HAL
open science

Étude physicochimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers.

Sophie Husson

To cite this version:

Sophie Husson. Étude physicochimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991. Français. NNT : 1991INPG4204 . tel-00844622

HAL Id: tel-00844622

https://theses.hal.science/tel-00844622v1

Submitted on 15 Jul 2013

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

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° D'ORDRE : 55 CD

THESE

Présentée par

Sophie HUSSON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES

MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : Génie des Procédés)

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE DES INTERACTIONS CIMENT-FILLERS. Application aux mortiers.

soutenue à SAINT-ETIENNE le 25 Mars 1991

composition du jury :

Monsieur	L. BONNETAIN	Président
Mademoiselle	M. BOUDEULLE	Rapporteurs
Monsieur	J. PERA	
Messieurs	B. GUILHOT	Examinateurs
	M. LAMBERT	
	J. POZZETO	
	M. SOUSTELLE	

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° D'ORDRE : 55 CD

THESE

Présentée par

Sophie HUSSON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES

MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : Génie des Procédés)

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE DES INTERACTIONS CIMENT-FILLERS. Application aux mortiers.

soutenue à SAINT-ETIENNE le 25 Mars 1991

composition du jury :

Monsieur	L. BONNETAIN	Président
Mademoiselle Monsieur	M. BOUDEULLE J. PERA	Rapporteurs
Messieurs	B. GUILHOT M. LAMBERT J. POZZETO M. SOUSTELLE	Examinateurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel DARRIEULAT
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Jean-Pierre LOWYS
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédes
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel
ENSIEG	BARRAUD	Alain
ENSPG	BAUDELET	Bernard
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre
ENSERG	BLIMAN	Samuel
ENSHMG	BOIS	Philippe
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien
ENSPG	BONNET	Guy
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre
IUFA	BRUNET	Yves
ENSHMG	CAILLERI E	Denis
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François
ENSPG	CHARTIER	Germain
ENSERG	CHENEVIER	Pierre
UFR PGP	CHERADAME	Hervé
ENSIEG	CHERUY	Arlette
ENSERG	CHOVET	Alain
ENSERG	COHEN	Joseph
ENSEEG	COLINET	Catherine
ENSIEG	CORNUT	Bruno
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis
ENSERG	COUMES	André
ENSIMAG	CROWLEY	James
ENSHMG	DARVE	Félix
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François
ENSERG	DEPEY	Maurice
ENSPG	DEPORTES	Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel
ENSEEG	DESRE	Pierre
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc
ENSEEG	DURAND	Francis
ENSPG	DURAND	Jean-Louis
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves
ENSIEG	FOGGIA	Albert
ENSIMAG	FONLUPT	Jean
ENSIEG	FOULARD	Claude
UFR PGP	GANDINI	Alessandro
ENSPG	GAUBERT	Claude
ENSERG	GENTIL	Pierre
ENSIEG	GENTIL	Sylviane
IUFA	GREVEN	Hélène
ENSIEG	GUEGUEN	Claude
ENSERG	GUERIN	Bernard
ENSEEG	GUYO T	Pierre
ENSIEG	IVANES	Marcel
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre
ENSPG	JOST	Rémy
ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre
ENSHMG	LORET	Benjamin
ENSEEG	LOUCHET	François
ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSIMAG	MAZARE	Guy
ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSHMG	MOREAU	René
ENSIEG	MORET	Roger
ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSHMG	OBLED	Charles
ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSIEG	PERRET	Robert
ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	POUPOT	Christian
ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSPG	REINISCH	Raymond
UFR PGP	RENAUD	Maurice
UFR PGP	ROBERT	André
ENSIMAG	ROBERT	François
ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSPG	VINCENT	Henri
ENSERG	ZADWORNY	François

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice...	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles	30/09/1991

.../...

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

d'habilitation à diriger des recherches

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENTIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUDIER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

ENSEEG	HAMMOU	Abdelkader
	MARTIN-GARIN	Régina
	SARRAZIN	Pierre
	SIMON	Jean-Paul
ENSERG	BOREL	Joseph
ENSIEG	DESCHIZEAUX	Pierre
	GLANGEAUD	François
	PERARD	Jacques
	REINISCH	Raymond
ENSHMG	ROWE	Alain
ENSIMAG	COURTIN	Jacques
C.E.N.G	CADET	Jean
	COEURE	Philippe
	DELHAYE	Jean-Marc
	DUPUY	Michel
	JOUVE	Hubert
	NICOLAU	Yvan
	NIFENECKER	Hervé
	PERROUD	Paul
	PEUZIN	Jean-Claude
	TAIEB	Maurice
	VINCENDON	Marc

Laboratoire extérieurs :

C.N.E.T.	DEVINE	Rodericq
	GERBER	Roland
	MERCKEL	Gérard
	PAULEAU	Yves

XXXXXXXXXXXXXXXXX

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre deux laboratoires:

* le laboratoire des Matériaux-Minéraux de l'INSA de Lyon

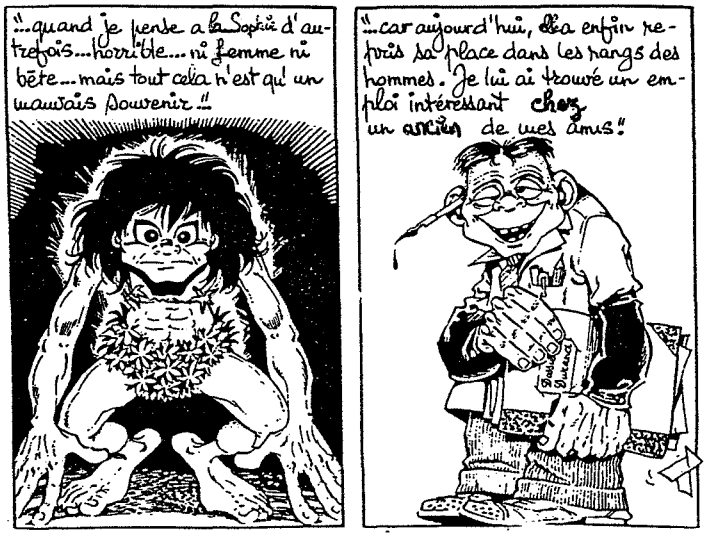
* le département Chimie-Physique des Processus Industriels de l'ENSM de Saint-Etienne

Je remercie le Professeur J.Pera, Directeur du laboratoire des Matériaux Minéraux pour l'accueil et les moyens mis à disposition pour le déroulement de ce travail.

Je voudrais exprimer aussi toute ma reconnaissance au Professeur M.Soustelle, Directeur du département Chimie Physique des Processus Industriels et B.Guilhot, Maître de recherche dans ce département, pour m'avoir intégrédans leur laboratoire.

Un regret restera de ne plus travailler accompagnée de la confiance et des enseignements de M. B.Guilhot, et de quitter cette équipe. Je n'oserais remercier d'ailleurs messieurs Grosseau et Mauss (and Co) pour les fous rires et les ricanements rarement subtils, responsables de toutes les erreurs d'inattention commises pendant la rédaction et les expérimentations. Seule Andrée-Aimée Fournier peut être épargnée de tout reproche, tous mes remerciements ne suffiraient pas pour son aide quotidienne.

Un clin d'oeil, entre nous, à mes collègues présents au LMM pendant ces deux ans, Henry pour ses pompes (il s'agit pour les curieux de ses s(c)andales et des NFP juste avant la soutenance), Philippe pour ses fleurs, Jo pour ses "in extremis de dernière heure", Mustapha, Serge, Kasim, Véronique et Véronix, Christine.....



à mes parents
à Christelle
à Marie Lyne

RESUME

Cette recherche porte sur l'étude des interactions entre les fillers et le ciment.

Ces interactions peuvent avoir une origine physique et/ou chimique. L'utilisation d'un filler de référence, inerte chimiquement (une zircone), permet de séparer ces deux effets.

Les fillers (calcaire et zircon), grâce à leur activité chimique peuvent agir favorablement sur les propriétés mécaniques des pâtes pures et des mortiers. Ils ont un effet accélérateur et participent à la formation des espèces hydratées.

Une partie importante de l'étude concerne l' interaction du filler calcaire avec le constituant principal du ciment, à savoir : le silicate tricalcique.

L'activité chimique des fillers varie suivant leurs origines et les traitements qu'ils subissent. Le broyage peut être à l'origine de la création de défauts planaires, linéaires et ponctuels. Ceux-ci déterminent la réactivité du filler.

Il existe une relation entre cette activité chimique et les propriétés mécaniques des pâtes pures. Cette corrélation nous permet de préconiser un critère de sélection des fillers calcaires.

ABSTRACT

This paper deals with the interaction between fillers and cement with respect to physical chemistry.

An inert reference filler has been used in order to determine the physical and/or chemical origin of these interactions. The mechanical properties of both cements and mortars have been enhanced by limestone and zircon fillers due to their chemical activities.

It has been shown that fillers have an accelerator effect and play a part in the formation of hydrated species.

Special attention is given to the interaction of the limestone filler with the main component of the cement: tricalcium silicate.

The reactivities of the fillers are modified by their origins. The grinding acts as an activator both in a chemical and in a mechanical way and it may be responsible for the creation of plane, linear and point defects. In fact, the reactivity of the filler is determined by these defects.

A relation between the reactivity of "added filler cement" in the early ages of its hydration and its long term mechanical properties has been demonstrated.

From this correlation, it is possible to determine an overall selection criterion of limestone fillers.

INTRODUCTION p 1

PREMIERE PARTIE :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE p 7

I- Classification des fillers minéraux p 9
I-1 Les laitiers de hauts fourneaux
I-2 Les cendres volantes
I-3 Les fumées de silice
I-4 Les pouzzolanes artificielles
I-5 Les pouzzolanes naturelles
I-6 Les fillers calcaires

II Les fonctions des fillers p 12
II-1 Dans les ciments
II-2 Dans les bétons

III- Cas particulier des fillers calcaires: p 15
III-1 Dans les ciments
III-2 Dans les bétons

IV- CONCLUSION p 17

DEUXIEME PARTIE :

CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES p21

I- LE LIANT HYDRAULIQUE p21

I-1 Le C_3S p21
I-1.1 Synthèse du C_3S
I-1.2 Caractérisation du C_3S obtenu
I-1.3 Broyage du produit de cuisson

I-2 Le ciment p25

II- LES CHARGES MINERALES p28

II-1 La zircone p29
II-1.1 Granulométrie
II-1.2 Morphologie

II-2 Le zircon p31
II-2.1 Caractéristiques minéralogiques
II-2.2 Granulométrie
II-2.3 Morphologie

II-3 Le calcaire p33
II-3.1 Le cristal de calcite
II-3.2 Le broyage de la calcite
II-3.3 L'effet du vibrobroyage sur certaines propriétés physiques de la calcite

CONCLUSION p63

TROISIEME PARTIE :

INFLUENCE DES FILLERS SUR L'HYDRATATION DES CONSTITUANTS PRINCIPAUX DU CIMENT p67

I- INFLUENCE SUR LES ALUMINATES et LES SULFATES CALCIQUES p67

I-1 Hydratation de l'aluminate monocalcique en présence de carbonate de calcium p67
I-2.1 Hydratation du CA
I-2.2 Influence du carbonate de calcium

I-2 Hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de carbonate de calcium p68
I-1.1 Hydratation du C_3A
I-1.2 Influence du carbonate de calcium

I-3 La formation des sulfoaluminates en présence de carbonate de calcium p70

CONCLUSION p72

II- INFLUENCE SUR LE SILICATE TRICALCIQUE: p73

II-1 Protocole opératoire p74

II-2 Influence sur l'hydratation p78
II-2.1 Sur les cinétiques
II-2.2 Sur la morphologie des hydrates
II-2.3 Sur la nature des hydrates

II-3 Influence sur la texture des pâtes hydratées p106
II-3.1 Texture et répartition granulaire
II-3.2 Porosité des pâtes hydratées à 60 jours

II-4 Influence sur l'évolution des résistances mécaniques p112
II-4.1 Cas de la zircone
II-4.2 Cas du filler calcaire
II-4.3 Cas du zircon

II-5 Activité chimique des fillers p115

CONCLUSION p119

QUATRIEME PARTIE :

APPLICATION AU CIMENT ET AU MORTIER p121

I- INFLUENCE DU FILLER CALCAIRE SUR LE CIMENT p123

I-1. Effet sur l'hydratation du ciment p123
I-1.1 Sur la cinétique
I-1.2 Sur les hydrates formés

I-2 Effet sur les propriétés de la texture p105
I-2.1 Sur la porosité capillaire
I-2.2 Sur les résistances mécaniques

CONCLUSION p130

II- APPLICATION AUX MORTIERS p131

II-1 Optimisation des conditions de mise en oeuvre p132
II-1.1 Evolution des maniabilités
II-1.2 Fluidification

II-2 Evolution des résistances p133
II-2.1 Traction par flexion
II-2.2 Compression simple

II-3 Qualité de la liaison pâte-granulat p135

CONCLUSION p139

III- CHOIX D'UN CRITERE DE SELECTION DES FILLERS CALCAIRES p140

CONCLUSION p142

CONCLUSION GENERALE p143

ANNEXES p147

BIBLIOGRAPHIE p159

INTRODUCTION

Les fillers introduits dans les matériaux hydrauliques sont de natures très diverses et il paraît difficile d'établir ici une liste exhaustive de leurs interactions avec le ciment.

Nous pouvons cependant distinguer deux catégories de fillers suivant qu'ils ont :

* un effet physique seul, ils sont qualifiés d'inertes
* un effet physique et chimique, qualifiés d'actifs.

D'après les travaux de A.M.Paillère et M.Raverdy (1) ainsi que ceux de J.P.Bombled (2) l'ajout de fillers inertes modifie les propriétés rhéologiques et mécaniques des ciments.

Des fillers définis comme chimiquement inertes par I. Soroka et N. Stern (3), W.A.Gutteridge et J.A.Dalziel (4), ont provoqué une augmention du taux d'hydratation du ciment. Mais ces fillers possèdent un ion commun ou sont de dimensions submicroniques, on ne peut plus les considérer alors comme de véritables inertes.

Face à la difficulté de trouver un filler véritablement inerte nous en avons sélectionné deux, réputés pour leur inactivité chimique. Ils permettront de montrer l'interaction physique entre un filler et le ciment.

Dans le cas d'une activité chimique, nous distinguons les fillers :

* hydrauliques*
* non-hydrauliques.

Les fillers hydrauliques ayant déjà été largement étudiés (4) (9), nous nous sommes interessés aux fillers calcaires, longtemps considérés à tort comme inertes.

Les propriétés des fillers issus du concassage de granulats marno-calcaires ont été abordées par R.Bertrandy (10), et leur action bénéfique sur la maniabilité** des liants hydrauliques n'est plus à démontrer. Ils améliorent aussi les propriétés mécaniques des bétons pour des ajouts allant jusqu'à 8 % (11).

---

* hydraulique: propriétés d'un matériau à faire prise en présence d'eau

* maniabilité : aptitude d'un béton à être mis en place correctement avec les moyens normaux de serrage.

Il était admis jusqu'à ce jour que ces fillers avaient principalement un effet physique de comblement de la porosité ; les travaux de R.Bertrandy (10) et (11) laissent entrevoir qu' en plus de leur effet physique de charge inerte, leur efficacité pouvait provenir de réactions superficielles entre les grains de calcite et le ciment.

Cette constatation est confirmée par des recherches plus récentes (12) à (25) qui montrent que :

* **le calcaire réagit avec les aluminates du ciment pour former des carboaluminates de calcium hydratés,**

* **l'ion CO_3^{--} peut se substituer aux ions SO_4^{--} dans les sulfates hydratés,**

* **le calcaire finement divisé accélère l'hydratation du ciment et plus particulièrement celle de son composé principal : le silicate tricalcique.**

Notre étude s'inscrit dans la continuité de ces différents travaux.

Une mise au point bibliographique sur les fillers et leurs applications et plus particulièrement sur le filler calcaire dans le domaine du génie civil fait l'objet d'une première partie.

Les résultats des nombreux travaux déjà réalisés sur ce sujet sont présentés afin de mettre en évidence les questions encore en suspens, à savoir :

* le filler calcaire peut-il participer aux réactions d'hydratation des silicates calciques ?
* quelles sont les parts respectives de l'effet physique et de l'effet chimique du filler ?
* quelle est la teneur optimale de substitution du filler au ciment en pâtes pures ?

La seconde partie de notre travail est consacrée à la caractérisation physicochimique des matériaux initiaux et plus particulièrement du carbonate de calcium.

L'influence du filler calcaire sur l'hydratation des constituants principaux du liant hydraulique en pâte pure est traitée en troisième partie.

Le ciment est essentiellement composé de silicates calciques et d'aluminates calciques. Le rôle du calcaire sur les aluminates ayant été déjà étudié, notre travail porte donc sur les interactions du filler avec le silicate tricalcique.

La quatrième partie est une application de notre étude sur les ciments et les mortiers. Nous essaierons de déterminer un critère de sélection du calcaire pour l'utilisation ultérieure de ces résultats et pour une autre valorisation du filler calcaire dans l'industrie cimentière.

PARTIE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le domaine d'application des fillers englobe de nombreux produits tels que : les matériaux hydrauliques, les polymères, les peintures... Leur description est donnée par H.S. Katz et J.V. Milewski(26).

La gamme des fillers disponibles sur le marché est large :

* **poudre minérale (verre, métakaolin, calcaire...)**
* **particules métalliques**
* **particules de carbone**
* **cellulose et autres matières organiques.**

Ces fillers sont définis par leurs propriétés principales telles que la :

* **morphologie**
* **granulométrie**
* **surface spécifique**
* **compacité**
* **composition chimique**

et par leurs propriétés secondaires (optiques, électriques, thermiques...).

La production de matériaux à matrices polymèriques à haute valeur ajoutée, exige une grande pureté des fillers.

Ils sont sélectionnés en fonction de leurs propriétés spécifiques et utilisés pour en diminuer le coût sans altérer les propriétés initiales du matériau. Les fillers améliorent souvent les qualités intrinsèques de la matrice et peuvent lui conférer de nouvelles propriétés :

* **rigidité, dureté**
* **variations dimensionnelles contrôlées**
* **propriétés électriques**
* **résistances mécaniques**
* **rhéologiques**
* **aspects (couleur, forme...)**

Dans le domaine du génie civil, on donne une définition précise des fillers*, ce sont des :

"Produits obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches (calcaire, basalte, laitiers, kieselguhr, bentonite, cendres volantes...) naturelles ou non, agissant principalement, grâce à une granularité appropriée, par leurs propriétés physiques sur certaines qualités du ciment (accroissement de maniabilité, diminution de perméabilité et de capillarité, réduction de la fissurabilité...). Les fillers sont inertes s'ils n'ont aucune action chimique sur les ciments en présence d'eau ; ils sont actifs s'ils ont, même partiellement, des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques en présence de ciment et d'eau".

Les fillers utilisés sont très souvent d'origine minérale. Leur principal interêt est de diminuer le coût global du matériau. Le taux de substitution au ciment peut atteindre 30 % (1).

Dans certains cas, ils peuvent modifier la rhéologie du béton frais, tout en exerçant un rôle de comblement de la porosité. Ils interviennent alors en tant qu'ajout par rapport au liant dans la composition du béton. Cette utilisation nécessite la présence d'un adjuvant organique dont la fonction principale est d'éviter le surdosage en eau tout en conservant la maniabilité du béton.

Actuellement, comme dans le domaine des matières plastiques, on s'oriente vers une sélection plus sévère des fillers pour pouvoir mieux cibler et diversifier leur utilisation. M. Von Euw (27) justifie ainsi l'utilisation croissante des fillers :

"Dans le domaine des travaux publics et du bâtiment le ciment Portland artificiel ne répond plus à lui seul à toutes les exigences... On observe une tendance à ne fabriquer qu'un seul clinker et à le broyer avec des additions minérales de provenances diverses".

En effet on demande souvent à un ciment des propriétés anti-nomiques et les fabricants doivent proposer une gamme de produits plus étendue.

---

* NF P 15 301

I- CLASSIFICATION DES FILLERS MINERAUX

L'industrie cimentière est une grosse consommatrice de fillers minéraux qui peuvent provenir :

* **des laitiers de hauts fourneaux**
* **des cendres de charbons**
* **des pouzzolanes artificielles et naturelles**
* **des fillers calcaires**

Les tonnages consommés sont loin d'être négligeables, on peut citer les chiffres suivants pour l'année 1988 en France :

* **1268 Ktonnes de laitiers**
* **330 Ktonnes de cendres volantes**
* **36 Ktonnes de pouzzolanes**
* **2084 Ktonnes de fillers calcaires**

L'industrie du béton consomme également des fillers fins et ultra-fins comme ajouts correcteurs de la granulométrie du liant :

* **fumées de silice**
* **fillers marno-calcaires et calcaires.**

Selon M. Regourd (28) les fillers peuvent être classés dans un diagramme ternaire: $CaCO_3$-SiO_2-Al_2O_3, reporté figure 1 :

On remarque que les fillers sont repérés dans le diagramme par des zones et non par des points, ce qui peut laisser prévoir une variabilité des compositions chimiques pour des fillers d'une même famille.

I-1 Les laitiers de hauts fourneaux

Ils sont issus du surnageant du bain de fonte et se présentent sous la forme de granules. Leur composition telle qu'elle est définie sur le diagramme (fig 1), comprend en plus 8 % d'oxyde de magnésium.

Suivant les vitesses de refroidissement les produits formés n'ont pas les mêmes formes cristallographiques. L'augmentation de la vitesse de refroidissement provoque la désorganisation des réseaux cristallins, voir l'amorphisation. La structure d'un laitier industriel consiste en un mélange dendritique de la partie vitreuse dans les domaines cristallisés (merwinite, gelhénite).

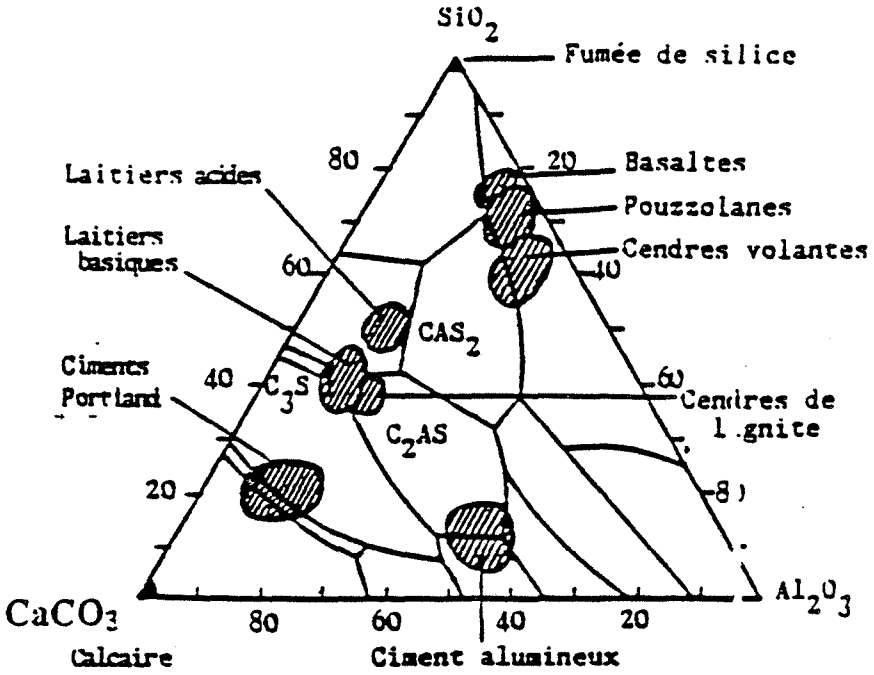

SiO2
Fumée de silice
Basaltes
Pouzzolanes
Cendres volantes
Laitiers acides
Laitiers basiques
Ciments Portland
CAS2
C3S
C2AS
Cendres de lignite
CaCO3
Calcaire
Ciment alumineux
Al2O3
80
60
40
20

figure 1

I-2 Les cendres volantes

Collectées dans les dépoussièreurs des centrales thermiques à charbon, elles se présentent sous la forme de sphérules pleines ou creuses.
On distingue :

* les cendres silico-alumineuses, appelées F,
* les cendres silico-calciques et sulfocalciques, appelées C.

La phase vitreuse est composée de silice, la phase cristallisée est composée d'un grand nombre d'éléments dont les silicates et sulfates calciques hydrauliques.

I-3 Les fumées de silice

Elles sont issues de la production de silicium métallique dans les fours à arc électrique. Elles forment des sphérolites qui se regroupent en agglomérats de quelques micromètres. La surface spécifique de ces fines est très élevée (10 à 20 m^2/g).

I-4 Les pouzzolanes naturelles

Elles proviennent de dépôts sédimentaires volcaniques très riches en silice vitreuse réactive. Le terme de pouzzolane tire son origine de la ville italienne de Pozzuoli voisine de Naples car les Romains utilisèrent cette roche volcanique pour la construction de cette ville.

I-5 Les argiles calcinées

Elles sont obtenues par cuisson de certaines argiles. Leurs propriétés liantes intéressent les pays en voie de développement qui ne possèdent pas les matières premières nécessaires à la production du ciment. Leur composition dépend de celle de l'argile ou de la latérite d'origine, (5) à (9).

I-6 Les fillers calcaires

Ils sont :

* soit récupérés lors du concassage des granulats calcaires et contiennent alors des résidus argileux et des matières organiques,
* soit obtenus par broyage du matériau cru.

Leur composition chimique est celle du carbonate de calcium. Ils peuvent contenir de l'oxyde de magnésium, il s'agit alors de calcaires dolomitiques.

Les calcaires peuvent avoir des origines géologiques différentes :

* origine métamorphique, il s'agit de marbres
* origine sédimentaire

Le carbonate de calcium existe sous plusieurs formes polymorphiques : calcite, aragonite, vatérite.

Cet exposé sur les différentes formes de calcaire existantes montre l'insuffisance de la classification. La dénomination "filler calcaire" ne permet pas de prévoir ses propriétés.

II- LES FONCTIONS DES FILLERS

Il faut distinguer les fillers qui sont mélangés au ciment, de ceux qui sont utilisés comme adjuvants minéraux dans les bétons :

1) les ciments composés, appelés CPJ, sont produits par les cimentiers en broyant ensemble le clinker, du gypse et le filler. Le filler réduit le coût du ciment.

2) lors de la fabrication d'un béton, on distingue deux cas :
   * dans les "bétons de marque", (béton à caractéristiques minimales garanties par le bétonnier: B23, B27,...), où seule est recherchée la résistance à 28 jours, les fillers remplacent une partie du ciment.
   * dans les bétons spéciaux (bétons hautes performances, bétons fluides et pompables...), ils sont utilisés pour augmenter les résistances mécaniques ou rhéologiques, sans changer le dosage en ciment.

     Il ne s'agit pas des mêmes fillers et il n'ont pas les mêmes fonctions.

II-1 Dans les ciments

Les ciments dans lesquels on introduit les fillers appartiennent à une classe de résistance inférieure ou moyenne*.

* Les ciments fillérisés, CPJ sont avant tout des ciments d'intérêt économique et écologique. Ils permettent l'utilisation des cendres volantes et des laitiers qui sont des sous-produits industriels. Ils peuvent contenir aussi des fillers naturels (calcaires, pouzzolanes...). Leur fabrication ne doit pas entraîner de surcoût.

* Les ciments aux laitiers et aux cendres (CLC), les ciments de hauts fourneaux (CHF) et les ciments de laitier au clinker (CLK) dont la chaleur d'hydratation est faible et dont les ajouts ont des propriétés pouzzolaniques confèrent au matériau final une durabilité intéressante. Ils sont utilisés dans les milieux agressifs: constructions en eau de mer...

II-2 Dans les bétons

F. de Larrard (29) et J.P. Bombled (2) montrent que les fillers sont indispensables pour la confection de bétons hautes performances. Ils agissent comme :

* **correcteur de la granulométrie**
  Les fumées de silice et les fines calcaires sont ajoutées à la composition du béton pour rendre l'empilement granulaire plus compact (30),

* **apport d'une cohésion intergranulaire**
  L'utilisation des fines et ultra-fines ne se fait pas sans l'emploi d'adjuvant organique. Le couple filler et adjuvant organique modifie la rhéologie du béton frais dans le sens d'une amélioration de sa maniabilité

Ces deux fonctions du filler diminuent la porosité du matériau durci et donc améliorent ses résistances et sa durabilité (31) et (32).

---

* NF P 15 301

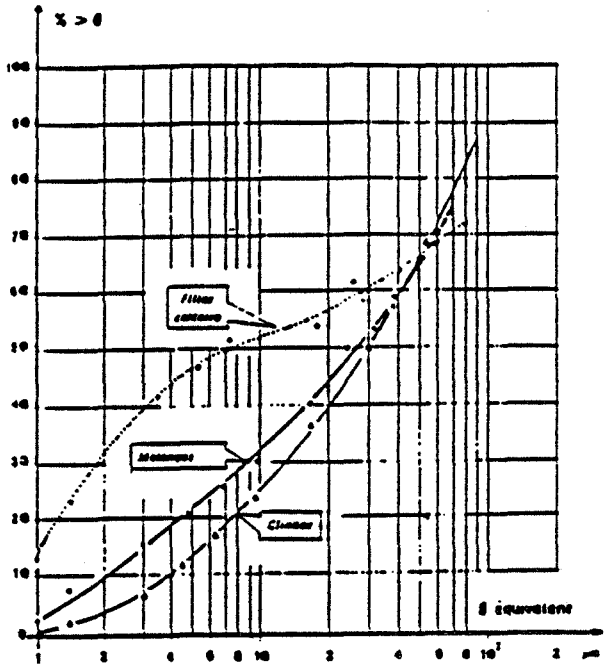


figure 2:
granulométrie du calcaire dans le mélange co-broyé d'après (34)

L'ensemble de ces fillers (laitiers, cendres, fumées de silice, pouzzolanes, calcaires) participe aux réactions d'hydratation :

* les fillers silicocalciques et silicoalumineux forment des hydrates tout en consommant la chaux,

* les fillers calcaires forment des carboaluminates.

J.P. Ollivier (33) montre que ces réactions chimiques ont des conséquences sur la formation et l'évolution de l'auréole de transition entre granulat et matrice dans les bétons.

III- CAS PARTICULIER DES FILLERS CALCAIRES

Comme nous l'avons vu précédemment, on regroupe sous cette dénomination les particules fines composées principalement de carbonate de calcium.

III-1 Dans les ciments fillérisés

Les fillers calcaires entrent dans la compositon des CPJ avec des teneurs qui n'excèdent pas 25 % en poids de substitution. La fabrication de ces ciments est réalisée par cobroyage*. Du fait de leur différence de "broyabilité", clinker et calcaire co-broyé n'auront pas les mêmes granulométries comme le montre la figure 2 (34).

* **broyabilité du clinker: 70 $cm^2.J^{-1}$**
* **broyabilité du calcaire: 160 $cm^2.J^{-1}$**

Compte tenu de leur différence de broyabilité, le cobroyage ne peut pas optimiser les granulométries des deux constituants.

---

* cobroyage: broyage simultané des matériaux dans le broyeur.

Au sujet de la réactivité des fillers calcaires toutes les études s'accordent sur les points suivants :

* **La précipitation de carboaluminates lors de l'hydratation** mise en évidence par de nombreux auteurs (12) à (18).

* **La substitution partielle de l'ion sulfate par l'ion carbonate lors de la formation d'ettringite.** Un nouvel hydrate peut se former et les séquences réactionnelles de l'hydratation ne sont pas modifiées.
  Il serait possible de substituer en partie le gypse par du filler calcaire (19) à (22).

* **L'interaction entre les silicates calciques et le filler.** Les principaux résultats sur ces interactions ont été obtenus par R.Ramachandran (23) à (25). Le carbonate de calcium accélère l'hydratation du silicate tricalcique et modifie le rapport Ca/Si des hydrates silicatés (CSH).

Les interactions avec les aluminates du ciment ayant étant particulièrement étudiées, nous nous sommes limités à une synthèse bibliographique.

Par contre l'étude des interactions entre les silicates calciques et le calcaire demeure très fragmentaire et fera l'objet d'une partie de ce travail.

La réactivité des particules fines (35) et notamment du filler calcaire avec les principaux constituants du ciment dépend de leur solubilité. P. Longuet (36) propose une méthode conductimétrique de sélection du filler ; A. Bachiorrini (37) relie la réactivité du calcaire avec son coefficient de désordre. Mais aucune de ces méthodes ne constitue à elle seule un critère qui permettrait de sélectionner les fillers calcaires.

Certains auteurs, qui étudient les résistances de ciments fillérisés en pâtes pures et en mortiers montrent que les résistances chutent avec l'augmentation du pourcentage de fillers. Parallélement P. Gegout et al.(31) et (32) ont obtenu des résultats qui contredisent les précédents et remarquent l'influence déterminante du rapport E/C*. Pour M. Regourd (28) la diminution du rapport E/C dans les pâtes pures et dans les mortiers à base de ciments fillérisés conduit à former une microstructure plus compacte, ce qui va dans le sens d'une amélioration des résistances mécaniques.

---

* E/C: rapport eau sur ciment de la gâchée.

III-2 Dans les bétons

Les fonctions du filler calcaire dans ce cas sont les mêmes que celles des ultra-fines siliceuses : il modifie la rhéologie du matériau et corrige la granulométrie de l'ensemble des composants du béton.

Ces actions conjuguées avec l'effet des adjuvants organiques, rendent le béton plus maniable tout en maintenant la cohésion intergranulaire.

Grâce à une meilleure ouvrabilité du béton et à la présence des particules fines qui comblent les vides, l'empilement granulaire est plus compact. Le béton possède de ce fait de meilleures performances mécaniques, sa porosité est diminuée et donc a priori sa durabilité devrait être améliorée.

Les fumées de silices (ou les cendres) du fait de leur extrême finesse sont indispensables pour obtenir des bétons très hautes performances, par contre d'après les travaux de F. De Larrard (29), les fillers calcaires confèrent certaines propriétés rhéologiques au béton frais qui lui garantissent une meilleure durabilité (32) et (33).

La complémentarité de ces deux fillers est une voie de recherche intéressante qui ne fera cependant pas l'objet ici d'une étude particulière.

IV- CONCLUSION

Le terme de filler suffit à prévoir les propriétés physiques de "correcteur" de granulométrie, par contre il ne permet pas de prévoir ses propriétés chimiques. Le calcaire utilisé pour cette étude est caractérisé de la manière la plus complète possible pour, d'une part relier ses caractéristiques physicochimiques à sa réactivité et d'autre part pour définir un critère de sélection des fillers calcaires.

Il est nécessaire de séparer les effets chimiques des effets physiques, le choix d'une référence inerte est indispensable. Nous avons choisi deux composés réputés pour leur stabilité en solution :

*** la zircone, ZrO_2**

*** le zircon, $ZrSiO_4$**

Lors de la confection des pâtes pures et des mortiers, le rapport E/C paraît déterminant pour les résistances mécaniques. Nous optimiserons les quantités d'eau de gâchage des pâtes pures et des mortiers afin d'obtenir les meilleures résistances mécaniques à consistance normale* pour les pâtes pures et à maniabilité constante pour les mortiers.

---

* consistance normale définie par la norme NF P15 401

PARTIE II

CARACTERISATION DES MATERIAUX INITIAUX

CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES

L'étude présentée concerne l'hydratation de systèmes constitués d'une part d'un liant hydraulique et d'autre part d'une charge minérale.

I- LE LIANT HYDRAULIQUE

Les liants hydrauliques réagissent avec l'eau pour former une masse hydratée solide dont les propriétés mécaniques permettent de les utiliser comme matériau de construction.

Le ciment utilisé est un Ciment Portland Artificiel de classe 55. Son constituant principal est le silicate tricalcique, Ca_3SiO_5, noté C_3S par la notation de Bogue*.

Les interactions fondamentales du C_3S avec les charges minérales seront étudiées en premier lieu.

I-1 Le silicate tricalcique ou C_3S

Dans le clinker de ciment, les cristaux de C_3S sont intimement liés par une phase interstitielle microcristalline d'aluminate calcique. L'ensemble est riche en impuretés (Fe,Mg...). Il n'est donc pas possible de séparer le C_3S du clinker ; nous l'avons synthétisé en laboratoire.

I-1.1 La synthèse

Une silice réactive et du carbonate de calcium pur sont mélangés dans les proportions stoechiométriques. Le mélange doit être humide pour pouvoir permettre le rapprochement des grains entre eux. La confection de "boudins" compressés manuellement est une bonne méthode pour favoriser les contacts intergranulaires. La pâte humide doit aussi être étuvée pour éviter son foisonnement dès les premiers instants de la cuisson.
Le programme de montée en température est reporté sur la figure 3.

Jusqu'à 950°C le mélange se déshydrate puis se décarbonate ; le silicate bicalcique se forme à partir d'une réaction solide - solide entre l'oxyde de calcium et la silice, le silicate tricalcique se forme au delà du domaine de stabilité du Ca_2SiO_4 ou C_2S, (figure 4).

---

*notation de Bogue : notation cimentière décrite en annexe.

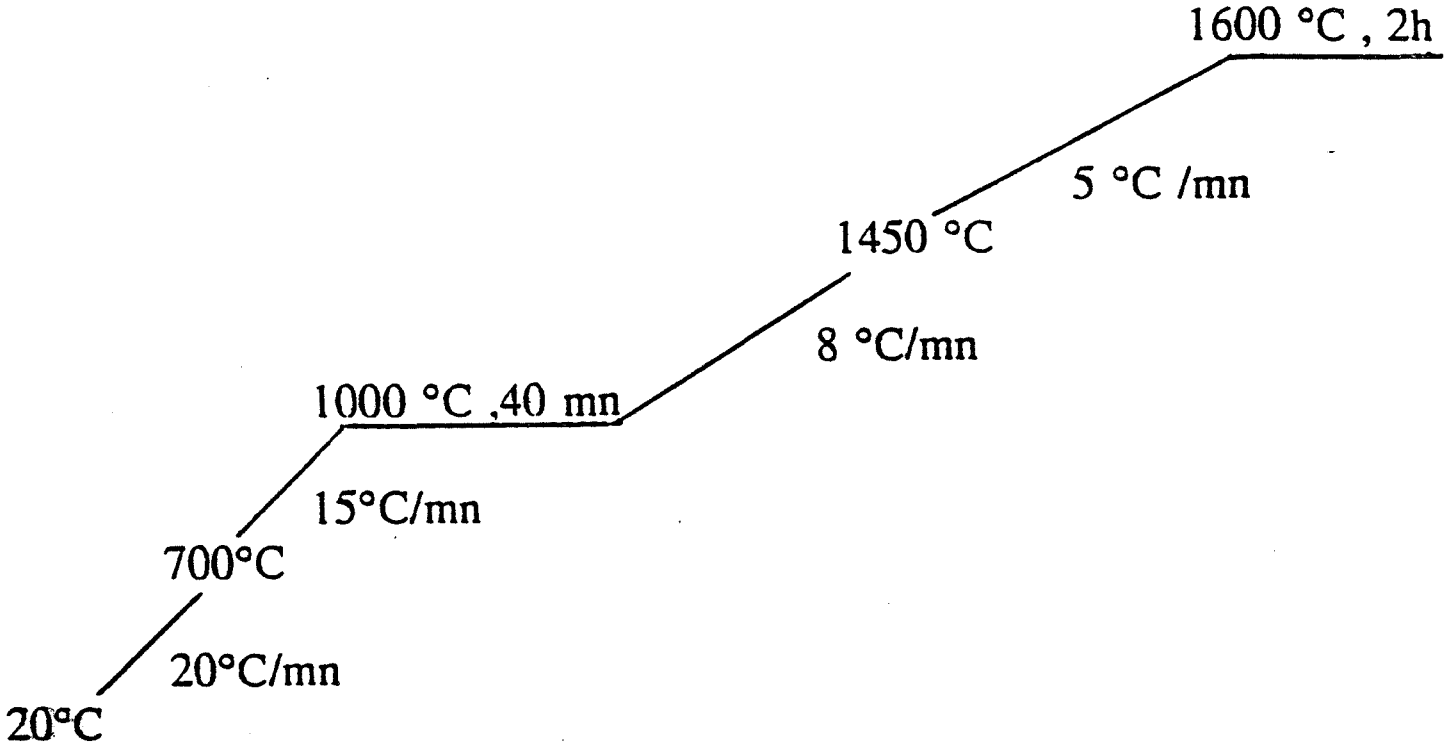


figure 3: programme de montée en température pour la synthèse du C_3S

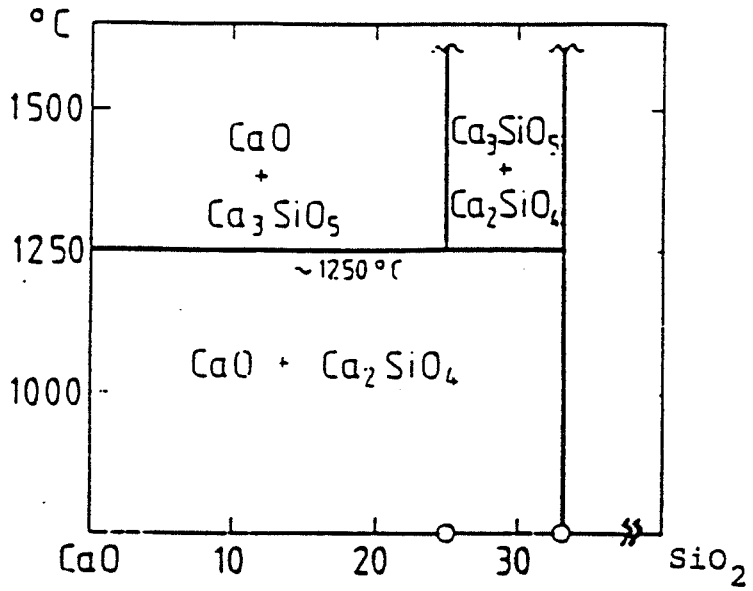


figure 4: domaines de stabilité des silicates calciques

I-1.2 caractérisation du C_3S obtenu

La chaux vive présente dans le C_3S est dosée par l'acide chlorhydrique selon la méthode suivante :

* mise en solution de 250 mg de C_3S dans 100 ml d'éthylène glycol, ce mélange est agité à 70°C pendant 30 mn
* le soluté est récupéré par filtration sous vide
* titration.

Les cuissons ont été renouvelées jusqu'à l'obtention d'un pourcentage optimal de chaux vive inférieur ou égal à 2 % en poids.

La cristallinité du C_3S issu de la dernière cuisson est contrôlée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu, reporté sur la figure 5, est celui d'un C_3S triclinique bien cristallisé.

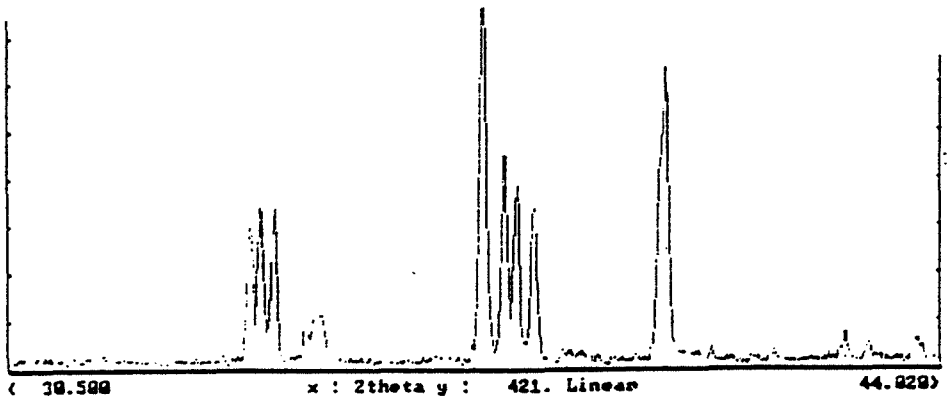


figure 5 : diffractogramme du C_3S obtenu

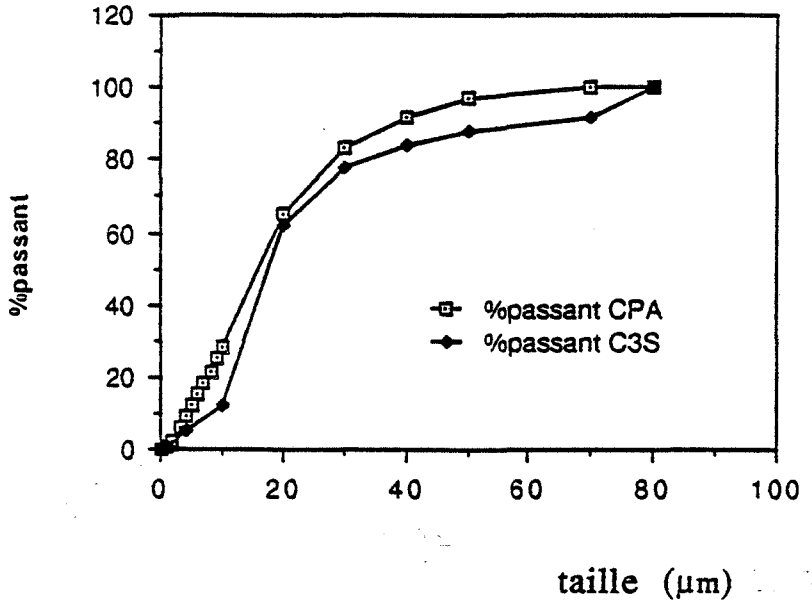


figure 6: Granulométrie du C3S

I-1.3 Le broyage du produit de cuisson

Les granules de C_3S sont réduits en poudre dans un broyeur à boulets de laboratoire afin d' obtenir une répartition granulométrique comparable à celle d'un Ciment Portland Artificiel, tout en minimisant les risques de pollution du matériau. Les courbes granulométriques du C_3S et du CPA sont comparées figure 6 ci-contre.

I-2 Le ciment

Les cimentiers expriment les constituants chimiques du ciment dans une notation particulière, ou notation de Bogue* :

Les ciments sont des liants hydrauliques constitués par une poudre minérale faisant prise et durcissant lors de son hydratation. Ils sont définis par l'association de 2 symboles :

* l'un précisant la *nature* des constituants : CPA, CPJ...

* l'autre désignant la *classe*, c'est à dire la résistance en compression, exprimée en MPa, d'un mortier normalisé à 28 jours d'hydratation** : 55 ; 45....

Le Ciment Portland Artificiel ou CPA doit contenir 97 % de clinker*** (et de gypse), le Ciment Portland aux Ajouts en contient au moins 65 %, le reste étant constitué par des charges minérales pouzzolaniques ou non.

Le ciment que nous utiliserons est un CPA de classe 55, c'est à dire qu'il doit posséder à 28 jours, une résistance mécanique moyenne en compression simple sur mortier normalisé, de 55 MPa, (les limites extrêmes sont 45 et 65 MPa).

---

* notation de Bogue: définie en annexe.

** NF P 15 301

*** produit de la cuisson des constituants du ciment, mais avant son broyage avec le gypse et les éventuels fillers.

Les résultats de l'analyse chimique du ciment exprimée en poids d'oxydes sont :

OXYDES	%
CaO	63,66
SiO_2	19,46
Al_2O_3	5,81
SO_3	3,69
Fe_2O_3	3,01
MgO	2,36
K_2O	1,03
TiO_2	0,31
Na_2O	0,25
P_2O_5	0,29
MnO	0,08

Soit en appliquant la formule de Bogue :

$C_3A = 2.65\ A - 1.69\ F = 10.4\ \%$
$C_4AF = 3.04\ F = 9.3\ \%$
$C_3S = 4.07\ C - 7.6\ S - 1.43\ F - 6.72\ A = 67.9\ \%$
$C_2S = 2.87\ S - 0.754\ C_3S = 4.8\ \%$

La courbe de la répartition granulométrique est déterminée sur une suspension agitée de la poudre dans l'éthanol par diffraction laser (granulomètre MALVERN 2200/3300).

La fonction empirique de Rosin-Rammler décrit mathématiquement cette répartition granulaire :

$$R(x) = 1 - P(x) = \exp\left(-(x/x_0)^n\right)$$

R (x) : la proportion de refus de la maille du tamis,
P(x) : la proportion de passant ,
x : le diamètre des grains,

x_0 , n : des paramètres tels que:

* x_0 représente la grandeur des grains pour une proportion de refus de 1/e, c'est à dire 36,8 % de refus, pourcentage pour lequel x_0 est de 20 µm.

* En exprimant les tailles des particules en base logarithmique : ln(x), B. BEKE (44) relie "n" à l'écart type : "n est la valeur réciproque de l'écart type multipliée par 1,282"

L'écart type s'écrit :

$$\sigma = [\Sigma \ln^2 x \,.\, \Delta R - (\Sigma \ln x \,.\, \Delta R)^2]^{0.5} = 0.77$$

<u>d'où n = 1.6</u>

alors $$R(x) = \exp\left(- (x/20)^{1.6}\right)$$

Les courbes réelles et calculées sont reportées sur la figure 7 en fonction du pourcentage cumulé de passant, ci-contre.

La surface spécifique Blaine du ciment est de 3640 cm^2/g.
La surface BET est de 1.4 m^2/g.

L'ensemble de ces caractéristiques définit un ciment CPA de bonne qualité, riche en C_3S (les compositions habituelles se situant entre 45 % et 65 %).

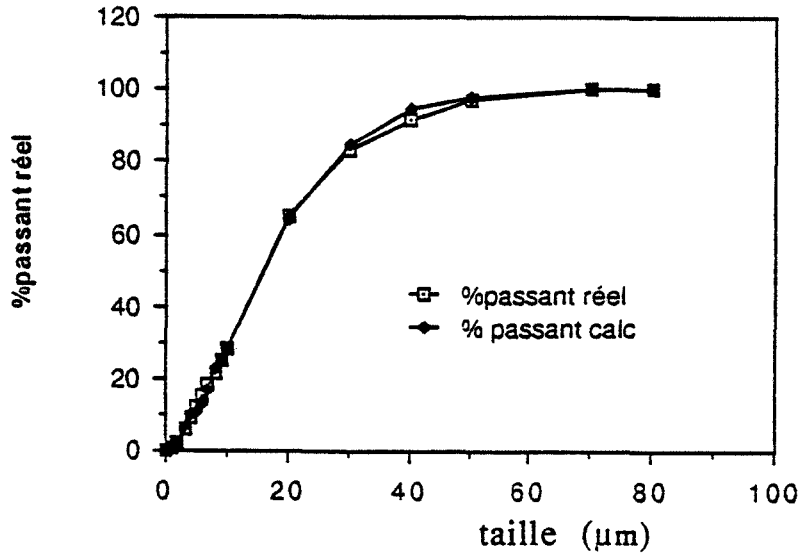


figure 7: <u>Granulométrie du CPA 55</u>

II- LES CHARGES MINERALES

Les charges ou fillers sont employés pour remplacer une partie du matériau de base et en diminuer le coût. Les propriétés finales du ciment fillérisé dépendent des caractéristiques initiales du filler :

* La courbe granulométrique du filler diffère de celle du ciment. La compacité de l'empilement granulaire s'en trouve donc bien modifiée,

* pour obtenir une mesure granulométrique significative, il faut connaître la morphologie de la particule,

* la réactivité de la charge dépend de sa composition chimique et de ses propriétés de surface.

Nous étudierons ici l'influence de trois charges minérales sur l'hydratation du silicate tricalcique :

* **une zircone** (oxyde de zirconium) est choisie en premier lieu, bien que son intérêt économique ne soit pas évident . En fait nous l'utilisons ici dans un but précis : il s'agit d'un oxyde insoluble et ne présente a priori aucune réactivité vis à vis du silicate tricalcique. Nous l'emploierons donc en temps que filler inerte. Ce filler n'a qu'un rôle physique de comblement de la porosité. La zircone pourrait constituer avec le liant un mélange de référence qui permettrait de séparer l'effet physique de l'effet chimique du filler calcaire.

* Le choix d'un bon filler de référence étant la base de cette étude, nous utiliserons un autre filler, **le zircon.** Ce minéral est un silicate de zirconium réputé pour son insolubilité (sauf dans certaines conditions hydrothermales et en solution basique).

* Le but de cette étude étant principalement de déterminer les limites de l'interaction du filler calcaire dans les ciments et les mortiers, nous n'utiliserons dans un premier temps qu'un seul filler, il sera caractérisé physicochimiquement de la façon la plus complète possible.
  Il est nécessaire que ce calcaire soit d'une grande pureté et qu'il n'ait subi aucun traitement de surface. Nous avons donc choisi **une calcite** d'origine métamorphique (marbre) pour sa pureté. Elle se présente sous forme de granulats que nous broierons en laboratoire sans adjuvant organique. Le produit de solubilité de la calcite en condition standard est de $4,8 \times 10^{-9}$.

II-1 La zircone

Les applications de l'oxyde de zirconium intéressent actuellement le domaine de la céramique. Il possède une conductivité ionique et électronique, résiste à l'agression corrosive de différents types de gaz.
L'oxyde est stable en solution et a été choisi en fonction de cette dernière caractéristique dans le but de l'utiliser comme une charge inerte qui n'aura qu'un rôle de remplissage géométrique.

