de composés secondaires, et d'autre part que la montmorillonite, autre source de calcium, réagit.

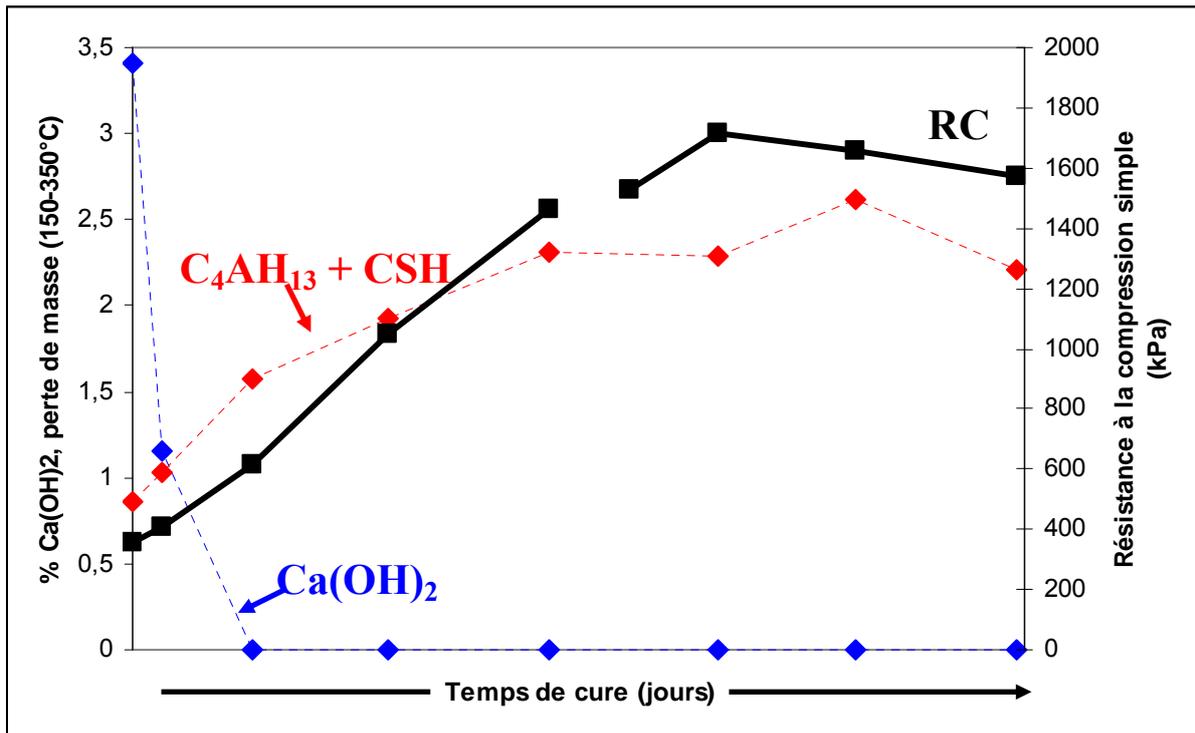


Figure V- 8 : Evolution des pertes de masse des différentes phases et de la résistance en compression simple (RC) au cours du temps.

Les caractérisations minéralogiques ont montré une réactivité des polymorphes de la silice (opale/cristobalite), puisque la réflexion caractéristique de cette phase observée par diffraction des rayons X disparaît au cours du temps. Toutefois, bien que la cristobalite soit l'une des sources principales du silicium et que celle-ci soit rapidement consommée, il a été montré à partir de spectroscopie RMN du solide, que tous les minéraux réagissaient au cours du temps, avec des proportions différentes pour la formation de composés hydratés. L'évolution de la quantité de silicium de chaque minéral (cristobalite, montmorillonite et feldspaths) diminue au cours du temps et justifie également la réactivité de la montmorillonite qui est également source de calcium.

V.2.2. Effet du dosage

L'effet du dosage en chaux sur l'évolution des résistances en compression simple d'éprouvettes de bentonite traitées avec 2, 5 et 10%, dont on rappelle les résultats sur la **figure V-9**, montre que plus le dosage en chaux est important et plus les performances mécaniques sont élevées. Nous remarquons également que, suite à l'ajout de 5 et 10% de chaux, une amélioration significative du comportement mécanique apparaît dès les premières échéances. Cette amélioration s'atténue à long terme pour devenir stable. Ceci est quelque peu différent avec 2% de chaux, où on observe une légère amélioration qui se poursuit à long terme.