II-1.1 granulométrie

Les résultats obtenus par granulométrie laser. ne sont pas tout à fait représentatifs de la taille des particules, car la charge de la surface des grains provoque des agglomérations.
Les valeurs de la courbe sont néanmoins comprises entre 0 et 100 micromètres comme le montré la figure 8, ci-dessous.

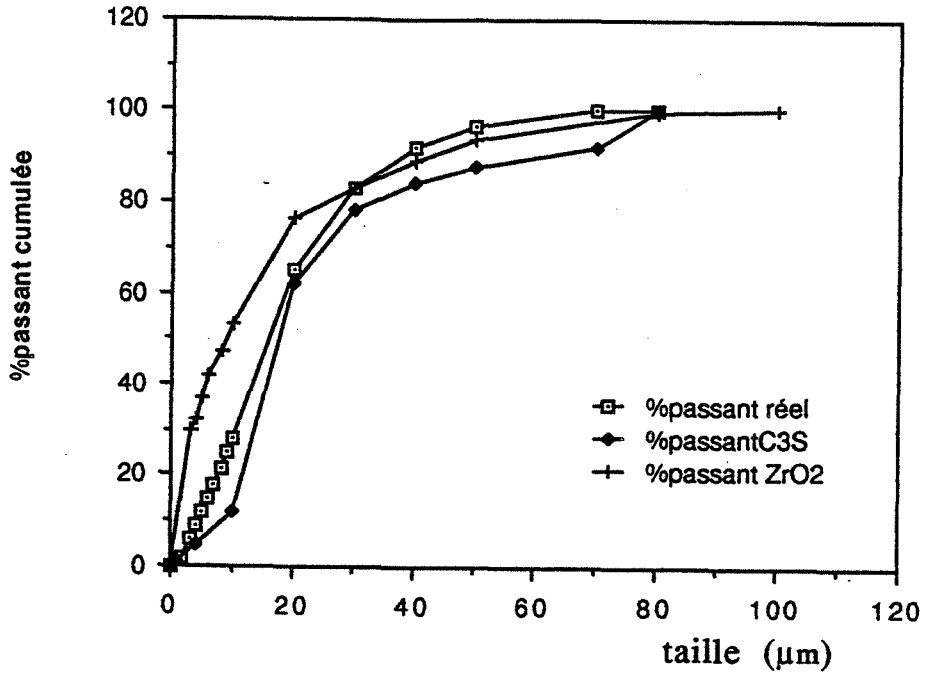
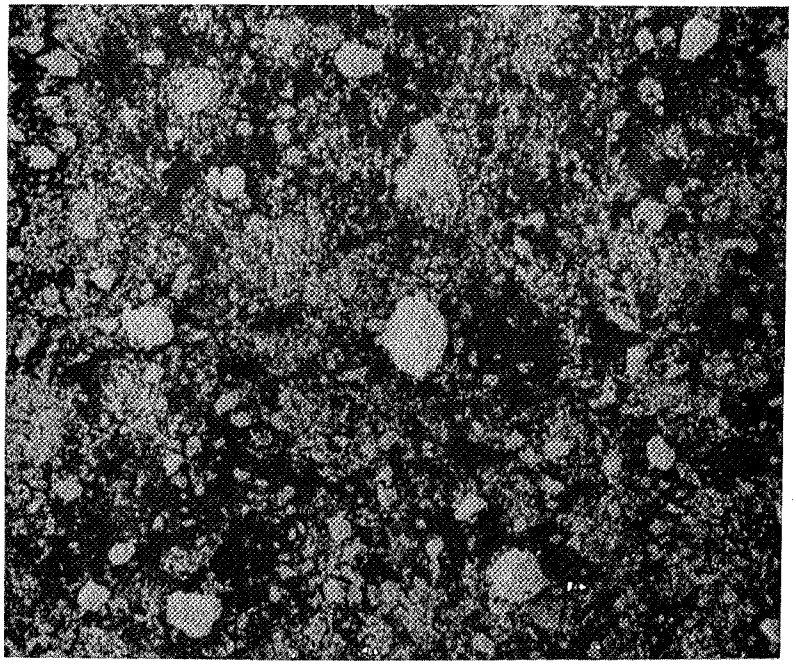
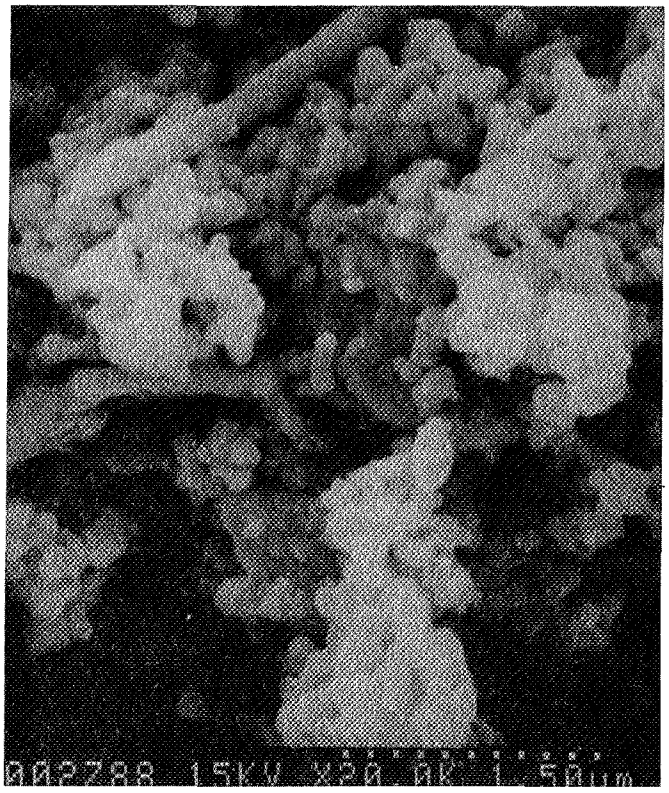


figure 8: granulométrie de la zircone comparée à celle du liant.

II-1.2 sa morphologie





Cet agrandissement effectué au microscope électronique à balayage sur un grain de zircone, montre qu'il est constitué de particules ultrafines agglomérées. La forme des amas est relativement sphérique.

II- 2 Le zircon

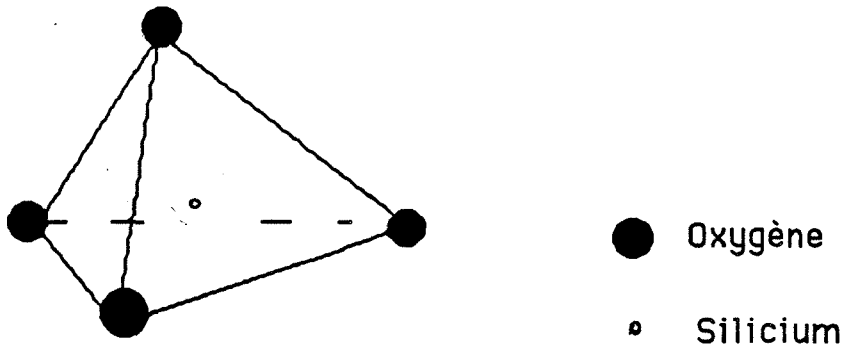
Le zircon, $ZrSiO_4$, est un silicate d'origine naturelle dont les propriétés principales sont les suivantes :

* Couleur : incolore, brun, gris, rouge,
* Dureté Mohs : 7.5 à 8 (échelle empirique),
* Poids spécifique : 4.6,
* Insoluble dans l'eau distillée,
* Soluble dans les solutions basiques.

Il est utilisé actuellement comme charge des plastiques car il a des propriétés isolantes, diminue la porosité, résiste aux chocs thermiques et protège le matériau contre les milieux agressifs. L'ensemble de ces qualités est susceptible d'améliorer la durabilité d'un liant hydraulique.

II-2.1 Ses caractéristiques minéralogiques

Le zircon est un Nésosilicate c'est à dire qu'il est constitué de tétraèdres $[SiO_4]$ isolés.



tétraèdre silicaté

II-2.2 sa granulométrie

Elle est effectuée par diffraction laser, en suspension agitée d'éthanol ; la répartition des tailles est comprise entre 7 et 2 µm, la courbe est reportée sur la figure 9 :

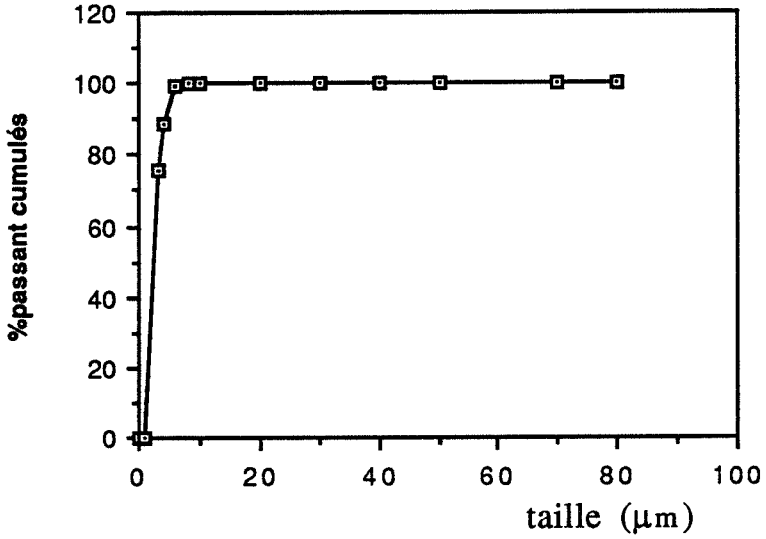
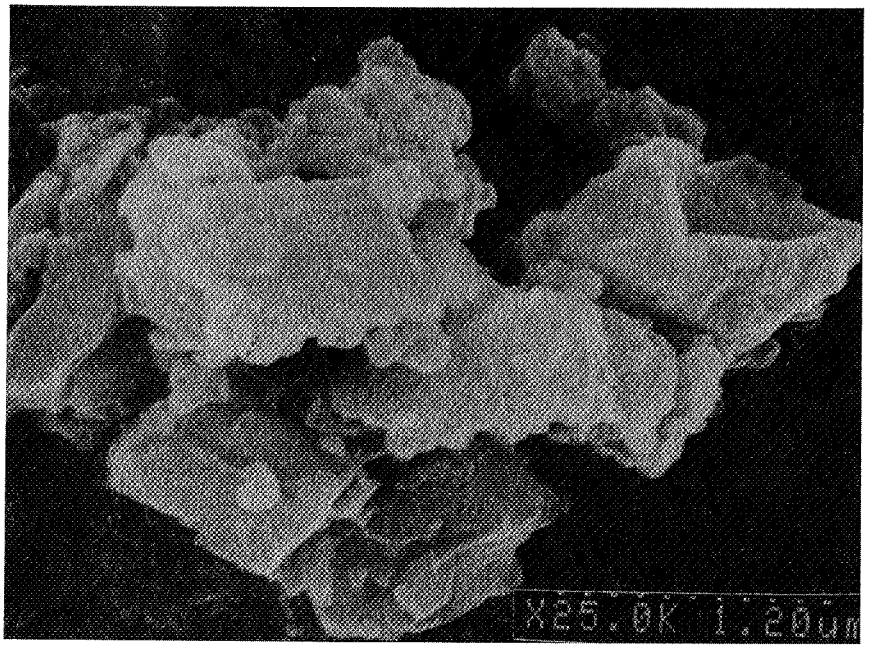


figure 9 : Granulométrie du zircon

La surface spécifique du zircon est de $6m^2/g$

II-2.3 sa morphologie



La poudre de zircon, dont la répartition granulométrique est très étroite, est formée de grains en plaquettes.

II-3 Le calcaire

Il s'agit d'une calcite pyrénéenne d'origine métamorphique, roche d'une grande pureté (98,6 % de $CaCO_3$ le reste étant composé d'oxyde de magnésium et de silicate d'alumine). Sa dureté est de 3 dans l'échelle de Mohs, son poids spécifique de 2,75 g/cm^3. On l'utilise dans des domaines divers : agro-alimentaire, industrie chimique, génie civil...

II-3.1 Le cristal de calcite

Le diffractogramme X, figure 10, est celui du calcaire utilisé, il s'agit d'une calcite bien cristallisée :

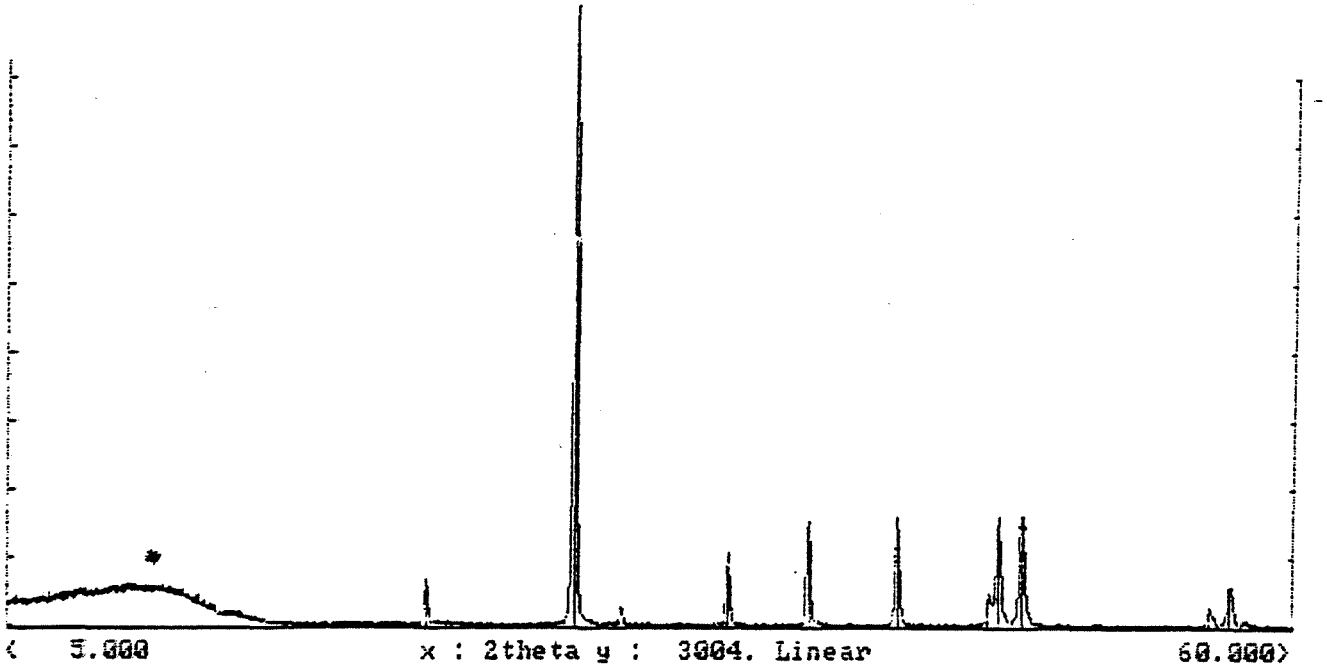


figure 10 : diffractogramme X de la calcite

La structure du cristal de calcite a été déterminée par W.L.Bragg (39). La calcite cristallise dans le groupe de symétrie R3c, la maille unité structurale du cristal est rhomboédrique, figure 11. Elle contient deux groupements $CaCO_3$ par maille.

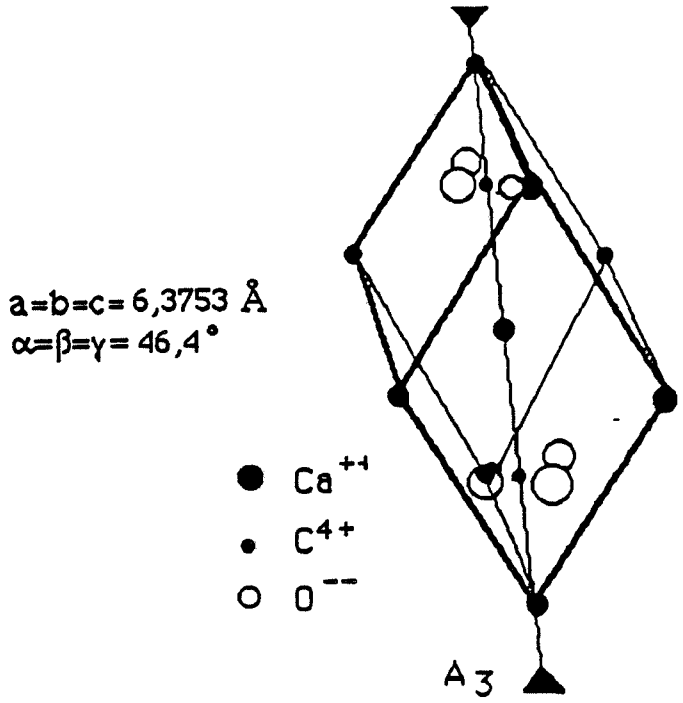


figure 11 : maille rhomboèdrique structurale de la calcite

Les ions CO_3^{--} sont des groupements plans perpendiculaires à l'axe ternaire. L'atome de carbone est au centre d'un triangle équilatéral, dont les sommets sont constitués par les atomes d'oxygène. Les groupements CO_3^{--} sont orientés les uns par rapport aux autres de façon inverse le long de l'axe ternaire.

Le cristal de calcite possède plusieurs systèmes de maclage mécanique, qui correspondent à une forme morphologique fréquente de la calcite qui est elle même un rhomboèdre. Ce rhomboèdre ne correspond pas à la maille structurale rhomboédrique de la calcite telle que nous l'avons décrite précédemment. Il est moins allongé et ses paramètres sont les suivants :

a= 0.64254 nm et α = 101°55. Il est illustré sur les figures 12 et 13.

Les plans de macle et de glissements sont repérés dans ce nouveau repère rhomboédrique. Enfin les mailles rhomboédriques peuvent aussi être décrites dans un système hexagonal pour faciliter la plupart des calculs, (voir figure 14). Il existe donc quatre façons de décrire un plan suivant que l'on utilise la maille :

* structurale rhomboédrique,
* structurale hexagonale,
* morphologique rhomboédrique,
* morphologique hexagonale.

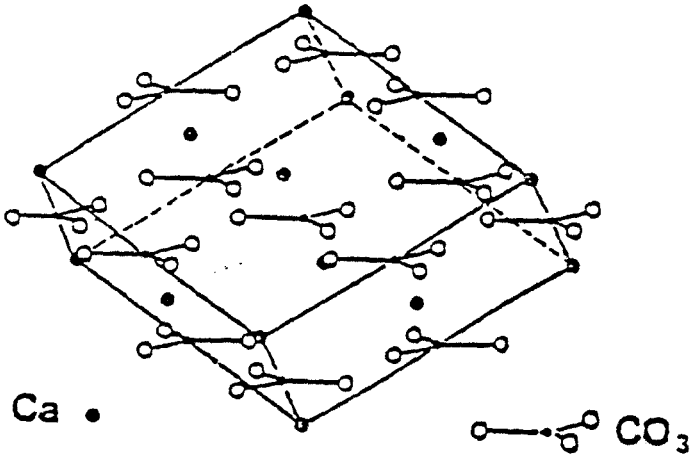


figure 12 : maille rhomboèdrique de clivage

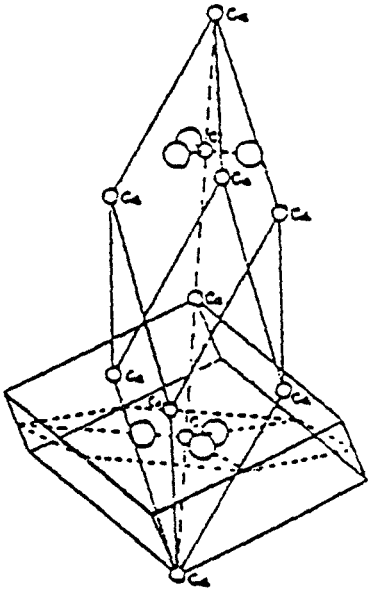


figure 13 : comparaison des deux mailles

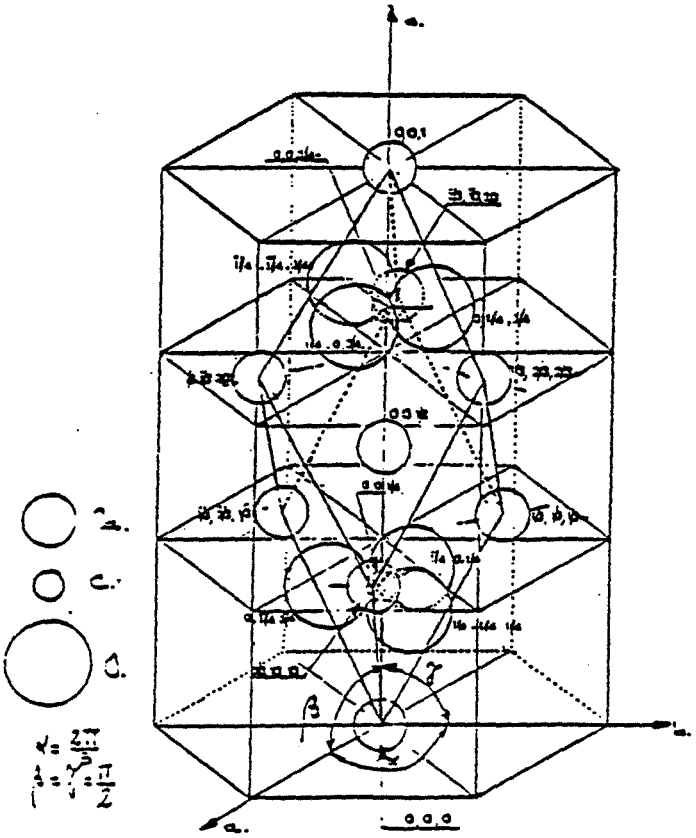


figure 14 : maille hexagonale structurale

Dans cette étude, nous utiliserons la maille structurale hexagonale, qui correspond au système de notation de la diffraction des rayons X. La maille morphologique de clivage rhomboédrique sera utilisée pour décrire les différents plans de macle et de glissement. Les matrices de passage d'un repère à l'autre sont reportées en annexe.
Les principaux systèmes de macle sont les suivants :

* paralèllement au plan (101) et suivant la direction <010>
* paralèllement au plan (100) et suivant la direction <011>
* paralèllement au plan $(1\bar{1}1)$ et suivant la direction <121>

Les systèmes de macle s'associent aux systèmes de glissement lors de la mise sous contrainte des cristaux de calcite pour assumer la déformation. Ils sont regroupés dans le tableau suivant :

Type	Plan de glissement	Direction de glissement	Nombre de systèmes de glissement	Observations
Translation	{100}	<011>	3	Fréquent
Translation	$(1\bar{1}1\}$	<110> <011>	6	Rare à 25°C Dominant entre 600°C et 800°C
Macle	{101}	<010>	3	Très fréquent
Translation	$\{2\bar{1}\bar{1}\}$	$<0\bar{1}1>$	3	Possible
Translation	$\{1\bar{1}0\}$	<110>	3	Très rare
Macle	{100}	<011>	3	Possible à $T \leq 300°C$
Macle	$\{1\bar{1}1\}$	<121>	3	Rare

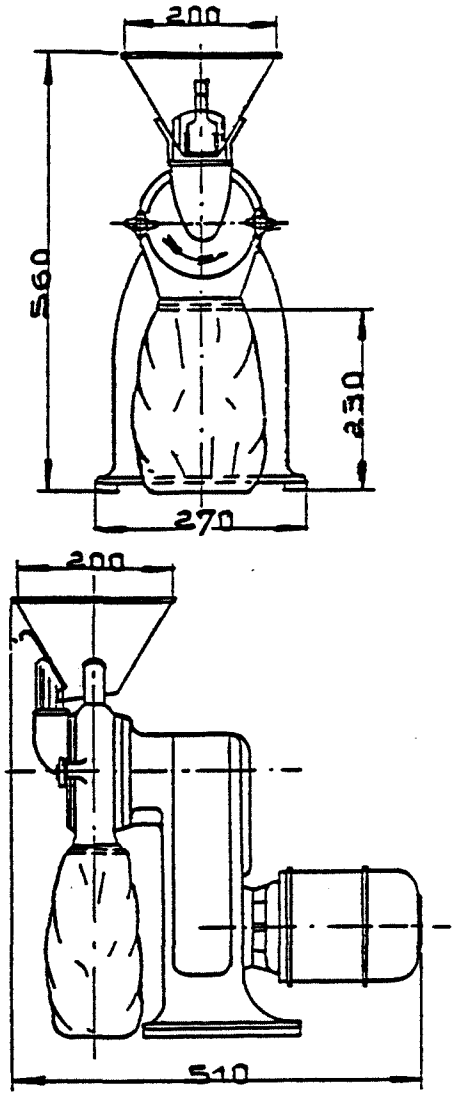


figure 15: broyeur Forplex F.00

II-3.2 Le broyage de la calcite

La calcite, sous forme de granules dont la distribution granulométrique s'étale entre 0,35 à 0,7 mm, est broyée en laboratoire pour minimiser les risques de pollution et pour contrôler la granulométrie.

Le protocole de broyage est le suivant :

* premier broyage dans un broyeur Forplex F.00 à marteaux représenté figure 15. Plusieurs cycles dans le broyeur sont effectués pour dégrossir le matériau en réduisant à chaque cycle la taille des passants de la grille tamisante :

    * premier cycle avec une grille à trous ronds de 0,8 mm,

    * deuxième cycle avec une grille à trous triangulaires, râpeux, de O,3 mm,

    * troisième cycle avec une grille identique à la précédente mais à 0,1 mm,

Ce protocole de broyage est établi pour, limiter le colmatage des trous et obtenir un débit moyen régulier de 2,2 g/s. Le broyeur utilisé n'étant pas équipé d'une manche de dépression, une partie des fines sont perdues pendant le processus.

La répartition granulométrique à l'issue de ce broyage est représenté sur la figure 16 :

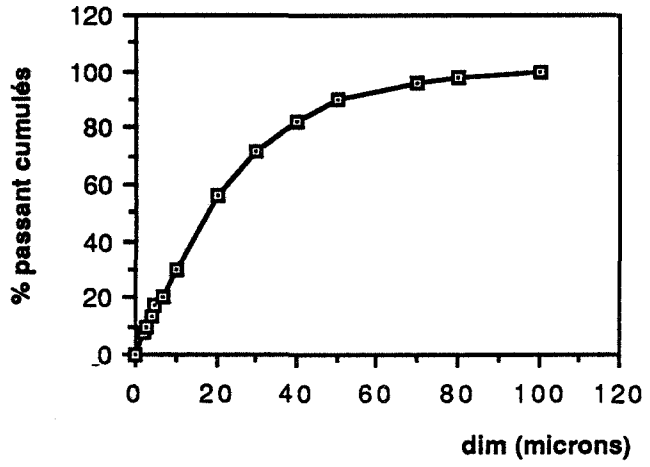


figure 16 : granulométrie de la calcite prébroyée

* deuxième passage dans un vibrobroyeur Aurec.

Le matériau est placé dans une jarre munie d'une masse vibrante et l'ensemble décrit un mouvement complexe d'oscillations. Le broyage se fait par percussion et écrasement. Le débit de l'appareil est faible mais son excellent rendement permet d'atteindre des dimensions de particules de l'ordre du micromètre.

La granulométrie obtenue est un compromis entre finesse et agglomération. Le temps optimum de broyage est alors de 30 s. Au delà les particules se réagglomèrent. La répartition finale est reportée sur la figure 17 :

Après le vibrobroyage la surface spécifique Blaine augmente de 4000 cm^2/g à 6800 cm^2/g. La surface BET est de 3,6 m^2/g.

* troisième étape de désagglomération en utilisant le broyeur Forplex F.00, muni de ses plateaux à broches.

La variation de dimension des particules n'est pas l'unique conséquence de la fragmentation du solide cristallin. La morphologie des particules évolue. Certains auteurs montrent (40 à 44), à l'aide de techniques experimentales appropriées (élargissement des raies de diffraction X, thermoluminescence), comment le solide peut être modifié dans sa structure cristalline et au voisinage de sa surface.

Ces imperfections ou défauts qui peuvent soit apparaître, soit disparaître avec le broyage, doivent être caractérisés, car ils sont un facteur essentiel de la réactivité du solide.

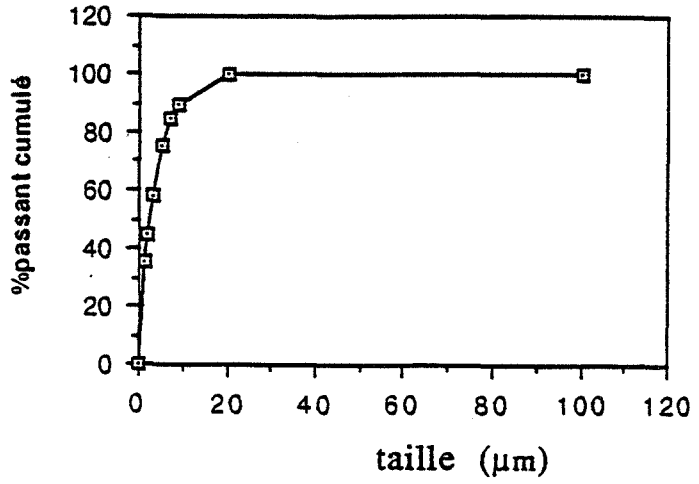
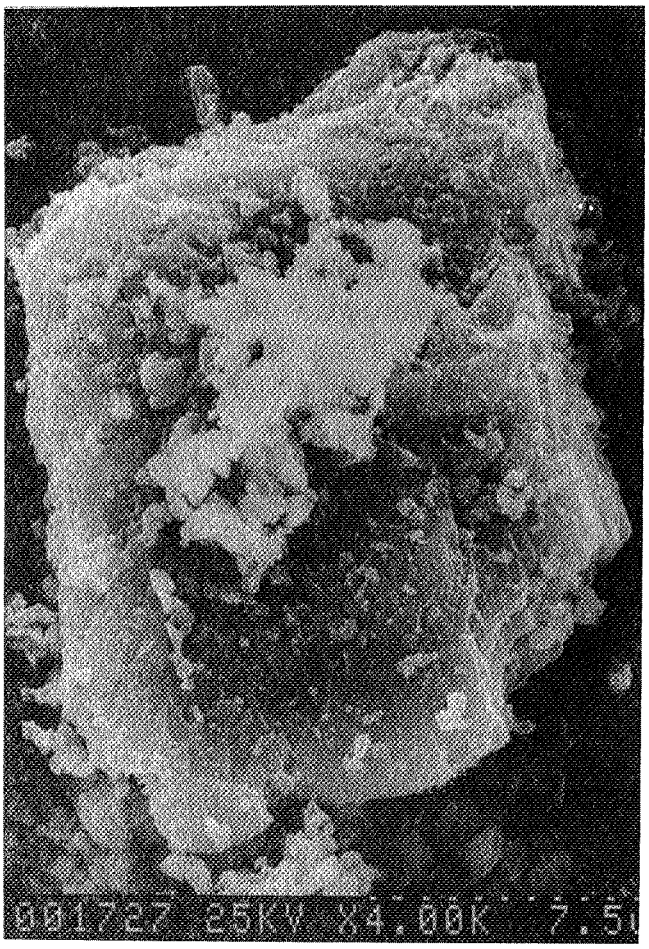


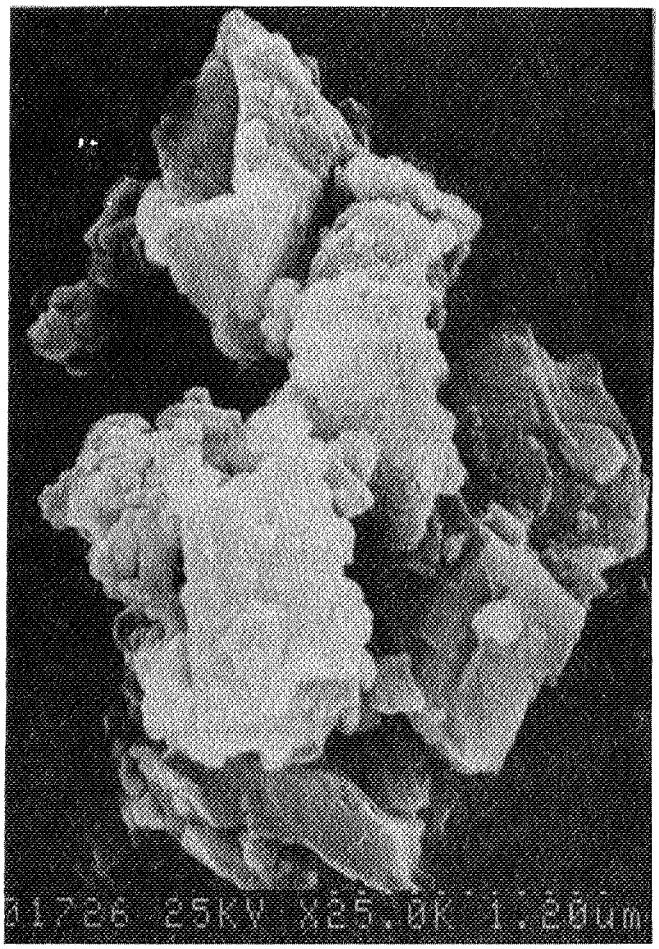
figure 17: granulométrie finale de la calcite

II-3.3 L'effet du vibrobroyage sur certaines propriétés physiques de la calcite

a) influence sur la morphologie

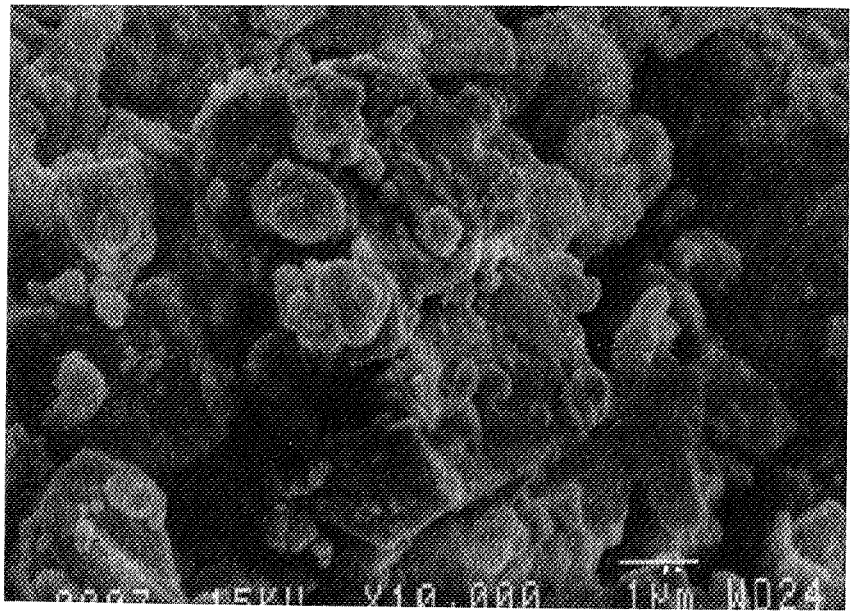
Après trente secondes de broyage, on reconnaît la morphologie due au clivage rhomboédrique. Les surfaces ne sont pas planes, elles présentent un type morphologique caractéristique de "surfaces en escaliers", la présence de celles- ci aura une conséquence sur la réactivité de la calcite. (voir II-3.3.b).



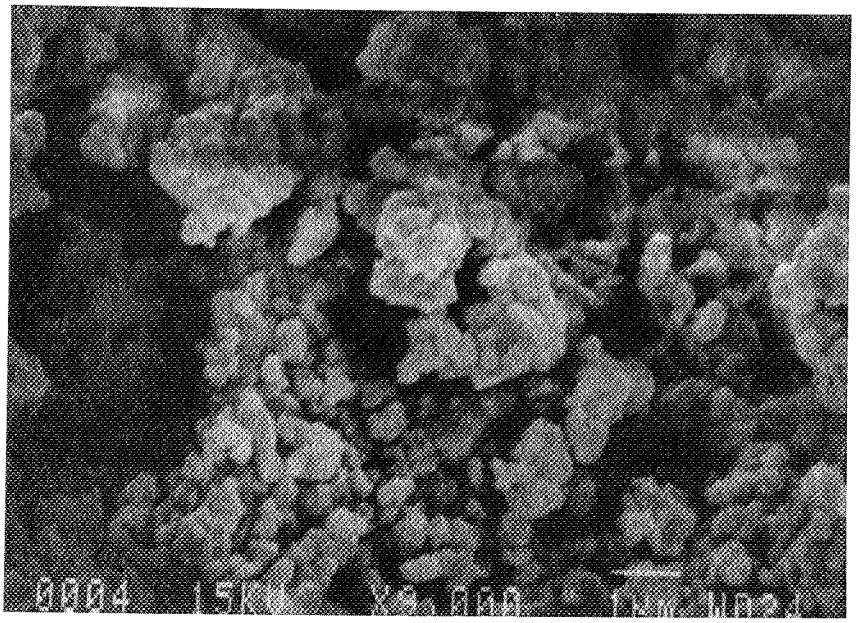


30 secondes de broyage

Pour des durées plus longues de broyage, de soixante à cent vingt secondes les grains s'arrondissent.



60 secondes de broyage



120 secondes de broyage

b) influence sur l'organisation du réseau cristallin

La fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds du réseau est une fonction de Dirac si :

*1 le dispositif expérimental est parfait,
*2 les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance entre les centres diffusants,
*3 la répartition des centres est parfaitement périodique.
Or ni le cristal ni l'appareillage ne sont parfaits. Cela se traduit par un élargissement de la fonction de distribution. Tout écart aux conditions *2 et *3 correspond à un effet de taille des domaines cohérents de diffraction et/ou un effet des microdistorsions.

D. Turpin (40) a mis au point un programme informatique qui permet de séparer l'élargissement dû aux effets de l'appareillage de celui provoqué par les imperfections cristallines. Il reprend les équations de déconvolution établies par M. De Keisjer et al.(45), pour distinguer les tailles des domaines cohérents des microdistorsions du réseau.

Cette technique expérimentale s'applique pour des tailles de domaines cohérents inférieures à quelques centaines de nanomètres. Cette hypothèse est vérifiée au microscope électronique en électrons secondaires.

La détermination de la taille des domaines cohérents nécessite la connaissance de la largeur du profil intrinsèque de la raie. Le standard choisi est un Spath d'Islande, pur, bien cristallisé, supposé sans distorsion interne du réseau. D'après R. Delhez et al (46), ce standard, n'étant pas parfait, peut introduire un certain nombre d'erreurs, cependant nous pouvons tout de même utiliser cette méthode pour obtenir des valeurs relatives des tailles des cristallites et du nombre de microdistorsions. Ces valeurs seront exprimées en unités arbitraires.

L'enregistrement du pic de diffraction se fait avec un diffractomètre Siemens D500 dont le générateur est équipé d'un tube anticathode de Cu (40 kV ; 25 mA). Le rayonnement issu du foyer est limité horizontalement par deux diaphragmes.
Le faisceau arrive sur l'échantillon avec une ouverture de $2\theta = 1$ degré.
La présence d'un monochromateur arrière permet de ne sélectionner que les rayons diffractés par la poudre et élimine le fond diffusé.
Les raies de diffraction sont enregistrées avec un pas de comptage de 0.01 degré. Les plans cristallographiques sont ici exprimés dans la maille cristallographique (voir II-3.1).

Les matrices de passage du système structural à morphologique sont reportées en annexe. Nous avons choisi un premier ensemble de plans exprimés dans la maille structurale hexagonale, plans (113), car ils ne correspondent à aucune direction privilégiée dans la calcite.

* plan (113) $\Leftrightarrow$ $2\theta = 39{,}49°$ $\Leftrightarrow$ $d_{hkl} = 0.2285$ nm

Un deuxième ensemble de plans a été étudié car il correspond à des plans particuliers de glissement et de macle : plans (104), (110) et (202) :

* plan (104) $\Leftrightarrow$ $2\theta = 29{,}39°$ $\Leftrightarrow$ $d_{hkl} = 0{,}3035$ nm, principal plan de macle morphologique de la calcite qui correspond à la face (100) du cristal.

* plan (110) $\Leftrightarrow$ $2\theta = 35{,}95°$ $\Leftrightarrow$ $d_{hkl} = 0{,}2495$ nm, correspond à la famille de macles $(10\bar{1})$ et de direction <010>.

* plan (202) $\Leftrightarrow$ $2\theta = 43{,}30°$ $\Leftrightarrow$ $d_{hkl} = 0{,}2095$ nm, plan proche du plan dense en anions, qui s'exprime sur certains cristaux par l'apparition d'une face $(\bar{1}13)$, ce plan pourrait fonctionner comme un plan de glissement.

Ces deux groupes de plans, avec ou sans plans de glissement, ont deux comportements distincts pendant le broyage.

Il faut faire ici une remarque importante qui est à la base des interprétations qui vont suivre :

la maille morphologique de clivage du cristal de calcite possède une symétrie d'ordre trois. Un plan caractéristique se répète trois fois et ces trois plans symétriques diffractent pour le même angle de diffraction. Par exemple les plans (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$,diffractent ensemble.

Les valeurs des tailles des cristallites et du nombre de microdistorsions mesurées représentent une valeur moyenne dans les trois directions équivalentes.

La méthode employée calcule le facteur de forme de la courbe. Il est défini comme le rapport de la largeur à mi-hauteur (2ω) sur la largeur intégrale (β) définis sur les figures 18 et 19 reportées ci-contre. La reproductibilité de l'application de la méthode à la calcite étudiée a été contrôlée sur deux essais de broyage.

Nous avons calculé la dispersion du facteur de forme, des tailles des cristallites et du nombre de microdistorsions à partir de trois prélèvements d'un même échantillon.

Les dispersions exprimées en pourcentage sont reportées dans le tableau suivant :

		DISPERSIONS		
DUREE DE BROYAGE	**PLAN DIF-FRACTES**	**$2\omega/\beta$**	**taille**	**microdistorsion**
	104	∞	∞	0
0 s	*102*	2,5	133	100
	110	1,3	20	0
	113	2,4	∞	5
	104	13	180	0
15s	*102*	2,5	25	50
	110	1,6	14	8
	113	2,4	30	15
	104	4,6	16	0
30s	*102*	3	18	40
	110	1,4	11	20
	113	1,5	15	5
	104	3,2	13	0
60s	*102*	4	15	30
	110	1,2	8	10
	113	1,5	20	6
	104	3	6	0
120s	*102*	4	3	10
	110	1,2	1	4
	113	1,5	10	16

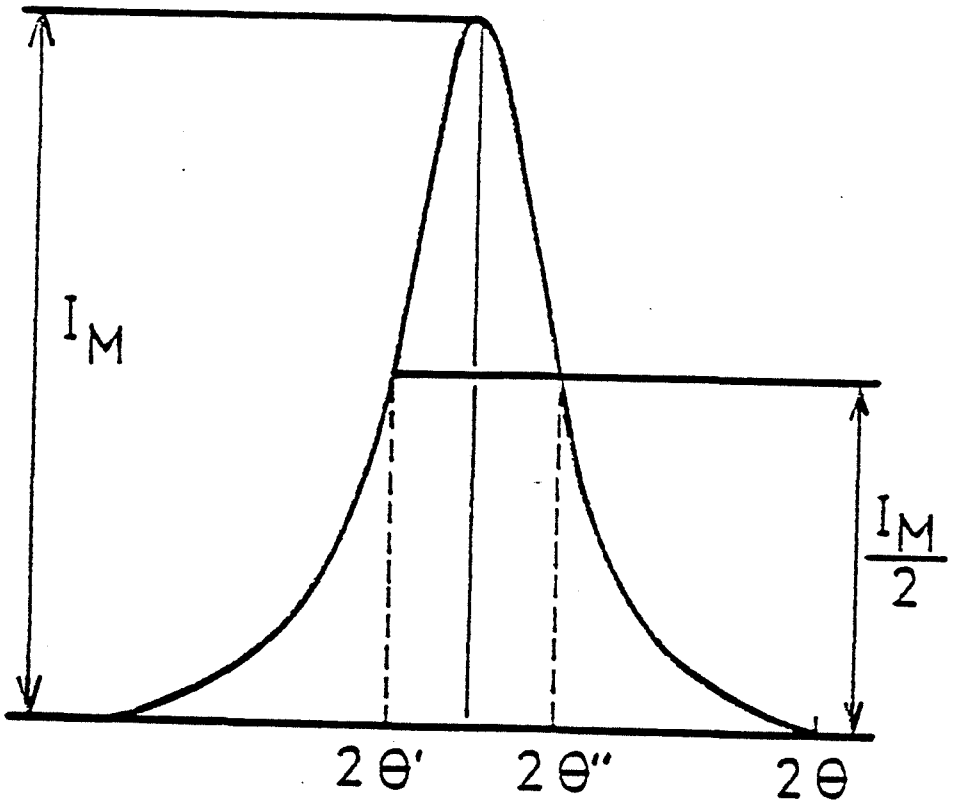


figure 18: largeur à mi-hauteur

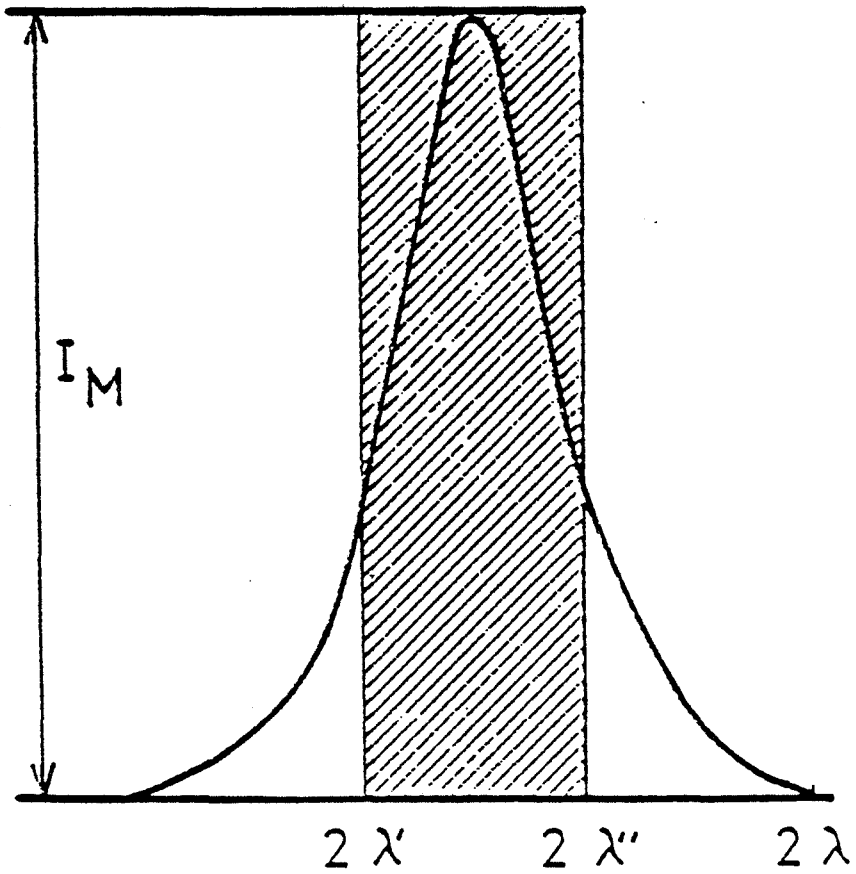


figure 19: largeur intégrale

Les évolutions des tailles des domaines cohérents de diffraction et du nombre de microdistorsions pour les plans (113) sont reportées sur la figure 20 :

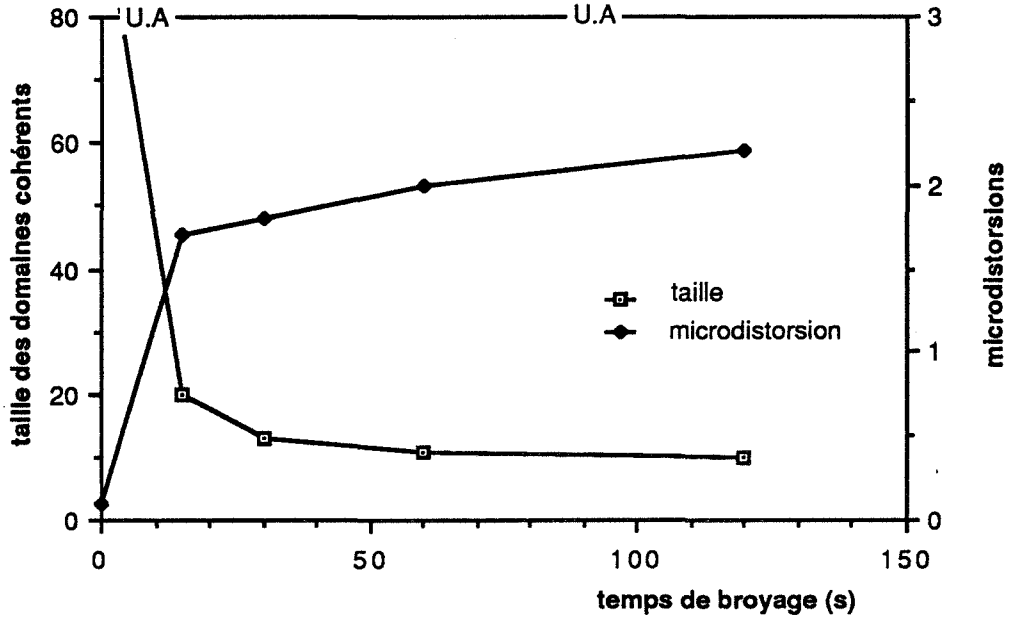


figure 20 : <u>évolutions des tailles des cristallites et du nombre de microdistorsions pour le plan (113)</u>

Pour ce groupe de plans, les tailles des domaines cohérents diminuent avec le broyage alors que le nombre de microdistorsions augmente. La précision est assez bonne, elle augmente avec la durée du broyage.

Nous pouvons remarquer un comportement opposé des évolutions des tailles des cristallites et du nombre de microdistorsions.
Il faut rappeler ici que cette famille de plans (113) n'est parallèle à aucun plan de maclage, donc ceux-ci la traversent. Les plans de macle fonctionnent et fractionnent le cristallite en introduisant un certain nombre de microdistorsions.

Les évolutions des plans (110), correspondant à la famille de plans de macle (101), sont reportées sur la figure 21. On observe comme précédemment une diminution des tailles des domaines cohérents, par contre le nombre de microdistorsions n'évolue plus de façon opposée.

Les évolutions des tailles des cristallites et du nombre de microdistorsions dans les plans (104) qui correspond au plan de macle principal (100), sont reportées sur la figure 22. La taille des cristallites, contrairement au cas précédent, augmente dès les premiers instants du broyage. La précision relative est médiocre.

Pour les plans (202), l'évolution des tailles des cristallites reportée sur la figure 23, passe par un maximum à 60 secondes de broyage, alors que les microdistorsions suivent une évolution contraire.

Le comportement d'un cristal qui possède des plans caractéristiques dépend de la direction observée. Il faut donc faire attention au choix du plan considéré pour ce type d'étude.
Les plans de macle semblent modifier le comportement des cristallites durant le broyage.

Ces plans de macle fonctionnent dans l'ordre suivant (P. Braillon (39)) : (101) très fréquent, (100) fréquent, (113) {proche du plan de macle (111)}, rare à 25°C, fréquent et dominant entre 600 et 800°C. Parallèlement nous remarquons que la diminution des tailles de cristallites intervient dans le même ordre : dès les premiers instants du broyage pour (101), à 30 s de broyage pour (100) et à 60 s de broyage pour (113).