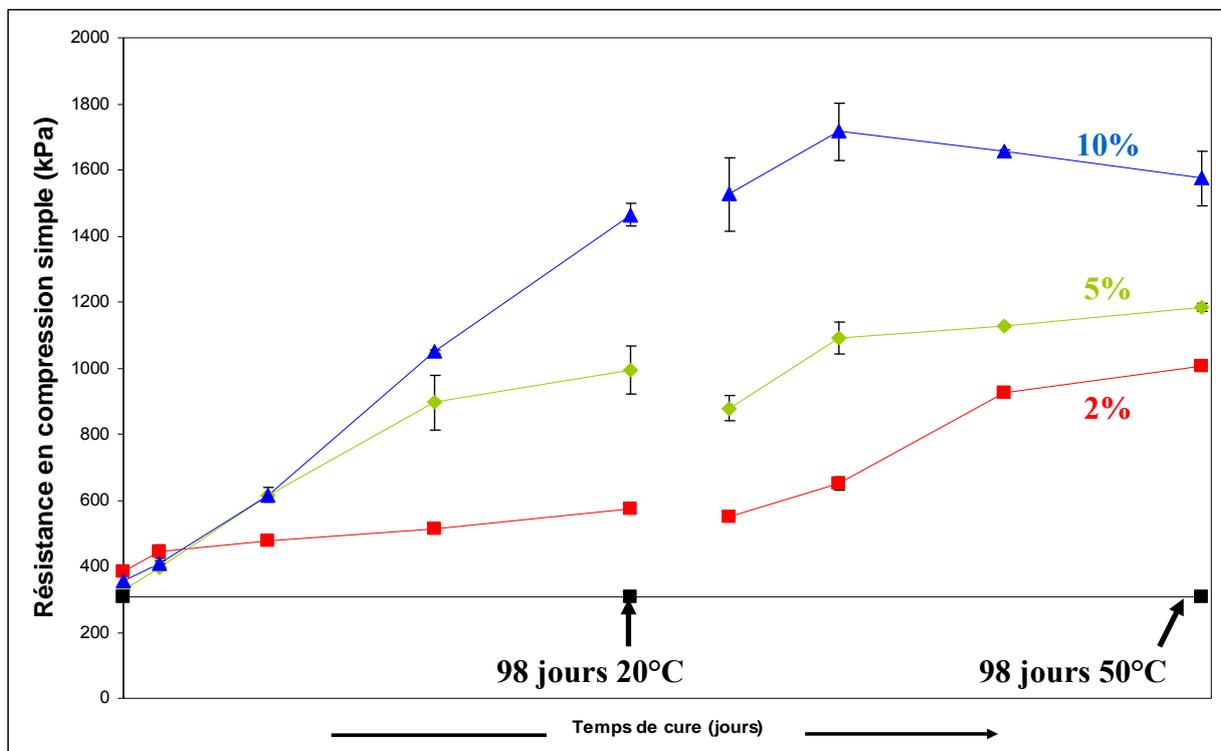


Figure V- 9 : Evolution de la résistance en compression simple d'éprouvettes de bentonite traitées avec 2, 5 et 10% de chaux en fonction du temps.

En termes physico-chimiques, cela se traduit par une formation de composés de type silicate de calcium hydraté (CSH) avec 5 et 10% de chaux et d'aluminate de calcium hydraté (C_4AH_{13}), seulement avec 10% de chaux.

Avec 2% de chaux, la présence de composés secondaires n'est pas certaine. Nous avons pu estimer à partir de RMN du solide qu'il pourrait y avoir 1% de silicate de calcium hydraté formé, dans le cas de l'étude en milieu dilué, contrairement aux dosages à 5 et 10% de chaux qui forment respectivement environ 10 et 20% de silicate de calcium hydraté. On a pu

constater, à partir de l'étude en milieu dilué, qu'au bout de 24 heures avec 2% de chaux, la concentration en calcium en solution était quasi-nulle et que le pH était bien inférieur à ceux rencontrés avec 5 et 10% de chaux. En revanche, la concentration en silicium en solution était plus importante et augmentait au cours du temps. L'adsorption du calcium à la surface des particules pourrait expliquer la forte consommation du calcium, et par conséquent le développement de silicate de calcium hydraté serait amoindri en raison d'un apport en calcium plus faible. Toutefois, la présence de silicate de calcium hydraté, avec 2% de chaux, vient remettre en question l'essai pH proposé par Eades and Grim (1966) pour déterminer le point de fixation de la chaux (PFC), c'est à dire la quantité minimale de chaux à ajouter pour permettre le développement de réactions pouzzolaniques. En effet, pour la bentonite, nous avons déterminé un PFC de 4%, ce qui signifie, selon ces auteurs, que seuls les dosages supérieurs à 4% de chaux peuvent initier des réactions pouzzolaniques. Or, ici, avec 2%, il pourrait y avoir environ 1% de silicate de calcium hydraté dans le système, ce qui vient contredire l'essai pH d'Eades and Grim (1966). Le pH saturé en chaux ne semble donc pas être le paramètre déterminant pour le développement de composés hydratés secondaires.

V.2.3. Effet de la teneur en eau sur le comportement mécanique

Pour les trois dosages en chaux, nous avons pu observer des évolutions des performances mécaniques similaires suivant les conditions de traitement. Sur la période étudiée (98 jours à 20°C) avec 2% de chaux, cela se traduit par une faible modification des performances du matériau. En revanche, avec 5 et 10%, une augmentation peut être observée dès les premiers instants aussi bien pour une faible teneur en eau, $L/S = 0.4$ (éprouvette), que pour une teneur en eau plus importante, $L/S = 1.6$ (pâte à $1W_L$). Pour une plus forte teneur en eau, $L/S = 3.2$ (pâte à $2W_L$), le gain apparaît plus tardivement, probablement en raison d'une dispersion trop importante des particules, ce qui empêche la cohésion.

En termes d'évolution physico-chimique, quelles que soient les conditions de traitement, on a pu mettre en évidence la présence de composés hydratés de type silicate de calcium hydraté et aluminat de calcium hydraté pour le traitement avec 10% de chaux. La comparaison de l'évolution de la perte de masse dans l'intervalle de température 150-350°C est montrée sur la **figure V-10**. L'évolution observée pour les 4 conditions est similaire, en revanche, on constate qu'il y a une perte de masse plus importante pour les systèmes de faibles teneurs

en eau ($L/S < 1.6$). Une teneur en eau trop importante semble donc atténuer la formation d'hydrates.

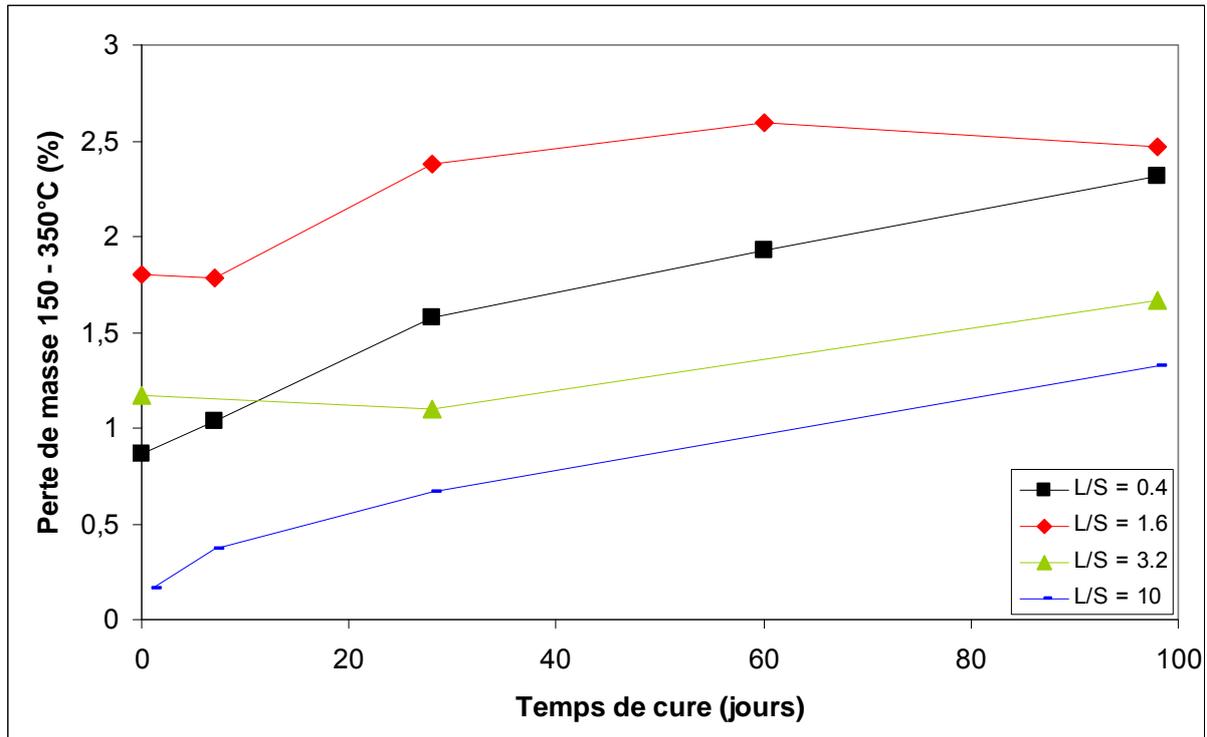


Figure V- 10 : Evolution de la perte de masse dans l'intervalle 150-370°C obtenue par analyse thermogravimétrique de la bentonite traitée avec 10% de chaux avec différentes teneurs en eau.

V.2.4. Synthèse

Ce que nous pouvons retenir des résultats obtenus, c'est :

- Une amélioration rapide et progressive des performances mécaniques qui se manifeste dès les premières échéances. Aux mêmes instants, des composés secondaires de types silicate de calcium hydraté (CSH) et aluminat de calcium hydraté (C_4AH_{13}) avec 10% de chaux se forment. Le comportement mécanique évolue en fonction de la quantité de composés hydratés, comme le montre la **figure V-11**. De la même manière que la kaolinite Polwhite, l'évolution suit une loi exponentielle.

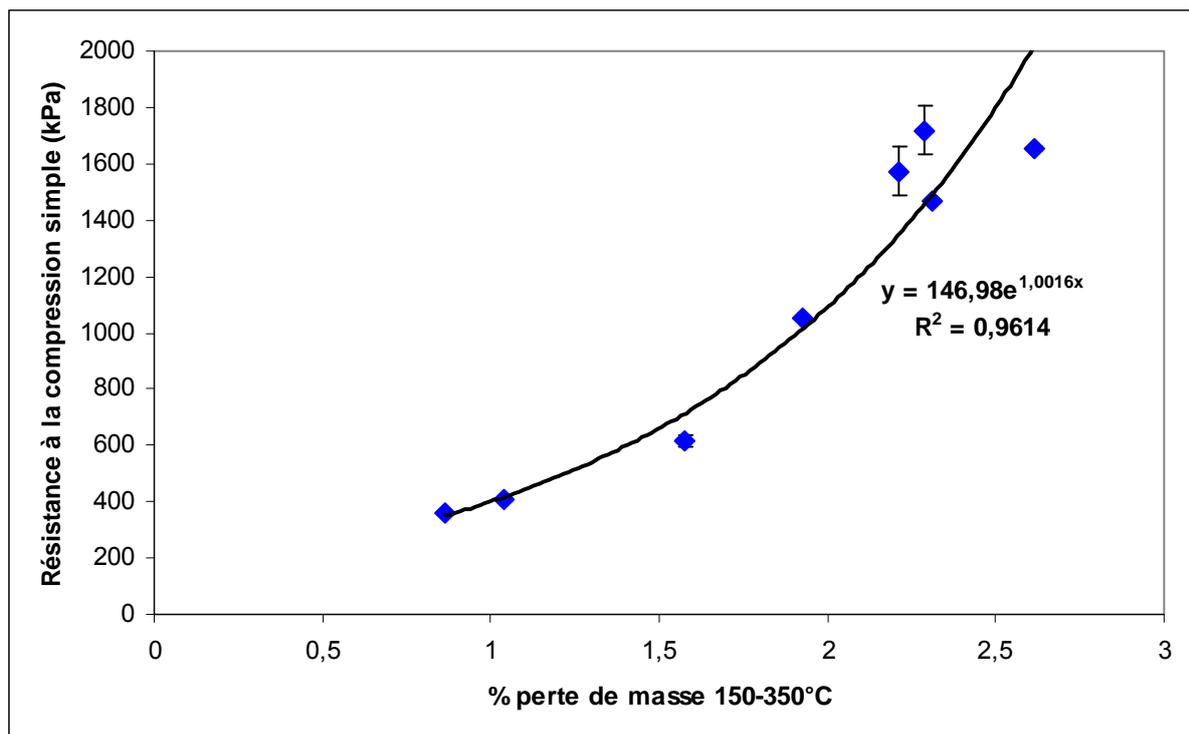


Figure V- 11 : Corrélation entre la résistance à la compression simple et la perte de masse estimée sur l'intervalle de température 150-350°C

Le gain de performance est influencé par le dosage en chaux. Celui-ci est d'autant plus fort que la teneur en chaux est élevée. Cela se traduit par une formation de composés hydratés plus importante avec un dosage important.