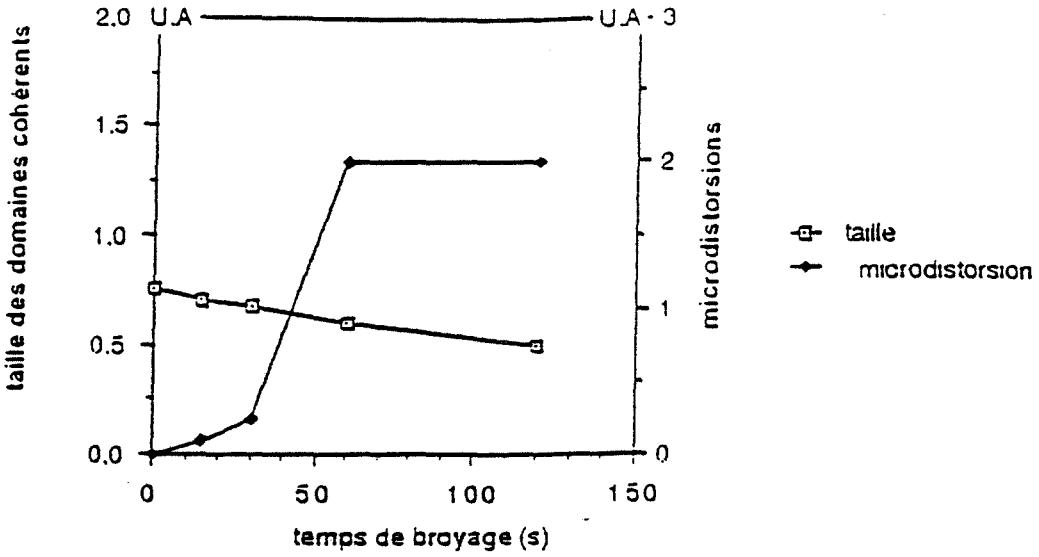


figure 21: évolutions des tailles des microcristallites et du nombre de microdistorsions pour le plan (110)

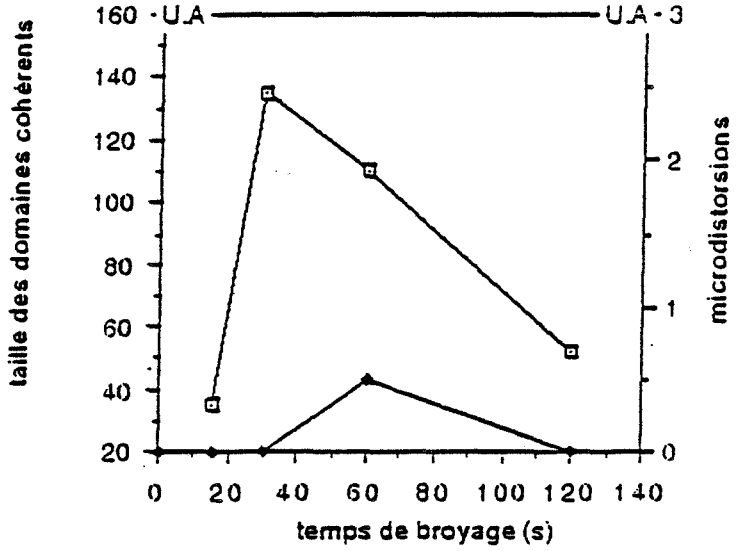


figure 22: évolutions des tailles des microcristallites et du nombre de microdistorsions pour le plan (104)

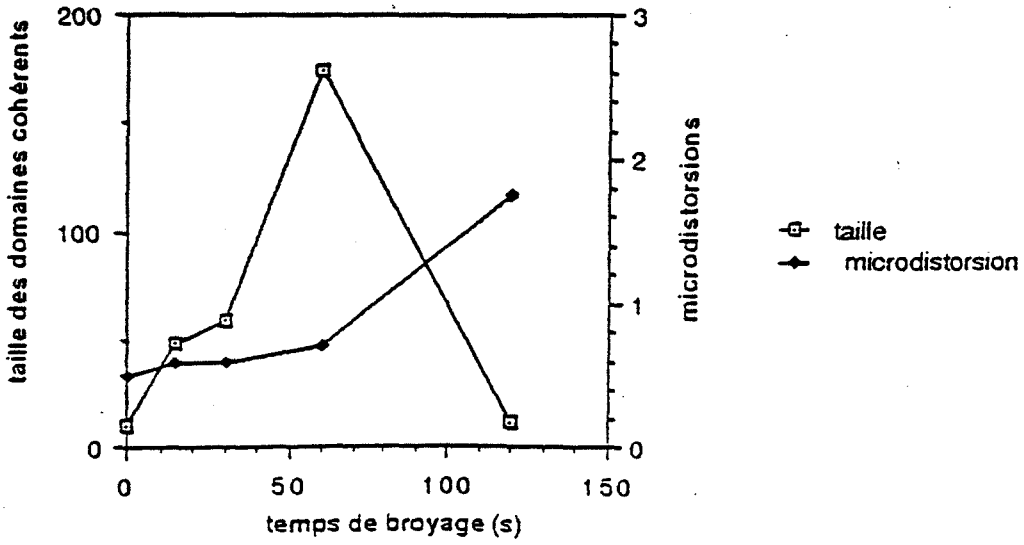


figure 23: évolutions des tailles des microcristallites et du

Ces observations peuvent être expliquées par un mécanisme de déformation assumé par le fonctionnement des plans de glissement de la calcite. Les auteurs (47, 48, 49) ont étudié l'évolution du plan (100) (soit le plan (104) en notation structurale).

La macle sur le plan (100) et dans la direction <011> est possible pour des températures inférieures ou égales à 300°C et peut fonctionner avec le plan (101) pendant le prébroyage de la calcite (broyeur à marteaux). La figure 24 illustre ce mécanisme :

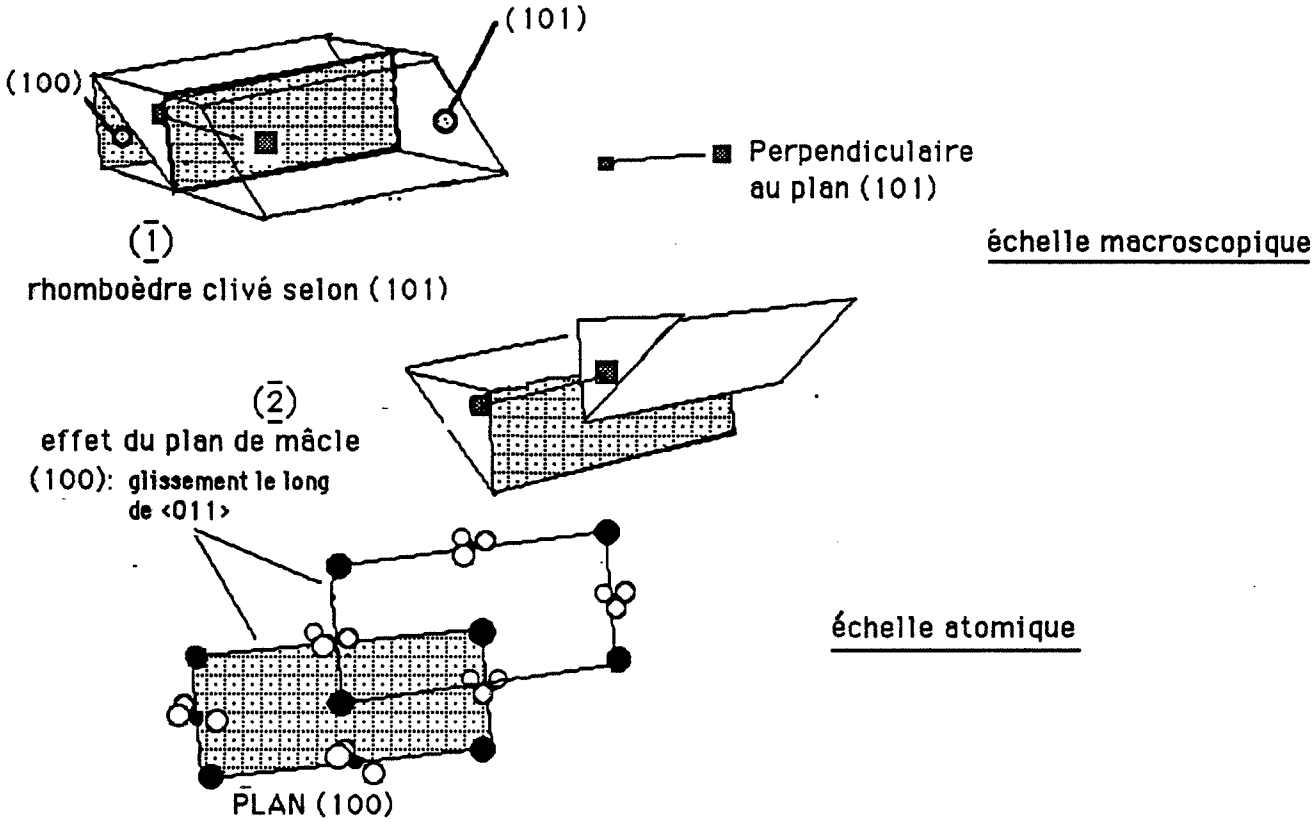


figure 24 : fonctionnement des plans (101) et (100)

Si l'on examine sur la figure 25 ce qui se passe sur le plan (010) très proche de la perpendiculaire au plan (100) :

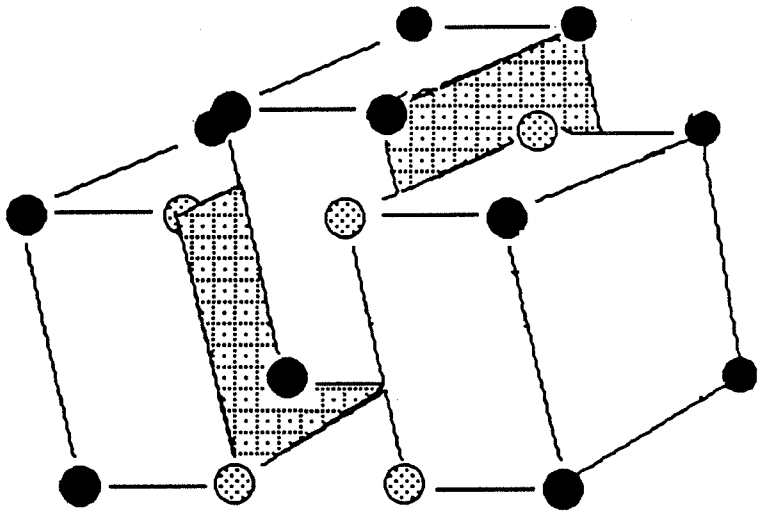


figure 25 : vue normale au plan (100)

Après le prébroyage les dimensions des cristallites présentent une forte dispersion dans ces directions. Puis au cours du vibrobroyage ces systèmes de glissement continuent de fonctionner dans toutes les directions ce qui a pour conséquence d'homogénéiser provisoirement les tailles de ces domaines cristallins, figure 26 :

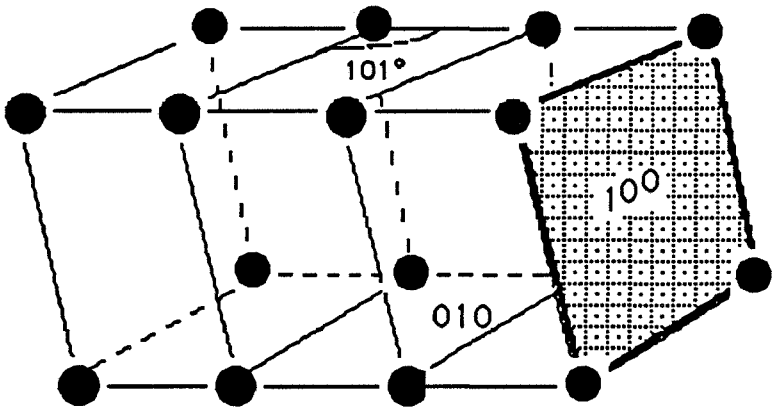
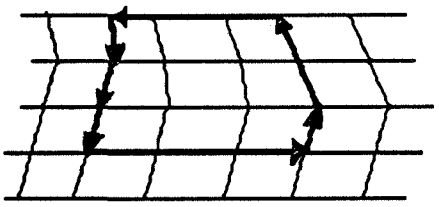


figure 26 : même vue, après les premiers instants du vibrobroyage

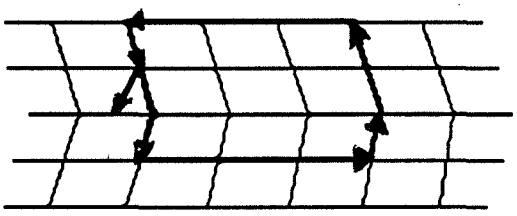
La prolongation de la durée du vibrobroyage met en jeu d'autres systèmes de glissement plus "énergétivores" qui entraînent de nouveau des variations des tailles des cristallites. Ce processus peut s'accompagner suivant la nature du plan de glissement d'une augmentation des défauts.

Mais la description géométrique de ces macles n'explique pas leur formation. Elles sont considérées comme une succession de fautes d'empilement sur des plans voisins.

Lorsque la première faute d'empilement ne traverse pas entièrement le cristal, elle est limitée par une dislocation partielle de SHOCKLEY qui fait passer localement le plan d'accollement d'un plan cristallographique à un plan voisin. Un circuit de Burgers entoure la dislocation :



Lorsque la faute a traversé tout le cristal le vecteur de Burgers de la dislocation de macle ferme le circuit :



Le vecteur de Burgers a pour module la translation parallèle au plan de macle. Chaque plan successif subit cette translation pour se trouver en position de macle. Le plan de macle subit donc une translation interplanaire.

D'après M. Sauvage et A. Authier (50) le vecteur de Burgers associé au plan (100) a pour module 1/2 de <011> parallèlement à cette direction. V.Z. Bengus (49) remarque que ce système de dislocations peut être localement bloqué par la présence d'impuretés dans le réseau ou par le fonctionnement des plans de macle symétriques. Il se crée ainsi un nouveau genre de défaut.

Les résultats présentés par ces auteurs sont obtenus sur des monocristaux de grande taille grâce à des méthodes topographiques ou optiques.

Ces méthodes sont inadaptées à notre domaine de définition car la taille des cristallites que nous observons est de l'ordre du micromètre.

C'est en conjuguant ces résultats fondamentaux à la technique d'élargissement des raies X de diffraction dont la reproductibilité est vérifiée, que sont mis en évidence, à notre échelle, le fonctionnement des plans de macle et leurs conséquences sur la présence de défauts planaires, linéaires et ponctuels.

Le calcaire que nous utiliserons pour la suite de cette étude est broyé pendant 30 secondes dans le broyeur Aurec. Pour cette durée les cristallites de calcite montrent une forte anisotropie dans leurs propriétés cristallines. Il existe :

* des directions où les tailles des cristallites sont fortes et le réseau dépourvu de microdistorsions,
* des directions selon lesquelles les cristaux sont petits, où les microdistorsions viennent se concentrer.

Le vibrobroyage Aurec modifie donc les propriétés intracristallines de cette calcite :

1°) il réduit la taille des domaines cohérents de diffraction,
2°) il les déforme en faisant intervenir les plans de macle et introduit ainsi un certain nombre de défauts intracristallins planaires, linéaires (dislocations) et ponctuels (lacunes, point d'émergence des dislocations).

M. Sauvage et A. Authier (50) montrent qu'il existe une relation biunivoque entre les dislocations et les dissolutions ponctuelles provoquées par une attaque chimique du cristal.
La présence de ce système de défauts a donc une influence sur la réactivité de la calcite.

b) influence sur les propriétés de surface

La surface spécifique BET de la calcite augmente considérablement après 30 secondes de vibrobroyage, elle passe d'une valeur inférieure à 1 m^2/g à 3,6 m^2/g.

Certains matériaux possèdent une thermoluminescence propre liée à leur passé. Ce mécanisme de luminescence est décrit par la théorie des bandes d'énergie (51).
Une description de l'appareillage qui permet de mesurer la thermoluminescence de la calcite étudiée est donné par P. Orlans(41).

La calcite possède une luminescence naturelle (52) et d'après P. Iacconi et D. Lapraz (53) elle est liée à ses impuretés, qui jouent un rôle actif lors du passage de l'électron dans la bande de conduction.

Les propriétés de thermoluminescence, naturelle et artificielle (après 5 min d'irradiation U.V)., de la calcite pyrénéenne ont été étudiées.
La dispersion est déterminée sur une dizaine d'essais. Elle varie suivant les échantillons et est comprise entre 15 et 20 %. Cette dispersion est révélatrice d'une hétérogénéité de l'échantillon. Cependant cette hétérogénéité diminue avec le broyage.

La thermoluminescence naturelle de la calcite étudiée avant son broyage fin est reportée figure 27 :
La surface totale est liée au nombre des centres pièges, la température du maximum augmente avec leur profondeur.

L'évolution de la thermoluminescence naturelle avec la durée du broyage est représentée figure 28 :
Dès les premiers instants du broyage la surface totale, donc le nombre de centres pièges, diminue :

Cette décroissance peut être due à l'apparition de surfaces non-émissives dès les premiers stades de la comminution.

Pour étudier la thermoluminescence artificielle de la calcite, les échantillons sont soumis à une irradiation U.V. après qu'ils aient libéré leur luminescence naturelle. Le temps d'irradiation est de 5 min et la vitesse constante de chauffe est de 1°C/s.
L'évolution de l'intensité maximale du pic de thermoluminescence ainsi que celle de sa surface totale sont reportées en fonction de la durée de broyage sur la figure 29 :

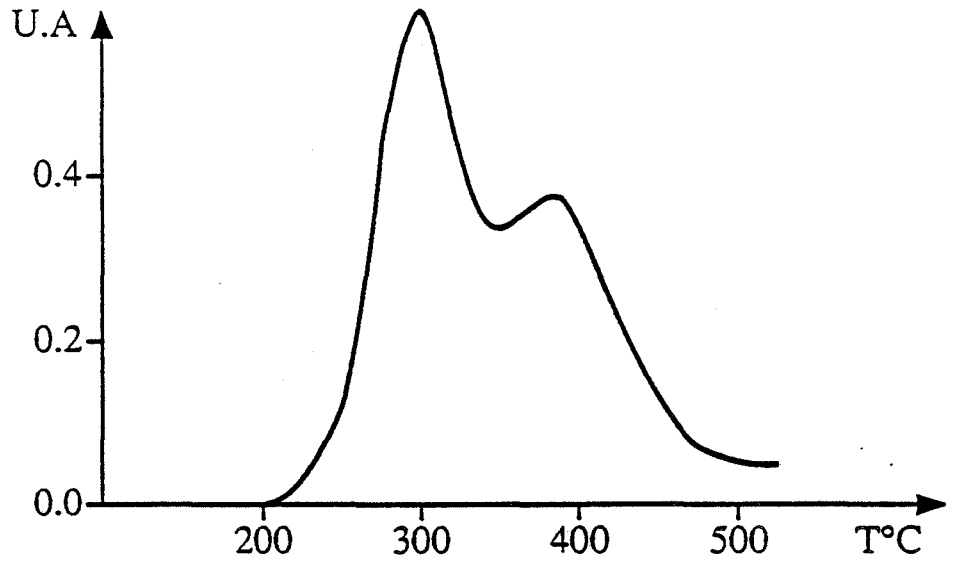


Figure 27: thermoluminescence naturelle de la calcite

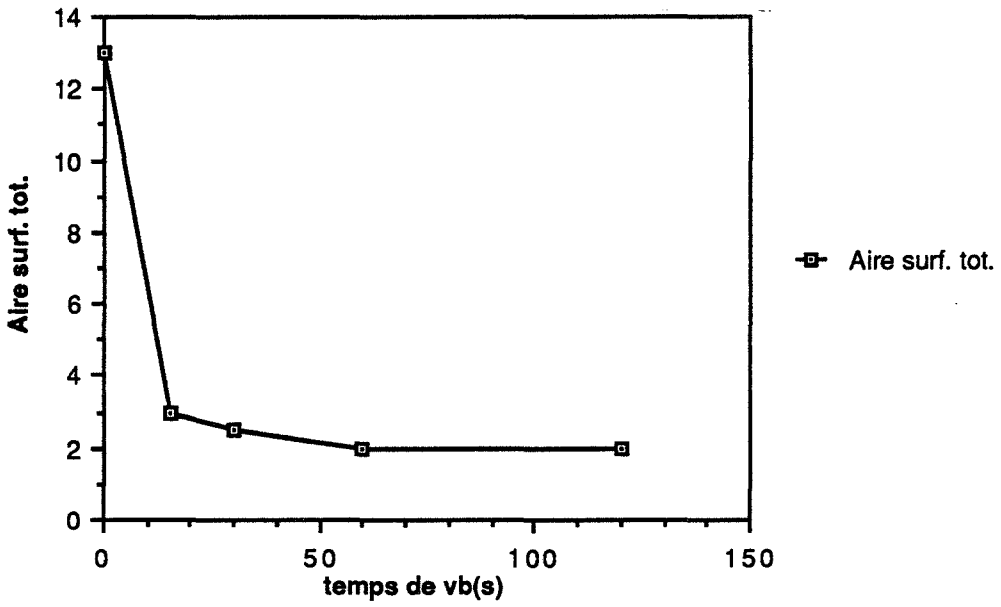


figure 28: évolution du nombre de centres pièges avec le broyage

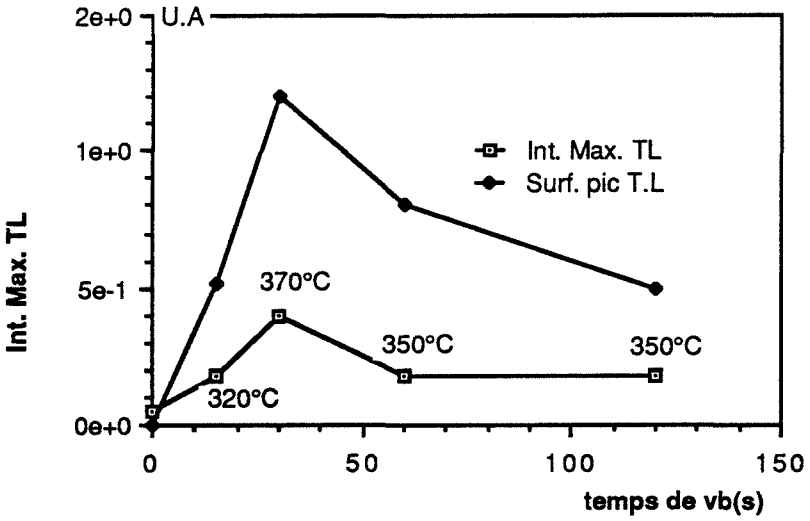


figure 29 : évolution de la thermoluminescence avec le broyage

Le nombre de centres pièges est maximal pour trente secondes de broyage.

Comme le montre la figure 30, la profondeur des pièges évolue de même :

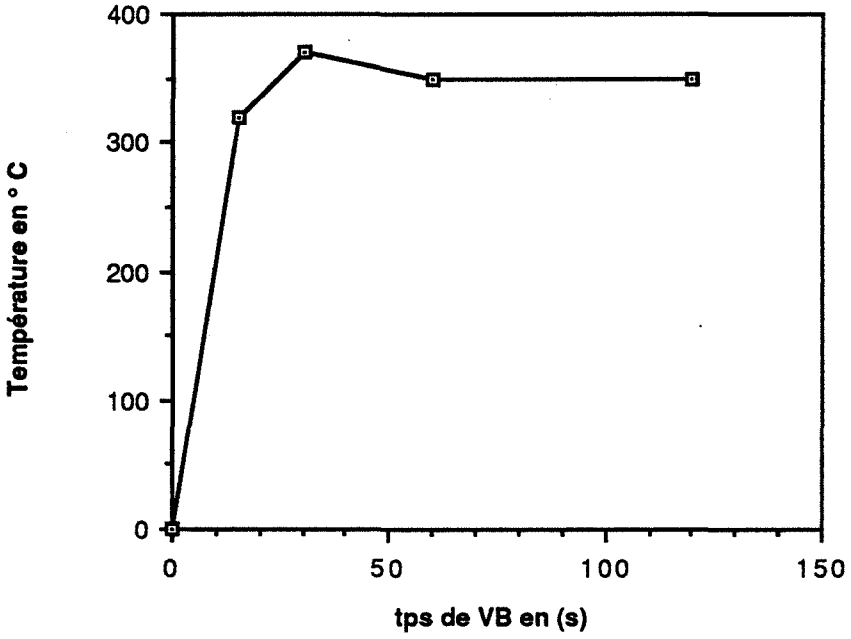


figure 30 : évolution de la profondeur des centres pièges

Le maximum de nombre de pièges, obtenu pour 30 secondes de broyage, correspond aux pièges les plus profonds.

Les thermoluminescences naturelle et artificielle de la calcite étudiée sont comparables à celles mesurées par P. Iacconi (53) sur une calcite synthétique, seules les profondeurs de centres pièges diffèrent :

	calcite synthétique	calcite pyrénéenne
TL NATURELLE	227°C	270 à 295°C
	327°C	346 à 373°C
TL ARTIFICIELLE	317°C	320 - 370 - 350°C

Les thermoluminescences naturelles des deux calcites sont comparables.

Le pic de thermoluminescence après irradiation U.V., à plus de 300°C a été attribué à la présence d'anions CO_3^{3-}. Ils forment des couples (lacune- électron piégé) ou centre F comme l'illustre la figure 31 :

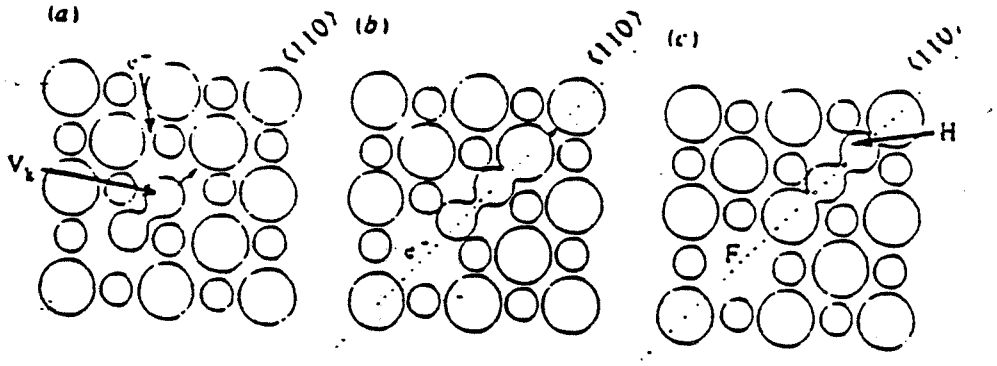


figure 31 : <u>effet de l'irradiation U.V. sur une paire (électron-trou)</u>

Le vibrobroyage est donc à l'origine de la formation de défauts de surface tels que les centres F. Leur quantité est maximale pour trente secondes de broyage.

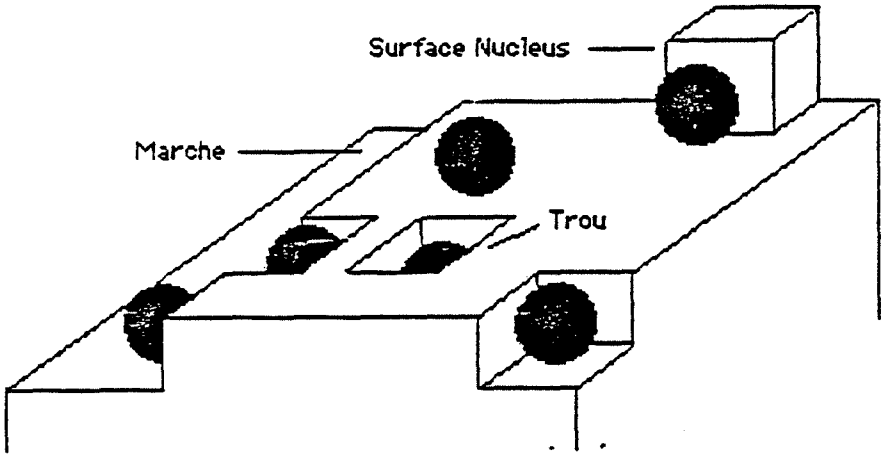


figure 32: adsorption des ions sur la surface d'un cristal

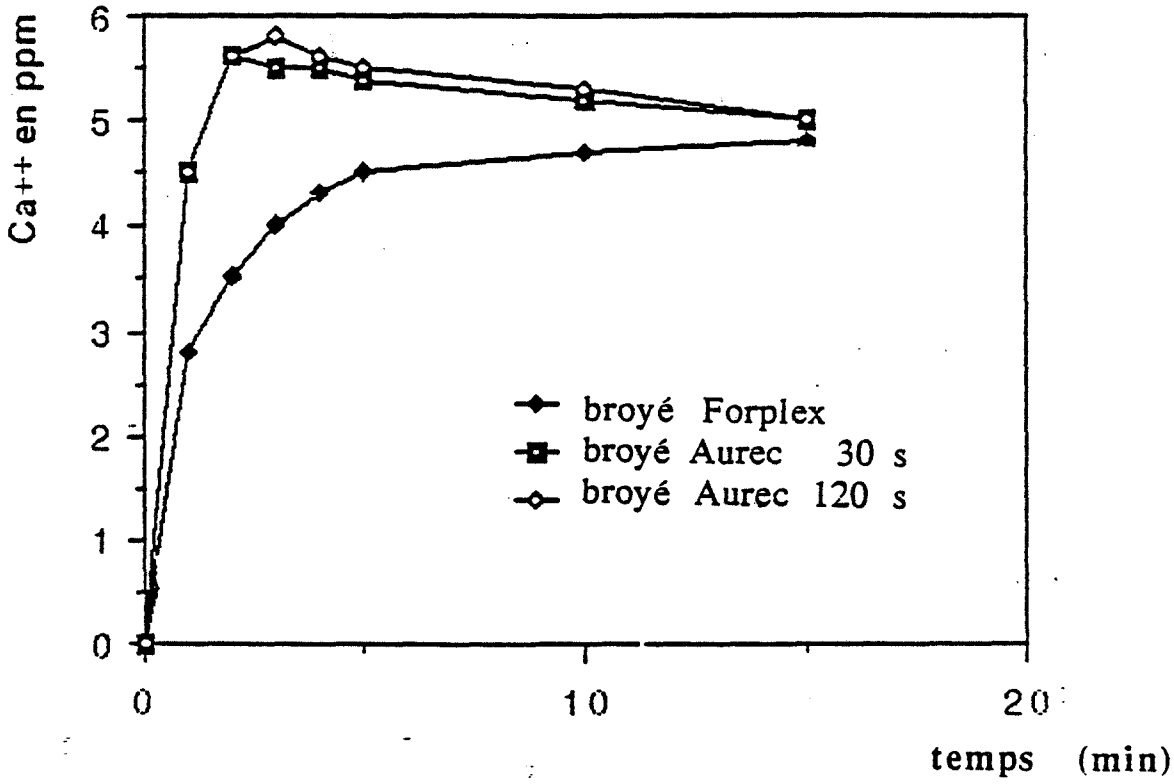


figure 33: influence du broyage de la calcite.

c) influence du broyage sur la dissolution de la calcite

Le broyage de la calcite est donc la cause de changements physiques et chimiques de la calcite. J. Ferret (54) montre l'influence de la taille des grains et de la surface spécifique sur la vitesse de dissolution de la calcite. Les mesures cinétiques sont effectuées sur des coupures granulométriques de l'échantillon broyé en mortier. Il met ainsi en évidence qu'une augmentation de la surface spécifique accélère la dissolution.

La cinétique de dissolution de la calcite a été étudiée théoriquement par J.W. Morse (55). L'équilibre de la réaction de dissolution est décrit en annexe. L'auteur remarque qu'un broyage prolongé de la calcite augmente localement son énergie libre de surface. Ainsi les surfaces de "cristaux en escalier", telles que nous les avons observées au microscope électronique à balayage, sont des niveaux où les sites d'adsorption des ions sont nombreux. Comme les surfaces à défauts ponctuels et linéaires, elles peuvent initier la réaction. La figure 32 est un schéma de ces surfaces en escalier telles qu'elles peuvent être créées lors de la croissance ou lors du maclage mécanique des cristaux de calcite.

Dans cette étude la calcite a été broyée pour des durées différentes. Le suivi de la dissolution de la calcite (dans une eau distillée à 25 °C) a été effectué grâce à deux techniques différentes :

* par spectroscopie d'absorption atomique du Ca^{++} en solution,
* par mesure de la conductivité ionique de la solution sous atmosphère contrôlée d'azote

c.1) influence du broyage sur la mise en solution de la calcite suivi par l'évolution de la concentration en ions Ca^{++}

Dans une solution sous saturée la cinétique de dissolution est contrôlée par les échanges entre la couche proche de la surface et le reste de la solution. L'agitation de la solution favorise ces échanges par le transport des espèces ioniques dans la solution. Il faut donc comparer les cinétiques de dissolution à vitesse constante d'agitation.
La courbe de dissolution en fonction du temps est reportée sur la figure 33 :

Le broyage augmente la cinétique de dissolution. La quantité d'ions Ca^{++} en solution augmente jusqu'à dépasser la valeur de saturation. Mais la solution n'est pas à l'abri du CO_2 et les équilibres complexes de l'acide carbonique nous empêchent d'atteindre l'équilibre théorique. Une étude globale de la cinétique de dissolution sous atmosphère contrôlée est donc effectuée par mesure de la conductivité de la solution.

c.2) influence du broyage sur la dissolution de la calcite (suivi par conductimétrie)

L'ensemble du montage de conductimétrie décrit par P. Galtier (56) est placé dans une boîte à gants rendue étanche sous azote. L'influence de la mise sous atmosphère contrôlée est reportée figure 34 :

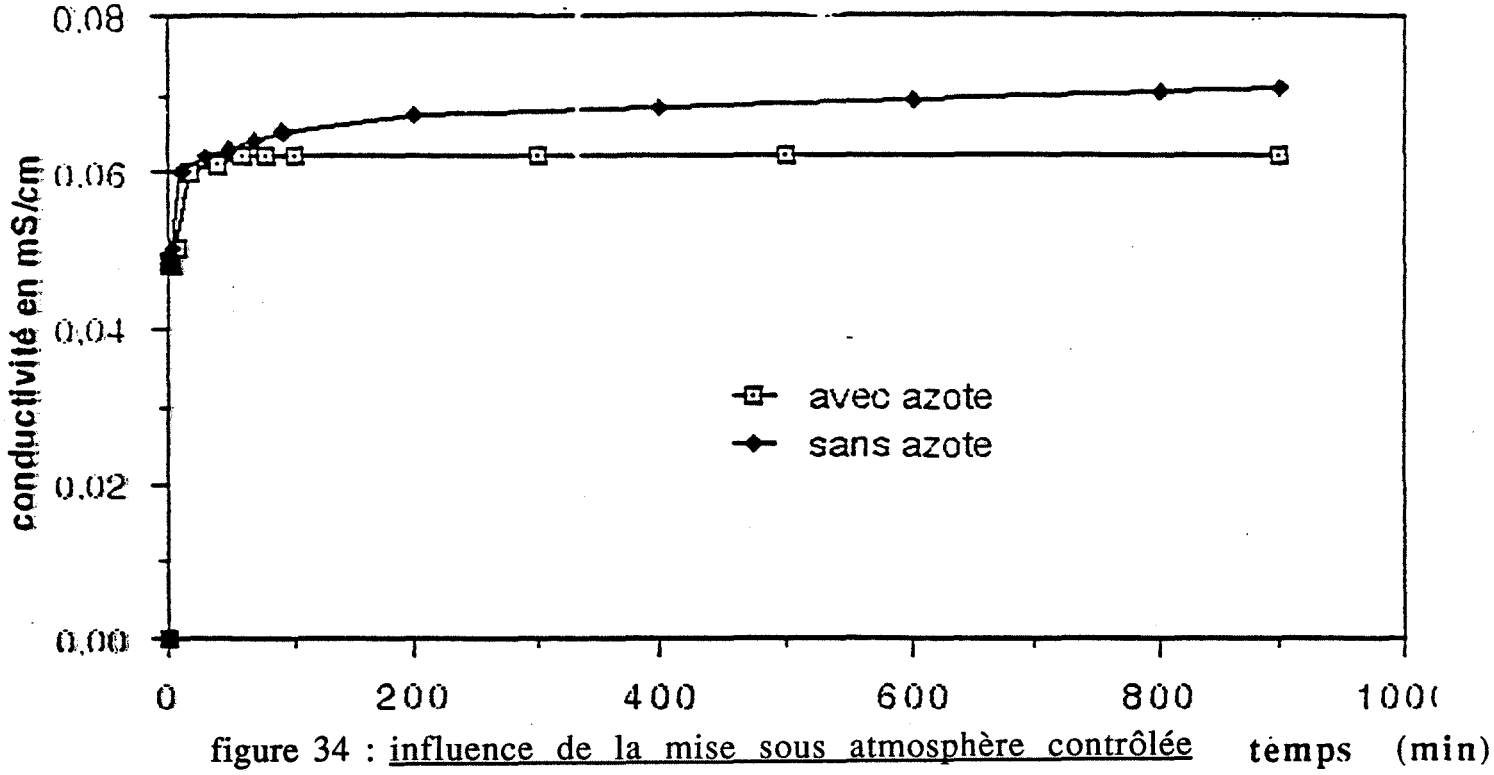


figure 34 : influence de la mise sous atmosphère contrôlée

La mise sous atmosphère contrôlée permet d'atteindre l'équilibre et donc de vérifier l'état de sursaturation observé précédemment. La figure 35 montre l'influence du broyage sur la dissolution de la calcite :

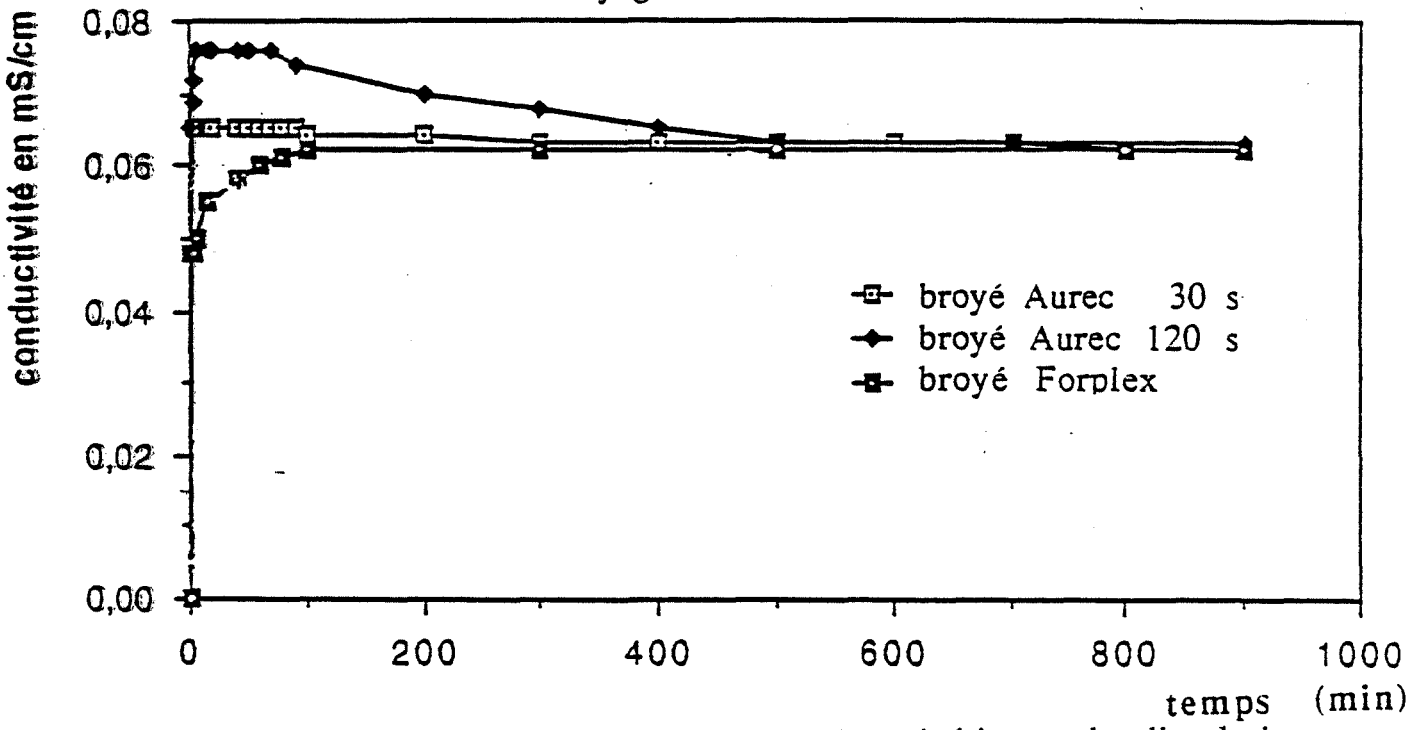


figure 35 : influence du broyage sur les cinétiques de dissolution

Ces courbes illustrent et confirment l'augmentation de la vitesse de dissolution avec le broyage. Pour 30 et 120 secondes de broyage ; les premières valeurs enregistrées confirment la sursaturation déjà observée en absorption atomique. Ce phénomène a déjà été constaté pour d'autres systèmes solide/liquide (56), en particulier lors du broyage du gypse.

Ces systèmes sont régis par plusieurs processus tels que la dissolution-germination-croissance. Lorsque les particules de petites dimensions sont en quantité suffisante, il faut tenir compte des tensions superficielles qui se développent sur leur surface. La loi d'Ostwald-Freundlich décrit l'équilibre :

L'affinité chimique d'un tel système s'écrit :

$$A = RT \text{ Log } x/x_0 - 2v\gamma/r$$

* T la température,
* v = volume molaire
* γ = tension superficielle
* λ = d egré d'avancement de la réaction dans le sens de la précipitation.
* x_0 = concentration à saturation .

A l'équilibre A=0, alors $\mathbf{x = x_0 \exp 2v\gamma / rRT}$

(équation d'Ostwald-Freundlich).

cette loi implique que $x > x_0$, c'est à dire que la solution reste en sursaturation. Celle-ci est significative pour des tailles de grains inférieures au micromètre.

Pour avoir un ordre de grandeur, $2v\gamma / RT = 10^{-3}$ à 10^{-1} µm. Les dimensions des grains qui demeurent en équilibre avec la solution sursaturée, sont submicroniques. Cet effet des petits grains décroît avec l'augmentation du rayon, figure 36.

Nous avons vérifié l'hypothèse de l'intervention des petits grains pour la dissolution de calcaire broyé pendant 30 secondes en mesurant l'évolution du rayon moyen des particules avec le temps. La mesure du rayon est effectuée en continu en granulométrie par sédimentation et par centrifugation.

La courbe de l'évolution du rayon moyen des particules résulte des valeurs moyennes calculées sur 10 essais. La dispersion de ces mesures a été diminuée de 25 % à 15 % en choisissant un échantillon qui se prête bien à ce type de mesure. En effet lorsque le fluide est en équilibre avec le solide, il est nécessaire de tenir compte des forces électrostatiques se trouvant dans les couches adsorbées. Dans l'épaisseur de la couche de Gouy-Chapmann, les perturbations électriques peuvent provoquer des phénomènes de floculation. Plus le potentiel zéta des particules est fort plus elle se repoussent et meilleures sont les conditions de la mesure des granulométries (57, 58).

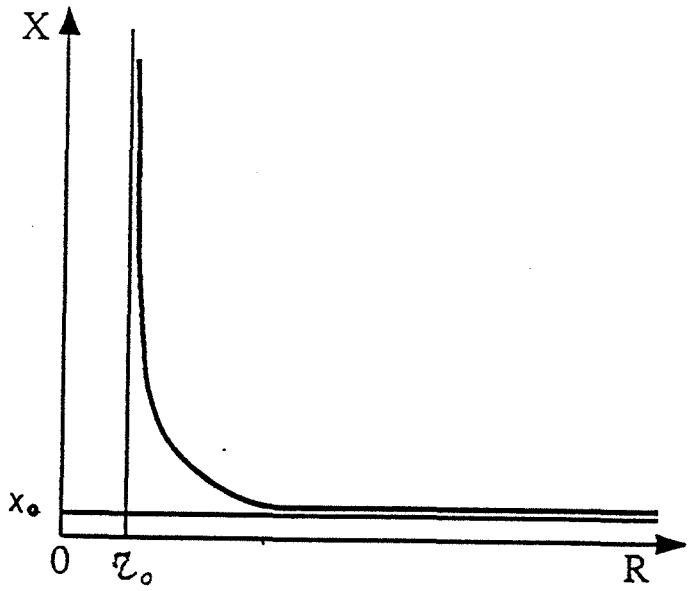


figure 36 : évolution de la concentration en fonction du rayon

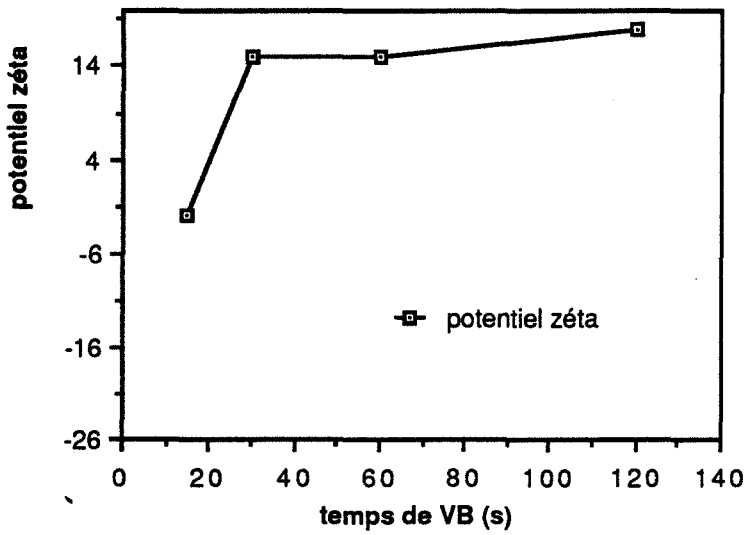


figure 37 : évolution du potentiel zéta avec le broyage

Or le potentiel zéta augmente rapidement dès les premiers instants du broyage, figure 37. L'étude de l'évolution du diamètre moyen portera donc sur le calcaire broyé 30 secondes car la valeur de son potentiel indique un minimum d'agglomération.

L'évolution de la concentration est mise en parallèle avec celle du rayon moyen sur la figure 38 :

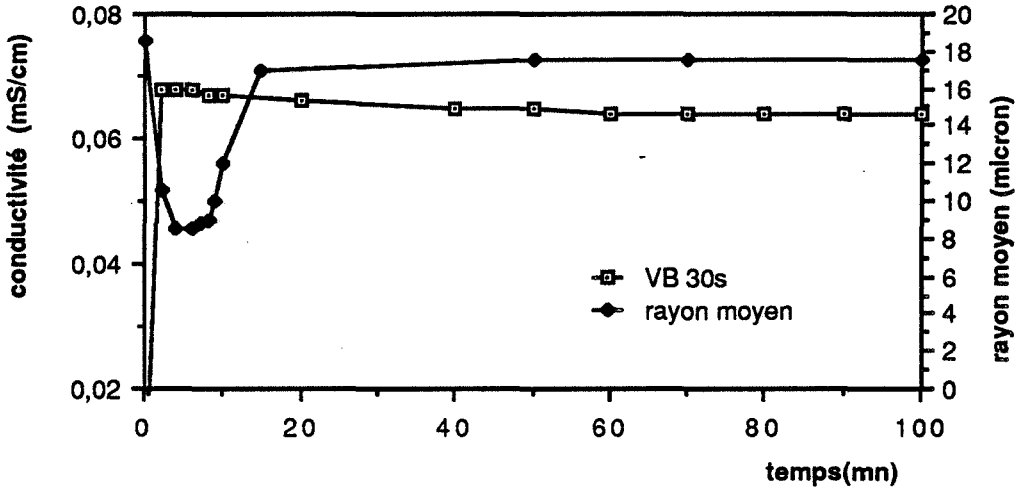


figure 38 : <u>évolution du rayon moyen avec la dissolution</u>

La sursaturation maximale correspond à la valeur minimale du rayon moyen.

En modifiant les propriétés physiques et chimiques de la calcite, le vibrobroyage active la dissolution des particules et permet d'atteindre la sursaturation.

Dans le cas de l'hydratation de l'aluminate monocalcique en présence de fillers calcaires, M. Soustelle, B. Guilhot & Co (13) ont montré que ces perturbations locales modifient les équilibres. Un profil de concentration et de diffusion des ions calcium et carbonate peut s'établir entre les fillers et les anhydres du liant. La précipitation de certaines espèces hydratées peut se faire aux abords des grains de calcaire. Les calcaires broyés sont par leur mise en solution susceptibles de participer aux réactions d'hydratation. C'est ainsi que P. Longuet (36) relie la vitesse de dissolution du carbonate de calcium avec son aptitude à réagir avec le ciment.

CONCLUSION

La zircone a une granulométrie voisine de celle du liant. Elle est dans cette étude inerte chimiquement, c'est à dire qu'elle ne se dissout pas en solution aqueuse. Cette propriété lui fait jouer le rôle d'un filler de référence, qui n'a qu'un effet de remplissage. Son utilisation est indispensable pour mettre en évidence l'effet chimique d'un filler réactif.

Le zircon présente une granulométrie très fine. Ce silicate est réputé pour sa stabilité en solution, sauf dans des conditions de pH basiques. Il est donc intéressant d'étudier son comportement lors de l'hydratation du ciment.

Le calcaire est un marbre d'origine métamorphique, sa granulométrie est légèrement inférieure à celle du liant.
Le vibrobroyage (59), activateur mécanochimique(60, 61) modifie certaines de ces propriétés physicochimiques telles que :

* la surface BET,
* les défauts intracristallins planaires, linéaires et ponctuels,
* les défauts de surfaces,
* la dissolution.

PARTIE III

INFLUENCE DES FILLERS SUR L'HYDRATATION DES CONSTITUANTS PRINCIPAUX DU CIMENT

INFLUENCE DES FILLERS SUR L'HYDRATATION DES CONSTITUANTS PRINCIPAUX DU CIMENT.

Le ciment est principalement composé de silicate tricalcique, d'aluminate tricalcique et de gypse. Nous abordons dans un premier temps, l'influence des fillers par rapport à ces trois composés :

* leurs effets sur les aluminates et sur le gypse du ciment sont traités à partir de la bibliographie à travers le cas particulier du carbonate de calcium.

* leurs effets sur le C_3S seront étudiés expérimentalement pour chaque filler: la zircone, le calcaire, le zircon.

I- INFLUENCE SUR LES ALUMINATES ET LES SULFATES CALCIQUES

Les interactions entre les aluminates calciques et divers carbonates de calcium ont fait l'objet de nombreuses recherches. Elles aboutissent à la même conclusion :

Le carbonate de calcium ne peut plus être considéré comme un inerte vis à vis des aluminates calciques, il participe aux réactions d'hydratation pour former des carboaluminates de calcium hydratés. Il serait possible de substituer partiellement le calcaire au gypse (régulateur de prise des aluminates) dans un ciment.

I-1 Hydratation de l' aluminate monocalcique en présence de carbonate de calcium

I-2.1 Hydratation du CA

Selon A. Bachiorrini (12), son hydratation dans l'eau pure conduit à la formation d'hydrates tels que CAH_{10}, C_2AH_8, AH_3, qui cristallisent dans le système hexagonal et C_3AH_6 qui, plus tardif, cristallise dans le système cubique. Leur séquence d'apparition est en fait contrôlée par de nombreux facteurs tels que : température, mode de synthèse du CA, granulométrie...

I-2.2 Influence du carbonate de calcium

Cette étude a été menée par A. Bachiorrini (20) et M. Soustelle, B. Guilhot et al.(13). Le CA réagit avec divers carbonates de calcium pour former du monocarboaluminate, entre 5°C et 40°C. La présence de carbonate accélère l'hydratation avec la formation du $C_4A\bar{C}H_{11}$.

Sa coexistence avec d'autres hydrates tels que les hydroxydes de calcium et d'aluminium, C_2AH_8 est possible pour de nombreux équilibres. En

conductimétrie les paliers successifs correspondent aux successions d'hydrates métastables qui précipitent et se redissolvent.

La zone proche de la calcite est la région où précipite les hydrates carbonatés. Il existe un profil de diffusion de l'ion Ca^{++} dont la concentration est maximale au voisinage de la calcite, puis il est consommé pour la formation des hydrates. La succession des hydrates est la suivante: il y a dissolution de CAH_{10} et de C_2AH_8 puis reprécipitation d'un carboaluminate stable $C_4A\bar{C}H_{11}$.

I-2 Hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de carbonate de calcium

I-1.1 Hydratation du C_3A

I. Jawed & al.(62) décrivent ainsi les étapes de son hydratation : (ces réactions sont écrites selon la notation cimentière, explicitée en annexe)

$$2C_3A + 27H \longrightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8$$

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \longrightarrow 2C_3AH_6$$

I-1.2 Influence du carbonate de calcium sur l'hydratation du C_3A

V.S. Ramachandran (22 à 24), étudie le système "$CaCO_3$-C_3A-H_2O" et montre que l'ajout de carbonates modifie la nature des hydrates par :

* l'absence de la forme hexagonale,
* la présence tardive de la forme cubique,
* la présence de *carboaluminate de calcium*, noté $C_4A\bar{C}H_{11}$.

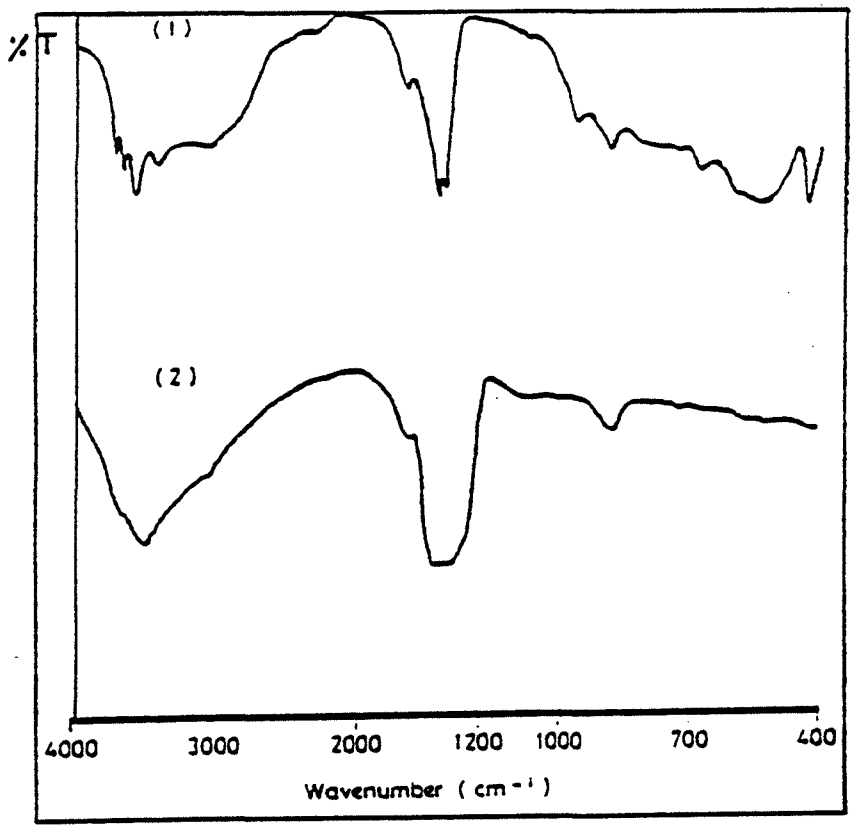
L. Cussino et al. (16) remarquent que la formation de carboaluminates est favorable à la durabilité du matériau.

J. Bensted (63) différencie par spectrométrie Infra-Rouge :

* le *monocarboaluminate* : $C_4A\bar{C}H_{11}$
* le *tricarboaluminate* : $C_6A\bar{C}H_{30}$

Les spectres I.R. des espèces pures sont reportés sur la figure 39. Le tableau ci-dessous répertorie les différentes bandes de vibration et leur signification :

Sur les quatre vibrations de l'ion CO_3^{--}, la vibration ν_1 n'est observable qu'en spectroscopie Raman. Pour le monocarboaluminate, on observe une dégénérescence des vibrations ν_3 qui prennent la forme de quatre bandes à 2205 cm^{-1}, 2290 cm^{-1}, 2490 cm^{-1} et 2840 cm^{-1}. Les bandes des molécules d'eau se superposent à celles des bandes des hydroxyles.



(1) Monocarboaluminate (2) tricarboaluminate.

figure 39: spectrogramme des carboaluminates (63).

nombre d'onde cm-1	signification	nombre d'onde cm-1	signification
415 sh		1365 sh	v2 H2O
425 s		1645 m-w	v2 H2O
540 s,b	vibrations	2205 sh	v3+v4 CO3
590 sh	associées	2290 vw	v3+v4 CO3
665 m	des aluminates	2490 vw	v1+v3 CO3
672 sh		2840 sh	v2.v3 CO3
715 vw	v4 CO3	3005 s,b	v1 H2O
805 vw	aluminate	3365 s	v3H2O
874 vw	v2 CO3	3540 vs	v3 H2O
945 sh	aluminate	3620 s	vOH associé
950 m		3670 s	vOH libre
1067 vw	v1 CO3		1370 vs
1370 VS	v3 CO3		
1420 vs	v3 CO3		

Selon J. Bensted, le monocarboaluminate ne peut plus être décrit comme un aluminate calcique hydraté carbonaté mais comme un hydroxyde d'aluminium calcique carbonaté et hydraté dont la formule structurale s'écrit :

Ca_4 [$Al(OH)_6]_2$ CO_3 $5H_2O$

I-3 Influence du carbonate de calcium sur la formation des sulfoaluminates

La cinétique d'hydratation des aluminates de calcium est très rapide. On co-broie donc du gypse (noté $C\bar{S}H_2$ dans la notation cimentière) avec le clinker. Sa présence lors de l'hydratation du ciment joue le rôle de régulateur de prise. Le gypse contribue à former de l'ettringite, puis du monosulfoaluminate :

$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26\ H$ -----> $C_6A\bar{S}H_{32}$, ettringite

$C_6A\bar{S}H_{32} + 2C_3A + 4H$ -----> $3C_4A\bar{S}H_{12}$, monosulfoaluminate.

N. Tsuyuk (64) montre que l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium forment un gel protecteur à la surface des grains. Avec un excès de gypse et de chaux, les formes ettringite et monosulfate précipitent à la surface et la réaction d'hydratation du C_3A est stoppée.

C. Vernet (19) montre que dans un tel système la présence de carbonate de calcium modifie les séquences cinétiques des réactions de formation du sulfoaluminate. La croissance des *carboaluminates* est dominante après épuisement du gypse, il n'observe pas la formation du monosulfoaluminate.

L'ettringite se forme jusqu'à épuisement du gypse, suivie par la précipitation des carboaluminates, ces différentes étapes sont mises en évidence par calorimétrie et conductimétrie sur la figure 40. Les réactions sont décrites en annexe.

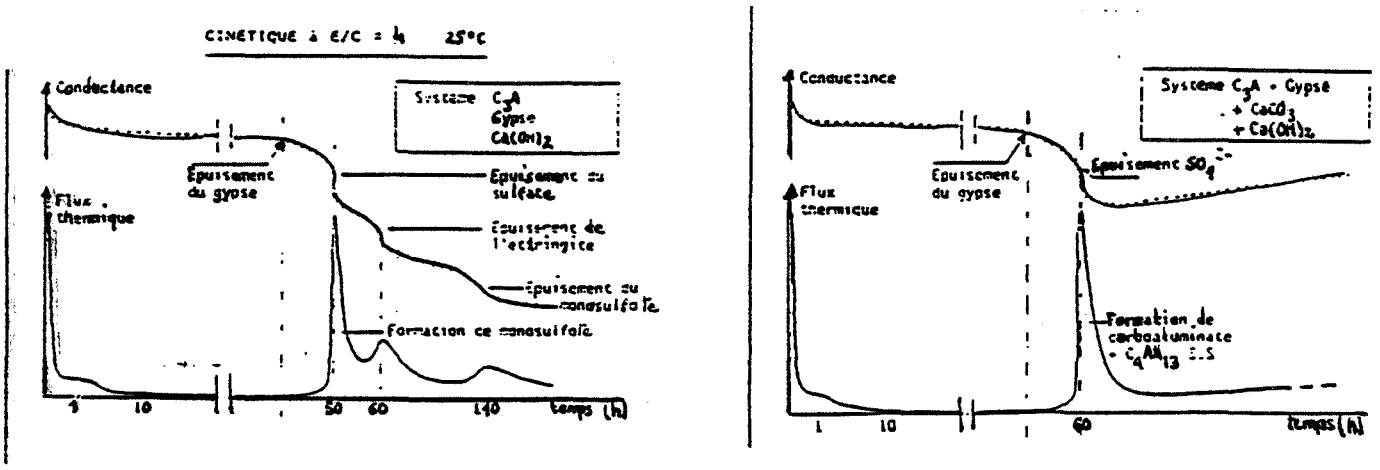


figure 40 : séquences de formation des sulfoaluminates en présence ou non de carbonate de calcium (19)

T. Grounds et al.(65), ainsi que L.J. Strubble (66) montrent que l'ettringite peut se carbonater par substitution des ions sulfates par des ions carbonates. L'anion CO_3^{--} étant plus petit que le SO_4^{--}, les dimensions de la maille diminuent dans toutes les directions :

$[\ Ca_3\ [Al\ (OH)_6\ (SO_4)_3\ ]\ 26\ H_2O$ devient $[\ Ca_3\ [Al(OH)_6(CO_3)_3]\ 26H_2O$
Les paramètres de maille évoluent :

* a (nm) = 1,123 devient a' (nm) = 1,0834
* c (nm) = 2,150 devient c' (nm) = 2,125

La structure de cet hydrate est la même que celle de l'ettringite, elle est reportée figure 41.

On peut décrire l'arrangement comme une structure colonne selon l'axe z avec d'une part les enchaînements $[\ Ca_3\ (\ Al(OH)_6\ ]_2\ 12\ H_3O^+$ et d'autre part les anions CO_3^{--} et SO_4^{--} :

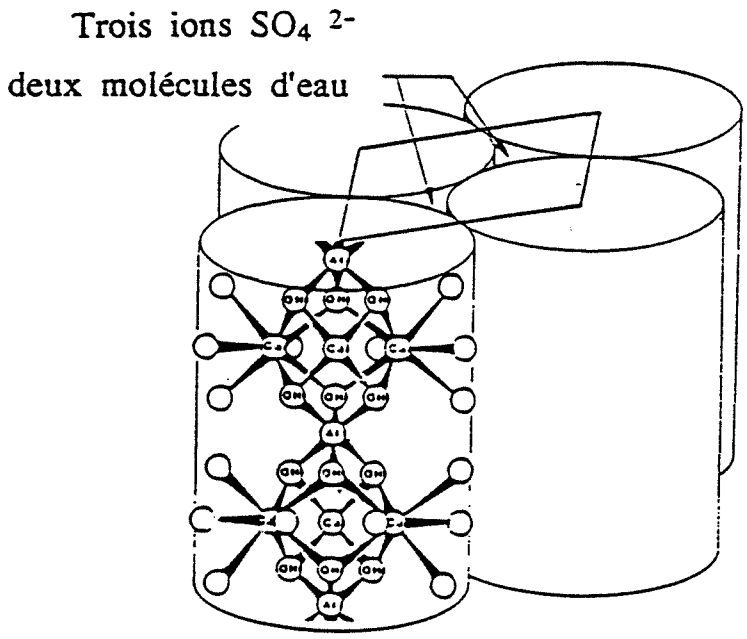
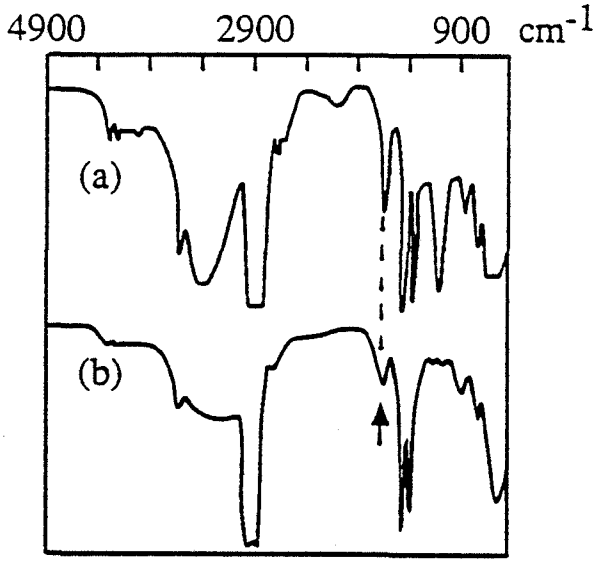


figure 41 : <u>structure du cristal d'ettringite (66)</u>

La substitution du sulfate par du carbonate modifie l'absorption infrarouge. Les spectrogrammes d'une ettringite substituée et non substituée par l'ion carbonate sont reportés figure 42 :



(a) ettringite
(b) substitution

figure 42 : substitution de l'ion carbonate aux ions sulfates par spectroscopie infrarouge.

La bande des sulfates à 1160 cm^{-1} diminue en intensité, les bandes d'étirement des liaisons O-H et celles des molécules d'eau se déplacent :

1670 cm^{-1} devient 1650 cm^{-1}
3620 cm^{-1} devient 3250 cm^{-1}

La substitution de la moitié des sulfates aboutit à la formation d'un nouvel hydrate sulfocarbonaté : il ne s'agit pas de *la thaumasite* dont les caractéristiques sont décrites par S. Prakhash Varma (67) car selon J. Bensted ses conditions de synthèse sont très rigoureuses en température : 5°C.

CONCLUSION

Lorsque le calcaire est mélangé au ciment, il ne peut pas être considéré comme un inerte vis à vis des aluminates lors de l'hydratation. Il a été montré que ces réactions pouvaient intervenir dans le cas de granulats calcaires en présence de ciment alumineux. Certains auteurs ont cherché à substituer le calcaire au gypse dans les ciments pour l'utiliser comme régulateur de prise.

II- INFLUENCE SUR LE SILICATE TRICALCIQUE

A notre connaissance aucune étude n'a traité jusqu'ici de l'influence du silicate de zirconium sur l'hydratation des silicates calciques.

Par contre, l'effet du carbonate de calcium sur l'hydratation de l'alite a été étudié, principalement par V.S. Ramachandran (23) à (25). Il utilise des calcaires de granulométries différentes (de 10 à 180 micromètres) et suit l'hydratation en calorimétrie isotherme (figure 43).

Le calcaire a un effet accélérateur d'autant plus marqué que sa granulométrie est fine et le rapport Ca/Si est modifié aux abords des grains de calcaires. Cette étude est élargie au domaine des ciments et des mortiers pour lesquels l'auteur observe une chute des résistances mécaniques avec l'augmentation du pourcentage de filler substitué au ciment. Ainsi, une voie intéressante de recherche est ouverte sur les interactions potentielles du calcaire avec les silicates calciques. Ces résultats sont nouveaux, car jusqu'à présent on évoquait surtout la réactivité de la calcite vis à vis des aluminates calciques.

La finalité de notre travail est de compléter cette étude au niveau :

* de la caractérisation et de la sélection des calcaires (parties II et IV),
* de la caractérisation des hydrates et des propriétés des pâtes pures (partie III),
* de l'optimisation des paramètres de mise en oeuvre lors de la confection des mortiers (partie IV).

L'originalité de notre étude est l'utilisation d'un filler inerte de référence afin de séparer les effets chimiques des effets physiques.

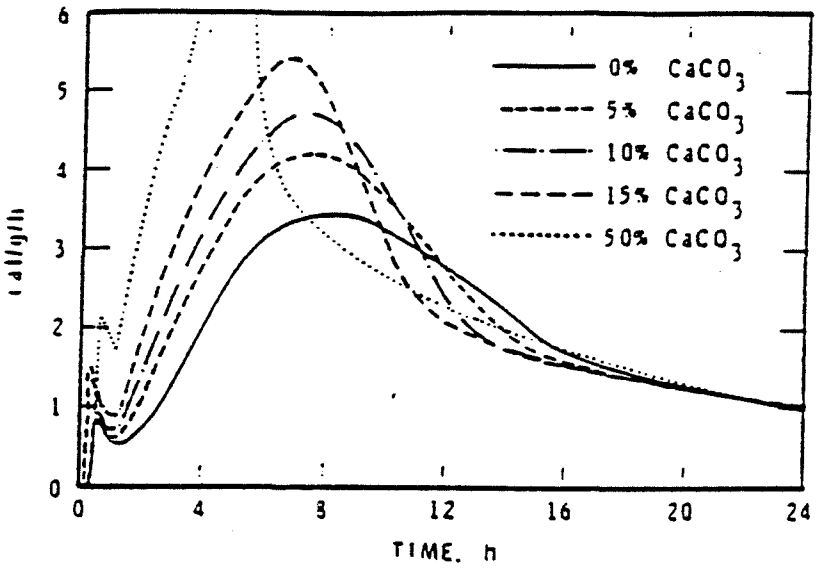


figure 43 : influence du $CaCO_3$ sur l'hydratation du C_3S (24)

II-1 protocole opératoire

Deux protocoles de mélangeage des poudres de C_3S et de filler ont été essayés sur des compositions équipondérales ciment-filler :

* soit un passage dans le broyeur Forplex muni de ses plateaux à broches
* soit 7mn de mélangeage dans un malaxeur Rilem normalisé*.

Or l'écart des résistances mécaniques à 28 jours d'hydratation de ces deux compositions et pour chaque filler (calcaire, zircon, zircone) n'excède pas 10 % :

	RILEM	FORPLEX
CALCAIRE	52	54
ZIRCON	80	75
ZIRCONE	15	20

Nous choisissons donc le processus le plus simple pour les autres compositions : le filler est mélangé à sec avec la poudre de C_3S dans le malaxeur Rilem pour des teneurs variant jusqu'à 50 % de substitution.

Les compositions sont hydratées avec une teneur en eau qui respecte la consistance normale. **(sauf pour la composition fillérisée au zircon qui est en léger excès d'eau) :

Rapport Eau /solide :

⇒ C_3S seul : 0,35

⇒ C_3S + Zircone: 0,4 à 0,35

⇒ C_3S + Zircon : de 0,4 à 0,35

⇒ C_3S + Calcite: de 0,35 à 0,30

La pâte hydratée est mise en place sous la forme de microéprouvettes cylindriques selon la méthode décrite par J. Ambroise (6).

* norme NF P 15 401

** norme NF P 15 402

Les éprouvettes sont placées dans une enceinte régulée à 20°C.
Deux modes de conservation sont choisis :

* immersion dans une solution saturée de chaux
* dans une enveloppe plastique dont les parois sont humidifiées.

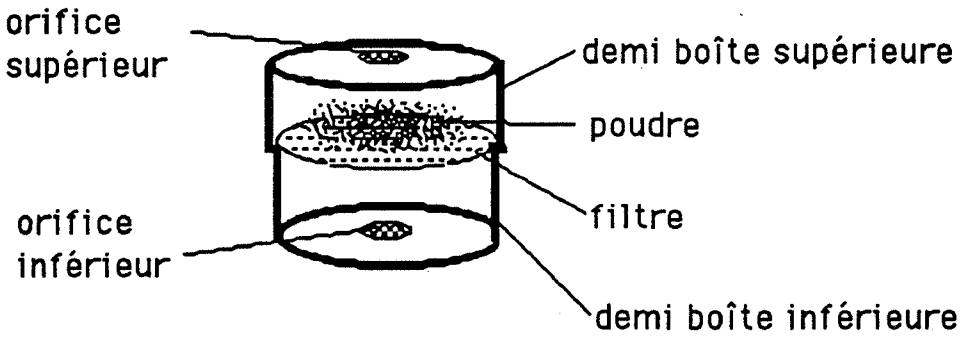
Aux échéances de 1, 3, 7, 28 et 60 jours on procède à trois caractérisations :

1° analyse des hydrates
2° mesure de la porosité
3° essais de résistance mécanique

Certaines précautions doivent être prises pour effectuer *l'analyse des hydrates* sur des échantillons représentatifs.

Les analyses se font sur une poudre issue du broyage de la partie centrale d'une éprouvette.

Le broyage fin (<100 µm) se pratique dans un mortier en agate pour minimiser les risques de pollution. La poudre est déposée dans une boîte de filtration Millipore :



L'arrêt de l'hydratation est nécessaire lorsque l'on doit étudier les hydrates aux échéances courtes. (Il est cependant effectué sur les échantillons à 60 jours pour respecter la reproductibilité des analyses).

Le protocole de stoppage choisi a été préconisé par A. Bachiorrini et B. Guilhot (68) pour le blocage de l'hydratation du CA. Mais son utilisation n'est justifiée que s'il ne modifie pas la nature des hydrates.
Il faut vérifier que la méthode respecte le critère défini par P. Galtier (56). Cela se fait en deux étapes :

1°) L'exothermie totale de la réaction d'hydratation est mesurée par calorimétrie isotherme. La durée de la réaction est repérée et notée Δt

2°) Une deuxième mesure est interrompue à une durée supérieure au temps du maximum de chaleur dégagée (4 heures), par la méthode de stoppage que nous utiliserons par la suite :

- **rinçage par un mélange 80% d'alcool éthylique et 20% d'éther (la circulation du solvant se fait par aspiration),**
- **séchage sous vide dynamique pendant deux heures,**
- **conservation dans un dessicateur garni de potasse et de chaux sodée.**

Lorsque l'échéance de 28 jours est atteinte l'échantillon stoppé est replacé dans le calorimètre et réhydraté dans les mêmes rapports eau/solide. Nous observons alors que l'hydratation reprend pour une durée δt telle que :

$\delta t \approx \Delta t.- 4h$

Nous pouvons donc conclure que cette méthode minimise l'influence du stoppage sur la cinétique d'hydratation et conserve l'échantillon dans un état proche de son état initial.

La mesure de la porosité se fait sur des morceaux d'éprouvettes d'environ 1 cm^3 ayant subi le séchage décrit ci-dessus. La porosité est mesurée à 60 jours, échéance pour laquelle la structure et la texture n'évoluent presque plus. L'échantillon est préalablement dégazé sous un vide primaire. Le temps de dégazage est d' une heure.

Les résistances mécaniques en compression pure sont mesurées sur les microéprouvettes.

Deux méthodes de séchage sont envisagées pour les éprouvettes conservées sous eau :

1°) Séchage à l'étuve 50°C
2°) Séchage à l'air

La première méthode provoque une augmentation de la dispersion calculée sur la moyenne de 6 essais :

Charges	%	Etuve	Air
Zircon	0	4	0.8
	50	5	0.6
Calcite	0	3	1.7
	50	3	1.6

Les éprouvettes sont donc séchées à l'air.
Par contre les modes de conservation des éprouvettes :

* immersion dans une solution saturée en chaux,
* sous enveloppe plastique humide,

n'influent pas sur les résistances moyennes à 28 jours :

		Rc (MPa) à 28 jours	
CHARGE	%	*immersion*	*sac humide*
CALCAIRE	0	44	42
	50	48	50
ZIRCON	0	44	42
	50	80	80
ZIRCONE	0	42	42
	50	15	17

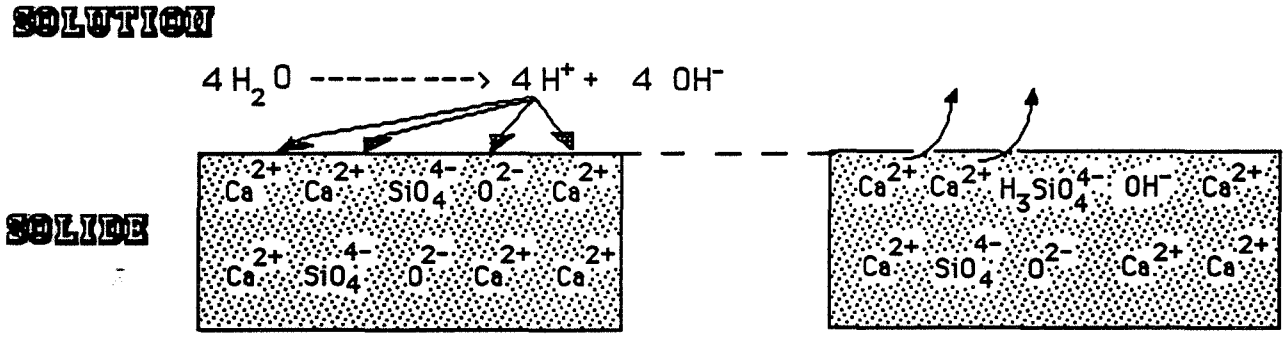
Nous avons choisi la conservation en sac pour des raisons pratiques.

II-2 Influence des fillers sur l'hydratation

Les mécanismes de l'hydratation du C_3S et la nature de ses hydrates ont fait l'objet de recherches privilégiées de H.F.W. Taylor, P. Barret, B. Cottin lors de ces dernières années (69, 70, 71).

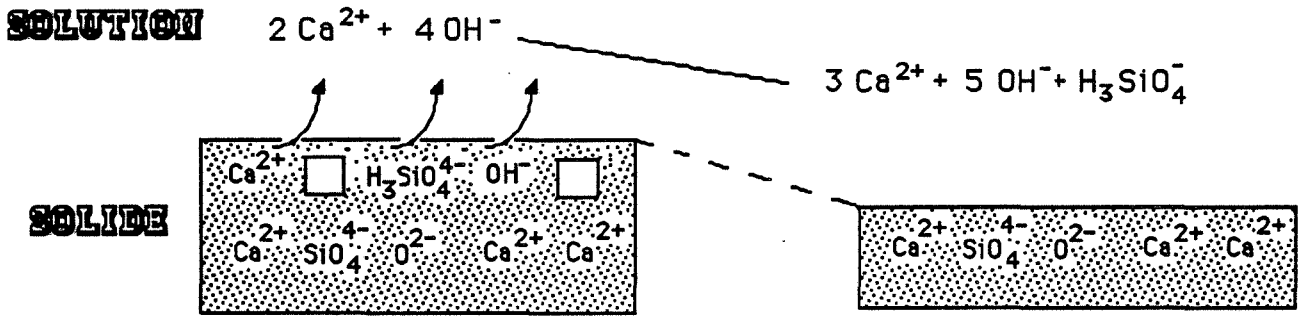
Les processus intervenant dès les premières heures de la mise en solution sont schématisés ainsi (l'état superficiellement hydroxylé est représenté en utilisant les symboles des éléments de structure de Kröger et Vink) :

* **première étape d'hydroxylation superficielle :**



$$3\,(Ca_{Ca} + O_O + SiO_{4SiO_4})_s + 4\,H_2O_L \rightleftharpoons (3\,Ca_{Ca} + OH^{\bullet}_O + H_3SiO^{\bullet\bullet\bullet}_{4SiO_4})_s + 4\,OH^-_{aq}$$

* **deuxième étape (hydroxylation superficielle) :**



$$(3\,Ca_{Ca} + OH^{\bullet}_O + H_3SiO^{\bullet\bullet\bullet}_{4SiO_4}) + 4\,OH^-_{ad} \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+}_{aq} + 5\,OH^-_{aq} + H_3SiO^-_{4\,aq} + (nV)$$

* **étape finale (précipitation des hydrates) :**

$$Ca^{2+}_{aq} + OH^-_{aq} + H_3SiO^-_{4\,aq} \rightleftharpoons Ca(OH)H_3SiO_4 \quad \text{ou} \quad \textbf{CSH}$$

et

$$2\,Ca^{2+}_{aq} + 4\,OH^-_{aq} \rightleftharpoons Ca(OH)_2 \quad \text{ou} \quad \textbf{CHAUX}$$

Les premiers hydrates ont un rapport Ca/Si voisin de l'unité puis ce rapport augmente jusqu'à 1,5 grâce à certaines variantes des mécanismes intergranulaires décrits précédemment.

Durant les premières heures d'hydratation, la précipitation est contrôlée par la diffusion des ions à travers la surface mais aussi par la diffusion des ions dans la solution.

Les hydrates se forment par germination-croissance. Ils peuvent être éloignés de la surface. Les auteurs parlent d'hydrates "externes".

Puis la précipitation est contrôlée par la diffusion des ions à travers la couche d'hydrates formée à la surface. Les auteurs parlent alors d'hydrates "internes", représentés par la figure 44 :

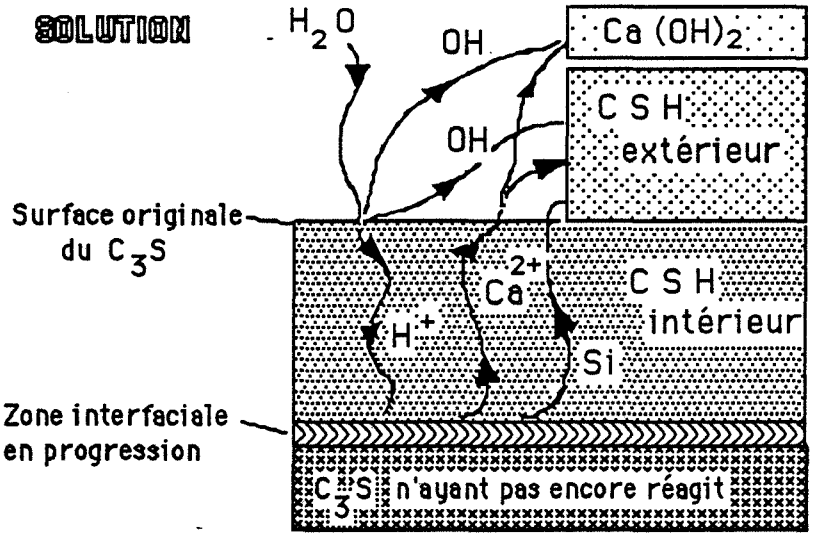


figure 44 : <u>Représentation schématique suggérée par H.F.W. TAYLOR pour la réaction du C_3S</u> :

L'adjonction de charges minérales peut avoir plusieurs effets :

1°) modification des cinétiques d'hydratation par :
- * introduction de germes de cristallisation
- * déplacement des équilibres thermodynamiques liés à l'activité des ions en solution.

2°) modification des hydrates, quant à leur :
- * *morphologie*. Les morphologies de référence des hydrates du C_3S sont identifiées à partir des travaux (72, 73).
- * *minéralogie*, (composition chimique et minéralogie).

II-2.1 Effets sur les cinétiques d'hydratation

Les processus exothermiques des premiers instants de l'hydratation sont suivis par calorimétrie isotherme (25°C).

La quantité de chaleur totale libérée, le temps correspondant au maximum d'exothermie et l'allure générale de la courbe caractérisent la réaction [C. Vernet (74)].

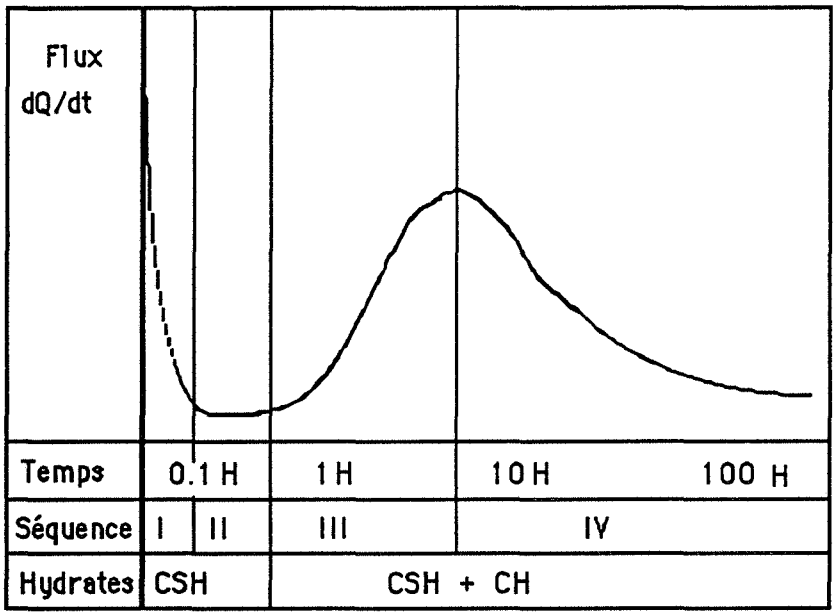


figure 45 : hydratation du C3S suivie par calorimétrie isotherme (74)
On peut distinguer quatre séquences sur la courbe schématique :

I - Période initiale avec réactions d'adsorption et de dissolution rapides où le flux thermique est élevé,

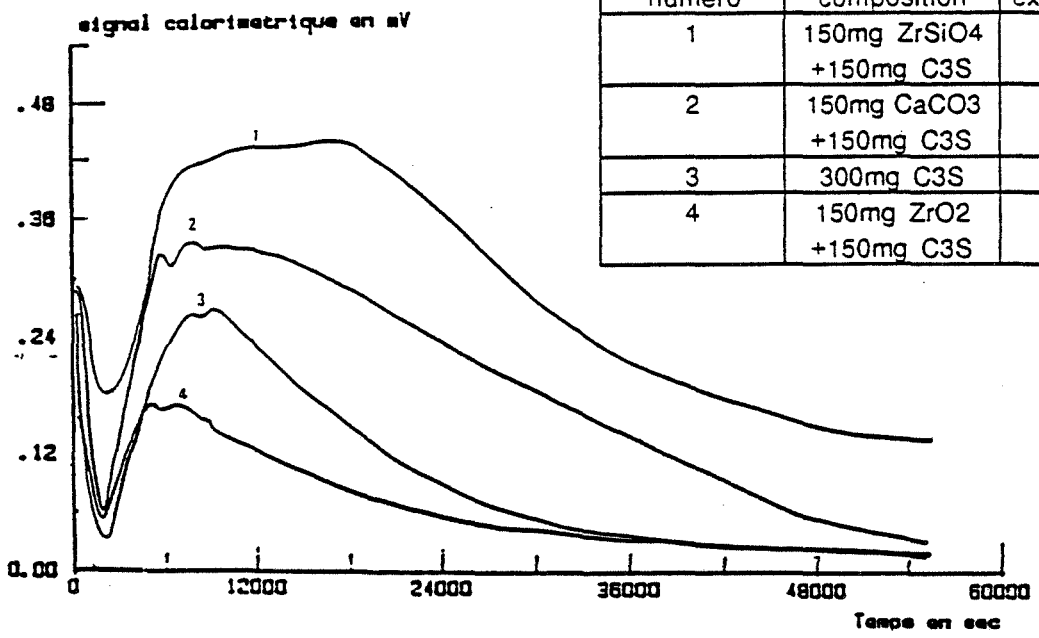
II - Période "dormante" et de germination au cours de laquelle la solution est sursaturée en calcium,

III - Période de prise, de germination croissance

IV - Période de croissance, où il y a un ralentissement global lié à la consommation de l'anhydre et à l'épaississement de la couche d'hydrates. La diffusion contrôle peu à peu la cinétique.

Les mesures sont effectuées sur des mélanges équipondéraux de C_3S et de filler. La masse totale de l'échantillon est de 300 mg. Le rapport E/S est égal à l'unité. La dispersion sur l'évaluation de la quantité totale de chaleur dégagée est de 18 %.

Les courbes calorimétriques de l'hydratation des différents mélanges sont comparées figure 46 :



numéro	composition	éxothermie (J)
1	150mg ZrSiO4 +150mg C3S	-356
2	150mg CaCO3 +150mg C3S	-260
3	300mg C3S	-145
4	150mg ZrO2 +150mg C3S	-73

figure 46: influence des fillers sur la cinétique d'hydratation du C_3S

Différents commentaires sont possibles :

* la quantité de chaleur dégagée pour 300 mg de C_3S est à peu près le double de la quantité de chaleur dégagée pour 150 mg de C_3S + 150 mg de zircone. La zircone n'influe ni sur la cinétique ni sur l'exothermie de la réaction d'hydratation, elle se comporte comme un véritable inerte chimique. Cette composition équipondérale contenant la zircone est notre référence pour juger de l'activité chimique des autres fillers.
* les quantités de chaleur dégagées pour 150 mg de C_3S + 150 mg de zircon ou de $CaCO_3$ sont supérieures à celles dégagées par la composition de référence.

Les résultats que nous obtenons pour le filler calcaire sont en accord avec ceux obtenus par V.S. Ramachandran, et la comparaison à une composition de référence nous permet de compléter ses conclusions.

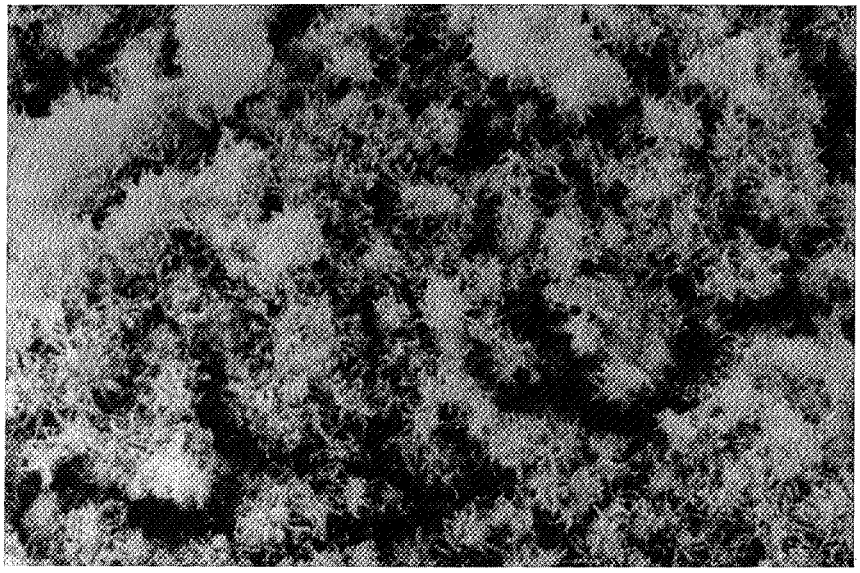
Nous remarquons une augmentation importante des quantités de chaleur dégagées par rapport à la composition de référence. L'ajout de calcaire et de zircon entraîne une augmentation marquée des quantités de chaleur dégagées. On ne peut pas considérer ces fillers comme inertes car leur présence est à l'origine de nouvelles réactions chimiques.

II-2.2 Effet sur la morphologie des hydrates

a.1- influence de la zircone à 60 jours

Les apparences des textures pour le C_3S hydraté seul et du mélange contenant 50 % de zircone sont comparées sur les clichés ci-dessous : (x 5000).

C_3S pur hydraté, x 5000



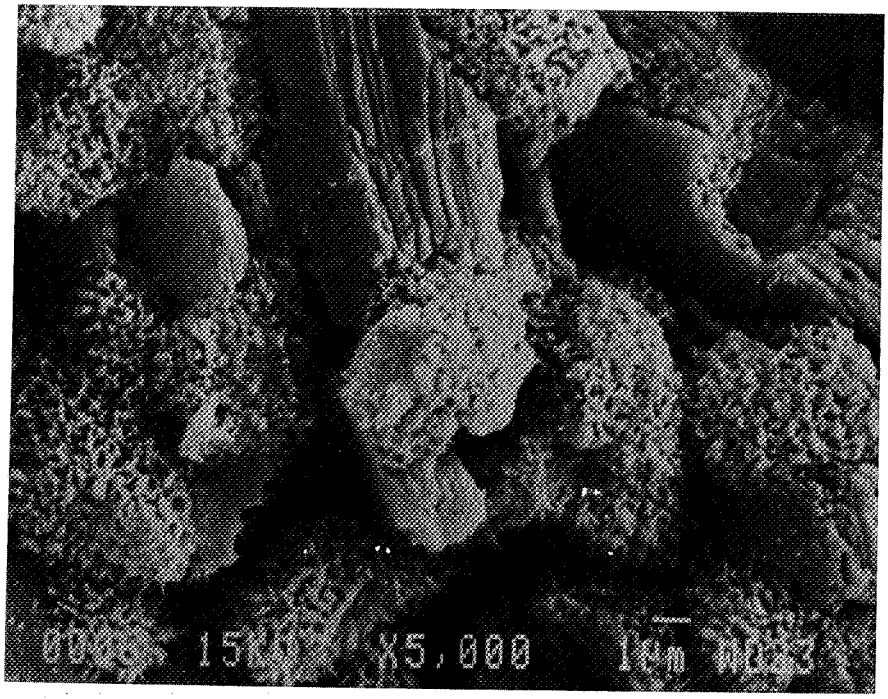
50 % C_3S + 50 % ZrO_2 hydraté x 500

Les hydrates avec ou sans zircone sont des bâtonnets organisés en oursins. La zircone ne modifie pas la morphologie des hydrates. Cependant il y a moins de C_3S dans cette composition, les hydrates semblent plus petits et moins nombreux, la texture qui en résulte est plus poreuse.

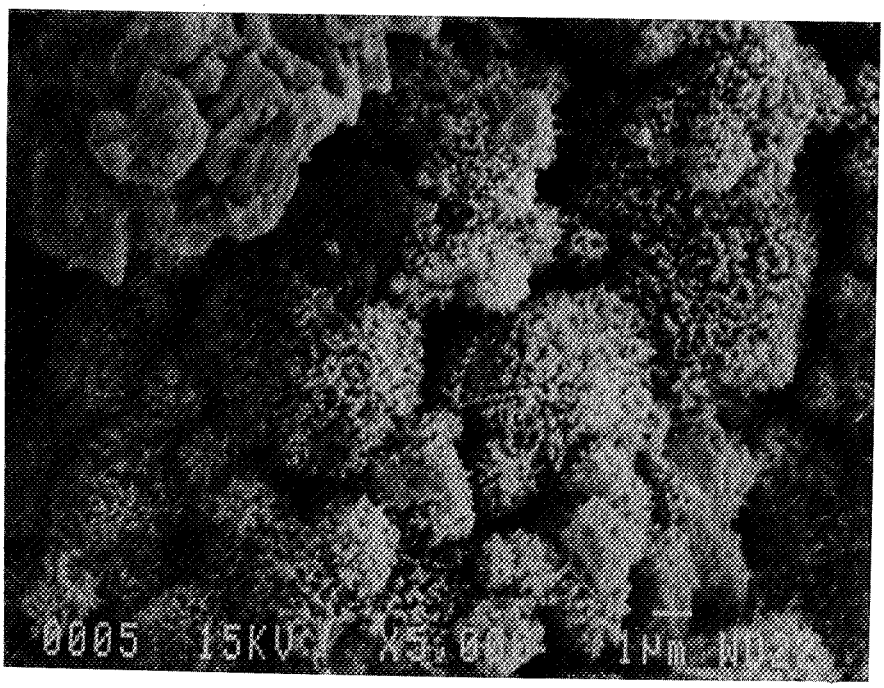
a-2- influence du calcaire à 7 jours et à 60 jours

* à 7 jours :

Les hydrates forment des fibrilles et des plaquettes (chaux hydratée) :



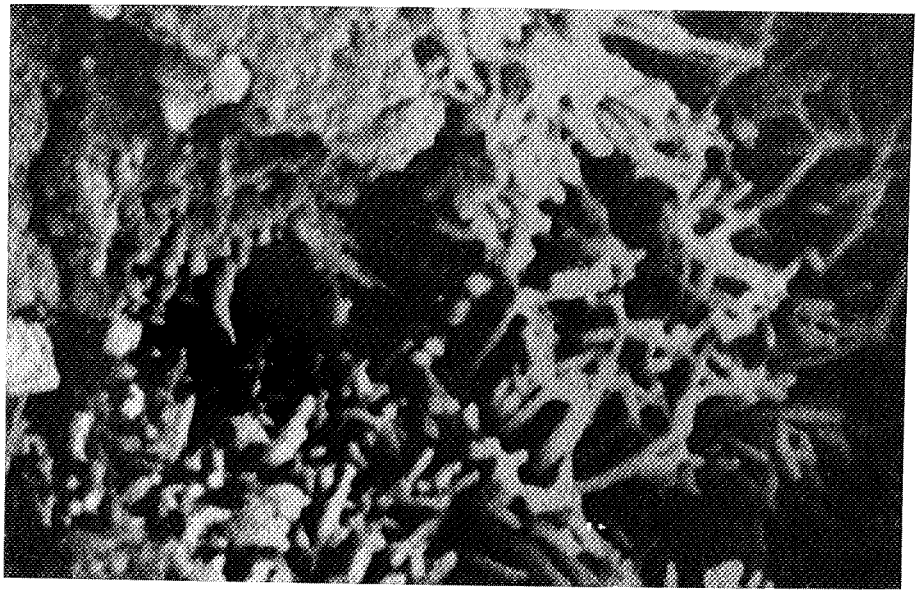
C_3S pur x 5000



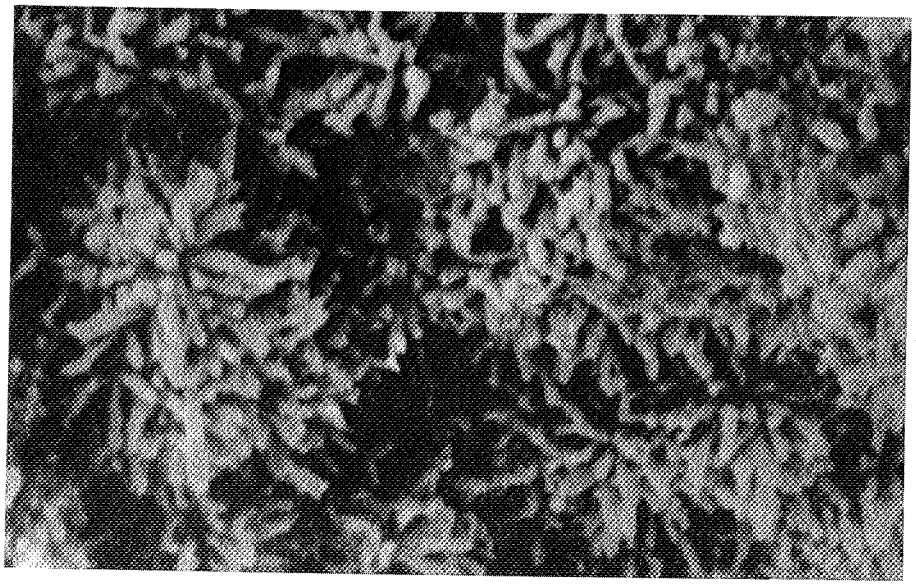
50 % C_3S + 50 % $CaCO_3$ hydraté x 5000

Les textures sont assez semblables à ce grossissement.

Les agrandissements ci-dessous permettent de distinguer les différents types d'hydrates:



C_3S pur x 15000

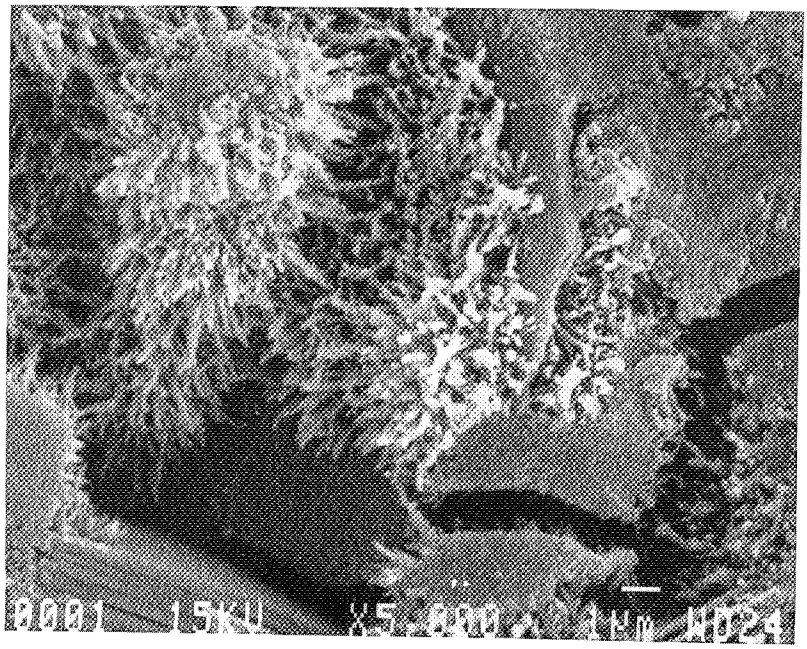


50 % C_3S + 50 % $CaCO_3$ hydraté x 15000

Les hydrates du C_3S sont de type I, ceux du mélange fillérisé sont plus courts et épais, de type II.

* à 60 jours :

Dès x 5000 les textures se différencient :

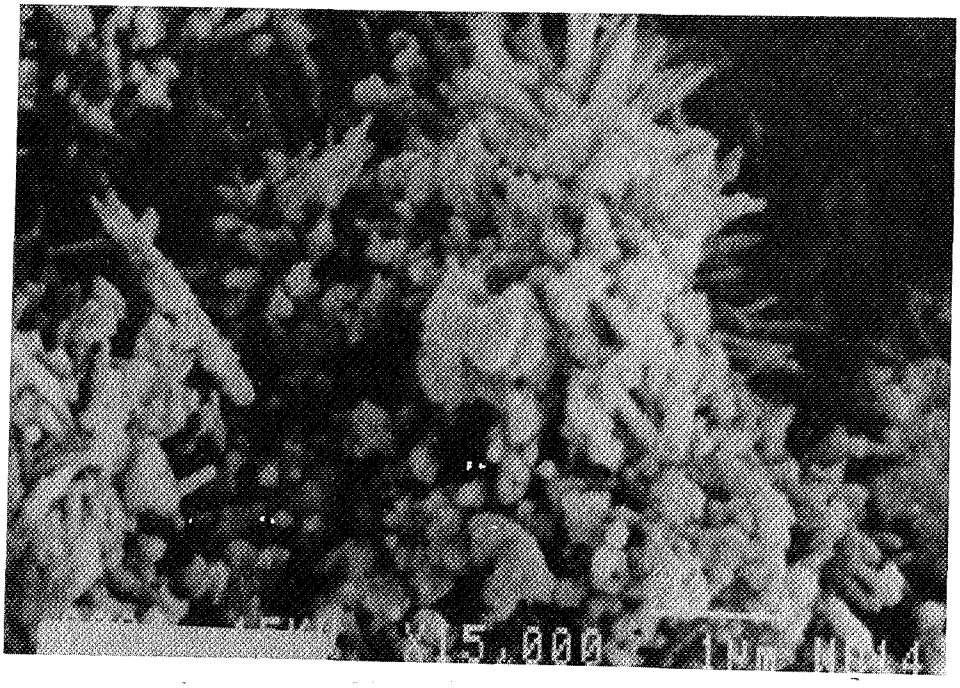


C_3S pur x 5000

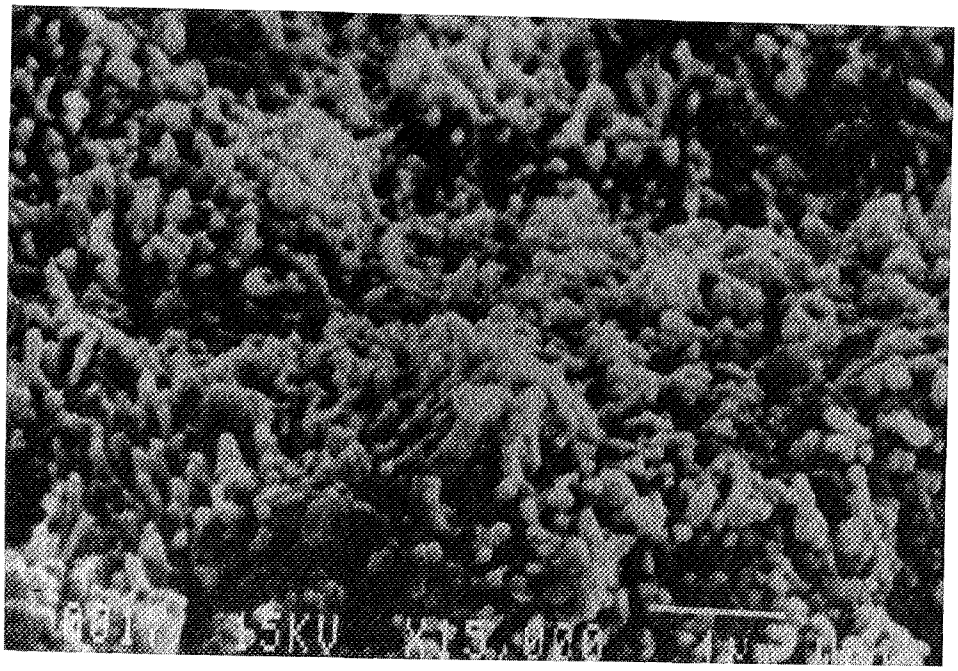
50 % C_3S + 50 % $CaCO_3$ hydraté x 5000

La texture du C_3S hydraté à 60 jours est constituée principalement de plaquettes hexagonales de C-S-H + CH. La présence du carbonate de calcium favorise la formation des C-S-H tardifs. Ils forment des granules agglomérés.

En examinant avec plus de précision la microstructure de ces granules, nous observons la présence de petits bâtonnets.



100 % de C_3S x 15000



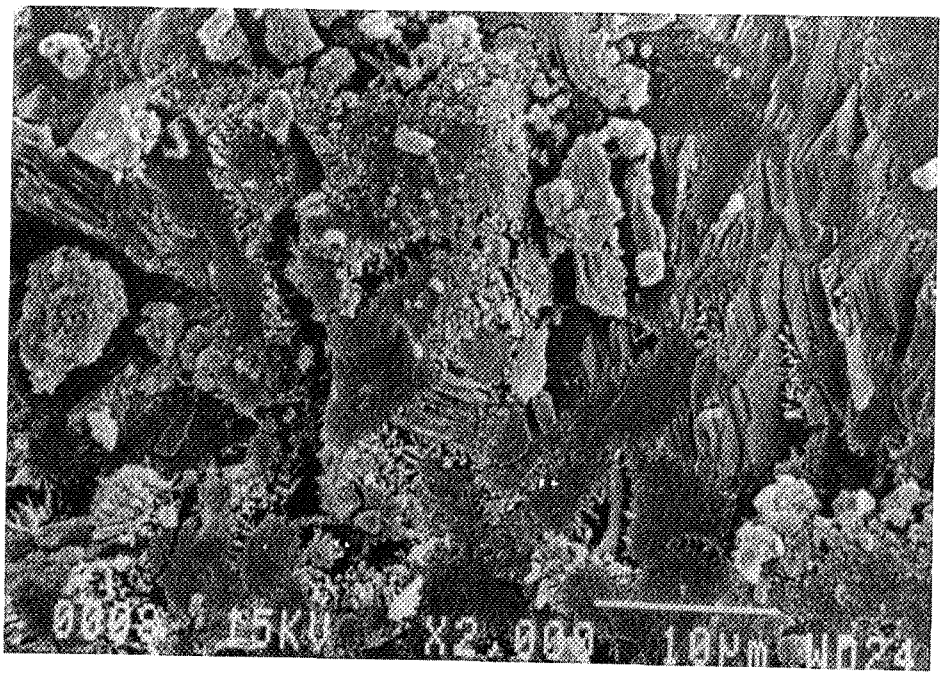
50 % C_3S + 50 % $CaCO_3$ hydraté x 15000

Par contre les C-S-H qui se forment à 60 jours dans une pâte dépourvue de fillers calcaires sont encore du type précoce II, qui peut parfois se prolonger jusqu'au III.