Avec 2% de chaux, l'amélioration est faible. Avec ce pourcentage, la formation de composés secondaires ne semblent pas suffisante pour entraîner des modifications significatives.

- Quelles que soient les conditions de traitement, l'évolution des performances mécaniques est similaire pour les trois dosages. Toutefois, la formation de composés hydratés semble se produire plus rapidement avec une teneur en eau plus importante. Une répartition plus homogène de la chaux peut favoriser les interactions.

- Enfin, nous avons mis en évidence que tous les minéraux réagissaient au cours du temps lors du traitement.

V.3. CONCLUSION

Ce chapitre a été l'occasion de rappeler les différents résultats obtenus lors de cette étude, avec l'objectif de coupler l'étude physico-chimique au comportement macroscopique de deux matériaux argileux aux propriétés géotechniques et physico-chimique différentes.

Dans le cas de la kaolinite, l'effet du traitement à la chaux se traduit par deux mécanismes qui sont l'adsorption du calcium et la dissolution des minéraux argileux. Le premier mécanisme, rapide, entraîne une modification du comportement mécanique du matériau par l'intermédiaire d'une augmentation de la cohésion. Toutefois, cette première réaction semble retarder le second mécanisme par le recouvrement de la surface des particules argileuses. Une diminution de la concentration en groupements hydroxyles à la surface des minéraux argileux ralentit la cinétique de dissolution. La conséquence est la formation de composés secondaires au delà de 60 jours de cure. On ajoutera que la dissolution concerne les minéraux argileux (kaolinite, muscovite). Le quartz, quant à lui, ne réagit pas. La formation de composés de type aluminat et silicate de calcium hydraté permet d'augmenter le comportement mécanique du matériau traité.

Dans le cas de la bentonite calcique, la réactivité entre la chaux et les minéraux constitutifs du matériau est différente de celle rencontrée avec la kaolinite. En effet, on a pu mettre en évidence une réactivité plus rapide qui se traduit par la formation de composés de type silicate de calcium hydraté (CSH). Tous les minéraux (cristobalite, montmorillonite, feldspaths) réagissent au cours du traitement. Toutefois, avec un trop faible dosage (2%), il apparaît que la majorité du calcium est adsorbé et ne permet pas une formation importante de composé hydraté. Par conséquent, avec une faible teneur en chaux, peu d'amélioration mécanique est observée.

On se trouve ainsi avec deux réactivités différentes entre les deux matériaux qui se différencient principalement par une cinétique et une formation de composés secondaires de natures différentes. Dans le cas de la kaolinite, l'aluminium est l'élément préférentiellement dissout alors que dans le cas de la bentonite, c'est le silicium. Ceci est lié à une différence structurale des minéraux argileux. Dans le cas de la kaolinite, la couche octaédrique d'aluminium est une surface basale, alors que dans la montmorillonite elle est située entre

deux couches de tétraèdres de silicium. Dans ce cas, l'accessibilité de cette couche ne se fait que par la surface latérale ou après dissolution des couches tétraédriques. Toutefois, ici, nous pouvons nous poser la question sur la formation du silicate de calcium hydraté dans le cas de la kaolinite, qui intervient seulement à long terme (50°C), contrairement à la bentonite, alors que ce minéral argileux présente une surface basale tétraédrique, comme la montmorillonite. Dans la montmorillonite, le silicium se dissout plus rapidement, contrairement à la kaolinite. Une des explications qu'on peut avancer est une quantité de défauts structuraux, telle que la substitution de silicium par l'aluminium dans la couche tétraédrique, plus importante dans le cas de la montmorillonite, ce qui favoriserait une dissolution de la couche tétraédrique.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche qui vise à optimiser le traitement des sols à la chaux, en l'étendant aux sols très argileux. L'étude présentée dans ce mémoire a pour objectif principal d'apporter des éléments sur la compréhension des effets de la chaux sur les matériaux argileux de manière à pouvoir optimiser l'utilisation de ces matériaux dans les projets d'infrastructures.

La démarche suivie dans cette étude était, d'une part, d'évaluer l'effet de la chaux sur le comportement mécanique de différents matériaux argileux et, d'autre part, d'identifier les interactions qui ont lieu entre la chaux et les minéraux argileux. La finalité de cette démarche est d'essayer de corrélérer l'évolution physico-chimique au comportement mécanique des matériaux argileux traités à la chaux.

Pour ce faire, nous avons étudié l'effet de la chaux sur deux matériaux, la kaolinite Polwhite et la bentonite calcique Ikobond, principalement constituées de kaolinite et de montmorillonite calcique. Ces deux minéraux sont représentatifs des deux grandes familles argileuses (T – O et T – O – T, respectivement). L'influence de plusieurs paramètres, comme le dosage en chaux, la teneur en eau et la température, a été considérée pour les deux matériaux, aussi bien d'un point de vue mécanique que physico-chimique.

Les résultats décrits dans le **chapitre III** nous ont permis de montrer que l'effet de la chaux sur l'évolution du comportement mécanique était différent pour les deux matériaux. Dans le cas de la kaolinite Polwhite, l'ajout de chaux modifie faiblement le comportement mécanique de l'argile, aux premiers instants du traitement. Cette modification est suivie d'une période sans évolution qui, à long terme, mène à des caractéristiques mécaniques d'autant plus importantes que le dosage en chaux est fort. La caractérisation du comportement mécanique de la bentonite traitée à la chaux a mis en évidence une cinétique identique quelle que soit la teneur en chaux. Elle se résume en une amélioration progressive des performances mécaniques jusqu'à atteindre un palier où la résistance n'évolue plus.