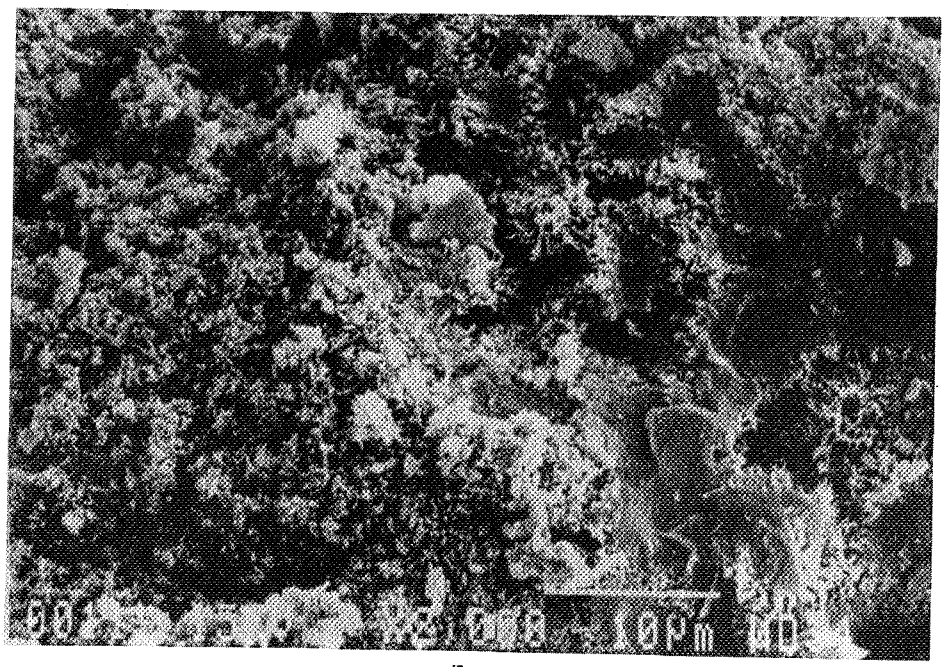
a.3- influence du zircon à 60 jours

Une photo de la texture à faible grossissement montre une différence importante entre la composition sans filler et avec 50 %de zircon :

100 %de C_3S x 2000



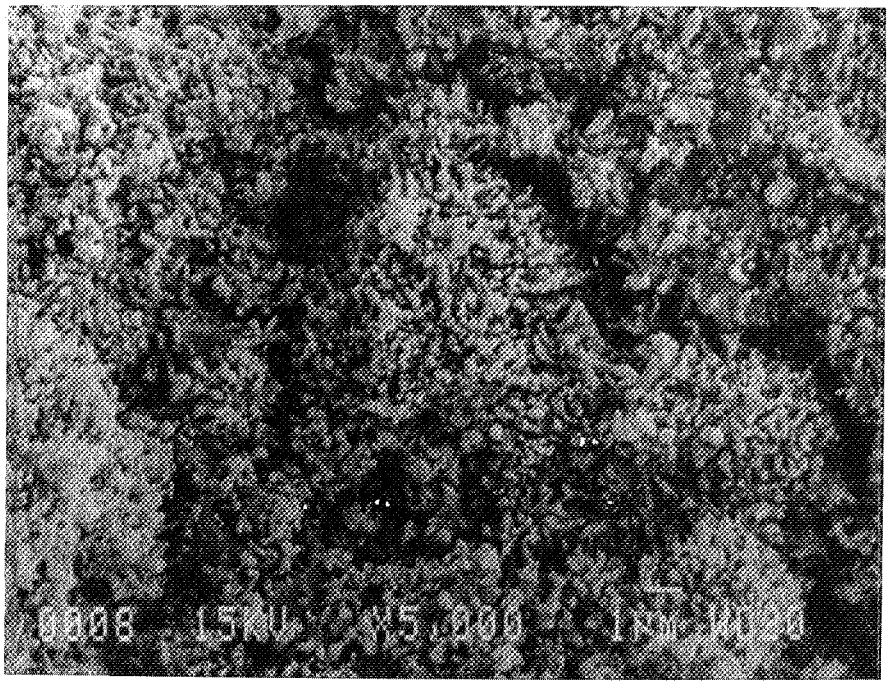
50 %C_3S +50 %$ZrSiO_4$ hydraté x 2000



La texture à zircon est double : les zones à forte concentration zircon (zones claires dues au phénomène de charges électrostatiques) sont très denses (photo A) ; les zones sans zircon ont une texture qui rappelle celle du C_3S hydraté seul (photo B).

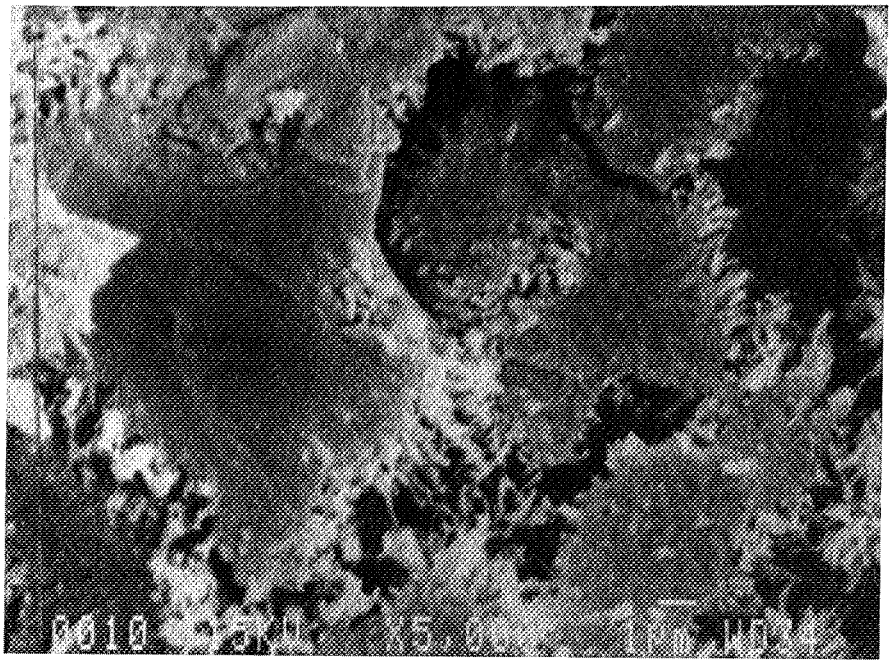
Sur un agrandissement de ces deux zones on différencie les hydrates :

photo A



Zone à forte concentration en zircon x 5000

photo B



zone sans zircon x 5000

Les hydrates des zones où se concentre le zircon sont petits et denses. Ils forment une couronne autour des grains anhydres.

II-2.3 les hydrates formés

La caractérisation des différentes espèces coexistant dans les produits hydratés se fait en employant deux techniques complémentaires :

* la diffraction des rayons X qui reconnaît les phases solides cristallisées,
* la spectrométrie infrarouge en transmission et en réflexion diffuse qui caractérise les liaisons atomiques.

Le suivi quantitatif de la teneur en carbonate de calcium et en chaux hydratée s'effectue sous atmosphère d'azote en utilisant deux techniques :
* Analyse Thermique Différentielle (ATD),
* Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).

Pour suivre l'influence des fillers sur la dissolution du C_3S, nous utilisons une méthode développée au centre de recherche des Ciments Français : un faible pourcentage d'oxyde de lithium est incorporé au C_3S lors de sa synthèse. Le C_3S est mis en solution avec un rapport E/S de 20. Lors de sa dissolution, il a été vérifié que le lithium libéré pendant les premières heures ne précipite pas (75). Pour les compositions qui nous intéressent, nous avons effectué des prélèvements in situ de la solution au cours du temps. Puis nous dosons les ions lithium et calcium par spectroscopie d'absorption atomique. La dissolution du C_3S est suivie en dosant les ions qui passent en solution.

a) caractérisation des hydrates :

* les hydrates du C_3S :

Les hydrates formés sont principalement de l'hydroxyde de calcium et des silicates calciques hydratés. En spectrométrie infrarouge l'hydratation se traduit par un déplacement du maximum de l'intensité de la bande des vibrations silicatées vers les grands nombres d'ondes, avec une augmentation du maximum de l'intensité de la bande : les spectres de 1 à 28 jours sont reportés sur la figure 47.

Selon V.C. Farmer (76), la confection de pastilles sous pression (voir Chap I, II-1.2.2) peut influer sur les distances interfeuillets des hydrates. La technique d'analyse par réflexion diffuse est mieux adaptée pour la détermination des hydrates car elle peut se faire sur la poudre sans pastillage préalable.

Les spectrogrammes infrarouge en réflexion diffuse du C_3S hydraté à 1 et 28 jours sont reportés sur la figure 48.

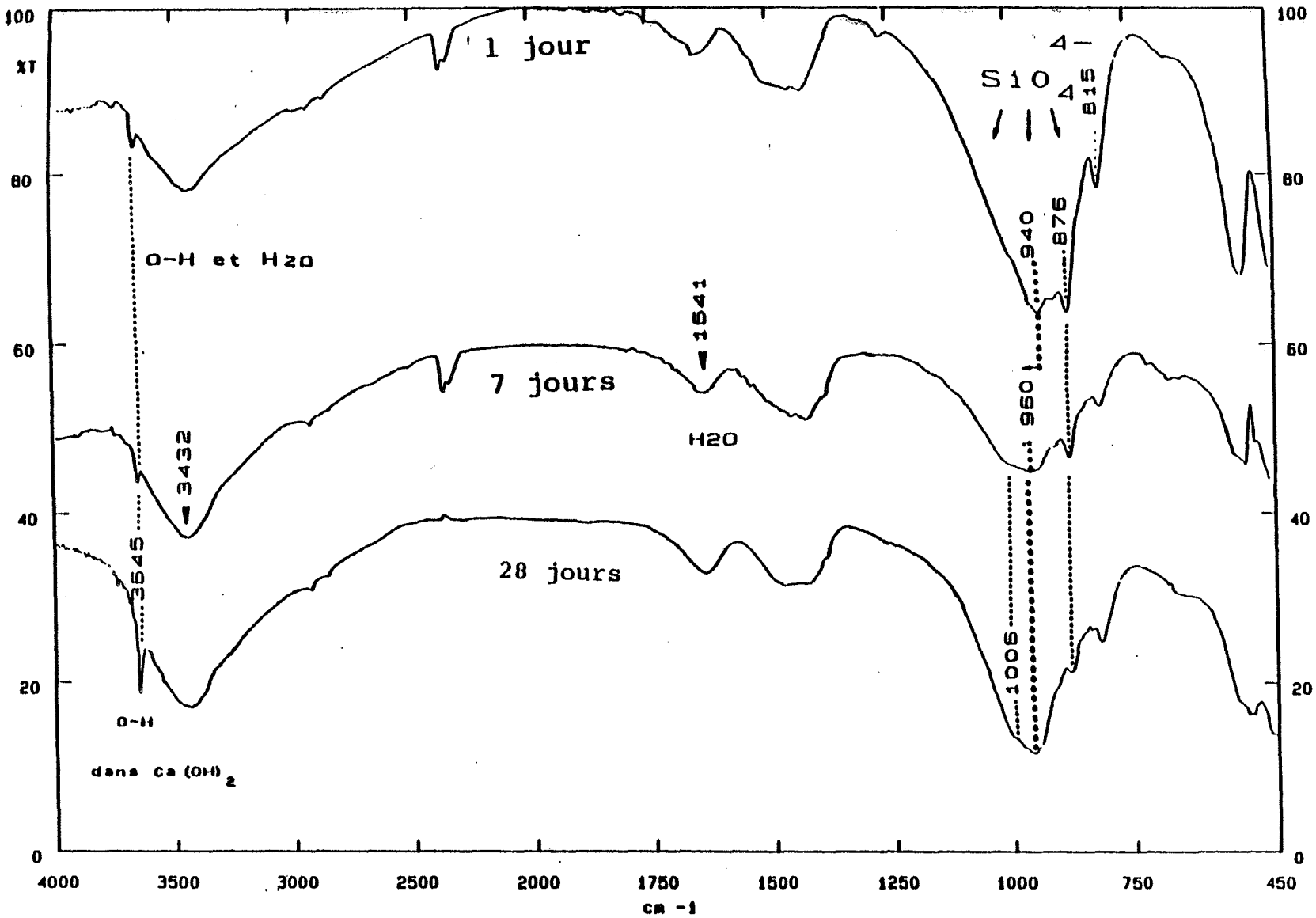


figure 47: spectrogrammes du C_3S hydraté

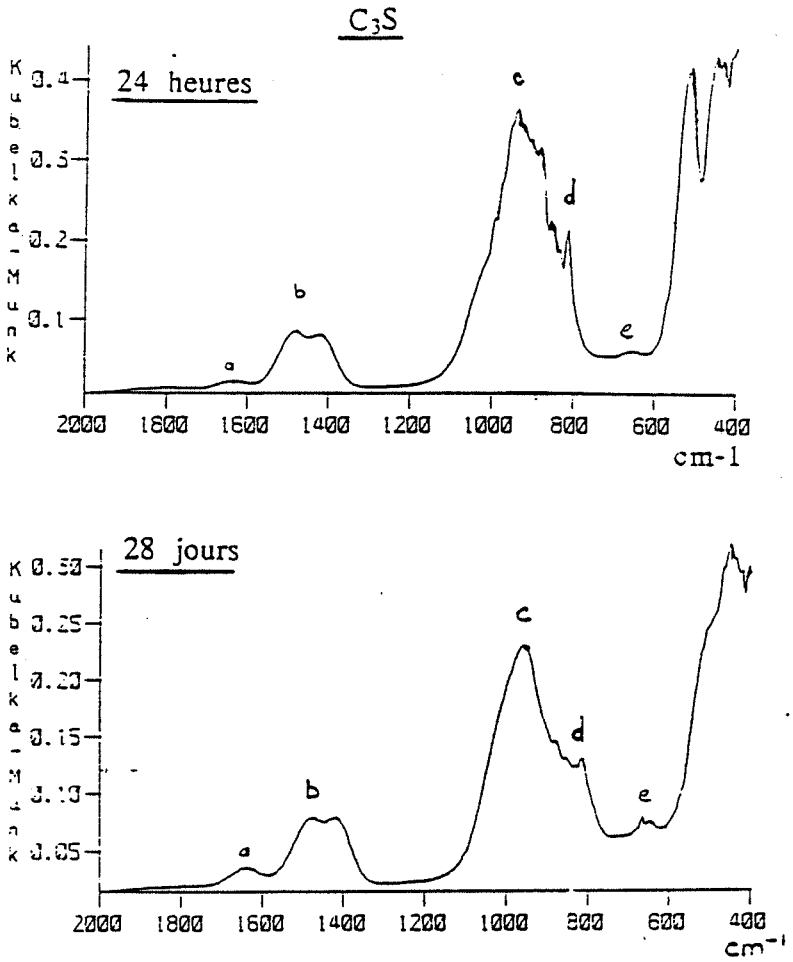


figure 48 : hydratation du C_3S

Le tableau ci-dessous donne les différentes bandes de vibration et leur signification :

détail des bandes cm-1		vibrations
1 jour	*28 jours*	
a : 1635	a : 1630	ν2 H_2O
b : 1480	**b** : 1450	ν3 CO_3
992		
c : 938	c : 960	ν3 SiO_4
d : 905		ν3 SiO_4
882	882	ν3 SiO_4
e : 855	e : 855	ν3 SiO_4
660	665	ν4 SiO_4
	640	ν4 SiO_4
518		ν4 SiO_4
450	450	ν2 SiO_4

L'ensemble des bandes de vibration des liaisons Si-O-Si se réorganise, de 1 à 28 jours. On passe du spectrogramme du C_3S au spectre d'un gel silicaté calcique hydraté. L'ensemble de ces bandes soulignées dans le tableau est caractéristique de la Tobermorite (76).

La diffraction des rayons X confirme sa présence aux premiers âges sur une raie caractéristique à $2\theta=7,17$ degrés avec $I/I_0=80$, figure 49 :

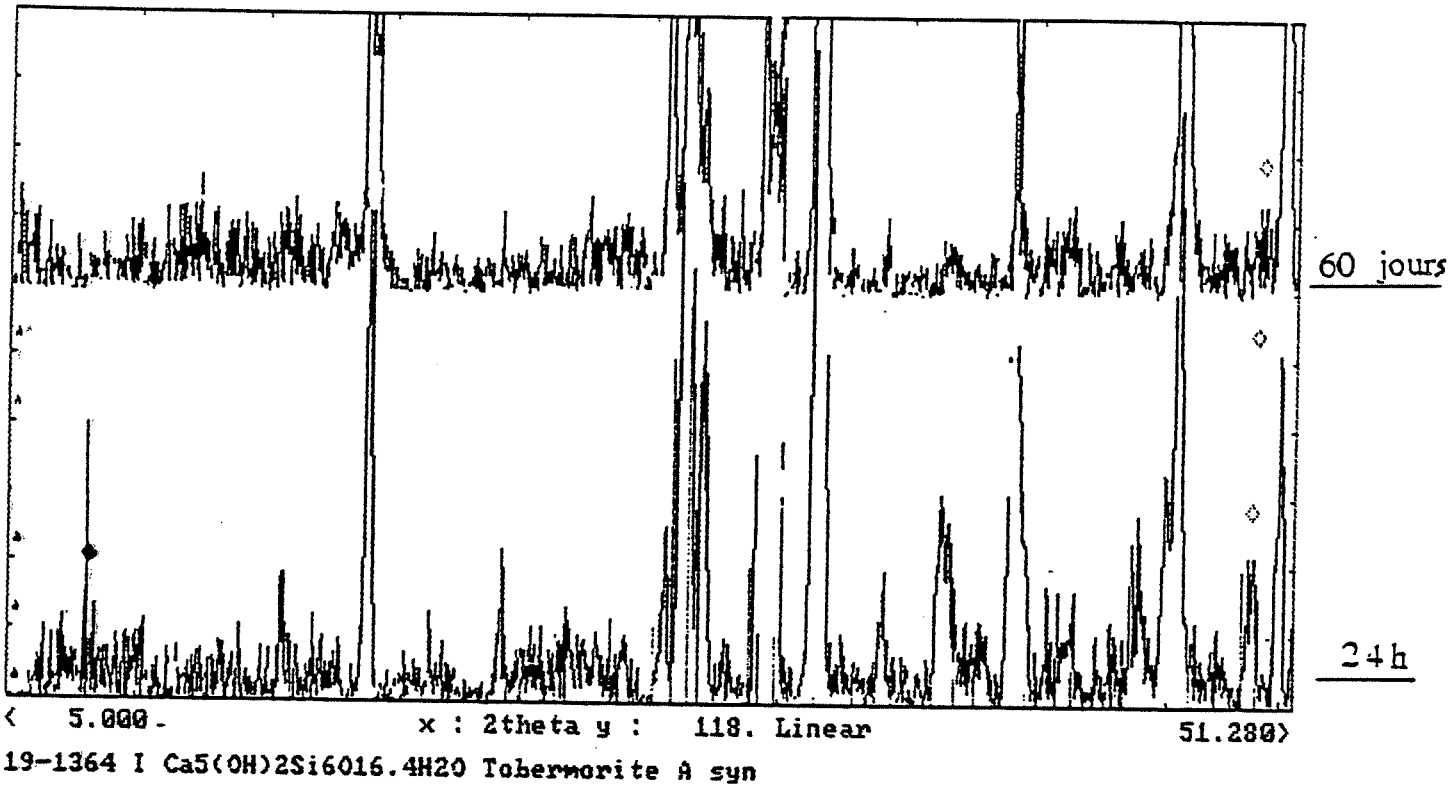


figure 49 : C_3S hydraté en diffraction des rayons X à 1 et 60 jours

*influence de la zircone :

En spectroscopie infrarouge comme en diffraction des rayons X la substitution du C_3S par la zircone entraîne une diminution de la quantité de liant donc une diminution de la quantité d'hydrates formés.

La présence de la zircone ne modifie pas la nature des hydrates formés.

* influence du $CaCO_3$:

Nous avons rassemblé les spectrogrammes après 24 heures d'hydratation du C_3S et de la composition fillérisée sur la figure 50.

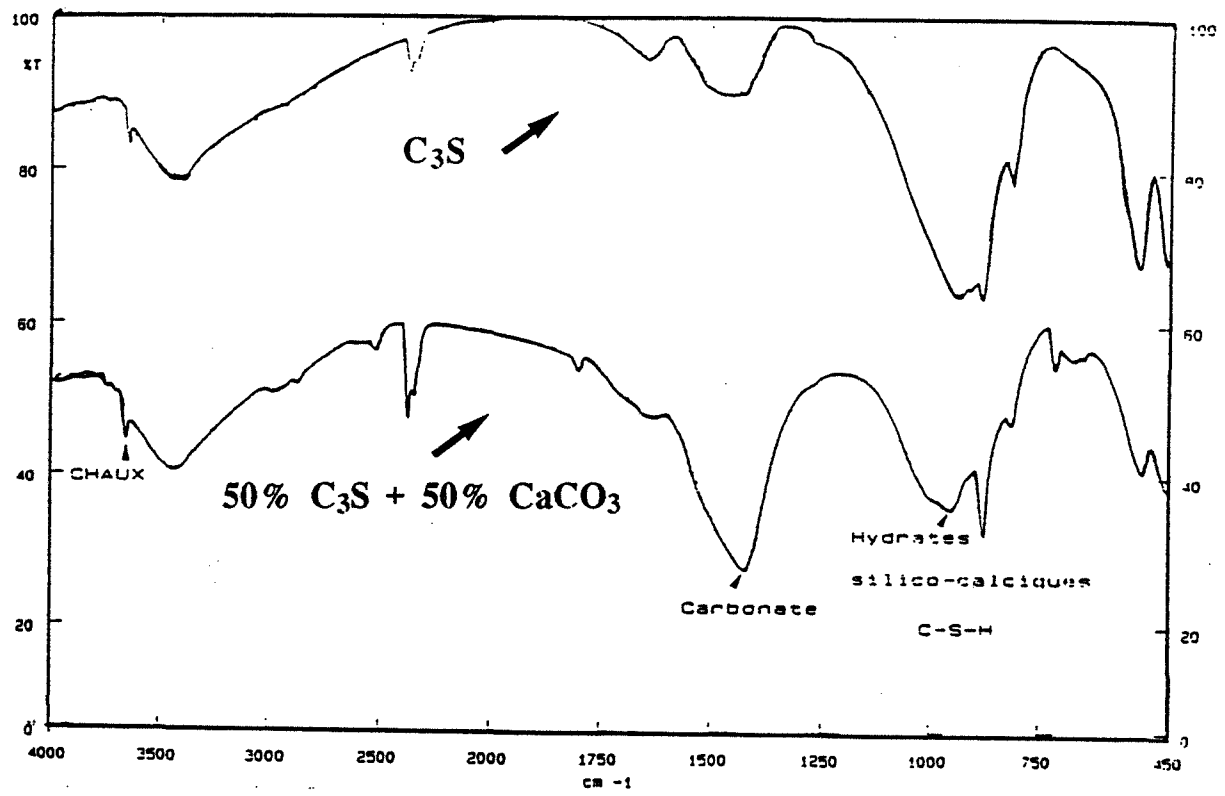


figure 50 : comparaison à 1 jour d'hydratation

Sur le spectogramme du liant fillérisé avec le calcaire, les bandes caractéristiques de l'ion carbonate sont présentes. Un grand nombre de bandes des liaisons Si-O-Si du C_3S anhydre sont absentes témoignant de la formation précoce de silicates calciques hydratés. Le déplacement du maximum des bandes silicatées observé précédemment lors de l'hydratation du C_3S, se produit dès le premier jour d'hydratation lorsque le liant est fillérisé.

Le calcaire a donc un effet accélérateur lors de l'hydratation du C_3S.

Sur les spectrogrammes, figure 51, de la composition fillérisée après 1, 7 et 28 jours d'hydratation, nous remarquons un déplacement et une augmentation du maximum ν_2 des silicates provoqués par la formation des hydrates.

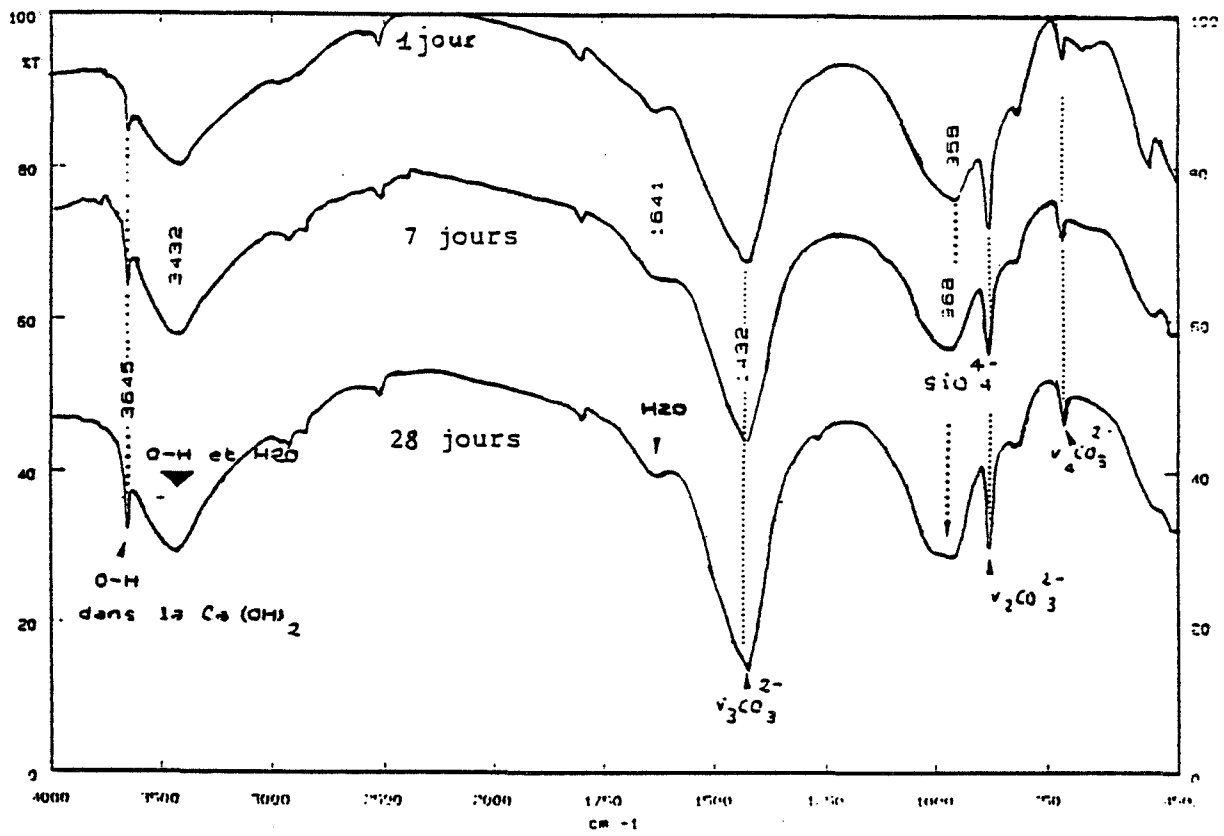


figure 51 : <u>hydratation de la composition fillérisée avec le calcaire</u>

Les hydrates formés sont analysés par réflexion diffuse, les spectrogrammes obtenus à 1 et 28 jours sont reportés sur la figure 52. Les caractéristiques des bandes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

détail des bandes cm-1		**vibrations**
1 jour	*28 jours*	
1635	1635	v2 H_20
1437	1437	v3 CO_3
1161	1161	v1 CO_3
954	963	v3 SiO_4
876	876	v2 CO_3
849		v3 SiO_4
816	819	
712	712	v4 CO_3
660	660	v4 SiO_4
506	486	v4 SiO_4
452	462	v2 SiO_4

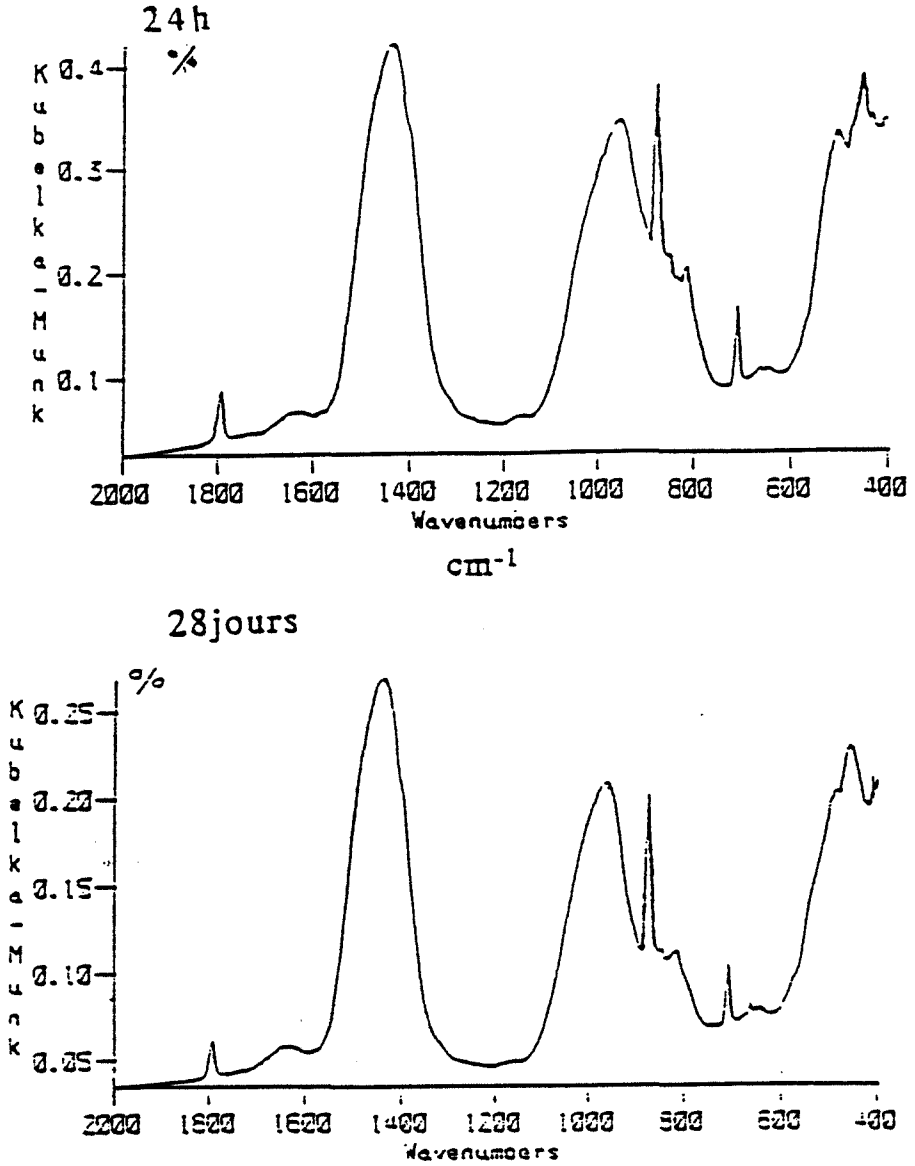


figure 52 : <u>hydratation du C_3S fillérisé</u>

La vibration du doublet de la bande ν_4 SiO_4 est modifiée :
en l'absence de $CaCO_3$ la bande se situe à 450 cm^{-1} et pour 50 % le doublet vibre à 486 et 462 cm^{-1}.
On ne reconnaît pas l'ensemble des bandes caractéristiques de la tobermorite. Dans le même esprit les travaux de A. Slegers et P.G. Rouxhet (77), montrent que lorsque l'hydratation a lieu en présence de gaz carbonique les CSH cristallisés disparaissent et sont remplacés par un gel de silice amorphe.

La spectrométrie infrarouge montre que la présence de fillers calcaires modifie la nature des hydrates.

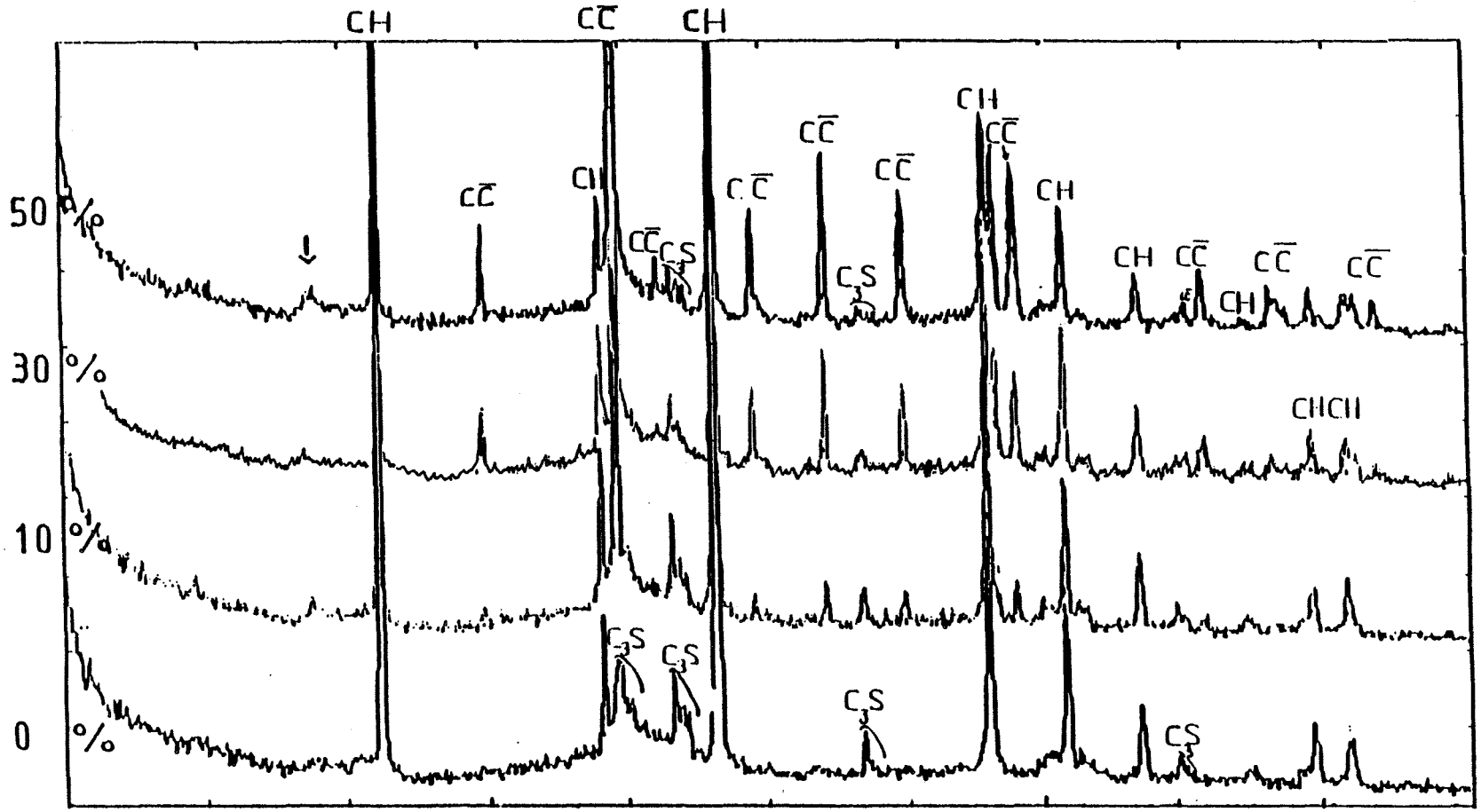


figure n° 53: <u>hydratation à 60 jours de mélanges fillérisés</u>

L'identification des C-S-H par DRX est extrêmement délicate. En effet, les raies sont à la limite de la détection. L'identification manuelle est complétée par une recherche automatique.

Les spectres de mélanges allant de 0 à 50 % de $CaCO_3$ après 60 jours d'hydratation montrent (figure 53) que :

* la chaux est présente dans toute les compositions,

* L'intensité des raies principales du C_3S anhydre décroît en fonction de son pourcentage. Dans la composition à 50 %, elles disparaissent dans le fond continu.

  Dans cette composition nous ne décelons plus de C_3S anhydre.

* L'intensité de la raie située autour de $2\theta = 14{,}9°$ augmente avec la teneur en $CaCO_3$, (figure 54) :

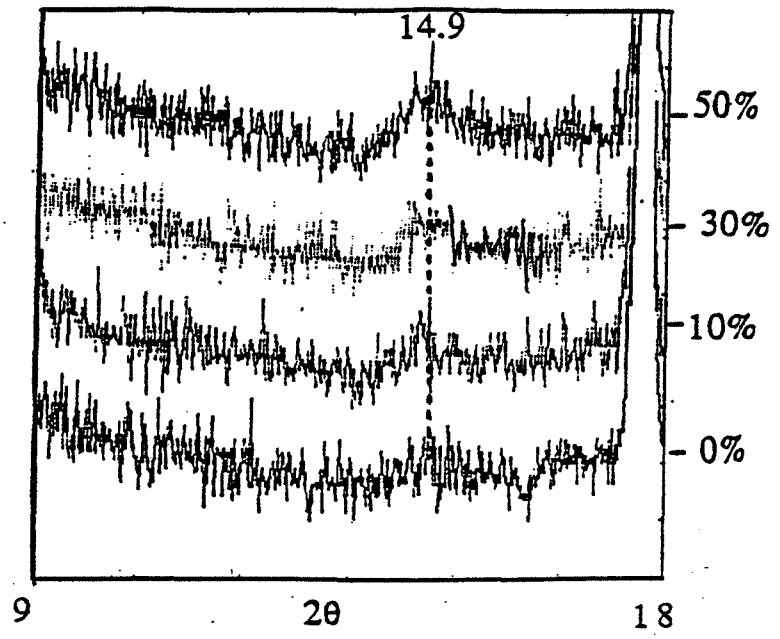


figure 54 : agrandissement autour de $2\theta = 14{,}9$ degrés

Cette raie appartient au diffractogramme du C_3S. Mais comme on le constate sur la figure 55, il n'y a plus de C_3S décelable par diffraction des rayons X dans la composition 50 % :

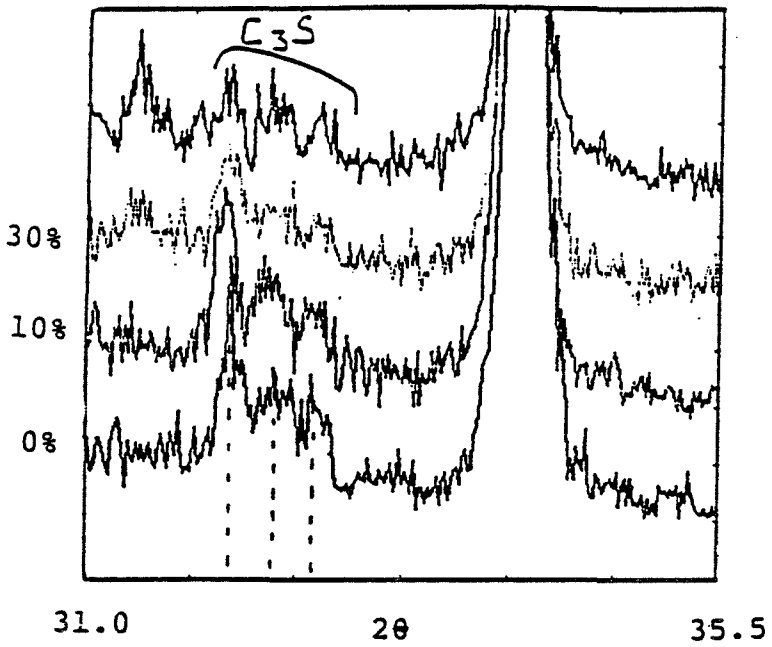


figure 55 : agrandissement autour des raies principales du C_3S

Il ne s'agit pas non plus d'hydrocalcite, en effet l'absence de leurs bandes IR et la métastabilité de ces hydrates à température ambiante ne permettent pas d'envisager cette hypothèse (78, 79).

La présence commune de CSH et de carbonate nous permet de proposer l'hypothèse de la présence d'un carbosilicate de calcium hydraté. Cette espèce minérale diffracterait pour des distances interréticulaires communes à celles de la calcite et du C_3S. On peut citer en exemple les espèces naturelles telles que la Fukalite (80) et surtout la Scawtite (81). Leurs raies de diffraction ne sont exploitables que dans les zones du diffractogramme où les raies de diffraction de la calcite et du C_3S ont une faible intensité.

* La présence d'hydrates de silicate de calcium à toutes les échéances prédomine : ces hydrates de la forme C_2SH (Ca_2SiO_4,xH_2O) évoluent aux premières échéances vers l'hydrate $Ca_2SiO_4.3H_2O$ (fiche JCPDS n° 29-374).
La maille est monoclinique et les paramètres de maille a et c sont grands. Il s'agit du C-S-H de types II et III mis en évidence par H. Taylor (82). A 60 jours la raie d_{hkl} = 0,96 nm et I/I_o=86 % qui le caractérise disparaît dans le fond continu amorphe.

La calcite broyée accélère la formation des hydrates et modifie le type structural du CSH (ce n'est plus de la tobermorite). On peut avancer l'hypothèse de la présence d'un carbosilicate de calcium hydraté.

La mesure des aires du pic de décarbonatation du filler en analyse thermique différentielle, permet de suivre son évolution quantitative avec la durée d'hydratation, (figure 56).

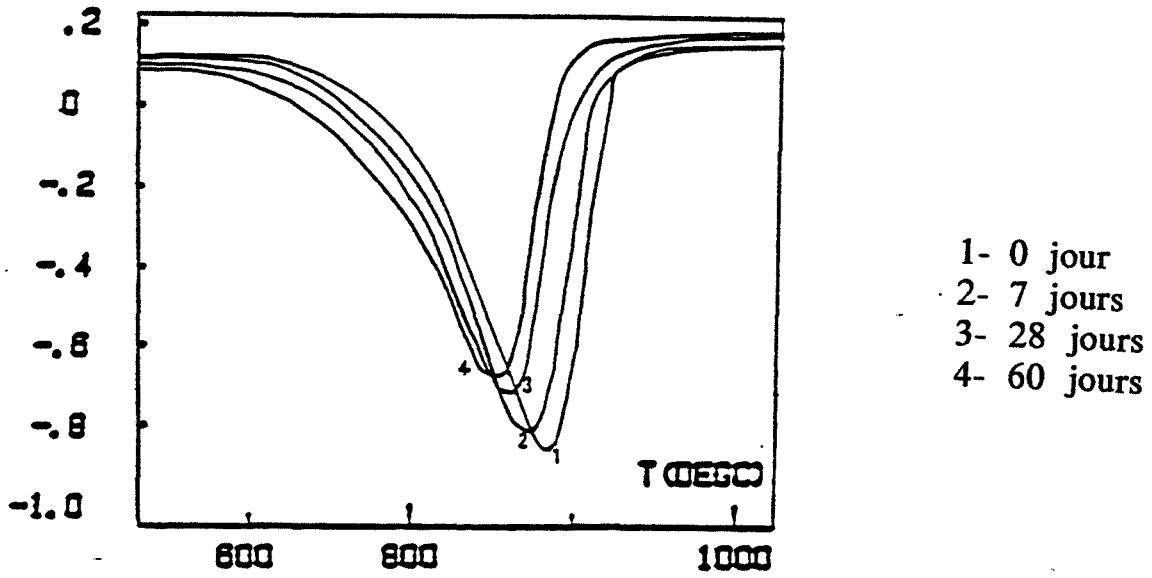


figure 56 : <u>décarbonatation de la calcite pour la composition fillérisée avec 50 % de calcaire à 1, 7, 28 et 60 jours.(ATD)</u>

Pour les compositions équipondérales de calcite et de C_3S, les températures des maxima et l'aire des pics diminuent avec la durée d'hydratation, (figure 57) :

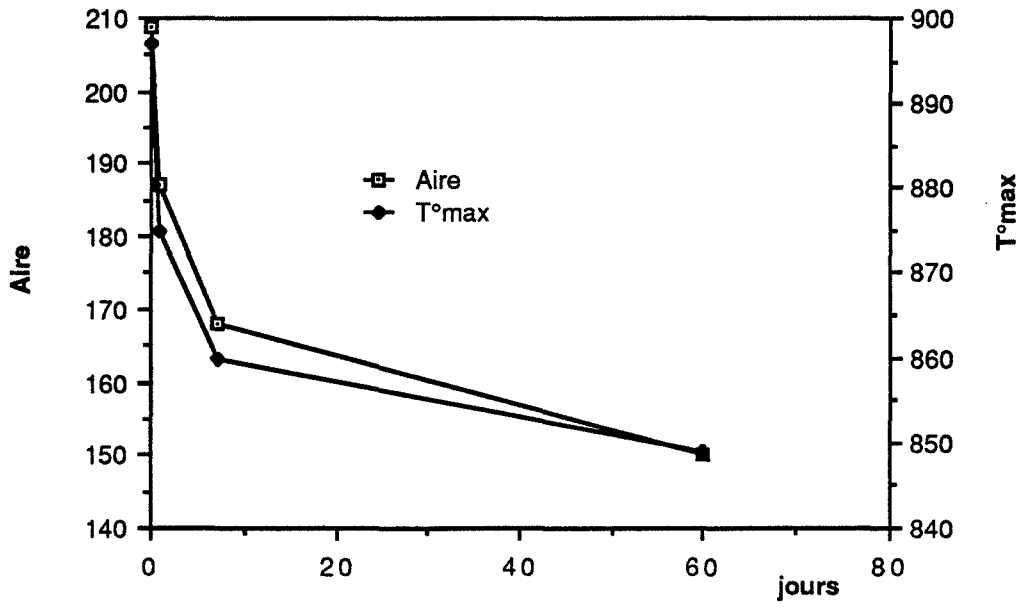


figure 57 : <u>évolution de l'aire et de la température de décarbonatation</u>

Cette évolution a déjà été observée par O. Henning (17) dans le cas de la formation de carbohydrates. Le déplacement du pic vers les basses températures peut être lié à la dissolution-précipitation de la calcite en cristaux plus petits et la diminution de l'aire à la participation des ions carbonates à la formation des hydrates.

Le filler calcaire employé pour cette étude participe aux réactions d'hydratatation en modifiant la nature des hydrates formés et nous pouvons avancer l'hypothèse de la précipitation d'hydrates carbonatés.

*influence du zircon :

Le zircon et le silicate tricalcique appartiennent à des familles structurales très voisines :
Le zircon (83) est un Nésosilicate (Nésos signifiant île), il est constitué de tétraèdres $[SiO_4]$ isolés, le cation Zr^{4+} étant octocoordonné. Sa structure est représentée figure 58 :

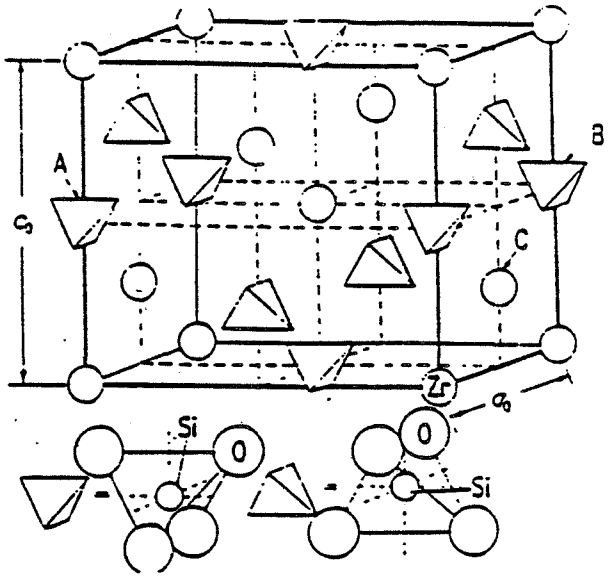


figure 58 : le cristal de zircon

La structure du C_3S, représentée figure 59 appartient au "subnésosilicate" du fait de son excès d'oxygène par rapport à la structure des Nésosilicates :

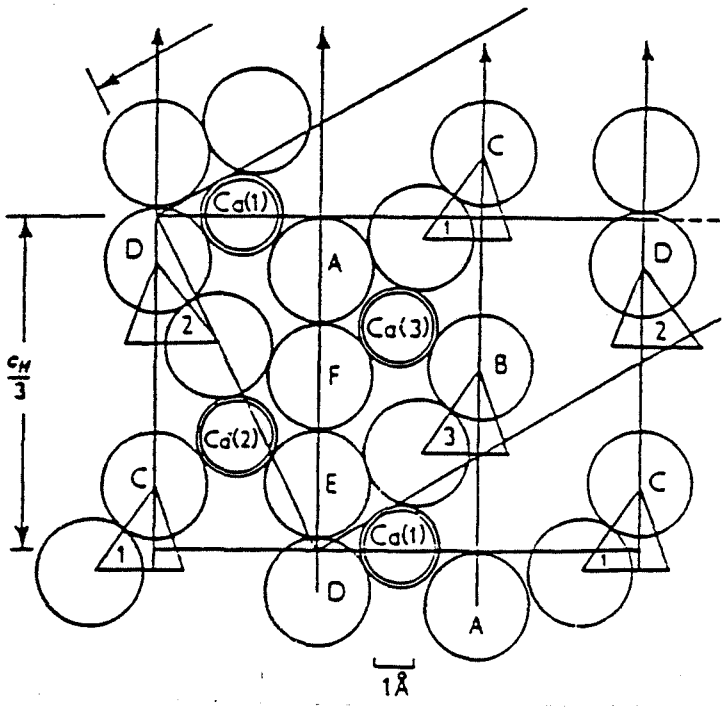


figure 59 : structure du C_3S

Les modes de vibrations détectés en spectrométrie infrarouge dans l'intervalle (4000-400) cm^{-1} sont ceux des vibrations internes de l'anion silicaté v3 et v4 : le cation, par sa masse et par son rayon modifie les spectrogrammes (R. Rubin et P. Tarte (84)). On remarque sur la figure 60, l'apparition d'une bande d'intensité forte à 615 cm^{-1}.

bandes	cm-1	vibrations
C3S -	zircon	
1152 -	1152	
1129	1146	v3 SiO4
1102	1083	
996	990	
940		v2 SiO4
907	902	v3 SiO4
879		v2 SiO4
855		v2 SiO4
812	796	
780		
701	615	v4 SiO4
527	514	v3 SiO4
514	502	v3 SiO4

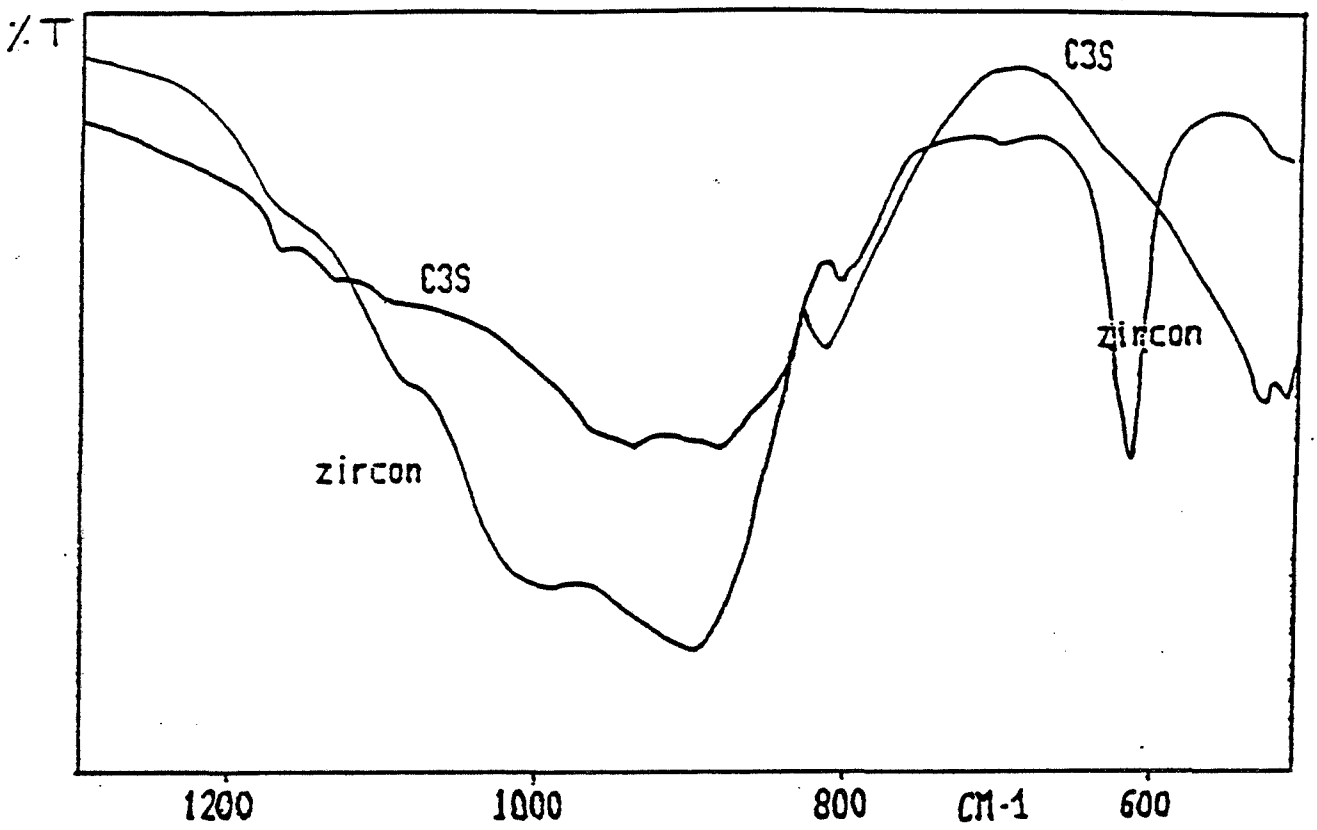


figure n° 60 : spectrogramme infrarouge du zircon et du C_3S

Lors de l'hydratation du mélange contenant 50 % de zircon nous observons deux évolutions :

* l'intensité de la bande du groupe hydroxyle de la chaux vibrant à 3645 cm^{-1} diminue avec la durée de l'hydratation (figure 61) :

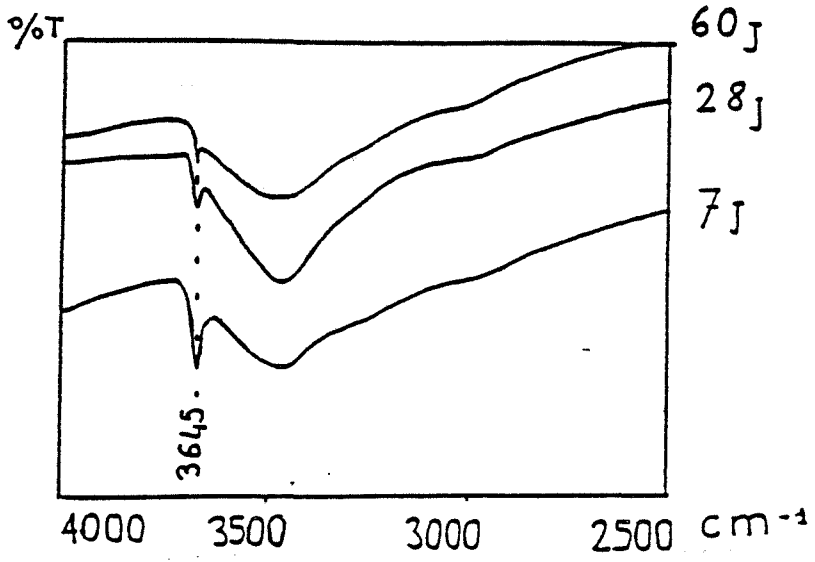
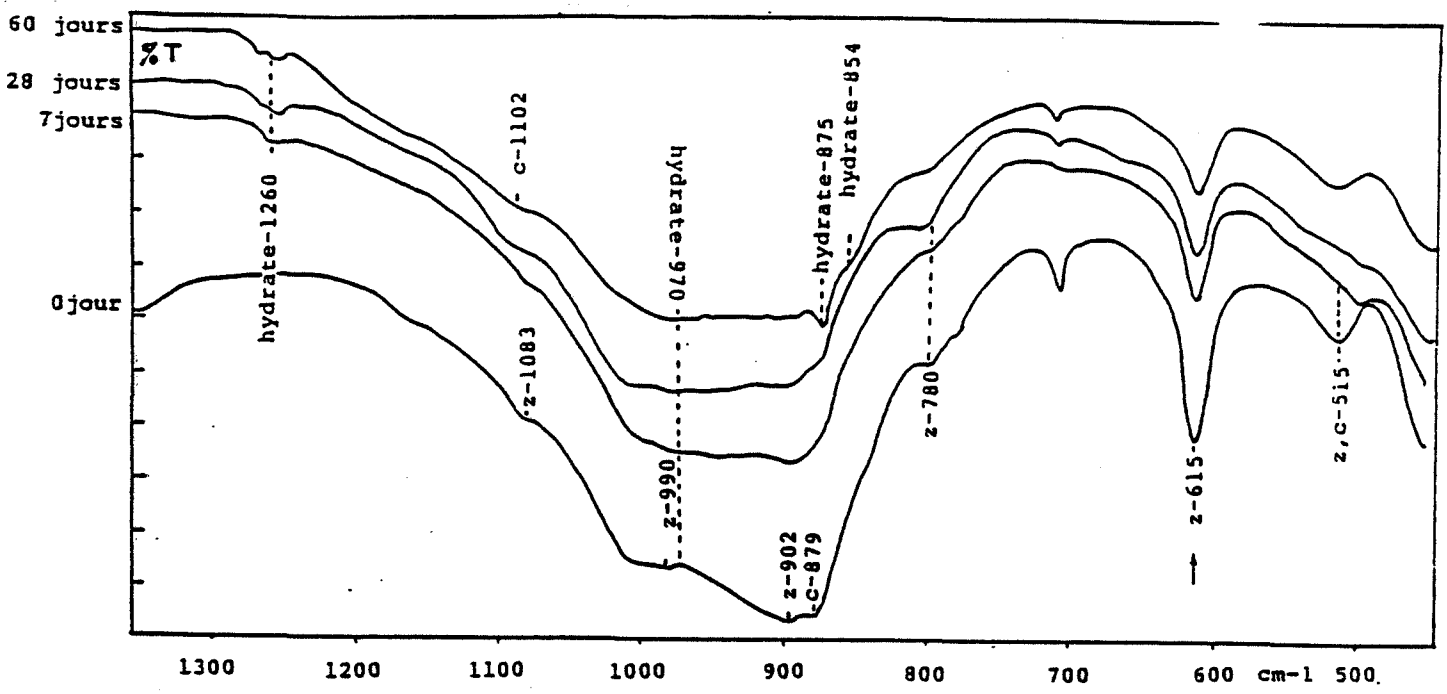


figure 61 : évolution de la bande de l'hydroxyle de chaux avec la durée d'hydratation

* L'intensité des bandes [SiO_4] du zircon diminue également (figure 62),



* les bandes appartenant au zircon sont notées "z", celle du C_3S "c", celles des hydrates "h" :

figure 62 : évolution des bandes des groupements [SiO_4] avec le temps d'hydratation

Cette évolution de la bande à 615 cm^{-1} en fonction de la durée d'hydratation, est représentée sur la figure 63 :

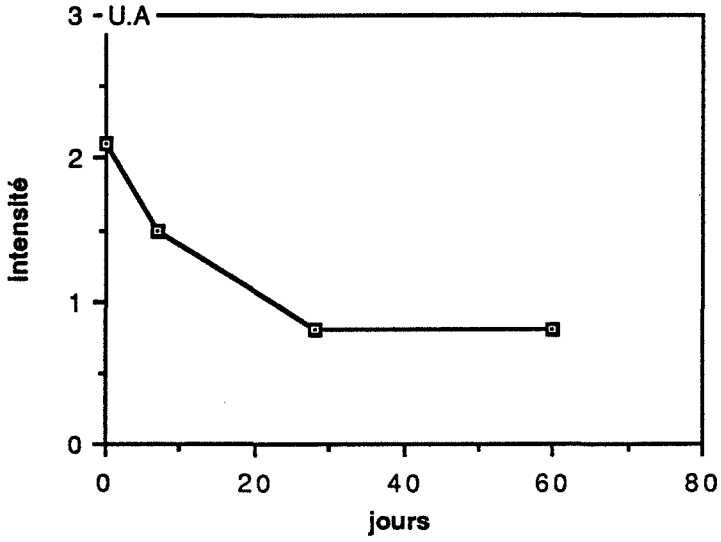


figure 63 : intensité de la bande 615 cm^{-1} avec la durée d'hydratation

A 60 jours, les bandes qui prédominent sont celles des hydrates : 963, 875, 855 cm^{-1}. Il ne s'agit pas de tobermorite mais d'un hydrate de nature différente. La bande 1260 cm^{-1} n'est pas identifiée jusqu'à présent.

La spectrométrie infrarouge confirme les résultats obtenus en calorimétrie : le zircon participe aux réactions d'hydratation. La diminution de la bande de la chaux semble montrer que le zircon a des propriétés pouzzolaniques.

L'analyse quantitative de la chaux par calorimétrie différentielle (DSC) permet de confirmer cette hypothèse, figure 64 :

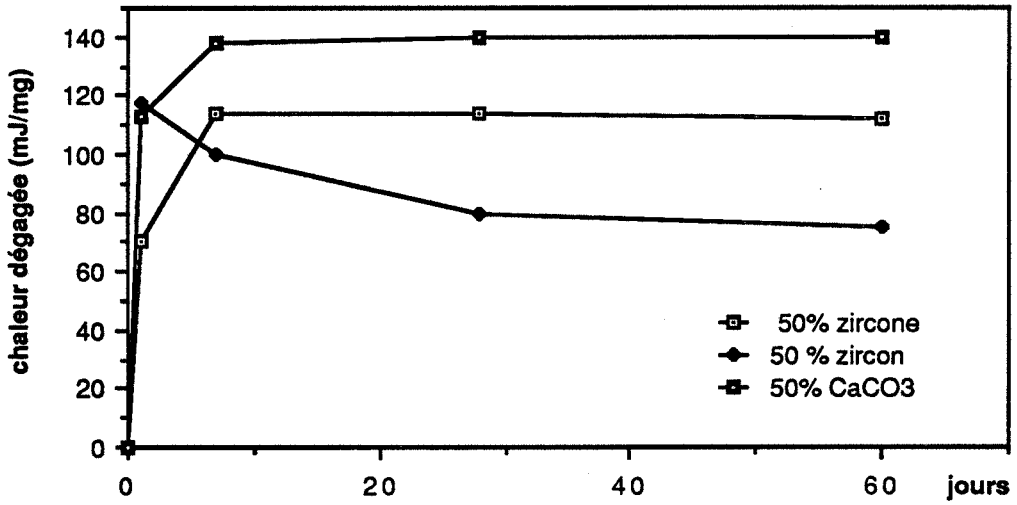


figure 64 : quantités de chaux hydratée en fonction de la durée d'hydratation

Initialement les compositions fillérisées avec le zircon et le calcaire produisent plus de chaux que la référence. Puis, dans le cas du filler zircon, les quantités de chaux diminuent. Ce filler possède donc des propriétés pouzzolaniques

Par ces différentes méthodes de caractérisation, nous montrons que le zircon participe aux réactions d'hydratation comme le filler calcaire.

Il contribue à former des hydrates silicatés de natures différentes et présente des propriétés pouzzolaniques.

b) taux de dissolution du C_3S

Les cinétiques de dissolution du C_3S en présence des différents fillers sont suivies par dosage au moyen de la spectrométrie d'absorption atomique du lithium passé en solution. La dispersion relative des résultats, calculée sur 3 échantillons, est de 18 %.

Les concentrations en lithium mesurées après une dizaine d'heures de réaction sont sensiblement sous estimées car le lithium peut se fixer sur les hydrates formés (75).

Les compositions des solutions de 20 ml chacunes sont les suivantes :
1) 500 mg de C_3S
2) 500 mg de C_3S + 500 mg de zircone
3) 500 mg de C_3S + 500 mg de calcaire
4) 500 mg de C_3S + 500 mg de zircon

Les évolutions de la teneur en lithium pour les solutions de C_3S pur et de C_3S avec de la zircone indiquent qu'aux erreurs expérimentales près (figure 65), le filler zircone n'influe pas sur la cinétique de dissolution du C_3S.

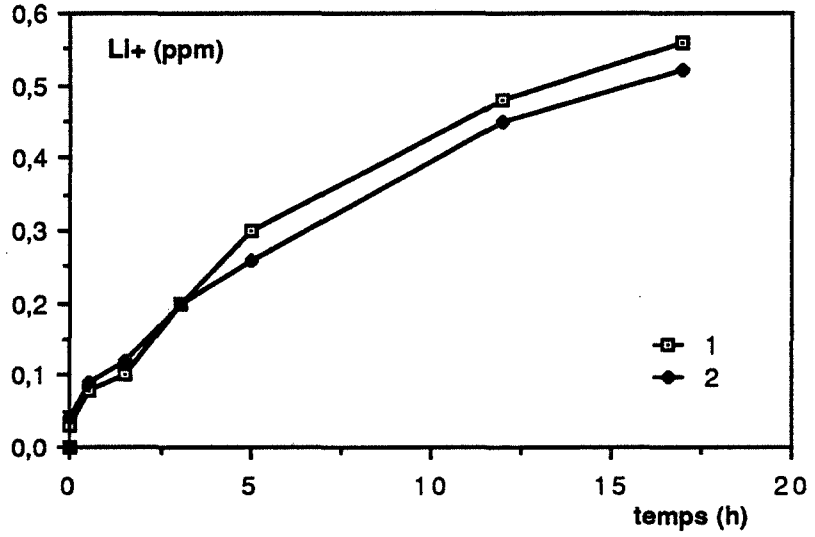


figure 65 : <u>influence de la zircone sur la dissolution du C_3S</u>

L'influence des fillers zircon et calcaire sur la dissolution du C_3S par comparaison à la zircone, est reportée sur la figure 66 :
Nous observons :
* dans le cas du filler calcaire, que la dissolution est plus rapide.
* dans le cas du zircon, on observe une stabilisation précoce de la quantité du lithium en solution. Ce phénomène peut s'expliquer de deux façons :
    * soit par une inhibition de la dissolution du C_3S
    * soit par une fixation du lithium sur les hydrates.

La concentration en calcium dissout est mesurée en parallèle pour les mélanges de référence zircone + C_3S et zircon + C_3S, figure 67.

Le zircon ne modifie pas ou peu la cinétique de mise en solution du calcium, donc il ne perturbe pas la dissolution du C_3S.

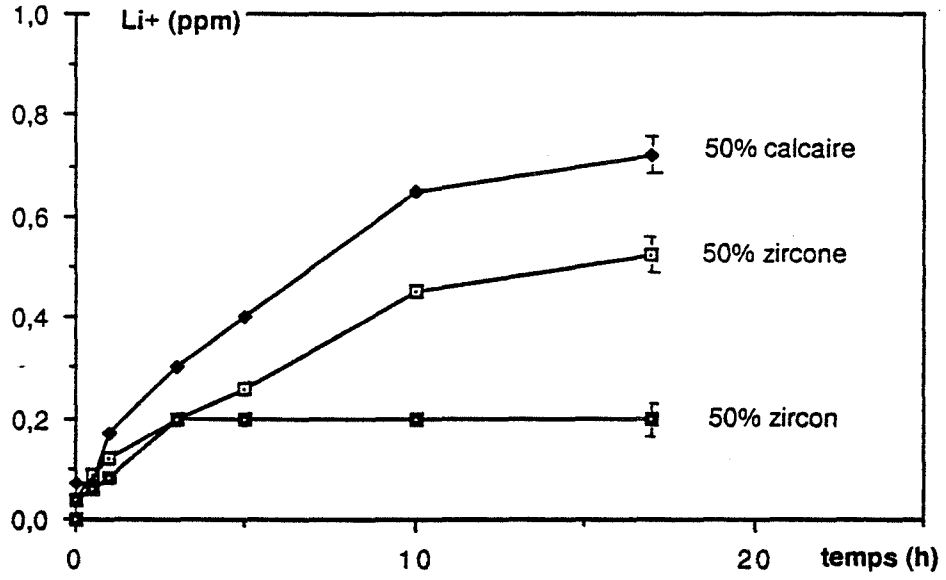


figure 66: influence des fillers sur la dissolution du C_3S

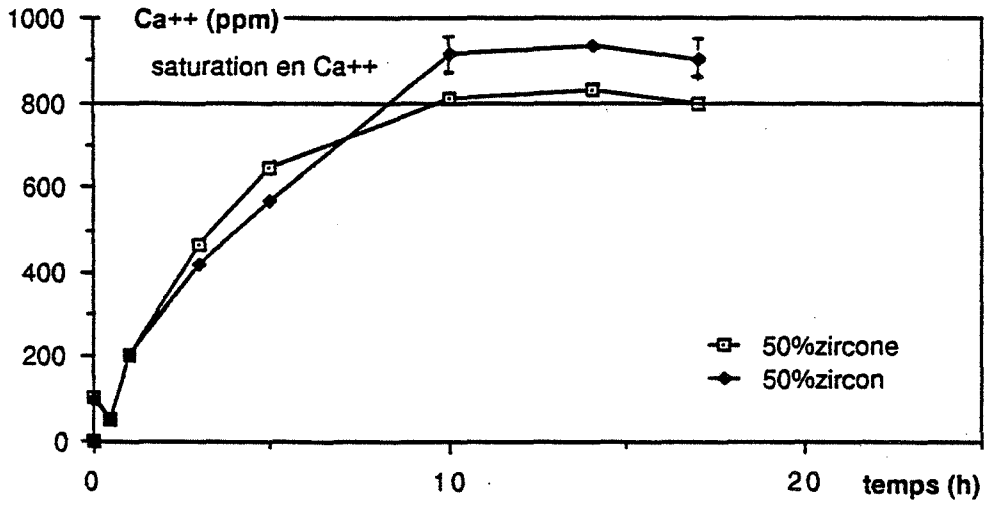


figure n°67: influence du zircon sur la mise en solution du calcium

A partir de ces expériences nous pouvons remarquer que le lithium n'est pas toujours un bon indicateur de la dissolution du C_3S (dans le cas du carbonate de calcium, les résultats vont dans le sens d'une accélération de la cinétique et ne sont donc pas remis en question).

Le zircon participant aux réactions d'hydratation, il est possible d'envisager la précipitation d'un nouvel hydrate ou d'un composé du type zirconate de lithium (85). Le zircon possède ici une propriété intéressante qui peut être appliquée dans de nombreux domaines qui ne concernent pas uniquement le génie civil.

La cinétique de dissolution du C_3S est modifiée par la présence d'un filler actif tel que le carbonate de calcium utilisé. L'expérimentation sur le zircon nous montre qu'il y a une consommation du lithium par un nouveau précipité. Une expérimentation supplémentaire est indispensable pour identifier la nature des hydrates formés.

II-3 influence des fillers sur la texture des pâtes hydratées

II-2.1 la répartition granulaire et la texture

La répartition granulométrique la plus compacte garantit les qualités mécaniques ultérieures du matériau. Lorsque le pourcentage de particules fines est important le modèle de FULLER-BOLOMEY (86) rend assez bien compte de la répartition granulométrique théorique optimale :

$$y = K \sqrt{d}$$

où y est le pourcentage de passant en poids et d la classe granulométrique. Cette répartition granulométrique théorique tend vers un volume de vide nul.

Pour chaque filler utilisé, les courbes granulométriques composées sont reportées en fonction de $\sqrt{d}$ (pour 10 %, 30 %, 50 % de fillers). La granulométrie la plus compacte est celle qui se rapproche le plus de la droite théorique du modèle. La figure 68 représente les pourcentages cumulés de passant (en volume) en fonction de la racine carrée de d. Ceci pour 10 % de fillérisation :

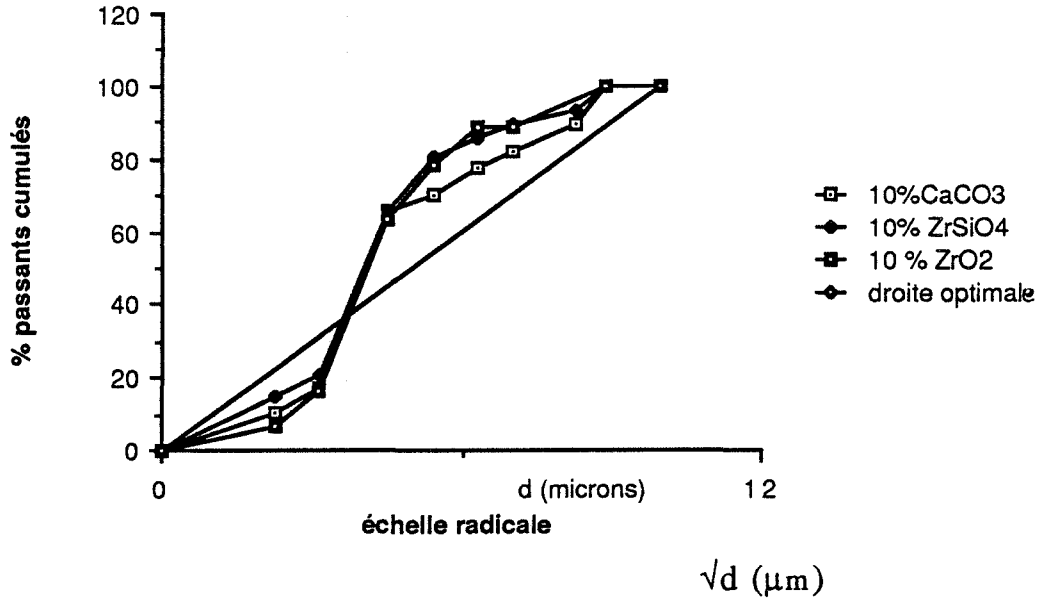


figure 68 : comparaison des compacités pour 10 % de fillérisation

Pour 10 % de fillérisation les répartitions granulaires des mélanges sont assez comparables.
Elles se différencient pour des pourcentages de fillers plus importants, les figures 69 et 70 représentent les granulométries pour 30 % et 50 % de filler:

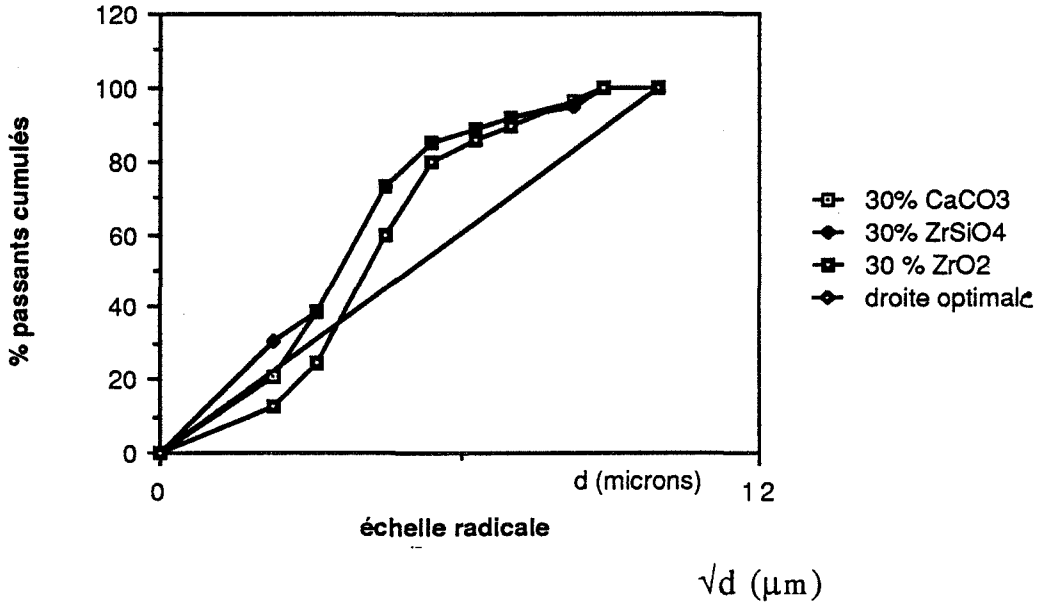


figure 69 : comparaison des compacités pour 30 % de fillérisation

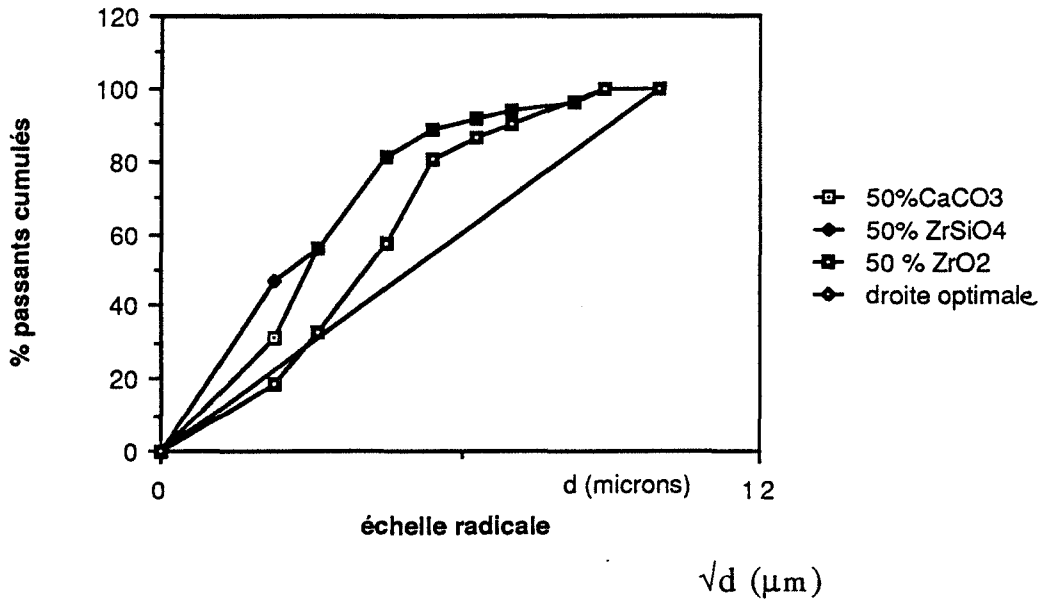


figure 70 : comparaison des compacités pour 50 % de fillérisation

L'écart moyen à la droite optimale est représenté sur la figure 71 en fonction du pourcentage et de la nature du filler :

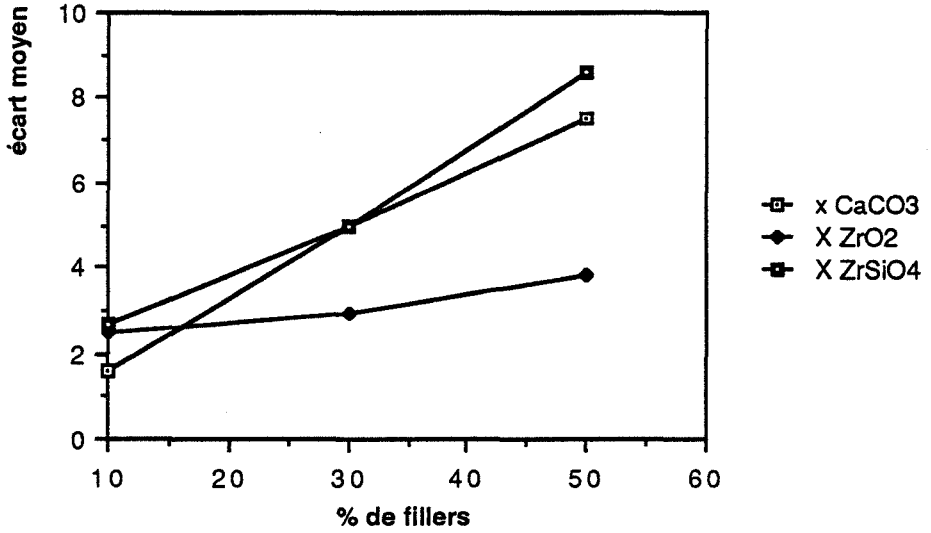


figure 71 : évolution de l'écart moyen à la droite optimale

La fillérisation à 10 % est celle de l'empilement granulaire le plus compact, quel que soit le filler.

Pour 30 % et 50 % de filler les mélanges s'éloignent de la compacité optimale.

Le filler zircone apporte le plus de compacité à l'empilement granulaire.

II-3.2 porosités des pâtes hydratées après 60 jours d'hydratation

Les porosités au mercure des pâtes hydratées sont mesurées après 60 jours et reportées sur les figures 72, 73 :

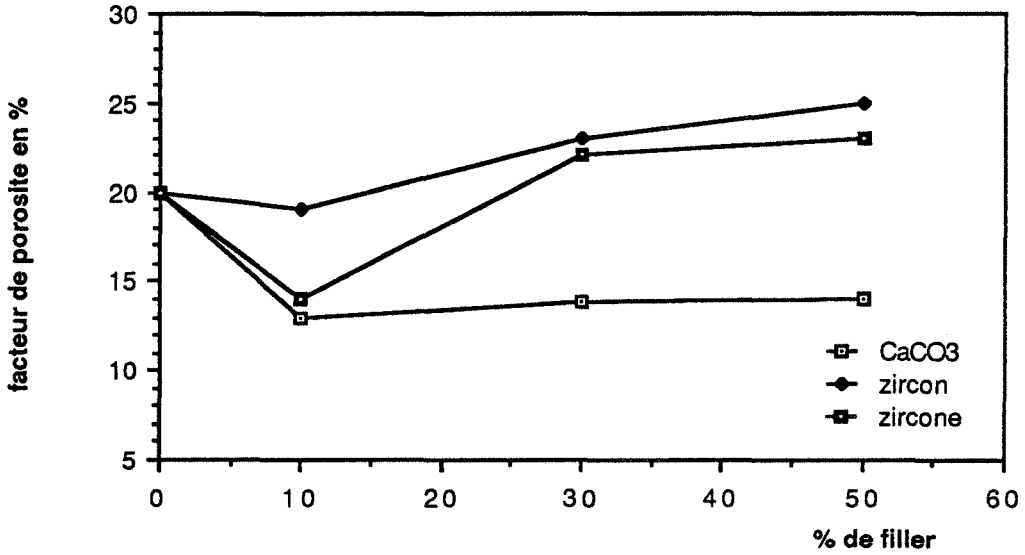


figure 72 : évolution du facteur de porosité avec le pourcentage de fillers

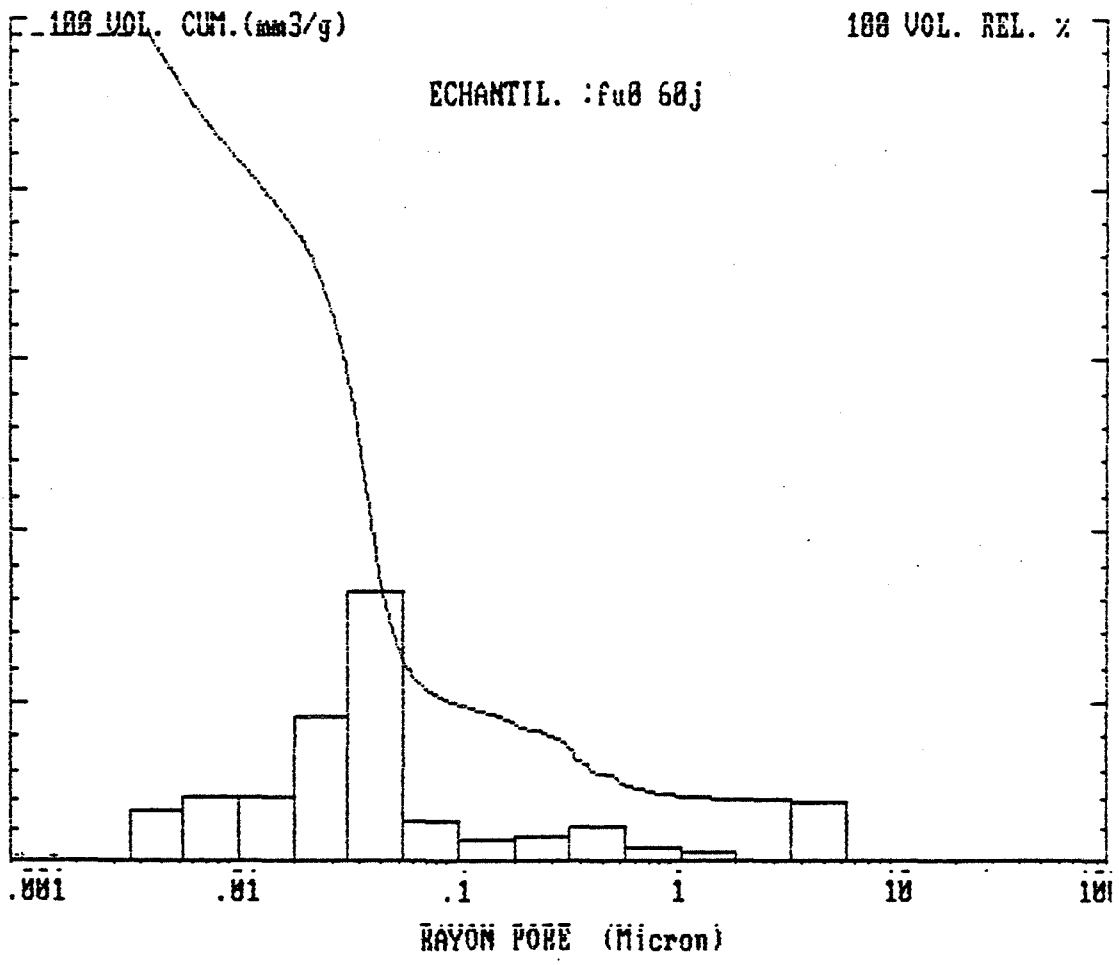


figure 73: distribution poreuse du C_3S

Le pourcentage optimum de compacité se situe pour de faibles taux de fillérisation, au-delà les porosités des pâtes fillérisées augmentent ou restent stables pour le calcaire.

Pour la composition fillérisée au zircon le diamètre poreux moyen augmente jusqu'à 1 µm, ce qui signifie qu'il existe une famille de grands mésopores (I.Jawed & al. (62)).

Les répartitions des tailles de pores estimées grâce au modèle de pores cylindriques et pour 10 % de fillérisation sont reportées sur les figures 73, 74, 75, 76 :

On constate que les répartitions pour le calcaire et la zircone sont très comparables, alors que se distingue une famille de grands pores pour le liant fillérisé avec le zircon. Les porosités obtenues pour le zircon ne sont pas satisfaisantes, car (cf partie II-2.3, fig 64), le zircon possède des propriétés pouzzolaniques et on devrait obtenir un déplacement des rayons poreux vers les petits pores (87).

Ces grands pores sont dus soit à un excès d'eau dans la gâchée, soit à une mauvaise préparation de l'échantillon. Ils influencent fortement les valeurs du facteur de porosité en occultant la famille poreuse qui nous intéresse.

En conséquence les seules conclusions que nous pouvons tirer sont que l'optimum de fillérisation vis à vis du comblement de la porosité capillaire se situe, comme précédemment, à 10 % de substitution.
Les résistances en compression étant proportionnelles à la compacité, en fonction des résultats obtenus pour la compacité des empilements et pour la porosité des pâtes hydratées, nous devrions observer une chute des résistances au delà de 10 % de fillérisation pour la zircone et un gain de résistance pour le calcaire.

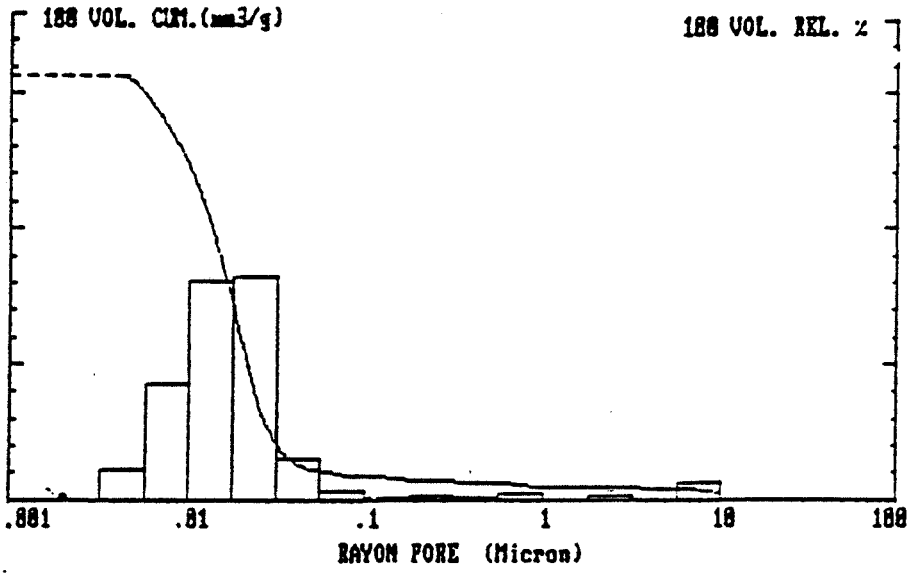


figure 74: distribution de la porosité pour 10% de zircone.

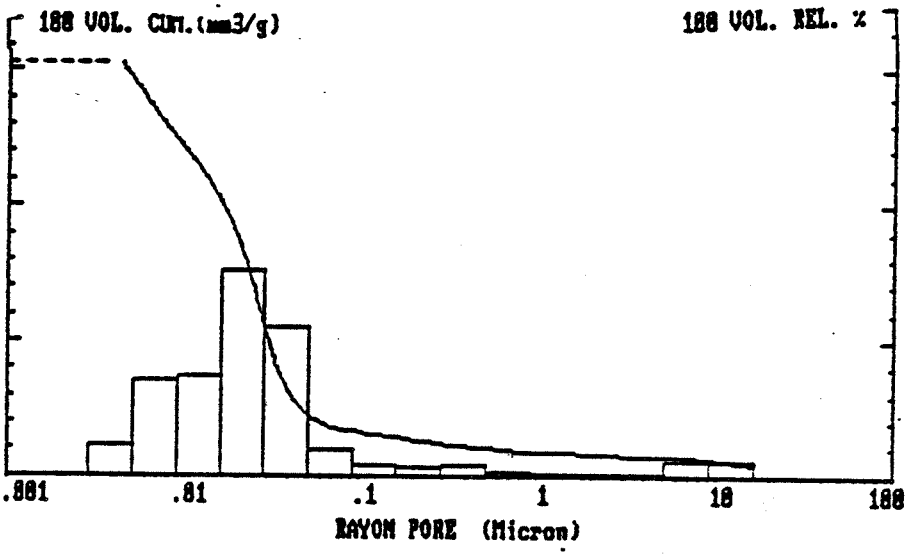


figure 75 :distribution de la porosité pour 10% de calcaire

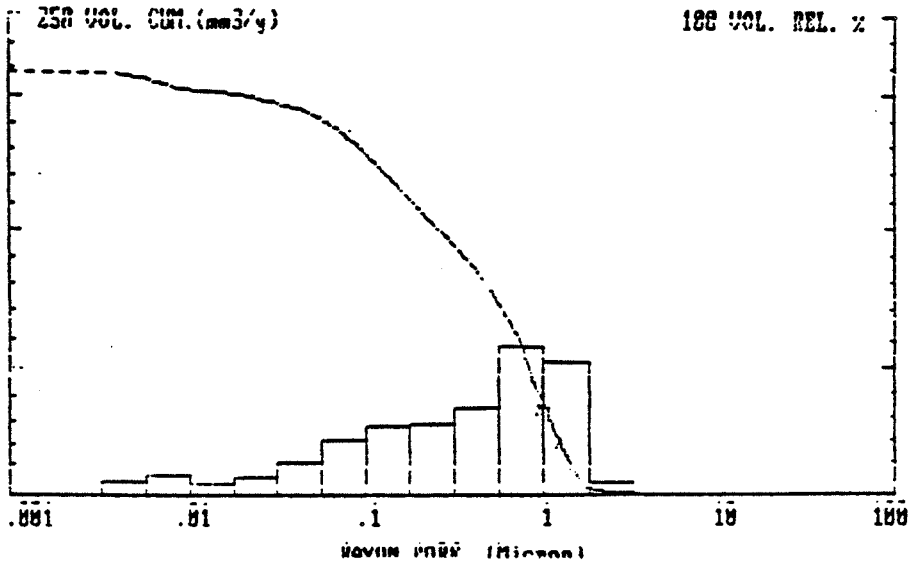


figure 76 :distribution de la porosité pour 10% de zircon.

II-4 évolution des résistances mécaniques

II-4.1 cas de la zircone

Les résistances mécaniques augmentent jusqu'à 60 jours d'hydratation (figure 77) : elles chutent avec l'augmentation du pourcentage de filler introduit (figure 78) :

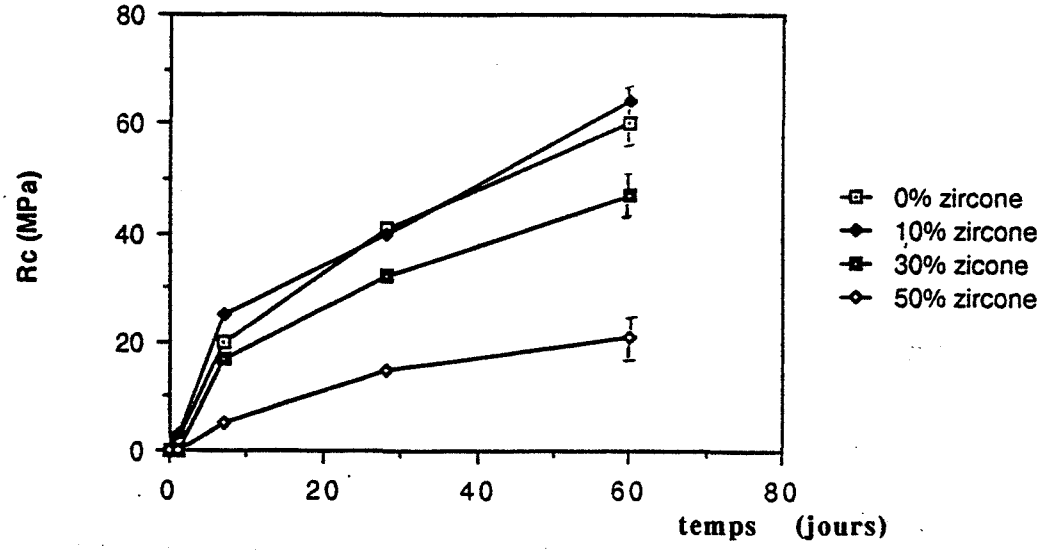


figure 77 : évolution des résistances avec le temps

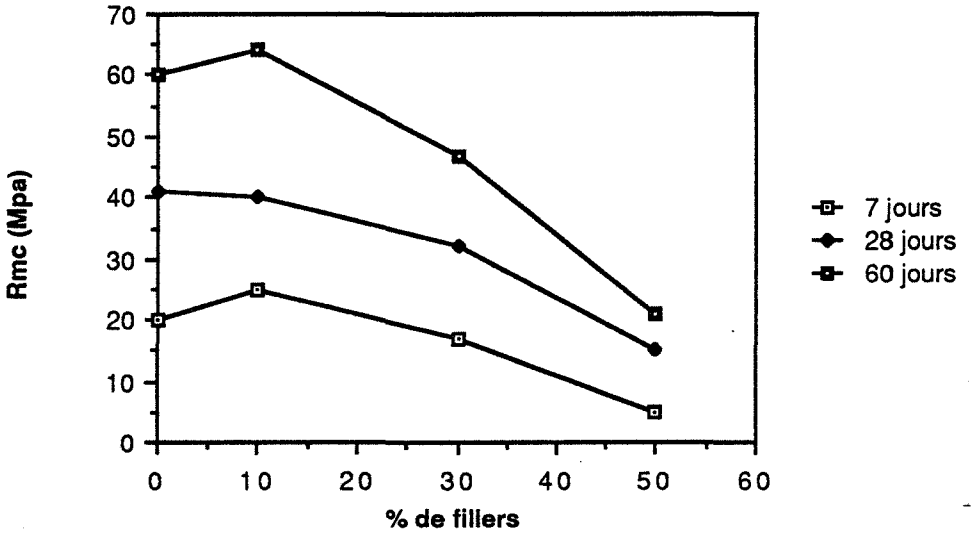


figure 78 : évolution des résistances avec le pourcentage de zircone

Comme nous l'avons vu précédemment la zircone n'a pas d'effet chimique et le gain de résistance obtenu pour 10 % de fillers correspond à l'optimum de compacité. Ces résultats concordent avec l'évolution du facteur de porosité.

II-4.2 cas du filler calcaire

Les résistances mécaniques en compression pure augmentent rapidement jusqu'à 28 jours.(figure 79).

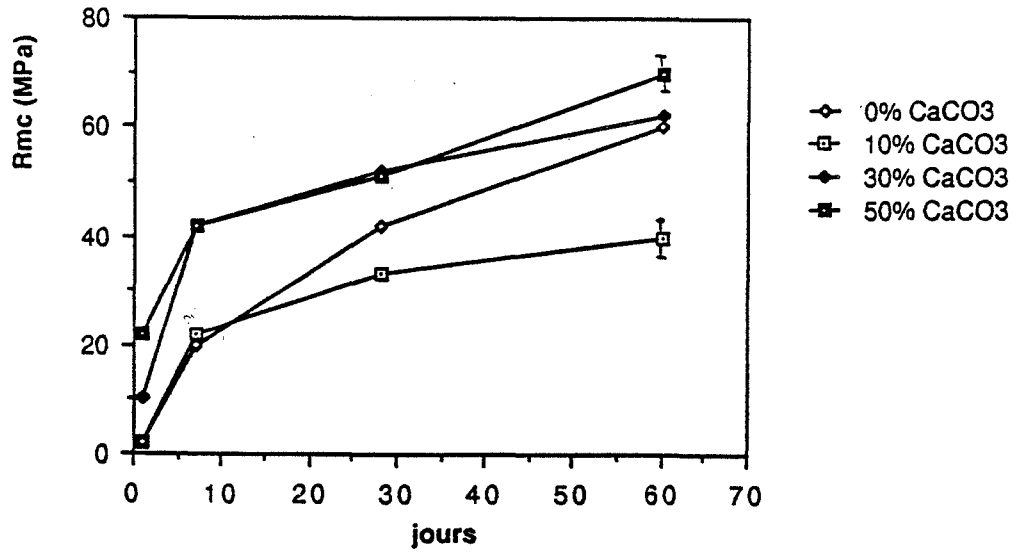


figure 79 : évolution des résistances avec la durée d'hydratation

Aux premières échéances (figure 80) on remarque un effet accélérateur du filler, d'autant plus important que le pourcentage en calcaire est proche de 50 %. A 60 jours, jusqu'à une teneur de 20 % en fillers calcaires les résistances diminuent avec l'augmentation du pourcentage de substitution. Entre 20 % et 50 % de fillers calcaires les résistances augmentent jusqu'à dépasser les valeurs obtenues avec le C_3S hydraté seul. Il existe une relation inversement proportionnelle entre la porosité et la résistance en compression pure. On peut remarquer que cette relation n'est pas vérifiable ici (figure 72) car la porosité au mercure n'est pas représentative de la porosité totale du matériau.

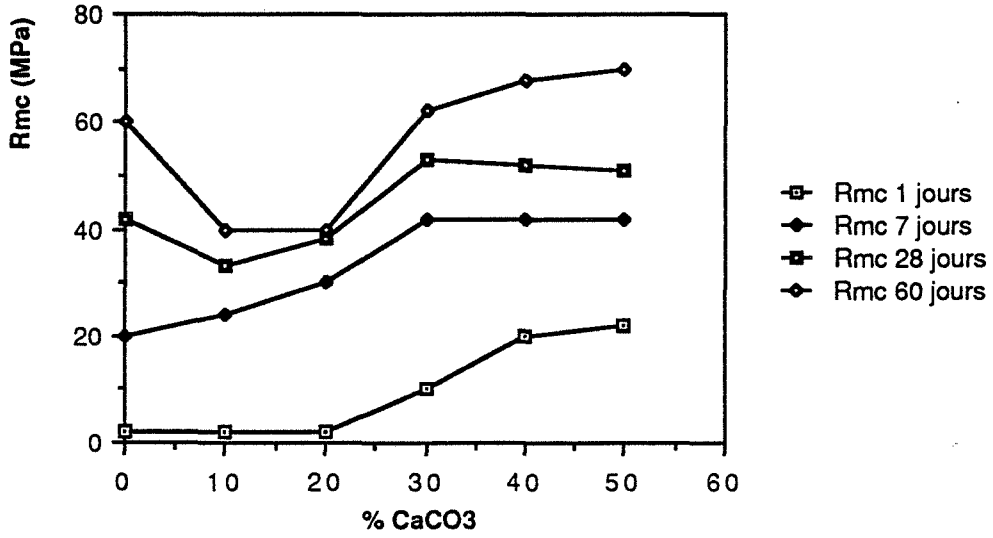


figure 80 : évolution des résistances avec le pourcentage de calcaire

II-4.3 Cas du zircon

Les résistances mécaniques en compression sont reportées sur la figure 81 :

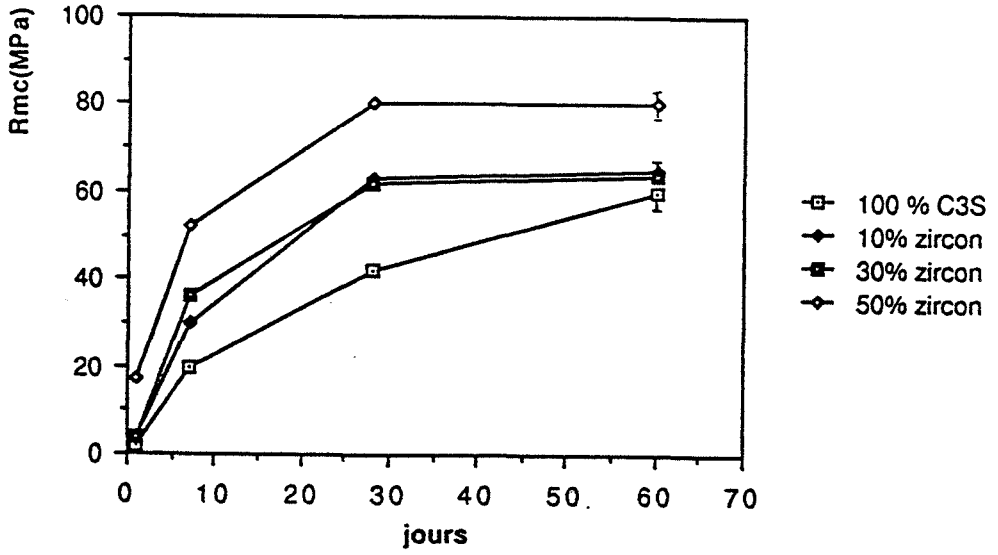


figure 81 : évolution des résistances avec la durée d'hydratation

Les résultats sont assez comparables à ceux obtenus pour le filler calcaire, une représentation en fonction du pourcentage de substitution permet de mieux observer l'effet du zircon (figure 82) :

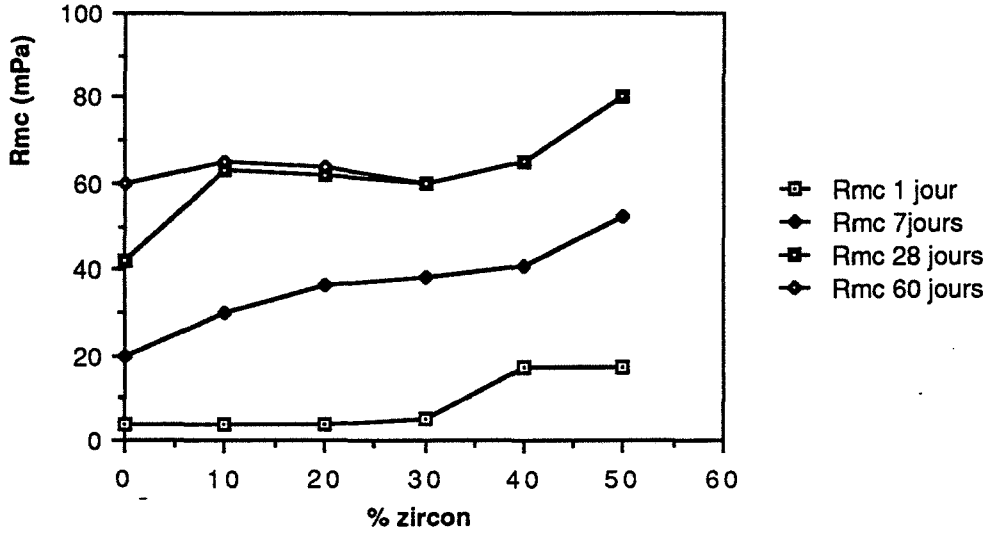


figure 82 : évolution des résistances avec le pourcentage de zircon

Aux premières échéances l'effet accélérateur est considérable.

A 60 jours d'hydratation l'effet du zircon est similaire à celui du calcaire : les résistances chutent de 0 à 20 % de fillérisation pour augmenter ensuite jusqu'à 50 % de substitution. Les gains de résistances mécaniques sont encore plus importants que pour le filler calcaire.

Les résistances obtenues ne sont pas inversement proportionnelles à la porosité au mercure des pâtes hydratées. Or la mesure de porosité par intrusion de mercure n'est pas représentative de la porosité totale de ces liants. Notamment, elle ne tient pas compte de la porosité d'hydrates qui concerne des domaines poreux accessibles uniquement par des méthodes d'adsorption-désorption de gaz. Aussi, le modèle cylindrique que nous avons utilisé ne s'applique pas directement aux liants hydrauliques.