Conclusion générale

Dans des conditions hydriques plus importantes, l'évolution des performances mécaniques n'est pas modifiée dans le cas de la kaolinite. En revanche, avec la bentonite, une humidité plus importante retarde l'effet du traitement sur l'amélioration du comportement mécanique.

Dans le **chapitre IV**, nous nous sommes intéressés à l'évolution physico-chimique au sein des matériaux traités. Dans un premier temps, cette étude était l'occasion de justifier que la température de traitement (50°C) agissait seulement comme un paramètre cinétique sur traitement. Les résultats obtenus, pour les matériaux traités à 50°C, pouvaient alors être considérés comme ceux représentant les effets à long terme.

Dans un deuxième temps, les caractérisations physico-chimiques ont confirmé la différence de réactivité entre les deux matériaux, qui se manifeste par une cinétique et une formation de produits secondaires différents.

D'un point de vue cinétique, la bentonite calcique présente une plus grande réactivité (consommation de la chaux plus rapide) et la formation de composés secondaires se produit plus tôt. Avec la kaolinite Polwhite, l'adsorption de calcium semble influencer la cinétique de réaction, puisque les premiers produits de réaction, dans le cas des éprouvettes, sont seulement apparus après 60 jours de traitement. Ces produits formés sont principalement des silicates de calcium hydratés, pour la bentonite calcique Ikobond, alors qu'avec la kaolinite Polwhite, on retrouve aussi bien des aluminates que des silicates de calcium hydratés. Ensuite, ce travail a montré que tous les minéraux (argileux et autres), hormis le quartz, réagissent au cours du traitement.

Enfin, la synthèse effectuée, dans le cadre du **chapitre V**, nous a permis de montrer qu'il était possible de coupler les évolutions physico-chimiques au comportement mécanique des matériaux traités à la chaux.

Pour les courtes échéances, l'adsorption du calcium prédomine dans le traitement de la kaolinite Polwhite, alors qu'avec la bentonite calcique, des composés secondaires (silicates de calcium hydratés) apparaissent. Cette différence initiale entraîne des différences sur l'évolution du comportement mécanique. En effet, nous avons pu montrer que les performances mécaniques sont d'autant plus importantes qu'il y a de composés hydratés au sein des matériaux. Les silicates de calcium hydratés augmentent de façon significative la cohésion au sein d'un matériau. Par conséquent, l'amélioration des performances apparaît plus rapidement dans le cas de la bentonite calcique.

Conclusion générale

A plus long terme, on se trouve avec un effet inverse, où cette fois c'est la kaolinite Polwhite qui développe des aluminates et silicates de calcium hydratés, tandis qu'il y a une stagnation dans le développement de ces composés dans la bentonite calcique. La chaux étant totalement consommée dans ce dernier cas, la réactivité est plus faible.

Finalement, cette étude a montré une évolution physico-chimique qui passe par de l'adsorption puis par la formation de composés secondaires. Toutefois, les résultats obtenus ne nous ont pas permis d'identifier sous quelle forme est adsorbé le calcium (forme hydraté, ou non). Des caractérisations de surface (XPS, AFM) peuvent être envisagées de façon à pouvoir identifier l'origine des interactions avec les minéraux argileux lors du traitement à la chaux. Ceci permettrait d'approfondir la compréhension de la réactivité entre la chaux et les minéraux argileux.

Cette étude a également montré que la nature du minéral argileux a un rôle primordial sur la réactivité avec la chaux. Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié une montmorillonite initialement saturés en calcium. Il serait donc intéressant de conduire une étude similaire sur d'autres minéraux argileux, notamment sur les minéraux non saturés en calcium, tels qu'une montmorillonite sodique, de façon à identifier l'influence d'un échange cationique sur le traitement des argiles. Ceci permettrait de définir une base décrivant l'évolution physico-chimique et mécanique en fonction de la nature du minéral argileux.

Il serait également intéressant d'étendre cette étude physico-chimique et mécanique en associant les matériaux utilisés dans ce travail (kaolinite Polwhite et bentonite calcique), à d'autres minéraux (matières organiques, par exemple) de manière à évoluer vers des systèmes de plus en plus complexes et de plus en plus proches de ce qui peut se rencontrer sur chantier.

BIBLIOGRAPHIE

- Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlicher, A., 2005. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35(3): 609-613.
- Anday, M.C., 1961. Accelerated curing for lime-stabilized soil. Highway Research Board, n°204, Washington D.C.: 1-13.
- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., 2003. Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation. *Journal of Inorganic Chemistry*, 42(7): 2280-2287.
- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., 2004. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 34(5): 857-868.
- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., 2006. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 36(1): 3-17.
- Bauer, A., Berger, G., 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C. *Applied Geochemistry*, 13(7): 905-916.
- Bauer, A., Velde, B., Berger, G., 1998. Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*, 13(5): 619-629.
- Bell, F.G., 1996. Lime stabilization of clay minerals and soils. *Engineering Geology*, 42(4): 223-237.
- Benezet, J.C., Benhassaine, A., 1999. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. *Powder Technology*, 103(1): 26-29.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. Handbook of clay science Vol 1, Elsevier Publications (Editors), 1224 p.
- Boardman, D.I., Glendinning, S., Rogers, C.D.F., 2001. Development of stabilisation and solidification in lime-clay mixes. *Geotechnique*, 51(6): 533-543.
- Bouchet, A., Cassagnabère, A., Parneix, J.C., 2004. Batch experiments: results on MX80. In: N. Michau (Editor), *Ecoclay II: Effect of Cement on Clay Barrier Performance Phase II. Final Report (ANDRA)*.
- Brady, P.V., Walther, J.V., 1990. Kinetics of quartz dissolution at low-temperatures. *Chemical Geology*, 82(3-4): 253-264.