La mise en évidence de l'activité chimique du liant avec ou sans filler ne peut se faire que par l'intermédiaire d'une loi empirique qui tient compte a priori de la compacité totale de la pâte hydratée. Il s'agit de la loi de Feret (88).

II-5 Activité chimique des fillers

La loi de Feret (88) appliquée aux pâtes pures met en évidence la proportionnalité fondamentale qui relie les résistances en compression et la compacité des pâtes hydratées :

$$Rc(t) = K\ (Vs/Vt)^2 \qquad \text{LOI DE FERET}$$

* **Rc** est la résistance en compression
* **(t)** représente la durée d'hydratation
* **Vs** correspond au volume de solide (C_3S + filler)
* **Vt**= Vs+Ve+Va correspond au volume total et se décompose ainsi:

  * *le volume de solide*, **Vs**, qui tient compte de la présence du filler :
    $Vs= c/\delta_c+ f/\delta_f$ (c et f correspondent aux teneurs pondérales en C_3S et en filler, δ_c et δ_f sont leurs densités respectives).

  * *le volume d'eau*:, **Ve**, tel que :
    Ve= 100 (E/S / 1+ E/S)
    Les rapports E/S nécessaires pour obtenir la consistance normale* pour chaque composition sont donnés dans le tableau suivant :

FILLER/%	0%	10%	30%	50%
$CaCO_3$	0,35	0,34	0,32	0,30
$ZrSiO_4$	O,35	0,36	0,38	0,40
ZrO_2	0,35	0,38	0,40	0,40

* norme NF P 15 401

Les variations des quantités d'eau de gâchage sont liées aux variations des propriétés rhéologiques conférées par le filler.

* volume d'air, **Va,** tel que :
  Va= a%/δa (δa est la densité apparente et a% est le pourcentage d'air entraîné). En estimant le pourcentage d'air entraîné proche de 3 % (84) et le volume en air de 1,54 % (75), nous commettons une erreur négligeable par rapport au volume total.

En tenant compte des volumes d'eau et d'air introduits la loi de Feret met en évidence la proportionnalité qui existe entre la résistance et la compacité. Le coefficient de proportionnalité K(t) est propre à chaque liant et dépend du degré d'hydratation du liant.

A une échéance donnée, connaissant la compacité et les résistances de deux liants, les valeurs de K caractérisent leur activité chimique. On peut suivre l'évolution de K en fonction des pourcentages volumiques de fillers, ce qui nous permet de comparer la valeur de l'activité de ces différents liants entre eux et en fonction du pourcentage. Sur les figures 83 et 84 sont reportées les activités des liants à 7 jours et à 60 jours :

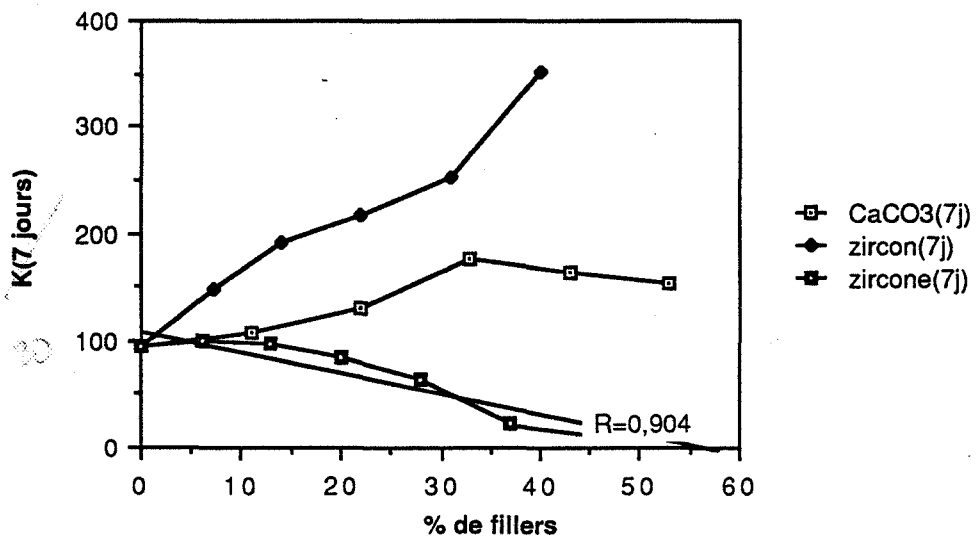


figure 83 : activité des liants à 7 jours

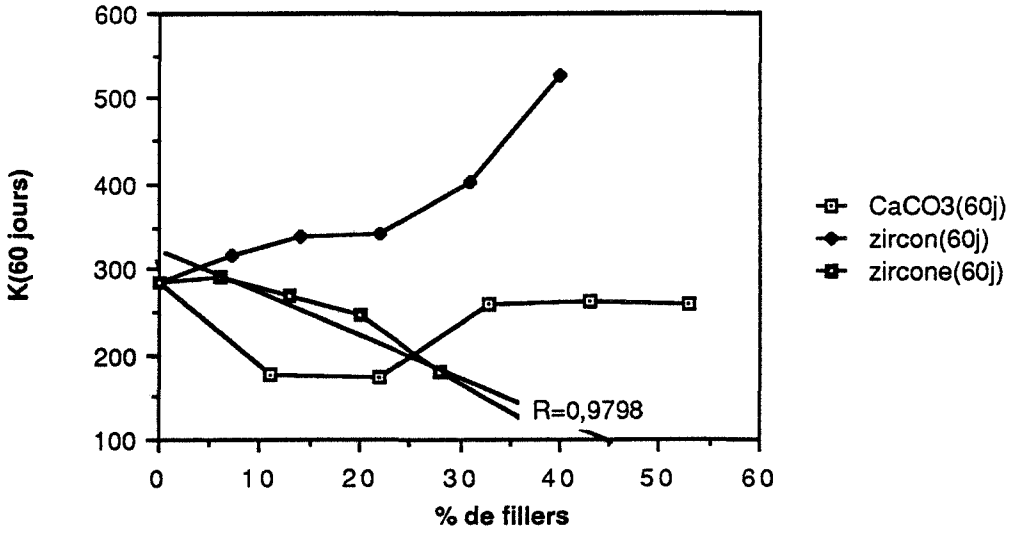


figure 84 : activité des liants à 60 jours

L'activité du liant fillérisé à la zircone est celle d'un liant où le filler n'a qu'une interaction physique. Pour ce liant nous pouvons mettre en évidence une relation linéaire décroissante entre le coefficient d'activité et le pourcentage de filler :

K(7j)= 110-1,82F avec R=0,946

K(60j)= 316-4,6F avec R=0,938

Pour les autres liants fillérisés, l'écart à cette droite représente l'activité chimique du filler dans le liant. La valeur de l'activité est de signe négatif lorsque son effet entraîne des pertes de résistances mécaniques et positif dans le cas contraire. Les activités chimiques des fillers dans les liants sont reportées en fonction de leur pourcentage à 7 et 60 jours sur les figures 85 et 86 :

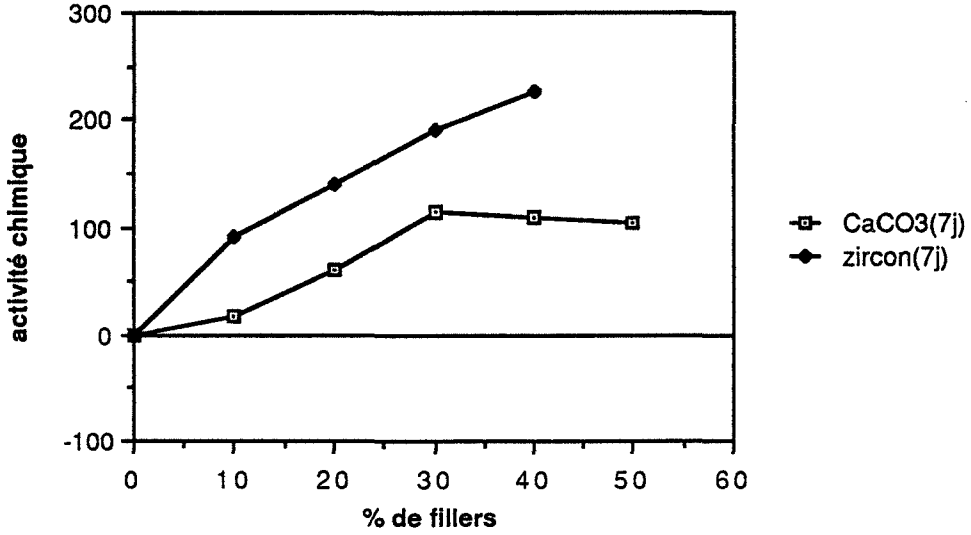


figure 85 : activité chimique des fillers à 7 jours

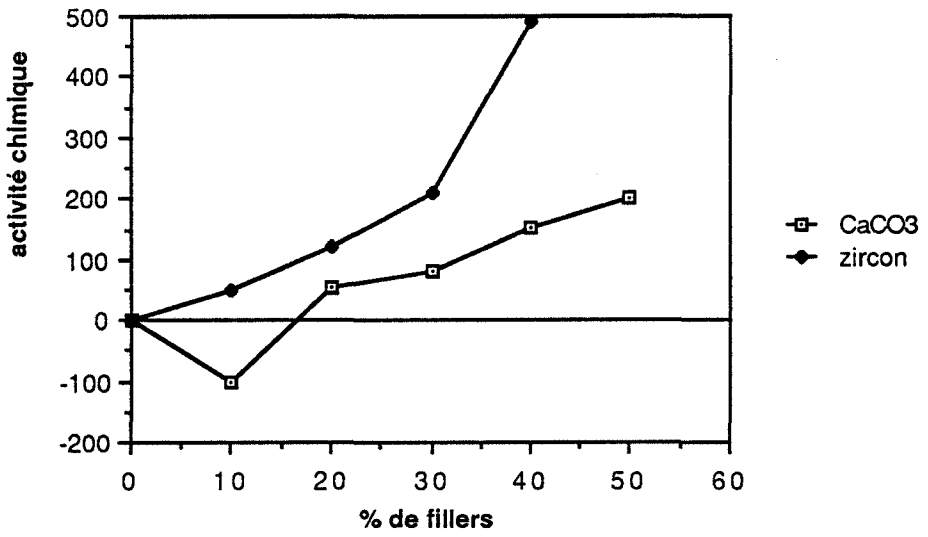


figure 86 : activité chimique des fillers à 60 jours.

Ces deux fillers sont donc actifs chimiquement, c'est à dire que leur activité chimique influence les résistances mécaniques du liant. Le zircon possède une activité positive importante qui augmente avec son pourcentage dans le liant.

Le filler calcaire peut avoir un effet néfaste sur les performances mécaniques à long terme pour des faibles teneurs en substitution dans le liant. Pour des pourcentages supérieurs son activité bénéfique est maintenant démontrée.

CONCLUSION

Dans un premier temps, nous avons montré que les fillers zircon et calcaire participent aux réactions d'hydratation du C_3S :

* Le filler calcaire accélère la dissolution du C_3S, les hydrates formés sont de natures différentes et on peut proposer l'hypothèse de la formation d'hydrates carbonatés.
* Le zircon participe aux réactions en consommant la chaux et la nature des hydrates formés est différente de celle du C_3S hydraté.

Dans un deuxième temps il s'agissait d'étudier l'effet physique de ces fillers qui s'exprime principalement par une modification de la compacité des grains avant et après hydratation :

* Les fillers zircon et calcaire n'améliorent pas la compacité de l'empilement granulaire initial.
* Les porosités finales des pâtes hydratées nous indiquent que l'optimum de fillérisation se situe vers dix pour cent de porosité (en volume).

Dans le cas où l'effet chimique de ces fillers n'influerait pas sur les résistances mécaniques, leur effet physique tendrait à faire chuter les résistances mécaniques avec l'augmentation de leur pourcentage en substitution. Or ce n'est pas le cas, les résistances, à toutes les échéances évoluent avec le pourcentage de fillers de la manière suivante : elles décroissent jusqu'à 20 % ,passent par un minimum et augmentent à nouveau pour atteindre, voir dépasser, les performances du liant non fillérisé. L'effet chimique doit donc agir sur les résistances mécaniques.

La détermination du coefficient de Feret, nous permet de caractériser l'activité chimique du filler, issue de l'activité totale du liant, c'est à dire d'évaluer la contribution de l'effet chimique aux résistances mécaniques. Ainsi nous pouvons conclure que l'effet chimique du zircon participe favorablement aux performances mécaniques d'autant plus que son pourcentage est élevé. L'effet chimique du calcaire devient intéressant au-delà de 20 % de fillérisation.

Ces résultats concernent l'activité des fillers vis à vis du C_3S, le chapitre suivant étend l'étude du calcaire (filler économiquement le plus intéressant) au ciment et au mortier.

PARTIE IV

APPLICATION AU CIMENT ET AU MORTIER

I- INFLUENCE DU FILLER CALCAIRE SUR LE CIMENT

Le filler calcaire est un filler couramment utilisé dans les ciments, toutefois sa teneur n'excède pas 30 %.

Les résultats obtenus sur le C_3S nous permettent d'envisager maintenant l'étude des interaction du filler calcaire avec le CPA (les caractéristiques de ce ciment sont exposées dans la deuxième partie).

De même que pour le C_3S, nous suivons la cinétique d'hydratation et la formation des hydrates et nous caractérisons la pâte durcie par ses propriétés mécaniques et sa porosité.

I-1 Effet de la calcite sur l'hydratation du ciment

La cinétique de l'hydratation est contrôlée par microcalorimétrie isotherme ; les hydrates sont caractérisés principalement par spectrométrie infrarouge en transmission et diffraction des rayons X.

III-1.1 Effet du filler calcaire sur la cinétique

La mesure calorimétrique s'effectue dans les mêmes conditions que pour le C_3S. Les courbes du ciment pur et du ciment fillérisé sont reportées sur la figure 87 :

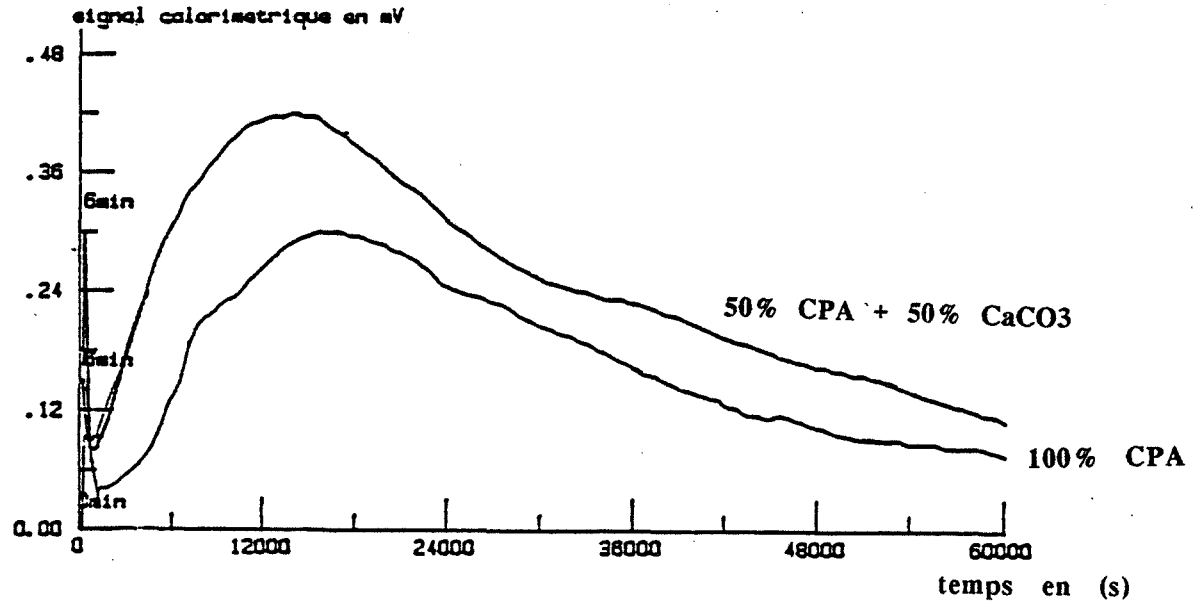


figure 87 : influence du filler calcaire sur l'hydratation du ciment

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus précédemment avec le C_3S : l'hydratation est accélérée et le dégagement de chaleur est presque doublé. Le filler calcaire n'est pas inerte vis à vis du ciment.

III-1.2 effet du filler calcaire sur les hydrates formés

L'analyse des hydrates est effectuée par spectrométrie infrarouge et par diffraction des rayons X. Les spectrogrammes du ciment et du mélange équipondéral de ciment et de calcaire à 60 jours d'hydratation sont comparés sur la figure 88 :

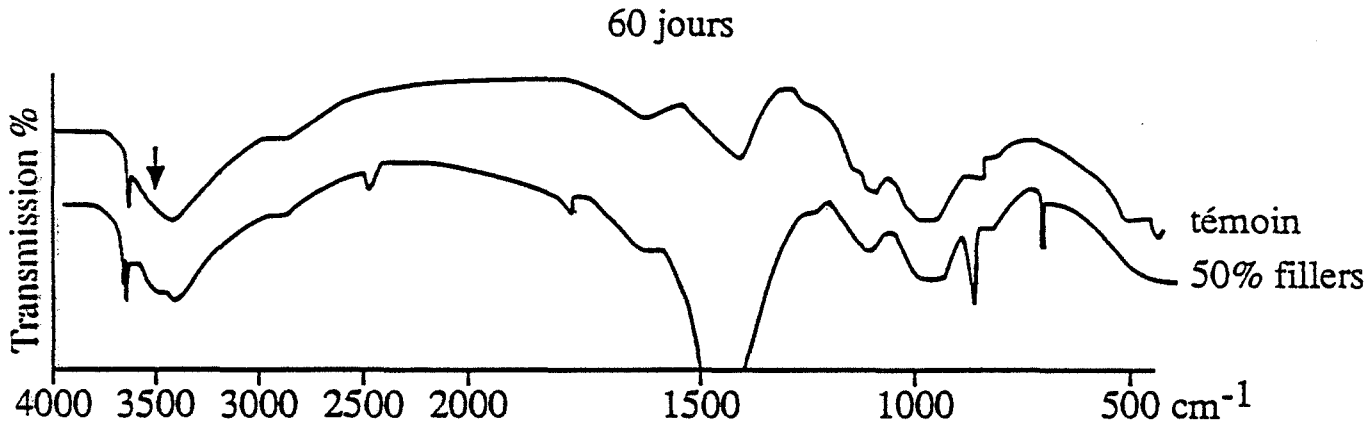


figure 88 : influence du filler calcaire sur les hydrates formés

Les bandes caractéristiques de l'ion carbonate sont présentes dans la composition fillérisée. Il existe une différence importante au niveau de la bande de vibration ν_3 de l'ion sulfate.
La figure 89 est un agrandissement de la région des bandes caractéristiques des sulfates et des silicates :

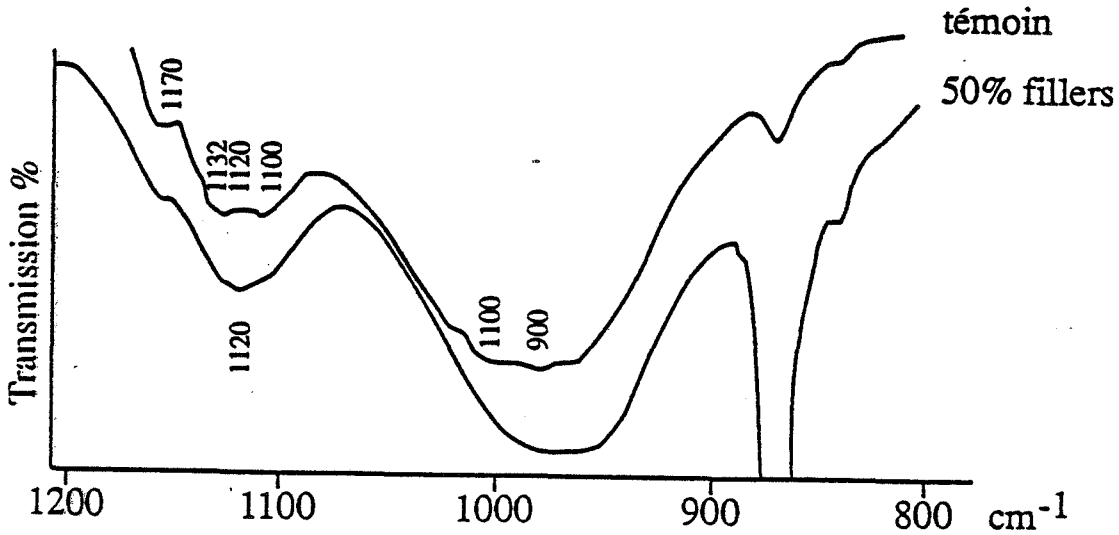


figure 89 : agrandissement de la zone des sulfates et des silicates

La présence de fillers calcaires s'accompagne de la diminution de l'intensité des bandes (1170 et 1100 cm^{-1}).

Il est possible de distinguer l'ettringite $Ca_6[Al(OH)_6]_2.(SO_4)_3.26H_2O$, du monosulfate $Ca_4\ [Al(OH)_6]_2.SO_4.6H_2O$ (19, 23, 86) : (66)

ν_3 ettringite ..... 1120 cm^{-1}

ν_3 monosulfate .... 1100 et 1170 cm^{-1}

Le monosulfate et l'ettringite coexistent dans le témoin, alors que le mélange fillérisé ne contient que de l'ettringite. La bande d'absorption des silicates hydratés qui possède son maximum vers les 1000 cm^{-1} est plus intense.

L'agrandissement du spectre dans la région de l'eau et des hydroxyles, figure 90, nous permet de constater que la chaux (3651 cm^{-1}) existe dans les deux compositions ; dans la composition fillérisée on remarque les bandes caractéristiques des carboaluminates à 3670 et 3530 cm^{-1} (63) :

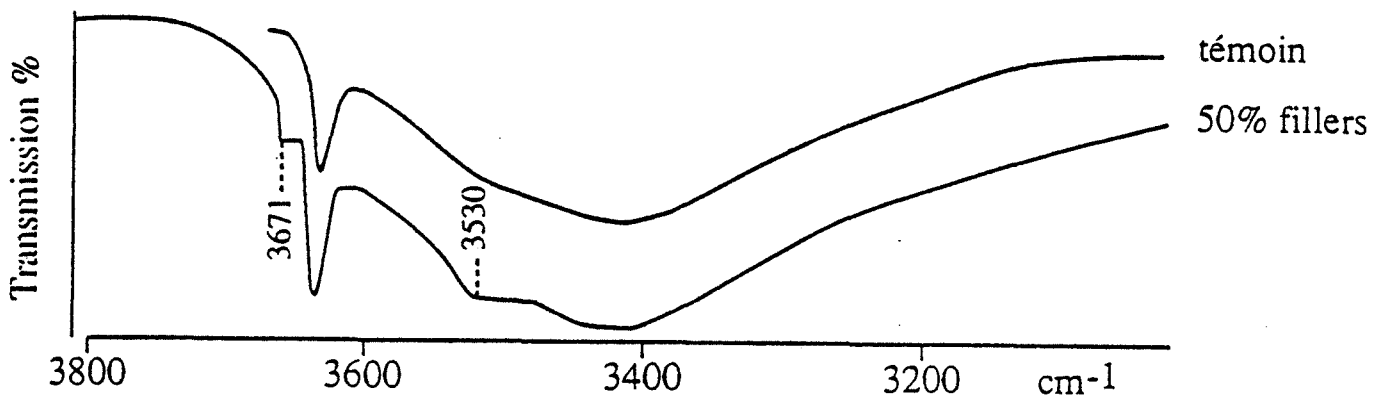


figure 90 : <u>région de l'eau et des hydroxyles</u>

La présence du monocarboaluminate est confirmée par diffraction des rayons X, il coexiste avec le carbosilicate, figure 91 :

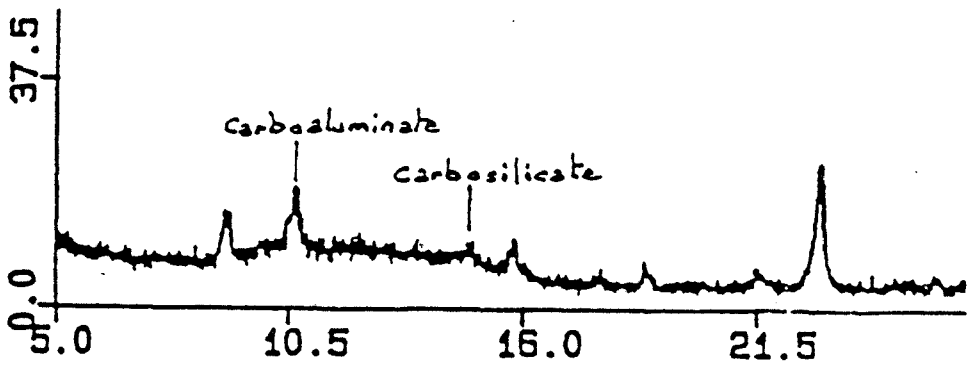


figure 91 : <u>identification des carbohydrates en diffraction des rayons X</u>

Les résultats obtenus pour l'hydratation du ciment en présence de fillers calcaires sont comparables à ceux obtenus avec le silicate tricalcique :

* **la fillérisation modifie la cinétique et l'exothermie des réactions d'hydratation.**
* **les hydrates formés sont de nature différente de ceux du C_3S hydraté. Le carbosilicate coexiste avec le monocarboaluminate.**

I-2 Effet de la fillérisation sur les propriétés de la texture

I-2.1 Effet sur la porosité capillaire

Les porosités on été mesurées au porosimètre à mercure selon le protocole opératoire décrit par P.Bredy (87). Le facteur de porosité n'évolue pratiquement pas avec le pourcentage de filler, figure 92 :

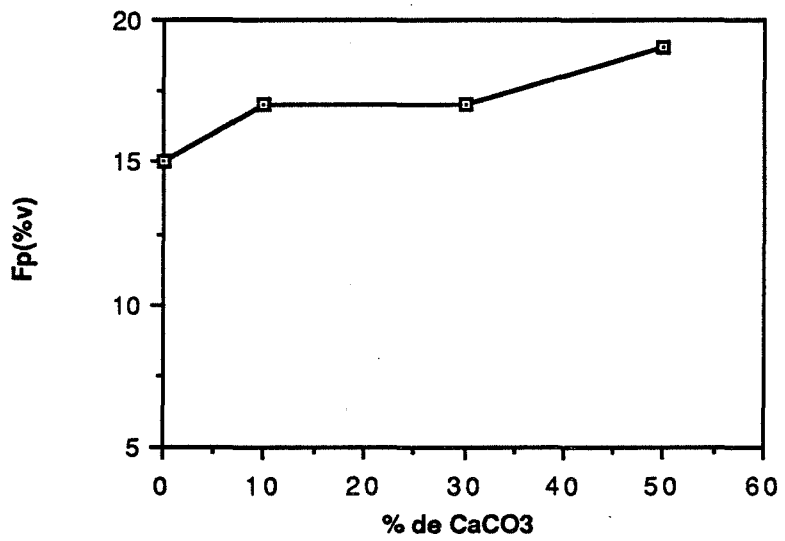


figure 92 : évolution du facteur de porosité avec le pourcentage de filler

Il semble même augmenter. L'examen de la répartition poreuse, reportée figures 93, 94, 95 apporte des informations complémentaires.

Pour le ciment fillérisé par 10 % de calcaire la répartition est comparable à celle du témoin. Pour 50 % de fillérisation, une nouvelle porosité se développe (5.10^{-3} et 3.10^{-2} µm).

Elle peut être liée à la formation de nouvelles espèces hydratées. Ces résultats de porosités sont différents de ceux obtenus pour le C_3S (cf partie II-3.2), pour lequel on obtient une diminution du facteur de porosité avec la fillérisation calcaire.

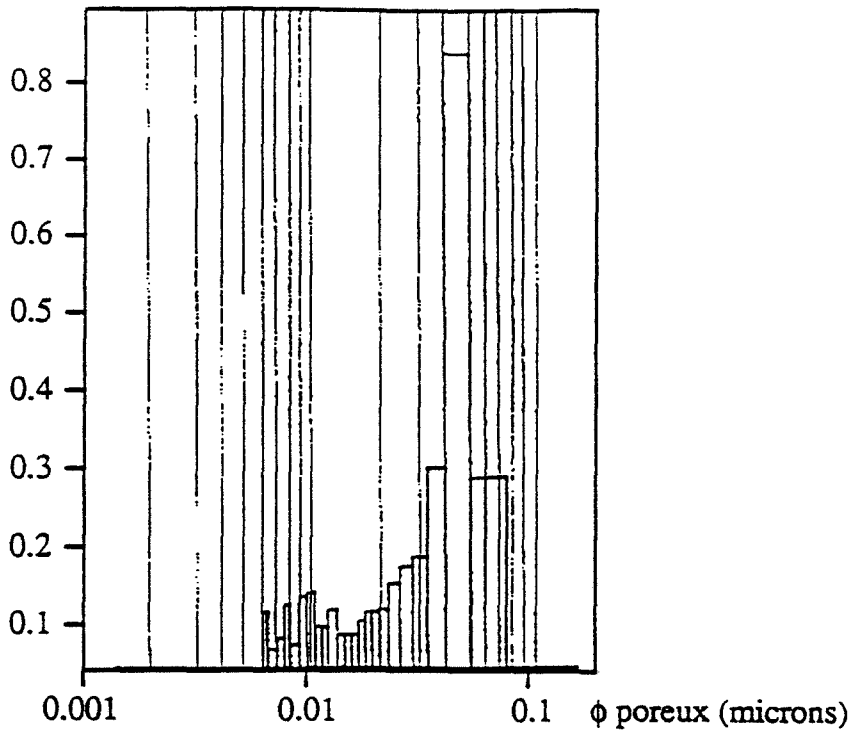


figure 93 : Porosité CPA.

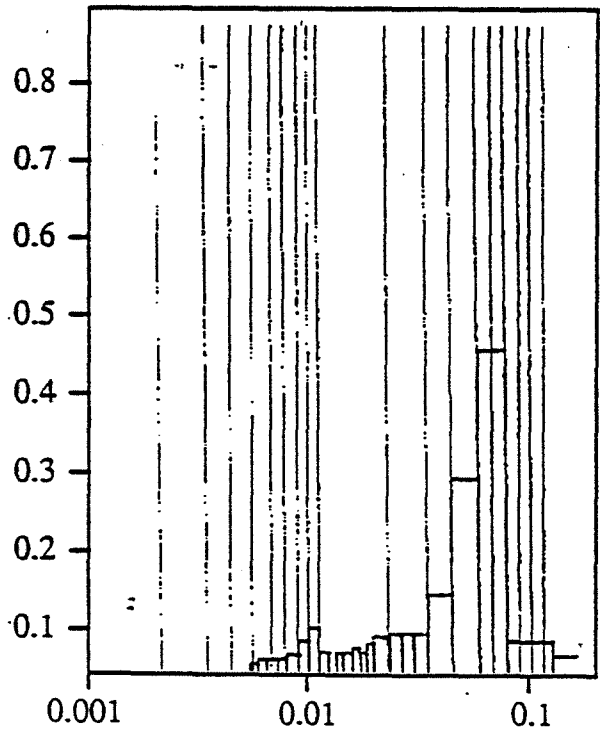


figure 94 : Porosité CPA avec 10% de filler

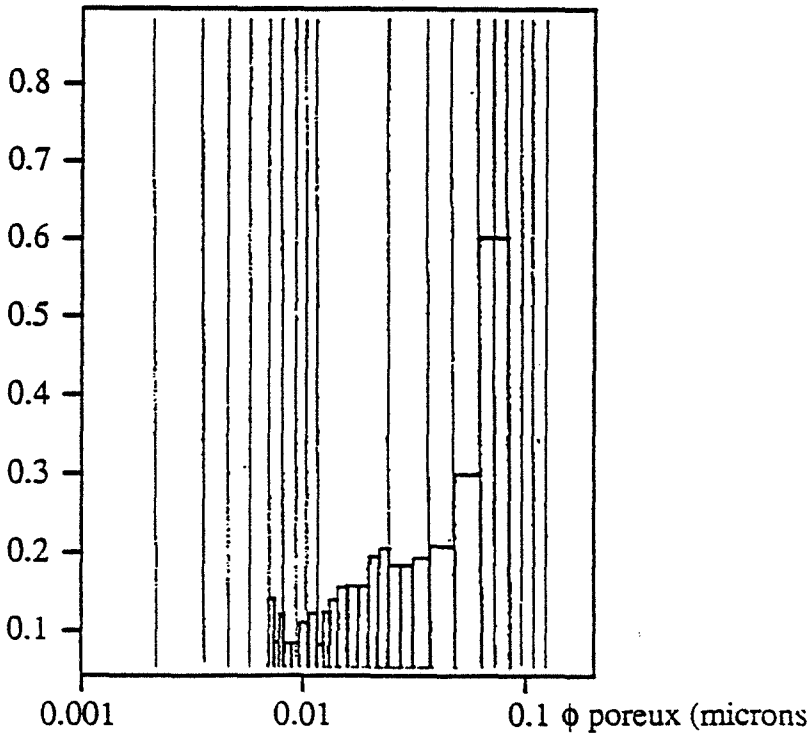


figure 95 : Porosité CPA avec 50% de filler

I-2.2 Effet sur les résistances mécaniques

a) en compression simple

Les résistances sont évaluées sur des microéprouvettes cylindriques confectionnées dans des conditions standards. Les éprouvettes sont conservées à 20°C et en atmosphère saturée en humidité. La moyenne est calculée sur cinq échantillons. La dispersion est voisine de 2 %. La fillérisation calcaire modifie le rapport eau/solide :

% de filler	0	10	20	30	40	50
E/S	0,28	0,28	0,27	0,26	0,25	0,24

L'évolution des résistances mécaniques en fonction du temps est reportée sur la figure 96 :

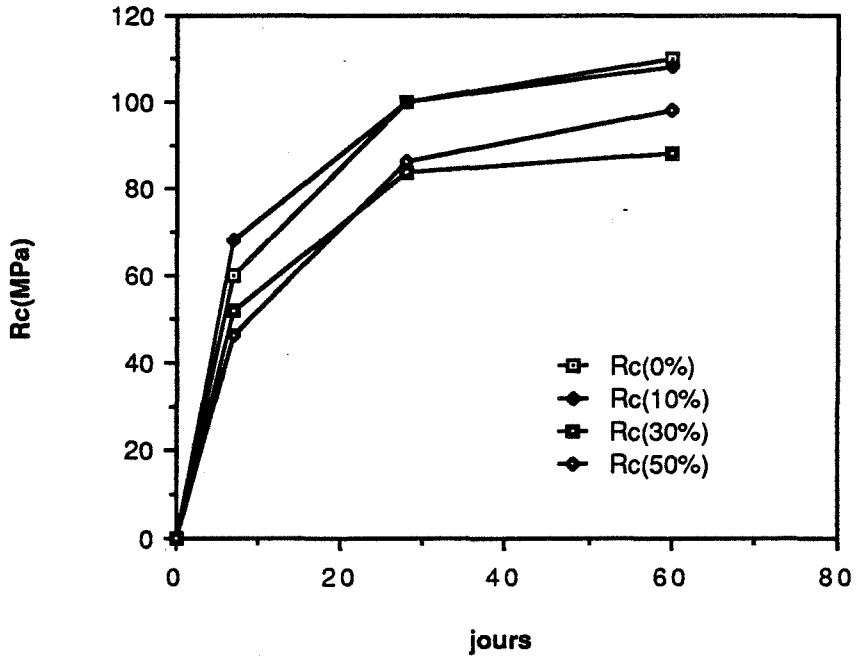


figure 96 : évolution des résistances avec la durée d'hydratation

Les résistances augmentent rapidement jusqu'à 28 jours pour se stabiliser à 60 jours. Les résistances ne semblent pas chuter avec l'augmentation du pourcentage de filler. Les résistances pour 30 % de filler introduit sont inférieures à celles de la composition fillérisée à 50 %. Ces résultats rappellent ceux obtenus dans le cas du silicate tricalcique.

L'influence du pourcentage de filler sur les résistances mécaniques en compression pure est reportée sur la figure 97 :

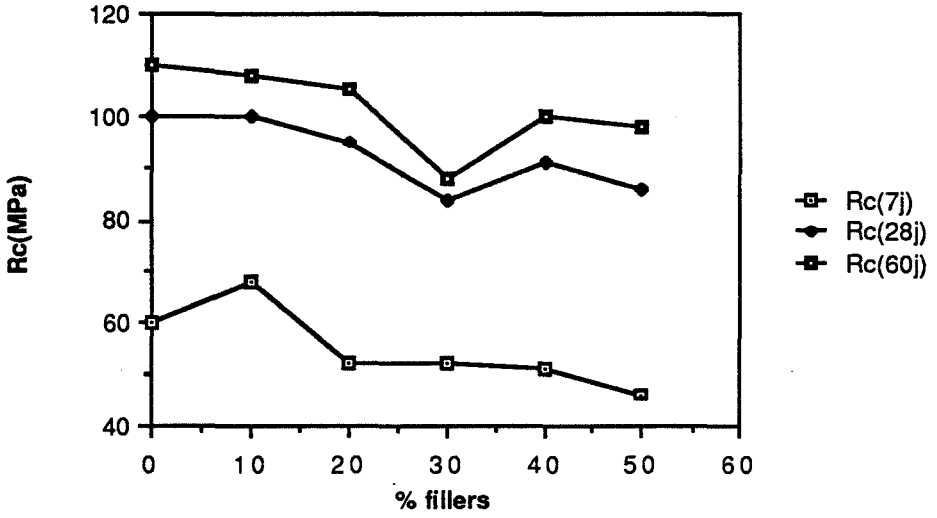


figure 97 : influence du pourcentage de filler sur les résistances

Comme dans le cas du C_3S, les résistances mécaniques passent par un minimum. Il se situe ici autour de 30 % de fillérisation. On remarque un gain de résistance pour 10 % de fillérisation qui, d'après les résultats obtenus pour le silicate tricalcique, correspondrait au comblement de la porosité par le filler.

b) en traction par flexion

Nous avons vérifié le maintien des résistances en traction pour une composition extrême de 50 % de fillérisation. Les essais sont pratiqués sur des plaques de dimension 1 x 7 x 28 cm. La dispersion est de 12 %. Les résultats sont reportés sur la figure 98 :

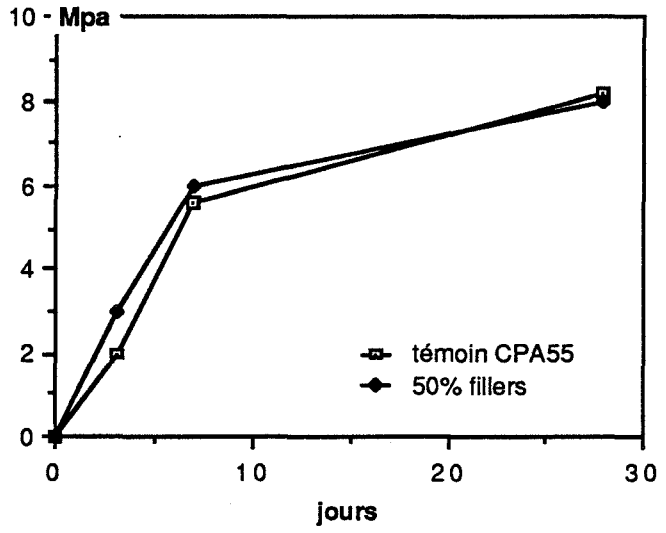


figure 98 : influence du filler sur les résistances en traction

La fillérisation calcaire n'entraîne pas pour des pourcentages importants de substitution de chute de résistance en traction.

L'influence du filler calcaire sur les propriétés mécaniques du ciment est comparable à son influence sur le silicate tricalcique :

En compression simple, le gain précoce de résistances pour 10 % de filler correspond à un effet physique d'amélioration de la compacité par comblement de la porosité. Puis les résistances passent par un minimum pour 30 % de fillérisation :

D'après les précédents résultats, on peut dire que l'effet chimique devient appréciable au-delà de 30 %. Il est alors possible de pousser la fillérisation jusqu'à 50 % sans diminuer considérablement les résistances mécaniques en traction par flexion et en compression simple.

CONCLUSION

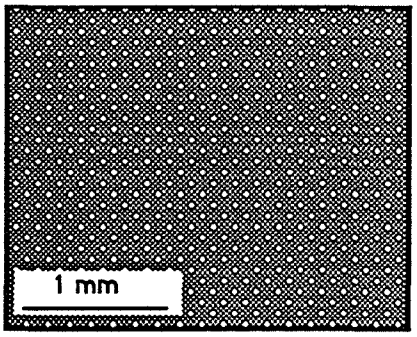
L'ensemble des effets du filler calcaire sur le C_3S semble transposable au ciment. Les performances d'un ciment riche en C_3S tel que celui utilisé pour cette étude sont diminuées pour des pourcentages de fillérisation inférieurs à 30 % (hormis à 10 % où l'on remarque une augmentation des résistances), au-delà de 30 % de filler le liant retrouve ces performances initiales grâce à l'activité chimique du filler.

Cette étude de l'influence du filler dans les ciments ne pourrait être complète sans l'étude de l'influence de celle-ci sur les propriétés mécaniques des mortiers.

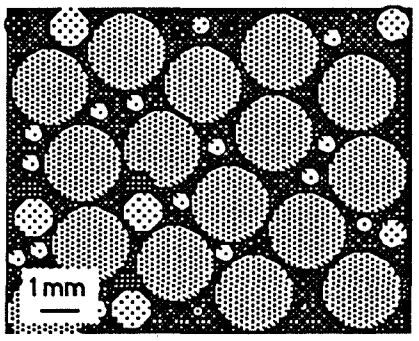
II- APPLICATION AUX MORTIERS:

La classification des ciments est fondée sur les résistances obtenues sur mortiers normalisés*. Il s'agit de mortiers composés d'un tiers de liant et de deux tiers de sable normalisé. Le rapport eau/liant est de 0,5.

Nous comparerons les performances, dans différentes conditions de mise en oeuvre, du mortier normalisé confectionné avec du CPA55 et d'un mortier dont le ciment est substitué par 40 % de fillers calcaires. Les résultats obtenus sur pâte pure de ciment ne peuvent pas être transposés directement car le mortier est un matériau hétérogène de plus grand désordre. En effet, quelle que soit l'échelle, la distance à parcourir pour visualiser un motif est beaucoup plus grande que dans les ciments (T. Stovall et P. Alfonsi (89), E. Guyon (90)) :



ciment



mortier

Les principaux paramètres qui déterminent les résistances d'un mortier sont :

* l'empilement granulaire qui doit être le plus compact possible.
* l'adhérence entre les grains et la matrice.

Les méthodes d'optimisation de la granulométrie utilisées pour les mortiers sont des méthodes de linéarisation de la courbe granulaire discontinue telles que celle de Faury ou de Dreux. Nous avons vérifié par la méthode de Faury que la fillérisation favorise la compacité (M. Buil et T. Stovall (91), F. de Larrard (29)).
L'arrangement granulaire dépend de la maniabilité du matériau lors de sa mise en place (92) et (93). Les résistances des mortiers sont comparées à maniabilité constante. Le mortier de référence définit cette maniabilité.

* NF P 15 301 définit la composition d'un mortier normalisé, décrite en annexe

II-1 Optimisation des conditions de mise en oeuvre

II-1.1 Optimisation du rapport E/S*

Les pâtes pures ont été mises en oeuvre avec un rapport E/S bien inférieur à celui des mortiers normalisés. Les quantités d'eau ont été diminuées grâce à l'emploi d'un fluidifiant riche en mélamine qui présente l'avantage de bien disperser le carbonate de calcium.
La maniabilité détermine le dosage en fluidifiant pour chaque rapport E/S. Elle est mesurée avec un maniabilimètre L.C.P.C. Lesage, dont un descriptif et un guide d'utilisation sont donnés par J. Baron et R. Lesage (95). Il s'agit d'un "couloir vibrant" dans lequel le mortier s'écoule. Le temps (en secondes) mis par le mortier pour atteindre un niveau repère caractérise sa maniabilité. La dispersion relative de la mesure est de 10 %.
Le mortier normalisé de référence a une maniabilité de 10 s. Pour cette maniabilité les dosages en fluidifiant sont les suivants :

E/C	% d'extrait sec de fluidifiant
0,5	0 %
0,46	0,05 %
0,40	0,5 %
0,35	1 %
0,33	3 %(trop sec), *valeur limite de la réduction d'eau.*

II-1.2 Etuvage

Un étuvage de 24 heures des mortiers est nécessaire pour se mettre dans des conditions de conservation en moule (durant 24 heures) comparables à celles des pâtes pures : les microéprouvettes de pâte pure sont conservées dans un moule en plexiglass, étanche et presque adiabatique, alors que les éprouvettes de mortiers sont conservées dans des moules en acier qui ne sont pas isolés thermiquement.
Les variations de température des microéprouvettes de ciment fillérisé sont suivies en continu en plaçant un thermocouple de section millimétrique (Chromel-Alumel), au coeur des éprouvettes :
Les températures maximales enregistrées sont de 40°C et un régime isotherme s'établit pendant plusieurs heures, la température d'étuvage est fixée à 40°C.

* E/S: rapport eau sur solide.

II-2 Comparaison des résistances à 28 jours

Quatre mortiers fillérisés à 40 % sont comparés, figure 99 et 100, au mortier normalisé qui est notre témoin : E/S = 0,5/0,46/0,40/0,35, avec ou sans étuvage.

II-2.1 En traction par flexion

Les résistances sont comparées à celles du témoin normalisé sur la figure 99. L'étuvage est efficace sans l'utilisation d'un fluidifiant et inversement la fluidification est intéressante lorsque le mortier n'est pas étuvé.

Les compositions telles que E/S = 0,5 avec étuvage et telles que E/S = 0,34 sans étuvage ont les performances du mortier normalisé.

II-2.2 Compression simple

Les résistances en compression sont comparées à celles du témoin sur la figure 100 :

Les mortiers les plus intéressants, comme pour la traction, sont les compositions où E/S = 0,5 avec étuvage et où E/S = 0,35 sans étuvage. La résistance en compression de ces derniers dépasse même celle du témoin.

Il est possible de confectionner des mortiers fortement fillérisés au calcaire sans perte de résistances mécaniques. Les conditions de mise en oeuvre exigent soit un étuvage de 24 heures à 40°C, soit l'utilisation de l'extrait sec (en poids de liant) de fluidifiant.

La composition qui semble la plus intéressante vis à vis des résistances mécaniques est celle qui contient 1 % d'extrait sec de fluidifiant. Or sachant que les fluidifiants sont vendus sous forme liquide à 40 % d'extrait sec, le surcoût apporté devient considérable (voir estimation des coûts en conclusion de cette partie). Par contre pour 0,5 % d'extrait sec les résistances demeurent très comparables à celles du témoin. C'est entre les compositions qui contiennent 0,05 et 0,5 % d'extrait sec de fluidifiant que se trouve une composition réalisant le meilleur compromis entre le surcoût et les résistances.

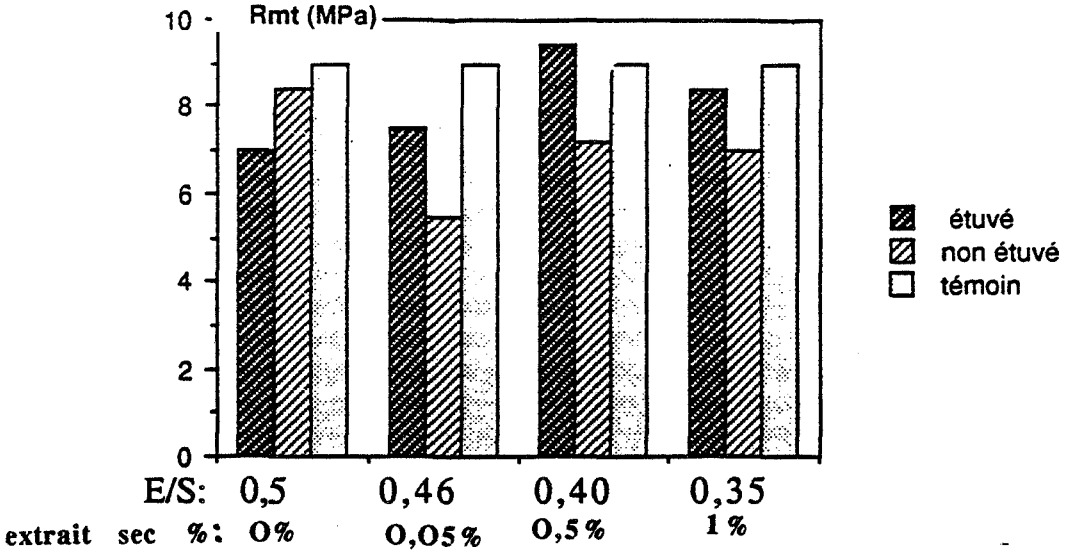


figure 99: résistances en traction

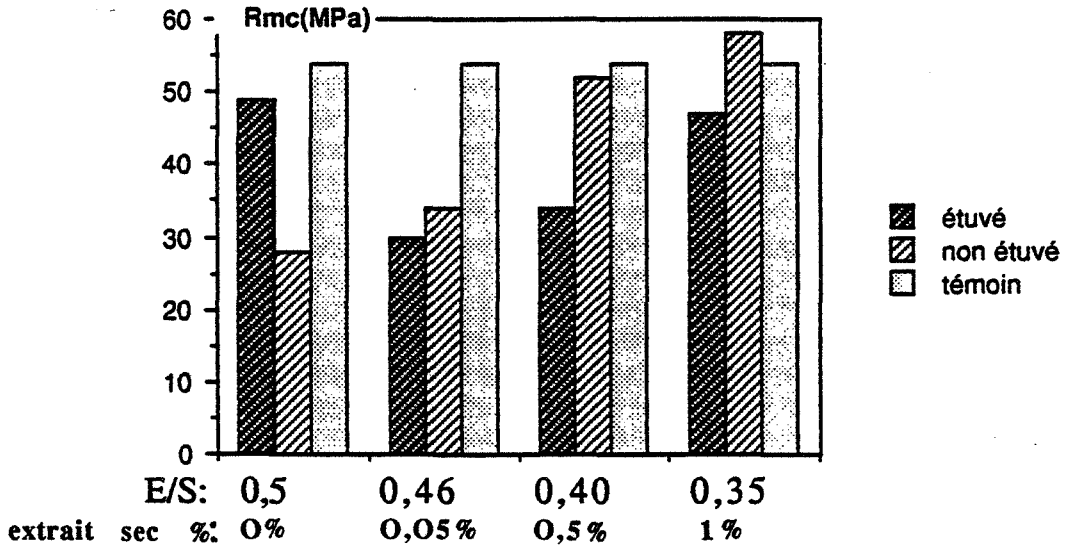


figure 100: résistances en compression

II-3 Qualité de la liaison pâte-granulat

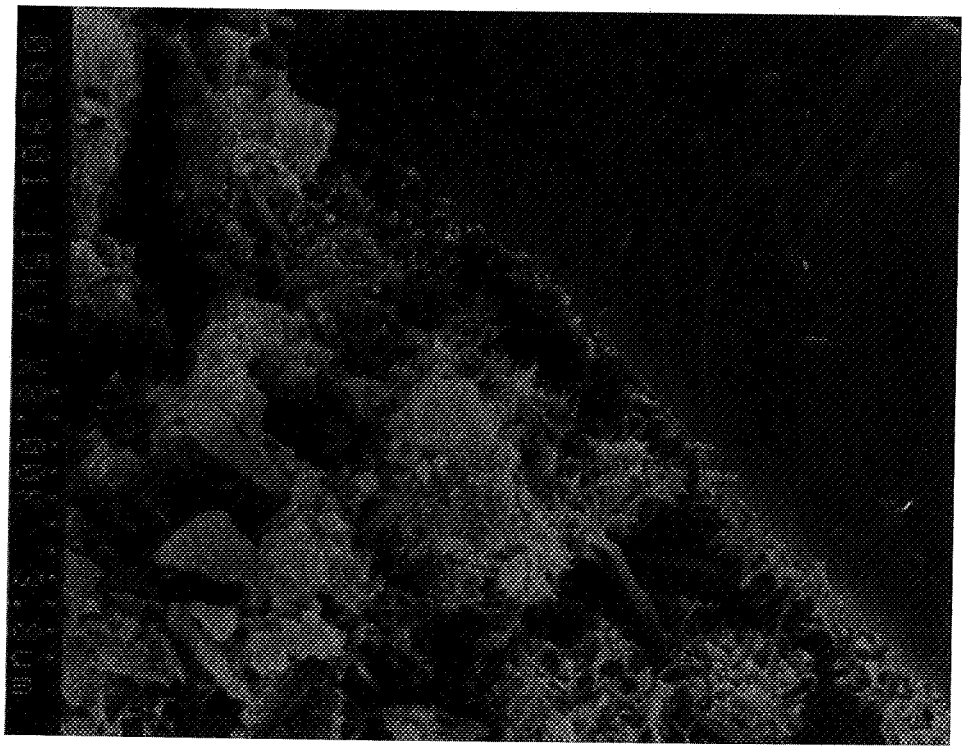
Les performances mécaniques d'un mortier dépendent de la compacité du matériau et de la qualité de la liaison entre les hydrates et les grains de sable. Cette zone de jonction entre la pâte et le granulat est observée morphologiquement au microscope électronique à balayage.