- Burgos, W.D., Pisutpaisal, N., Mazzaresse, M.C., Chorover, J., 2002. Adsorption of quinoline to kaolinite and montmorillonite. *Environmental Engineering Science*, 19(2): 59-68.
- Cabane, N., 2004. Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques: contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, Université Jean Monet, 182 p.
- Cabrera, J., Rojas, M.F., 2001. Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system. *Cement and Concrete Research*, 31(2): 177-182.
- Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., Eren, E., 2009. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3): 242-248.
- Chen, X., 2007. Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment Portland hydratée, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 202 p.
- Chermak, J.A., 1993. Low-temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the opalinus shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 41(3): 365-372.
- Clare, K.E., Cruchley, A.E., 1957. Laboratory experiments in the stabilization of clays with hydrated lime. *Geotechnique*, 7: 97-110.
- Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals*, 52(5): 515-532.
- Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J., 1996a. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. *Advanced Cement Based Materials*, 3(3-4): 133-143.
- Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J., 1996b. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3(3-4): 144-156.
- Damidot, D., 1995. Description d'une méthode pour calculer les digrammes de phases solides-liquides. Application à l'étude du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ en relation avec l'hydratation du ciment. Thèse d'habilitation, Université de Bourgogne.
- Damidot, D., Glasser, F.P., 1995. Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C by thermodynamic calculations. *Cement and Concrete Research*, 25(1): 22-28.

Bibliographie

- Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M., Glasser, F.P., 1994. Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O closed-system at 25°C and the influence of Na₂O. *Cement and Concrete Research*, 24(3): 563-572.
- Das, S.K., Mitra, A., Daspoddar, P.K., 1996. Thermal analysis of hydrated calcium aluminates. *Journal of Thermal Analysis*, 47(3): 765-774.
- Diamond, S., Kinter, E.B., 1965. Mechanisms of soil-lime stabilization. *Highway Research Record*, 92: 83-102.
- Diamond, S., White, J.L., Dolch, W.L., 1963. Transformation of clay minerals by calcium hydroxide attacks. *Clays and Clay Minerals*, 12: 359-379.
- Duchesne, J., Reardon, E.J., 1995. Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions. *Cement and Concrete Research*, 25(5): 1043-1053.
- Eades, J.L., Grim, R.E., 1960. Reaction of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization. *Highway Research Board Bulletin*, 262: 51-63.
- Eades, J.L., Grim, R.E., 1966. A quick test to determine requirements for lime stabilization. *Highway Research Board Bulletin*, 139: 61-72.
- Eberl, D.D., Velde, B., McCormick, T., 1993. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, 28(1): 49-60.
- Elert, K., Sebastian, E., Valverde, I., Rodriguez-Navarro, C., 2008. Alkaline treatment of clay minerals from the Alhambra formation: implications for the conservation of earthen architecture. *Applied Clay Science*, 39(3-4): 122-132.
- Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J., Petit, J.C., 1998. Characterization of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by ²⁷Al MQ-MAS NMR. *Inorganic Chemistry*, 37(15): 3726-3733.
- Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J.C., Richet, C., Marchand, J.M., Zanni, H., 1999. Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(37): 7796-7802.
- Faucon, P., Delaye, J.M., Virlet, J., 1996. Molecular dynamics simulation of the structure of calcium silicate hydrates .1. Ca_{4+x}Si₆O_{14+2x}(OH)_(4-2x)(H₂O)₂ (0<=x<=1). *Journal of Solid State Chemistry*, 127(1): 92-97.
- Faucon, P., Delaye, J.M., Virlet, J., Jacquinet, J.F., Adenot, F., 1997. Study of the structural properties of the C-S-H(I) by molecular dynamics simulation. *Cement and Concrete Research*, 27(10): 1581-1590.
- Ferrage, E., 2004. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 326 p.

Bibliographie

- Fiebig, J., Hoefs, J., 2002. Hydrothermal alteration of biotite and plagioclase as inferred from intragranular oxygen isotope- and cation-distribution patterns. *European Journal of Mineralogy*, 14(1): 49-60.
- Giraudeau-Lenain, C., 2009. Interactions organo - aluminates dans les ciments. Intercalation de polyméthacrylates-g-PEO dans l'hydrocalumite, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris, 174 p.
- Goodman, B.A., Russell, J.D., Montez, B., Oldfield, E., Kirkpatrick, R.J., 1985. Structural studies of imogolite and allophanes by ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic-resonance spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12(6): 342-346.
- Gridi-Bennadji, F., 2007. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite - kaolinite. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 182 p.
- Hellmann, R., Dran, J.C., DellaMea, G., 1997. The albite-water system .3. Characterization of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300°C using MeV ion beam techniques. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61(8): 1575-1594.
- Hilt, G.H., Davidson, D.T., 1960. Lime fixation in clayey soils. *Highway Research Board Bulletin*, 262: 20-32.
- Holt, C.C., Freer-Hewish, R.J., 1996. Lime treatment of capping layers in accordance with the current specification for highway works, p. 51-61, In: *Lime Stabilisation*, Rogers, C.D.F., Glendinning, S., Dixon, N., Thomas Telford (Editor).
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R., 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 62(3): 417-431.
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R., 1999. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 3261-3275.
- Khatab, A.S., 2002. Comportement mécanique d'une argile gonflante stabilisée à la chaux, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 250 p.
- Kirkpatrick, R.J., Kinsey, R.A., Smith, K.A., Henderson, D.M., Oldfield, E., 1985. High resolution solid-state sodium-23, aluminium-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *American Mineralogist*, 70: 106-123.
- Kohler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67(19): 3583-3594.
- Konan, K.L., Peyratout, C., Bonnet, J.P., Smith, A., Jacquet, A., Magnoux, P., Ayrault, P., 2007. Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated

Bibliographie

- calcium hydroxide medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1): 101-108.
- Konan, K.L., Peyratout, C., Smith, A., Bonnet, J.P., Rossignol, S., Oyetola, S., 2009. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1): 103-109.
- Lagaly, G., 2006. Colloid clay science, p. 141-245, In: *Handbook of clay science*, Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Elsevier (Editor)
- Lager, G.A., VonDreele, R.B., 1996. Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa. *American Mineralogist*, 81(9-10): 1097-1104.
- Lasledj, A., 2009. *Traitement des sols argileux à la chaux: processus physico-chimique et propriétés géotechniques*, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 359 p.
- Le Runigo, B., 2008. *Durabilité d'un limon traité à la chaux et soumis à différentes sollicitations hydrauliques: comportements physico-chimique, microstructural, hydraulique et mécanique*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 193 p.
- Lecoq, X., 1993. *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 137 p.
- Lee, W.K.W., Van Deventer, J.S.J., 2007. Chemical interactions between siliceous aggregates and low-Ca alkali-activated cements. *Cement and Concrete Research*, 37(6): 844-855.
- Letaief, S., Detellier, C., 2008. Interlayer grafting of glycidol (2,3-epoxy-1-propanol) on kaolinite. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 86(1): 1-6.
- Little, D.N., 1995. *Handbook for stabilization of pavement subgrades and base courses with lime*. National Lime Association, Arlington, 219 p.
- Locat, J., Berube, M.A., Choquette, M., 1990. Laboratory investigations on the lime stabilization of sensitive clays - shear-strength development. *Canadian Geotechnical Journal*, 27(3): 294-304.
- Locat, J., Tremblay, H., Leroueil, S., 1996. Mechanical and hydraulic behaviour of a soft inorganic clay treated with lime. *Canadian Geotechnical Journal*, 33(4): 654-669.
- Ma, C., Eggleton, R.A., 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 47(2): 174-180.
- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., 2007. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 37: 1379-1410.

Bibliographie

- Meducin, F., Bresson, B., Lequeux, N., de Noirfontaine, M.N., Zanni, H., 2007. Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research*, 37(5): 631-638.
- Mercury, J.M.R., Turrillas, X., de Aza, A.H., Pena, P., 2006. Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO_2 at temperatures below 90°C . *Journal of Solid State Chemistry*, 179(10): 2988-2997.
- Minard, H., 2003. Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C_3S - C_3A - sulfates - alcalins, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 183 p.
- Mooney, M.A., Toohey, N.M., 2010. Accelerated curing and strength-modulus correlation for lime-stabilized soils, Research Report of Colorado Department of Transportation, 45 p.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd Edition, Oxford University Press (Editor), 378 p.
- Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., 2004. Experimental transformation of Na,Ca-smectite under basic conditions at 150°C . *Applied Clay Science*, 26(1-4): 259-273.
- Muller, C.J., 2005. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics, Thèse de Doctorat, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 125 p.
- Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato, T., Iida, Y., 2004. Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions. *Applied Clay Science*, 27(1-2): 53-65.
- Nonat, A., 2005. Modelling hydration and setting of cement. *Ceramics*, 92: 247-257.
- Odler, I., 2003. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, p. 241-298, In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Hewlett (Editor).
- Oelkers, E.H., Schott, J., Gauthier, J.M., Herrero-Roncal, T., 2008. An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 72(20): 4948-4961.
- Osula, D.O.A., 1996. A comparative evaluation of cement and lime modification of laterite. *Engineering Geology*, 42(1): 71-81.
- Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T., Kakali, G., 2007. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Materials Science*, 42(9): 2967-2973.
- Pardal, X., Pochard, I., Nonat, A., 2009. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. *Cement and Concrete Research*, 39(8): 637-643.

Bibliographie

- Pena, P., Mercury, J.M.R., de Aza, A.H., Turrillas, X., Sobrados, I., Sanz, J., 2008. Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(8): 1744-1752.**
- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C., Blackwood, D.S., 2001. A laboratory manual for X-ray powder diffraction. U.S. Geological Survey, Open-File Report 01-041.**
- Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 66(5): 689-708.**
- Rao, S.M., Shivananda, P., 2005. Role of curing temperature in progress of lime-soil reactions. *Geotechnical and Geological Engineering*, 23: 79-85.**
- Renaudin, G., 1998. I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite, II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium: les phases AFm (aluminates tétracalciques hydratés), Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré - Nancy I, 266 p.**
- Renaudin, G., Francois, M., Evrard, O., 1999. Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound. *Cement and Concrete Research*, 29(1): 63-69.**
- Richardson, I.G., 1999. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8): 1131-1147.**
- Richardson, I.G., 2004. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-fumace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 34(9): 1733-1777.**
- Richardson, I.G., Brough, A.R., Brydson, R., Groves, G.W., Dobson, C.M., 1993. Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(9): 2285-2288.**
- Rios, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A., 2009. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175°C from kaolinite and metakaolinite in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: a comparative study. *Applied Clay Science*, 43(2): 228-237.**
- Rivas Mercury, J.M.P., P.; De Aza, A.H.; Turrillas, X.; Sobrados, I.; Sanz, J., 2007. Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR investigations on Si-substituted hydrogarnets. *Acta Materialia*, 55: 1183-1191.**
- Rogers, C.D.F., Glendinning, S., 2000. Lime requirement for stabilization. *Transportation Research Record*, 1721: 9-18.**

Bibliographie

- Rossi, P.L., Ildefonse, P., De Nobrega, M.T., Chauvel, A., 1983. Study of structural and mineralogical transformations caused by compaction with or without lime addition to lateric clays from Brazil. *Bulletin of the International Association of Engineering Geology* 28: 153-159.
- Rozalen, M., Huertas, F.J., Brady, P.V., 2009. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 73(13): 3752-3766.
- Rozalen, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., Garcia-Palma, S., Linares, J., 2008. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 72(17): 4224-4253.
- Saikia, N.J., Sengupta, P., Gogoi, P.K., Borthakur, P.C., 2002. Hydration behaviour of lime-co-calcined kaolin-petroleum effluent treatment plant sludge. *Cement and Concrete Research*, 32(2): 297-302.
- Sakizci, M., Alver, B.E., Yorukogullari, E., 2009. Thermal behavior and immersion heats of selected clays from Turkey. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(2): 429-436.
- Sanz, J., Serratosa, J.M., 1984. Distinction of tetrahedrally and octahedrally coordinated Al in phyllosilicates by NMR-spectroscopy. *Clay Minerals*, 19(1): 113-115.
- Sauzeat, E.G., D., Villieras, F., Dubessy, J., Francois, M., Pfeiffert, C., Pelletier, M., Ruck, R., Barrès, O., Yvon, J., Cathelineau, M., 2001. Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80, Rapport ANDRA n° CRP0ENG 01-001, 82 p.
- Schneider, J., Cincotto, M.A., Panepucci, H., 2001. ²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research*, 31(7): 993-1001.
- Skibsted, J., Hall, C., 2008. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research*, 38(2): 205-225.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.H., Soper, A.K., Greathouse, J.A., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3358-3364.
- Stumm, W., 1997. Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces - Physicochemical and Engineering Aspects*, 120(1-3): 143-166.
- Sun, G.K., Young, J.F., Kirkpatrick, R.J., 2006. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, 36(1): 18-29.

Bibliographie

- Thompson, J.G., 1984. Two possible interactions of ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectra of kaolin-group minerals. *Clays and Clay Minerals*, 32: 233-234.**
- Thompson, J.G., Barron, P.F., 1987. Further consideration of the ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectrum of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 35(1): 38-42.**
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinsignon, C., Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1): 234-246.**
- Walther, J.V., 1996. Relation between rates of aluminosilicate mineral dissolution, pH, temperature, and surface charge. *American Journal of Science*, 296(7): 693-728.**
- Whittington, B.I., Cardile, C.M., 1996. The chemistry of tricalcium aluminate hexahydrate relating to the Bayer industry. *International Journal of Mineral Processing*, 48(1-2): 21-38.**
- Xu, B.A., Giles, D.E., Ritchie, I.M., 1997. Reactions of lime with aluminate-containing solutions. *Hydrometallurgy*, 44(1-2): 231-244.**
- Zendri, E., Lucchini, V., Biscontin, G., Morabito, Z.M., 2004. Interaction between clay and lime in "cocciopesto" mortars: a study by ^{29}Si MAS spectroscopy. *Applied Clay Science*, 25(1-2): 1-7.**
- Zhou, Z.H., Gunter, W.D., 1992. The nature of the surface-charge of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 40(3): 365-368.**
- Zysset, M., Schindler, P.W., 1996. The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60(6): 921-931.**

RESUMÉ et MOTS CLÉS

Titre et résumé en français

Approche Multi-Echelle du Traitement des Sols à la Chaux – Etude des Interactions avec les Argiles

Afin de valoriser les matériaux présents sur les sites de projets d'infrastructures, le traitement à la chaux est une technique souvent utilisée, puisqu'elle permet d'améliorer les performances mécaniques et la maniabilité des sols. Toutefois, cette technique trouve ses limites avec les sols argileux où les améliorations escomptées ne sont pas obtenues. Afin d'optimiser cette technique et de valoriser les sols argileux, une étude physico-chimique des interactions entre la chaux et les minéraux argileux et un lien avec l'aspect mécanique est donc essentiel pour comprendre comment la chaux interagit avec les minéraux du sol et modifie le comportement macroscopique.

Les effets de l'addition de chaux sur le comportement macroscopique de deux argiles (kaolinite et bentonite calcique) ont donc été étudiés. Les résultats montrent que l'ajout de chaux améliore les performances mécaniques des argiles, quelles que soient les conditions hydriques. Ces améliorations sont plus rapides dans le cas de la bentonite. Le couplage entre l'aspect macroscopique et physico-chimique montre que les améliorations sont en lien avec la formation de composés secondaires de type silicates, aluminates et carboaluminates de calcium hydratés qui augmentent la cohésion au sein des matériaux. Les améliorations des comportements mécaniques sont d'autant plus importantes qu'il y a de composés secondaires formés. Les caractérisations physico-chimiques montrent également que tous les minéraux rencontrés dans cette étude (kaolinite, muscovite, montmorillonite, feldspaths, quartz, cristobalite) sont modifiés lors du traitement à la chaux.

Mots clés : Kaolinite, bentonite calcique, chaux, réaction pouzzolanique, résistance à la compression, résistance au cisaillement

Titre et résumé en anglais

Multi-Scale Approach of Soils Treated with Lime – Interactions Study with Clays

In order to re-use materials present in the vicinity of earthwork projects, lime treatment is a technique commonly used since it improves mechanical properties and workability of soils. However, this technique is ineffective with clay soils where expected improvements are not reached. In order to develop lime-treatment to clay soils, a physico-chemical study about interactions between lime and clay minerals and a link with the macroscopic aspect is essential to understand how does lime interact with soil minerals and modify macroscopic behaviour.

Consequently, the study of lime-treatment on two clays (kaolinite and calcium bentonite) has been performed. Results show an increase of mechanical properties of these clays, for different hydrous conditions. These improvements are faster with calcium bentonite. The coupling between macroscopic and physico-chemical aspects show that these improvements are linked to the development of secondary compounds such as calcium silicate hydrated, calcium aluminate hydrated and calcium carboaluminate hydrated phases. These phases increase cohesion into the materials. The mechanical improvements are as important as there are secondary phases formed. The physico-chemical characterisations show also that all minerals present in the different materials (kaolinite, muscovite, montmorillonite, feldspars, quartz and cristobalite) are modified during the lime-treatment.

Key words: Kaolinite, calcium bentonite, lime, pozzolanic reaction, compressive strength, shear strength