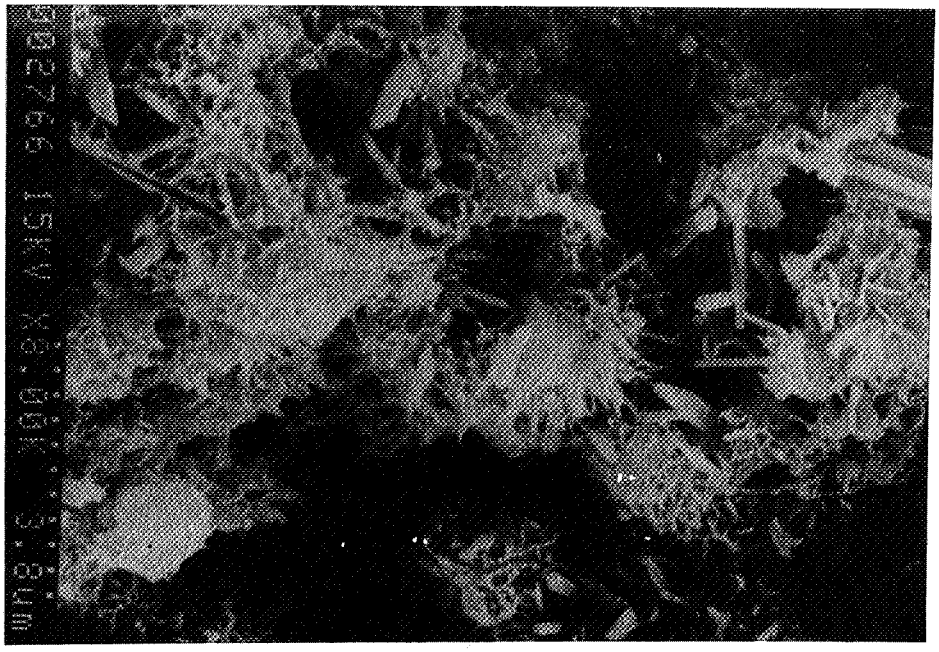
* Le cas du mortier normalisé est représenté sur les photos ci-dessous, au grossissement x8000.

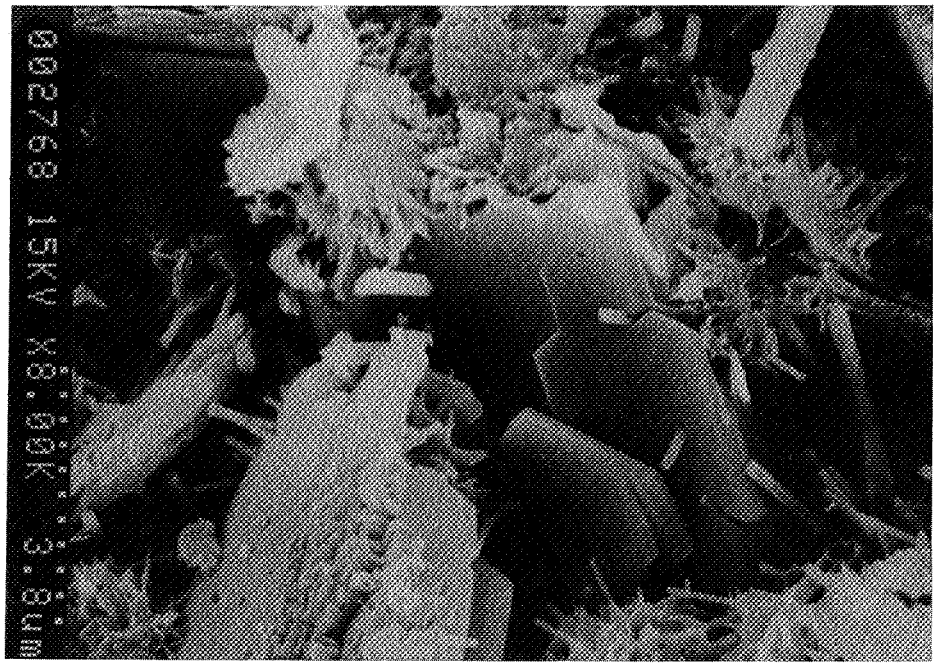
§ - On observe ci-contre la présence d'hydrates en baguettes et en oursins imbriqués dans des plaquettes de chaux hydratée et de CSH.

§ - La texture à proximité du grain est représentée ci-dessous. Elle est peu compacte et aucune orientation privilégiée d'hydrates n'est à remarquer.

ZONE DE LIAISON PATE-GRANULAT DANS LE MORTIER NORMALISÉ







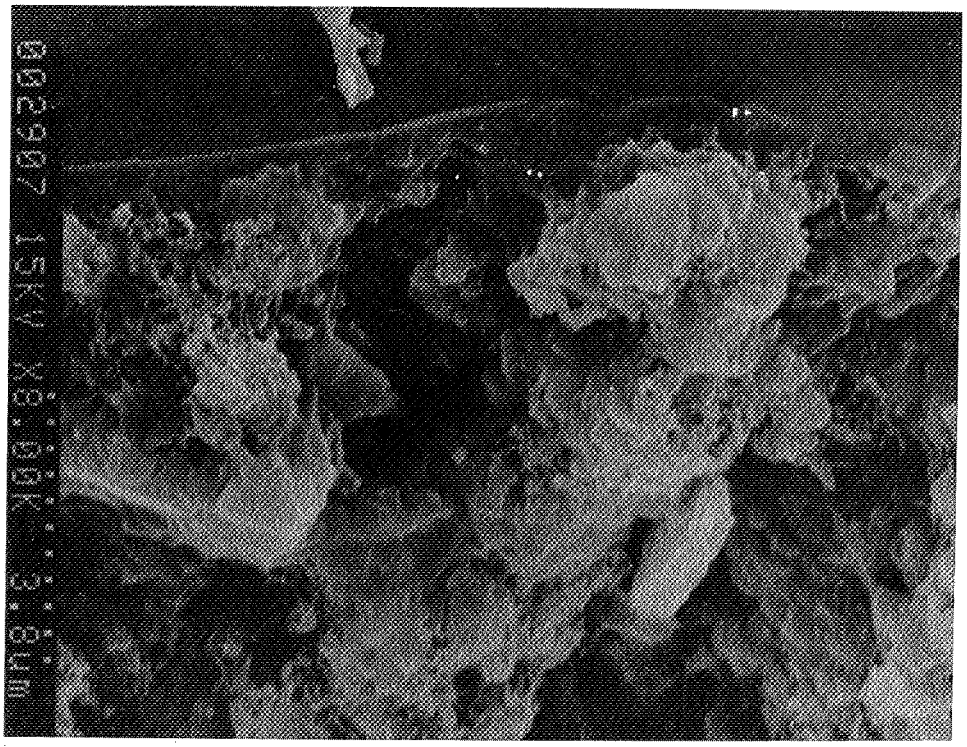
ZONE HYDRATEE DANS LE MORTIER NORMALISE

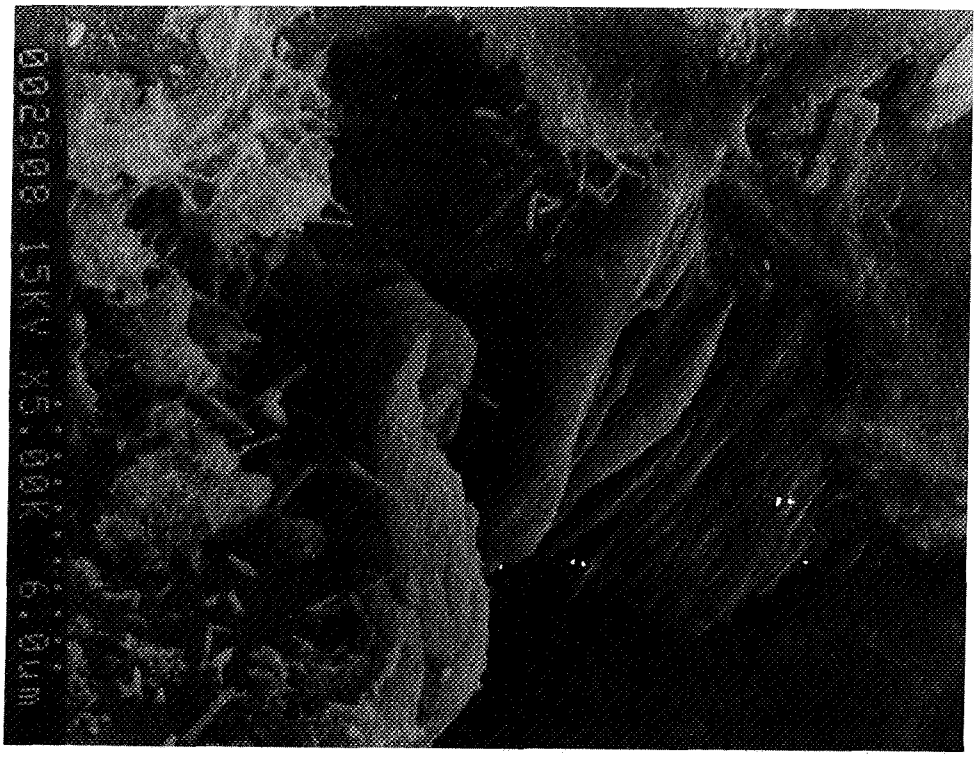
* Le cas du ciment fillérisé par 40 % de calcaire est représenté sur les vues ci-après (x5000) et ci-dessous (x8000).

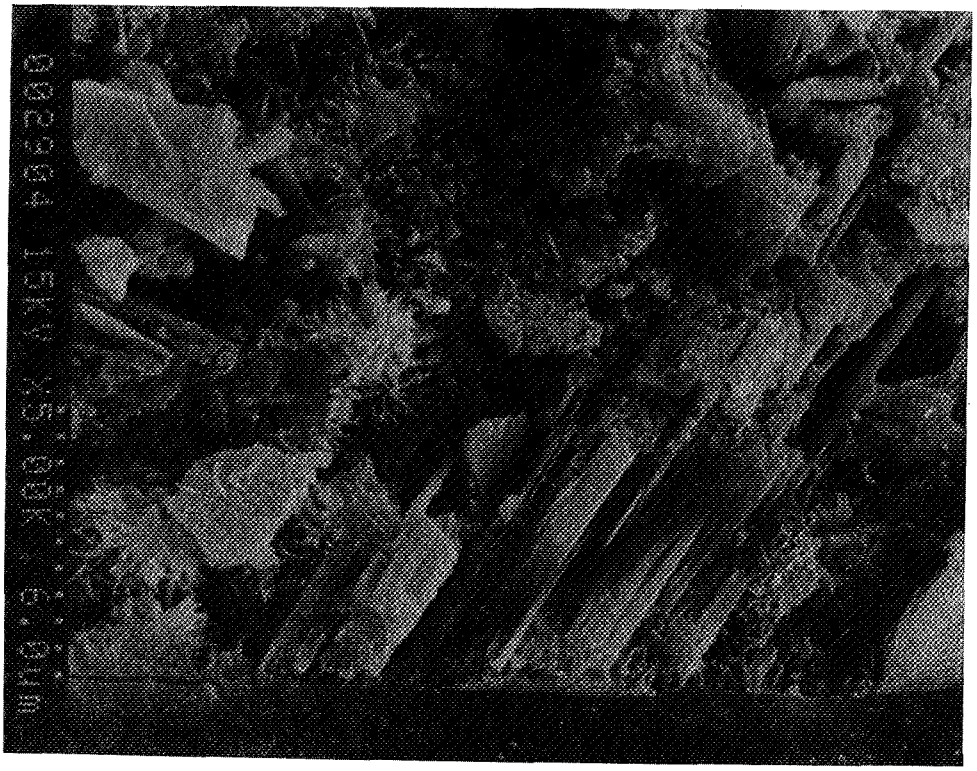
§- Il diffère par la morphologie très compacte de sa texture (ci-dessous).

§- et par l'orientation privilégiée des plaquettes de chaux le long des grains de silice. De ce fait la zone de jonction entre les grains et les hydrates est très compacte, (ci-après).

ZONE HYDRATEE DANS LE MORTIER FILLERISE







ZONE DE LIAISON PATE-GRANULAT DANS LE MORTIER FILLERISE

CONCLUSION

Lorsque l'on dispose d'un filler calcaire chimiquement actif, il est possible de remplacer une quantité importante du ciment par ce filler tout en conservant les mêmes propriétés mécaniques. Mais les conditions de mise en oeuvre sont exigeantes, il faut optimiser les quantités d'eau tout en conservant une maniabilité intéressante. L'emploi d'un fluidifiant ou tout au moins d'un plastifiant réducteur d'eau (plus économique) est inévitable pour une utilisation pratique du mortier. Une deuxième solution réside dans le maintien de la température vers quarante degrés en ambiance saturée d'eau (afin d'éviter les problèmes liés à la dessication). Dans ce cas le rapport E/S reste celui du mortier normal et l'emploi de fluidifiant n'est pas nécessaire.

III- CHOIX D'UN CRITERE DE SELECTION DU FILLER CALCAIRE

L'introduction bibliographique et la deuxième partie de ce travail nous conduisent à penser qu'un seul critère physique (granulométrie, Blaine...) ou chimique (cinétique d'attaque du carbonate, cinétique de dissolution...) ne suffit pas à sélectionner le filler. Il faut donc chercher un critère physicochimique caractérisant la réactivité du filler vis à vis des liants hydrauliques.

De plus un critère doit être pratique et fiable. Les mesures de calorimétrie semblent posséder ces qualités (la reproductibilité de la mesure doit cependant être vérifiée, car elle varie avec le ciment utilisé). Nous avons mesuré l'exothermie des compositions équipondérales de ciment et de calcaire. Plusieurs calcaires d'origines différentes ont été utilisés. Ceux-ci se distinguent par leur :

* phase : calcaire oolithique contenant de l'aragonite
* impuretés : dolomie (calcaire magnésien)
* origine géologique : calcite1 (métamorphique), calcite 2 et calcite 3 (sédimentaire).

Ces calcaires ont des granulométries étalées entre 0 et 100 micromètres, figure 101. Les granulométries sont très comparables, ces fillers ont un effet physique de comblement de la porosité relativement voisin.

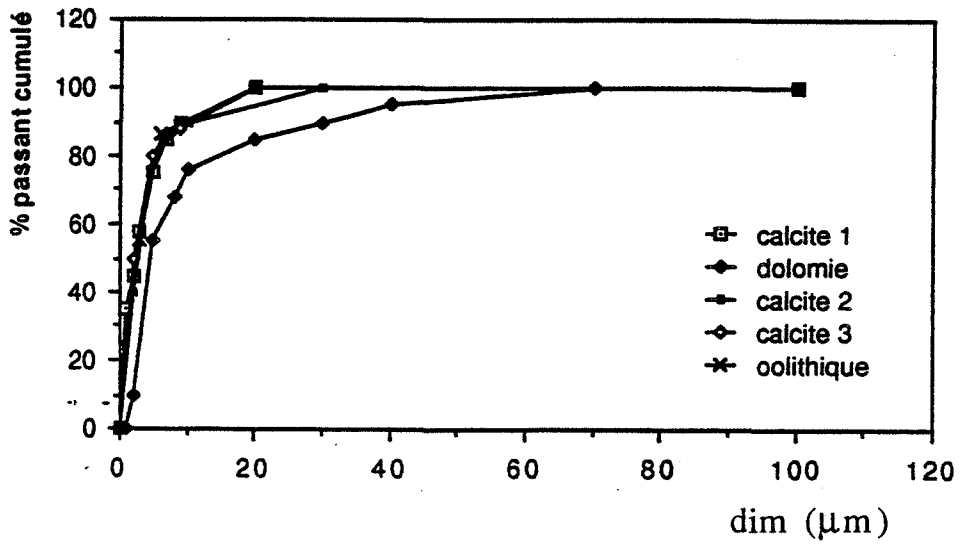


figure 101 : granulométries comparées des fillers

Les résistances mécaniques en compression pure des ciments fillérisés avec ces calcaires, pour des teneurs de 50 %, évoluent avec la durée d'hydratation. Ces résistances à 60 jours sont présentées dans le tableau suivant :

CALCAIRE	Rc/Rt (témoin)
calcite1	0,98
calcite 2	0,45
calcite 3	1,12
dolomie	0,83
oolithique	0,8

Ces résistances à 60 jours d'hydratation sont reportées en fonction de l'exothermie des premières heures d'hydratation mesurée dans un calorimètre sur la figure 102. Les résistances sont rapportées à celles du témoin ciment.

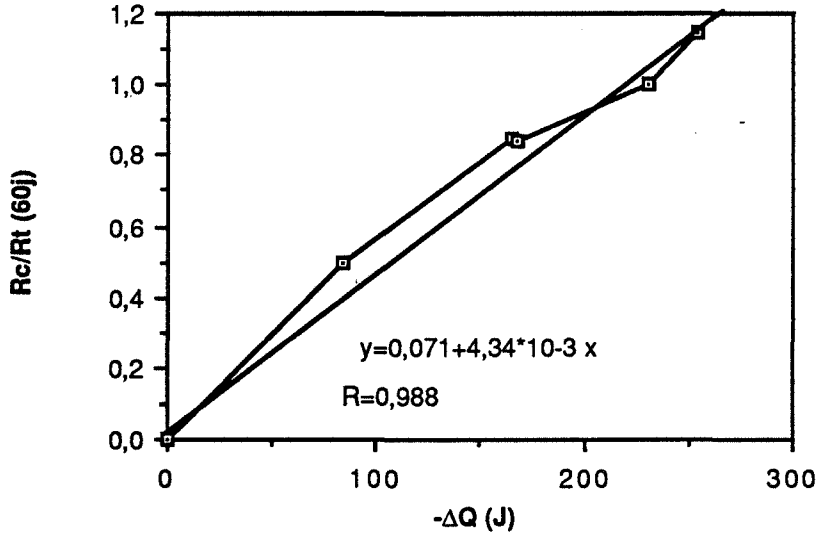


figure 102 : <u>résistances en fonction de l'exothermie initiale</u>

On constate une bonne corrélation entre l'exothermie mesurée en calorimétrie durant les premières heures d'hydratation et les résistances à long terme. Cette méthode permet pour des calcaires de granulométrie comparable, d'effectuer une première sélection.

CONCLUSION

L'activité chimique du filler calcaire mise en évidence sur pâte pure de C_3S se reproduit dans le milieu cimentaire, elle contribue à former de nouvelles espèces hydratées. Cet effet chimique agit favorablement sur les résistances mécaniques pour des pourcentages importants de fillérisation. Nous constituons ainsi un liant type Ciment Portland aux aJouts, (CPJ), où les teneurs en filler sont très importantes. L'optimisation des conditions de mise en oeuvre du mortier permet au filler de développer son activité. Ainsi pour un E/S de 0,5, un étuvage de 24 heures à 40°C est nécessaire. Si l'on emploie des fluidifiants pour réduire le rapport E/S, l'étuvage n'est plus indispensable.

Au niveau industriel nous pourrions distinguer deux applications :

* la première concerne l'industrie du béton préfabriqué. Le démoulage immédiat implique l'utilisation de l'étuvage, cette pratique est d'ailleurs très bien maîtrisée et est intégrée dans la chaîne de fabrication. Cette application industrielle représente 17 % de la consommation cimentière. La production annuelle du béton préfabriqué est de 14 millions de m^3.

* une deuxième approche concerne la fabrication des bétons de marque (bétons prêts à l'emploi). Les fillers entrent déjà dans la composition du béton en complément du ciment (jusqu'à 150 kg par m^3).

Notre application concernait les mortiers normalisés et il n'est pas possible de transposer directement nos résultats au domaine du béton. Une étude de faisabilité technique et économique reste à faire à partir des résultats obtenus sur leurs réactivités.

De plus ces fillers calcaires peuvent avoir des propriétés très disparates. En proposant un critère de sélection pratique et fiable, il est maintenant possible de les valoriser lors de leur utilisation dans le génie civil, que ce soit pour la confection de mortier, de béton, ou pour la fabrication des ciments aux ajouts.

CONCLUSION GENERALE

Dans la technologie de la construction le calcaire intervient de façon prédominante. Il constitue l'élément majeur des composants du ciment, il intervient comme granulat et filler dans les bétons et mortiers.

Bien que des progrès importants aient été réalisés dans la connaissance de ce matériau, il est cependant possible d'aller plus loin dans sa caractérisation. L'utilisation, pour diverses applications, du calcaire est bien maîtrisée. Toutefois, il est possible de mieux le caractériser par sa réactivité, lorsque l'on veut l'utiliser comme filler.

Nous avons mis en évidence, à l'aide de techniques appropriées, l'existence de défauts ponctuels, linéaires et planaires dont la présence évolue avec la durée de broyage. Ils conditionnent la réactivité du filler en solution, déterminante pour son interaction avec le ciment lors de son hydratation.

Il a été montré que certains calcaires peuvent réagir avec les composés principaux du ciment pour former de nouvelles espèces hydratées :

* nouveaux hydrates silicatés calciques
* carboaluminates et silicates calciques carbonatés

La morphologie des textures est plus dense et la liaison pâte-granulat dans le cas des mortiers est améliorée. Cet effet chimique s'ajoute à l'effet physique de comblement de la porosité du filler qui était déjà connu.

L'aspect original de ce travail réside dans la séparation des activités physiques et chimiques des fillers grâce à l'utilisation d'un filler inerte chimiquement qui constitue avec le liant un système de référence pour toute l'étude.

Nous avons montré que, pour des pourcentages importants, l'activité chimique est favorable au développement des propriétés mécaniques des pâtes pures et des mortiers.

Ainsi, nous montrons pour des pourcentages notoires de fillerisation que l'activité chimique apporte, en plus de son effet physique, un gain de résistances mécaniques.

Mais, la classification actuelle ne suffit pas pour prévoir l'ensemble des propriétés de chacun des fillers. Il faut déterminer d'autres critères de sélection qui soient simples et fiables. Nous proposons deux critères :

* *un critère physique :*
  la répartition granulométrique du filler qui doit contribuer à une meilleure compacité.

* *un critère chimique :*
  l'exothermie initiale lors de l'hydratation est représentative de l'interaction entre le filler et le liant. On peut la mesurer par calorimétrie isotherme.

Selon ces critères, trois calcites de granulométries comparables présentent des activités chimiques différentes.

Ces calcites se distinguent par leur origine. Le terme "origine" couvrant leur origine naturelle et les traitements chimiques ou mécaniques subis par le filler.

Le traitement mécanique joue un rôle fondamental lors de la création de défauts. Il détermine, outre la classe granulaire, la réactivité de la calcite. Le broyage doit donc être optimisé.

Le filler calcaire présent dans les Ciments aux aJouts est cobroyé avec le clinker. Etant donnée la différence de broyabilité de ces deux matériaux, le broyage du calcaire ne peut pas être optimal.

Pour notre étude, nous avons broyé la calcite dans un broyeur à écrasement, très efficace, où la contrainte est transmise directement au solide. Il faudrait s'orienter de préférence vers ce mode de broyage.

Les nouveautés dans le domaine du broyage et de la sélection permettront sans doute de produire des matériaux de plus grande réactivité.

La recherche de qualités supérieures pour les bétons modernes, par l'optimisation de la formulation et des conditions de mise en oeuvre des produits élaborés, rend très prometteuses les perspectives de développement des fillers, et, plus particulièrement, celui du filler calcaire.

Nous devons signaler que le filler zircon a été choisi comme filler inerte de référence, mais qu'il s'est révélé être réactif.

- En effet, il a été montré que ce filler possède des propriétés pouzzolaniques et qu'il contribue à la formation d'espèces hydratées. Comme dans le cas du calcaire nous avons séparé l'effet chimique de l'effet physique du filler. Nous montrons ainsi que l'activité chimique du filler augmente avec sa teneur dans le liant. Les gains de résistance mécanique sont très importants. Il peut être intéressant d'augmenter la teneur du filler à plus de 50 %.

Le filler zircon est un matériau de coût élevé, 2000 à 3500 F/T. Le sable de zircon est produit par l'Australie, l'Afrique du Sud, la Floride. L'Inde , Madagascar n'exploitent pas leurs gisements. Actuellement le marché du zircon est en équilibre. Il n'est donc pas possible d'utiliser le zircon en tant que filler dans les bétons. Cependant ce silicate de structure voisine de celle du C_3S participe activement aux réactions d'hydratation lorsqu'il est en condition de pH basique. Une dernière expérimentation nous permet de confirmer cette hypothèse. Lorsque l'on met le zircon en solution dans des conditions neutre et basique, et que l'on dose le zircon présent dans la solution filtrée, on constate que sa cinétique de dissolution est accélérée :

CONCENTRATION en Zr_4^+ (ppm)		
temps \ p H	pH7	pH12,5
10 mn	0,17	0,63
30 mn	0,62	0,74

Ces résultats ouvrent une voie de recherche sur la réactivité des silicates dans le milieu cimentaire et pourraient être appliqués à des silicates activés mécano-chimiquement, économiquement plus intéressants.

ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- PARAMETRES GEOMETRIQUES

I-1. Granulométrie

La répartition granulométrique des matériaux étudiés s'étale entre 2 et 100 micromètres. Les mesures sont effectuées sur un granulomètre à laser "MALVERN 2200/3300". La poudre à étudier est mise en suspension dans une solution d'éthanol agitée.
La cellule de mesure est placée sur le trajet d'un faisceau de lumière cohérente. Les grains en mouvement diffractent le faisceau analysé sur une série de détecteurs photoélectriques concentriques. La déviation du faisceau lumineux est inversement proportionnelle au diamètre des grains. Cet appareil permet d'évaluer des diamètres compris entre 2 et 600 micromètres.

Une autre série de mesure du rayon moyen des particules permettant d'atteindre une taille inférieure (0,01 microns) a été effectuée sur un granulomètre "HORIBA Capa 7000". Il s'agit dans ce cas d'une technique de spectroscopie par corrélation de photons.

I-2. Surface spécifique

La perméabilité Blaine* se prête bien à la mesure des petites surfaces spécifiques. Elle donne une indication en relation avec la surface des grains.

La surface BET d'adsorption d'azote caractérise les surfaces seulement si elles sont supérieures à 1 m^2/g. Elle est mesurée sur un appareil CARLO ERBA, SORPTOMATIC de la série 1800.

I-3. Morphologie

La morphologie des grains, des hydrates, de la texture hydratée, des faciès cristallins et les relations pâte-granulat dans les mortiers sont observés au microscope électronique à balayage.

I-4. Porosité

Il s'agit de porosité au mercure. Celle des pâtes hydratées de ciment est déterminée à l'aide d'un porosimètre COULTRONICS HP 9 300 et celle du silicate tricalcique hydraté avec un porosimètre CARLO ERBA 2000.

---

* NF P 15 442

II- PARAMETRES STRUCTURAUX

II-1. Diffraction des rayons X (DRX)

Elle permet de reconnaître les espèces cristallisées à partir de leur structure cristalline. Ces caractérisations sont effectuées sur un diffractomètre SIEMENS D500.

Le broyage de la calcite peut modifier l'organisation du réseau cristallin. Le suivi de l'élargissement des raies de diffraction en fonction du temps de broyage permet de suivre l'évolution des microdistorsions et de la taille des domaines cohérents. Ces observations se font sur des plans cristallographiques caractéristiques. Le modèle et les détails de la méthode employée pour cette étude sont décrits par D. Turpin (40).

II-2. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

V.C .Farmer (39) expose la théorie et les principaux aspects techniques de la méthode. Il s'agit d'une spectrométrie de vibration. Elle est tout à fait complémentaire à la DRX pour la reconnaissance des hydrates mal cristallisés. 1 mg de produit dilué à 5% dans du KBr et comprimé sous la forme de pastilles est analysé en transmission. Après avoir constaté une très bonne reproductibilité sur des pastilles différentes d'un même échantillon, l'évolution durant son hydratation peut être suivie.

Le compactage lors du pastillage peut modifier les distances interfeuillets des hydrates et déplacer les bandes d'absorption sur quelques nombres d'onde. La réflexion diffuse (40), (41) permet d'y remédier mais ne donne qu'une information qualitative. Les mesures sur pastilles de KBr sont effectuées sur un modèle Perkin-Elmer 451 et celles en réflexion diffuse sur un appareil BIORAD FTS-40.

II-3. Analyse thermique (DSC - ATD)

Les analyses ATD sont effectuées sur un appareil Perkin-Elmer DTA 1700, les DSC sur un modèle SERARAM TG DSC.

On effectue sous atmosphère contrôlée d'azote la pyrolyse des produits hydratés aux différentes échéances. La surface du pic de décomposition de la chaux et du carbonate de calcium nous donne une indication quantitative de leur présence initiale dans les compositions hydratées. On suit ainsi les évolutions des quantités de chaux et du calcaire en fonction du temps d'hydratation.

II-4. Méthodes conductimétriques en solution

Sous atmosphère contrôlée d'azote, il est possible de suivre la cinétique de dissolution des calcaires. Le montage et le principe sont décrits par P. Galtier (42).

II-5. Microcalorimétrie isotherme

Le dégagement de chaleur est suivi en continu pendant la réaction d'hydratation. Le montage et le principe sont décrits par P. Galtier (42).

III- PROPRIETES SUPERFICIELLES DE THERMOLUMINESCENCE

La thermoluminescence permet de caractériser les défauts de surface. Cette méthode est présentée dans les travaux de P. Orlans (43).

IV- PROPRIETES MECANIQUES

Pour les pâtes pures, les résistances mécaniques en compression sont évaluées sur des microéprouvettes cylindriques. Les mortiers sont caractérisés selon la norme*. La presse de mise en charge est du type ADAMEL LHOMARGY DY 26. Elle permet un asservissement en déplacement du 1/100 mm/min à 10 mm/min.

---

* NF P 15 401

ANNEXE 2 : NOTATION DE BOGUE

Notation utilisée par les cimentiers où :

$CaO = C$;
$SiO_2 = S$;
$Al_2O_3 = A$;
$Fe_2O_3 = F$;
$CO_2 = \overline{C}$;
$SO_3 = \overline{S}$.

ANNEXE 3 : MATRICE DE TRANSFORMATION DES INDICES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PLANS

1) Matrice de passage du système hexagonal au système rhomboèdrique :

$$\begin{bmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{bmatrix}$$

2) Matrice de passage du système rhomboèdrique de structure au rhomboèdrique de clivage :

$$\begin{bmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

ANNEXE 4 : EQUILIBRE DE DISSOLUTION DU CARBONATE DE CALCIUM

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

avec une constante d'équilibre : $K_{sp} = a_{0_{Ca^{2+}}} . a_{0_{CO_3^{2-}}}$, a = activité.

L'écart à la saturation : $\Omega = a_{Ca^{2+}} . a_{CO_3^{2}} / K_{sp}$

Si $\Omega > 1$, la solution est sursaturée.

Le taux de réaction peut alors s'écrire : $R = K_d (1 - \Omega)$.

L'ensemble des étapes de la réaction de dissolution est contrôlé par la surface de la particule puis par le transport à travers la solution. Si le taux de réaction est suffisant, la réaction est contrôlée par le déséquilibre qui existe entre la couche proche de la surface et le reste de la solution. La diffusion à travers cette couche suit la première loi de Fick :

$$Ji = Di/l \, (Ci_{éq} - Ci)$$

d'où en tenant compte des caractéristiques propres à la particule :

$$R = Di.A/r \, (Ci_{éq} - Ci)$$

avec A la surface et r la taille.

A pH = 7 et p_{CO_2} = 0,03 atm, la dissolution suit une loi du premier ordre telle que :

$$R = k \, (1 - a_{bH^+}/a_{sH^+} . \Omega)$$

où a_{bH^+} est l'activité de l'ion H+ dans la solution
et a_{sH^+} est l'activité de l'ion près de la surface.

ANNEXE 5 : FORMATION DES SULFOALUMINATES EN PRESENCE DE CARBONATE DE CALCIUM (19)

Les réactions sont les suivantes :

$C_3A + CH + (x - 1) H \rightarrow C_4 A H_x$ (1)

PERIODE I

$C_3A + 1/2\ CH + 1/2\ C\overline{C} + y\ G \rightarrow [C_3A,\ 1/2\ CH,\ 1/2\ C\overline{C},\ H_y]$ (2)

$C_3A + C\overline{C} + 11\ H \rightarrow [C_3A,\ C\overline{C},\ H_{11}]$ (3)

$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 25\ H \rightarrow [C_3A,\ 3C\overline{S},\ H_{31}]$ (4)

PERIODE II dormante, la consommation du gypse se fait par la réaction (4).

PERIODE III accélérée :

$C_3A + x\ [C_3A,\ 3C\overline{S}H,\ H_{31}] + y\ C\overline{C} + z\ CH + H_n \rightarrow$
$(1 + x)\ [C_3A,\ 3x/(1 + x)\ C\overline{S},\ y/(1 + x)\ C\overline{C},\ z/(1 + x)\ CH,\ H_n]$ (5)

Les coefficients stoechiométriques étant liés par la relation :

$3x + y + z = 1$

et simultanément :

$[C_3A,\ 3x/(1 + x)\ C\overline{S},\ Y/(1 + x)\ C\overline{C},\ z/(1 + x)\ CH,\ H_zn] + (1 - y)/(1 + x)\ C\overline{C} + pH \rightarrow$
$x/1 + x\ [C_3A,\ 3C\overline{S}H_2,\ H_{31}] + 1/1 + x\ [C_3A,\ C\overline{C},\ H_{11}] + z/1 + x\ CH$ (6)

Lorsque le C_3A est épuisé, seule la réaction (6) continue, les produits finaux étant l'ettringite et le carboaluminate.

ANNEXE 6 : TABLEAU DE CALCUL DU COEFFICIENT DE FERET

% C3S (volume)	74	65,25	58	50,4	43,2	36
% zircone (volume)	0	7,25	14,5	21,6	28,8	36
% eau	26	27,5	27,5	28	28	28
v l	23,8	22,4	21,49	20,4	19,4	18,5
v e	26	25,4	25,3	24,8	23,6	23
v a	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
v l/v e + v l + v a	0,212	0,206	0,197	0,19	0,189	0,184
Rc (7 j)	20	25	19	16	12	4
Rc (60 j)	60	64	55	47	34	22
K (7 j)	98	121	96,4	84,2	63,5	21,7
k (60 j)	290	290	270	247	180	119
% C3S (volume)	74	66,24	58,4	50,75	43,2	35,75
% zircone (volume)	0	7,36	14,6	21,75	28,8	35,75
% eau	20	26,4	27	27,5	28	28,5
v l	23,8	23	22	21	20	19,3
v e	26	26,4	27	27,5	28	28,5
v a	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
v l/v e + v l + v a	0,212	0,204	0,189	0,175	0,162	0,152
Rc (7 j)	20	30	36	38	41	52
Rc (60 j)	60	65	64	60	69	80
K (7 j)	94	147	190	217	253	352
k (60 j)	283	318	338	342	401	526
% C3S (volume)	74	67,1	59,7	52,6	45,8	38,5
% zircone (volume)	0	7,5	15	22,6	30,6	38,5
% eau	26	25,4	25,3	24,8	23,6	23
v l	29,8	24,4	24,8	25,3	26,1	16,7
v e	26	25,4	25,3	24,8	23,6	23
v a	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54
v l/v e + v l + v a	0,212	0,226	0,231	0,24	0,259	0,271
Rc (7 j)	20	24	30	42	42	42
Rc (60 j)	60	40	40	62	68	70
K (7 j)	94	106	129	175	162	154
k (60 j)	283	176	173	258	262	258

ANNEXE 7 : COMPOSITION DU MORTIER NORMALISE

Mortier normalisé* :

450 g de ciment ;
900 g de sable normalisé** ;
225 g d'eau.

le rapport E/L*** = 0,5

* NF P301
** NF P
*** E/L signifie rapport eau sur liant avec ou sans filler

BIBLIOGRAPHIE

(1)- (A.M.) PAILLERE et (M.) RAVERDY. "L'influence d'ajouts inertes ou actifs sur les propriétés des ciments". Bull. Liaison Lab. P. et Ch. - 90 - Juil.- Août 1977 - réf. 2022.

(2)- (J.P.) BOMBLED. "Rhéologie du béton frais : influence des ajouts de fillers au ciment". 8th Congrès Int . de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, IV, 190-196.

(3)-.(I.) SOROKA et (N.) STERN. "Calcareous fillers and the compressives strengh of a Portland cement". Cement and Concrete Research. 1976, 6, 367-376.

(4)- (W.A.) GUTTERIDGE et (J.A.) DALZIEL. "Filler cement of the secondary component on the hydration of the Portland cement". Cement and concrete Research. , 1990, 20, 778-782.

(5)- (M.) MURAT, (J.) AMBROISE et (J.) PERA. "Les différents procédés d'activation des minéraux argileux permettant d'élaborer des liants pouzzolaniques à résistances optimales". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, IV, 53-59.

(6)- (J.) AMBROISE. "Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques". Thèse. Sci. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - LYON 1, 1984

(7)- (J.) GNIEWEK. "Réactivité des montmorillonites calcinées utilisation dans le génie civil". Thèse. Sci. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - LYON 1, 1987

(8)- (H.) LACROIX. "Approche systématique de l'activation thermique d'un matériau marneux en vue de l'utilisation dans l'industrie cimentière". Thèse. Sci. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - LYON 1, 1989

(9)- (S.) MARTIN-CALLE. "Pouzzolanicité d'argiles thermiquement activées : influence de la minéralogie et des conditions de calcination". Thèse. Institut National des Sciences Appliquées. 1989.

(10)- (R.) BERTRANDY. "Influence des fillers calcaires sur la maniabilité des bétons". Annales I.T.B.T.P, Mai 1975, 328

(11)- (R.) BERTRANDY et (J.L.) CHABERNAUD. "Etude de l'influence des fillers calcaires dans les bétons hydrauliques". Revue Travaux, Juillet - Août 1968, 400.

(12)- (A.) BACHIORRINI. "Interactions physico-chimiques entre l'aluminate monocalcique et différents carbonates au cours de l'hydratation". Thèse. Université Claude Bernard. LYON I. 1985.

(13)- (A.) BACHIORRINI, (A.A.) FOURNIER, (B.) GUILHOT, (M.) MURAT, (A.) NEGRO, (M.) SOUSTELLE. "Influence de la calcite sur l'hydratation de l'aluminate monocalcique - Corrélation entre les résultats expérimentaux et la thermodynamique du système". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, IV, 376-380.

(14)- (V.S.) RAMACHANDRAN. "Thermal Analysis of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate". Thermochimica Acta, 1988, 127, 385-394.

(15)- (S.M.) BUSNELL-WATSON, (J.M.) SHARP. "The detection of the carboaluminate phase in hydrated high alumina cements by différential analysis". Thermochimica Acta, 1985, 93, 613-616.

(16)- (A.) BACHIORRINI, (L.) CUSSINO. "Hydratation du ciment alumineux en présence d'aggrégats calcaires". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, IV, 383-388.

(17)- (0.) HENNING, (A.) KUDJAKOV. "Einfluss von Calcit auf die Hydratation von Portland Ciment". Wissenchäftlich Zeitschrift des Hochschule für Architektur and Bauwesen. 29 Jahrgang 1983, 75-77.

(18)- (0.) HENNING, (A.) KUDJAKOV. "Einfluss von Dolomit auf die Hydratation von Portland Ciment". Wissenchäftlich Zeitschrift des Hochschule für Architektur and Bauwesen. 27 Jahrgang 1980, 187-191.

(19)- (C.) VERNET. "Séquences cinétiques des réactions d'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de gypse de chaux et de fillers calcaires". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, III, 70-74.

(20)- (A.) NEGRO, (G.) ABBIATI, (L.) CUSSINO. "Sur l'emploi du filler calcaire comme régulateur de prise". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, III, 109-119.

(21)- (J.) BENSTED. "Further hydration investigation involving Portland cement and the substitution of limestone for gypsum". World Cement, December, 1983, 383-392.

(22)- (A.) BONIN, (B.) CARIOU. "Système aluminate de calcium gypse-chaux et eau". 7th Congrès Int. de Chimie des Ciments, PARIS, 1980, III, 158-163.

(23)- (V.S.) RAMACHANDRAN., ZHANG CHUN-MEI. "Influenza del $CaCO_3$ sull'idratazione e sulle caracteristiche microstrutturale del silicato tricalcio". Il Cemento, 1986, 3, 129-152.

(24)- (V.S.) RAMACHANDRAN., ZHANG CHUN-MEI. "dependence of the fineness of carbonate on the hydration behaviour of tricalcium silicate". Durability of buildings materials, 1986, 4, 45-66.

(25)- (V.S.) RAMACHANDRAN. "Cement with calcium carbonate addition". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, III, 109-119.

(26)- (H.S.) KATZ et (J.V.) MILEWSKI. "Handbook of fillers and reinforcements of plastics ". Van Nostrand Reinhold company.

(27)- (V.) VON EUW. "Ciment contenant des additions minérales". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, VI, 170-177.

(28)- (M.) REGOURD. "Ciments spéciaux et ciments avec additions : caractéristiques et activation des produits d'addition". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, I, 200-229.

(29)- (F.) De LARRARD. "Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances". Thèse. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, rapport de recherche des laboratoires des Ponts et Chaussées, 1987.

(30)- (T.) STOVALL, (F.) De LARRARD and (M.) BUIL. "Linear packing density model of grain mixture". Powder Technology, 1986, 48, 1-12.

(31)- (P.) GEGOUT, (H.) HORNAIN, (B.) THURET, (B.) MORTUREUX, (J.) VOLANT, (M.) REGOURD. "Texture et performance des ciments fillérisés". Ciment, Bétons, Plâtres et Chaux, 1986, 4, 197-203.

(32)- (P.) GEGOUT, (H.) HORNAIN, (B.) THURET, (M.) REGOURD. "Résistance au gel des ciments fillérisés calcaires". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, V, p. 47-51.

(33)- (J.P) OLLIVIER. "Rôle des additions minérales sur la formation de l'auréole de transition entre les gros granulats et le mortier". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, VI, 189-197.

(34)- (J.P.) BOMBLED, (G.) BELLINA, (B.) MORTUREUX. "Détermination des courbes granulométriques et des aires massiques des constituants de mélanges cobroyés". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, IV, 74-80.

(35)- (M.) SOUSTELLE, (B.) GUILHOT. "Propriétés et utilisation des particules fines" Annales des Mines, 1978, 1, 21-29.

(36)- (P.) LONGUET. "Réactivité des fillers calcaires". Ciment ,Bétons, Plâtres et Chaux, 1983, (742), 176-179.

(37)- (A.) BACHIORRINI, (L.) MONTANARO, (A.) DELMASTRO. "Microstructural disorder and calcium carbonate reactivity with monocalcium aluminate during hydration". Materials Chemistry and Physics, 1986, 14, 41-46.

(38)- (B.) BEKE. "Quelques résultats de recherches effectuées dans le domaine du broyage fin". Revue des Matériaux de Construction, 1974, 689, 216-26.

(39)- (W.L.) BRAGG. "Etude cristallographique de la calcite". Proc. Roy. Soc., 1914, A89, 468.

(40)- (D.) TURPIN. "Rôle de la comminution sur certaines caractéristiques physiques des solides". Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1985, N° 41.

(41)- (P.) ORLANS. "Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoïde alumine-zircone". Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987, N° 12.

(42) (E.) FRIES, (C.) MARHIC."Etude par diffraction des rayons X des effets du broyage sur la calcite". Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 1973, 96, p 91-96.

(43)- (D.D.) DANDURAND, (R.) JAUBERTHIE. "Relation entre les déformations des pics de diffraction des rayons X des cristaux soumis au broyage et la nature de leurs liaisons". C.R. Acad. Sc. Paris, 1975, 281, 531-534

(44)- (G.) MARTINEZ, (J.) MORALES, (G.) MUNUERA. "Grinding-induced structural transformation in $CaCO_3$". J. Colloïd Interface Sci., 1981, 81 (2), 500-10

(45)- (Th.H.) De KEIJSER, (E.J.) MITTEMEIJER, (H.C.F.) ROZENDAAL. "The determination of cristallite-size and lattice-strain parameters in conjonction with the profil-refinement method for the determination of crystal structure". J. Appl. Cryst., 1983, 16, 309-316.

(46)- (R.) DELHEZ, (Th.H.) De KEIJSER, (E.J.) MITTEMEIJER. "Accuracy of crystallite size and strain values from X-Ray diffraction line profiles using Fourier series". National Bureau of Standards Specials Publication 567. Proceeding of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction at NBS, Gaithersburg, MD, 1979 June 11-15.

(47)-.(P.) BRAILLON. "Mécanisme de déformation plastique de monocristaux de calcite". Thèse. Université Claude Bernard. LYON I. 1977.

(48)- (J.) TURNER, (T.D.) GRIGGS, (H.) HEARD. "Experimental deformation of calcite crystals" Bulletin of Geological Society of America. 1954, 65, 883-934.

(49)- (V.Z.) BENGUS. "Interaction des dislocations dans le maclage de la calcite". Soviet. Physic. Cristallography. Nov. DEC. 83, 8 (3), 322-326

(50)- (M.) SAUVAGE, (A.) AUTHIER. "Etude des bandes de croissance et des dislocations de macle dans la calcite". Bull. Soc. Fr. Minéral. et de Cristallogr., 1965, 3, 379-389

(51)- (D.J.) McDOUGALL. "Thermoluminescence of geological materials" Académique Press LONDON, 1968.

(52)- (L.) HUHOU. "Thermoluminescence properties of calcite from Ertan, Sichuan Province". Kexue Tonbao. 1985, 30 (8), 380-385.

(53)- (D.) LAPRAZ, (P.) IACCONI. "On some luminescent and optical properties of synthetic calcite single cristals". Phys. Stat. Sol.(a), 1976, 36, 603-16.

(54)- (J.) FERRET, (R.) GOUT, (Y.) KIHN, (J.) SEVELY. "The influence of grinding on the dissolution Kinetics of calcite". Phys. Chem. Minerals, 1987, 15, 163-170.

(55)- (J.W.) MORSE, (R.A.) BERNER. "Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water". J. Sci., 1972, 272, 840-51.

(56)- (P.) GALTIER. "Hydratation des liants calciques : sulfate de calcium et aluminate calcique". Thèse. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1981.

(57)- (T.S.) BERLIN, (A.V.) KHABAKOV. "Differences in the electrokinetic potentials of carbonate sedimentary rocks of different origin and composition". Geochemistry, 1961, 3, 217-230.

(58)- (P.) SOMASUNDARAN, (G.E.) AGAR. "The zero-point of charge of calcite". Journal of Colloïd and interface science. 1967, 24, 433-440.

(59)- (B.) GUILHOT. "Broyage fin et ultrafin des solides". Journées d'étude des poudres. Ministère de la Recherche et de la Technologie. PARIS, 1990.

(60)- (E.) PAPIRER, (H.) BALARD. "Activation et fonctionnalisation de poudres". Journées d'étude des poudres. Ministère de la Recherche et de la Technologie. PARIS, 1990.

(61)- (J.) YVON, (J.M.) CASES, (E.) PAPIRER, (L.) MICHOT, (P.) DeDONATO, (M.) KONGOLO. "Fragmentation des minéraux, conséquences superficielles et structurales". Journées d'études nouvelles techniques de broyage et économie d'énergie. A.F.M.E. PARIS, 1989.

(62)- (J.) JAWED, (J.) SNALSKY, (J.F.) YOUNG. "Sructures and perfomances of cements". Edited by P.BARNES, 237-312.

(63) (J.) BENSTED. "Some application of infrared and raman spectroscopy in cement chemistry". Cement Technology. Sept/ Oct. 1974.

(64)- (N) TSUYUKI, (N.) HIROTA, (J.) MIYAKAWA, (J.) KASAI. "The physical properties and the hydration mechanism of C_3A in the presence of $CaSO_4$ and $Ca(OH)_2$". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, III, 400-4.

(65)- (T.) GROUNDS, (H.G.) MIGDLEY, (D.V) NOWELL. "Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide". Thermochimica Acta, 1988, 135, 347-352.

(66)- (L.J.) STRUBBLE. "Synthesis and characterisation of ettringite and related phases". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, IV, 582-588.

(67)- (S.) PRAKASH VARMA, (J.) BENSTED. "Studies of thaumasite" Silicates Industriels, 1972, 37, 315-318.

(68)- (A.) BACHIORRINI, (B.) GUILHOT. "Premières échéances d'hydratation des liants calciques. Influence du prtocole de stoppage sur les données analytiques de l'aluminate monocalcique". Cement and Concrete Research, 1982, 12, 559.

(69)- (H.F.W.) TAYLOR. "The hydration of tricalcium silicate". Mat. et Constr., 1984, 17 (102), 457-468.

(70)- (P.) .BARRET. "Sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du $3CaO,SiO_2$ et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment" C.R. Acad. Sc. Paris. 288 Série C-461

(71)- (B.) COTTIN et (J.J.) GARDET. "Premiers instants de l'hydratation des liants hydrauliques : cas particulier du silicate tricalcique". Séminaires. Chim. Etat. Sol. éd. J.P. Suchet (Masson), 1974, 8.

(72)- (T.D.) CIACH, (J.E.) GILOTT, (E.G.) SWENSON, (P.J.) SEREDA. "Microstructure of calcium silicate hydrates". Cement and Concrete Research. 1971, 1, 13-25.

(73)- (R.) MELZER, (E.) EBERHARD. "Phase identification during early and middle hydration of tricalcium silicate". Cement and Concrete Research. 1989, 19, 411-422.

(74)- (C.) VERNET "Flux thermique et cinétique d'hydratation - Tentative d'approche thermodynamique et analytique du comportement interactif des ciment". 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, RIO DE JANEIRO. Sept. 1986, III, 64-70

(75)-.(C.) VERNET. Communication personnelle.

(76)- (V.C.) FARMER. "The infrared spectra of minerals". Edited by FARMER (V.C.), Mineralogica Society, 41 quenn's Gate, LONDON SW7 5HR. 1974.

(77)- (P.) SLEGERS, (P.) ROUXHET. "Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate". Cement and Concrete Research. 1976, 6, 381-388.

(78)- (R.) BROOKS, (L.M.) CLARK, (E.F.) THURSTON. "Calcium carbonate and its hydrates". Phil. Trans. Roy. Soc. 243A, 145-167.

(79)- (G.F.) TAYLOR. " The occurence of monohydrocalcite in two small lakes in the south-east of south Australia". American Mineralogist, 1975, 60, 690-697.

(80)- (C.) HEMNI. "The cristal of calcium carbonate silicate hydroxide". Mineral. J., 1977, 8, 374.

(81)- (J.J.) PLUTH, (J.V.) SMITH. "The crystal structure of scawtite". Acta Cryst., 1973, B29, 73-80.

(82)- (H.) TAYLOR. "Calcium silicate hydrate Part II". Cement and Concrete Research, 1976, 6, 667-678.

(83)- (J.) WIART. "Traité de chimie minérale". Edited by P. PASCAL. Tome VIII, 111-113.

(84)- (R.) RUBIN, (P.) TARTE. "Etude infrarouge des orthosilicates et des orthogermanates. Structure sheelite et zircon". Spectrochemica Acta, 1971, 27A, 683-90.

(85)- (N.) HUET, (L.) MONTANARO, (J.P.) LECOMPTE, (C.) ALVANI, (A.) NEGRO. "Synthesis of LiO-ZRO2 by hydrolysis of metal alcoxyde for ceramic materials". Comptes rendus des C.I.M.T.E.C., N° 7, 1990.

(86)- (J.L.) KAEUFFER. "Détermination de l'optimum de remplissage granulométrique et quelques propriétés s'y rattachant". Xème congrès national de l'A.F.P.T.P.V., ROUEN, 1973.

(87)- (P.) BREDY. "Influence du métakaolin sur la porosité des pâtes pures". Thèse. Sci. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - LYON 1, 1990.

(88)- (R.) FERET. "Compacité des mortiers hydrauliques". Annales des Ponts et Chaussées. 1982, IV, 5-164.

(89)- (T.) STOVALL, (P.) ALFONSI. "Sur l'homogénéité des mélanges granulaires". Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées. Déc. 1988, 44-48.

(90)- (E.) GUYON. "La matière en grand désordre". Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées. Déc. 1988, 15-23.

(91)- (T.) STOVALL, (M.) BUIL. "Les modèles linéaires de compacité des mélanges granulaires". Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées. Déc. 1988, 31-37.

(92)- (D.) RANAIVOSON. "Le phénomène d'écoulement". Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées. Déc. 1988, 38-43.

(93)- (J.) BARON, (R.) LESAGE. "Compacité et maniabilité des bétons hydrauliques". Rapport de recherche des laboratoires des ponts et chaussées, Aôut 1969, 3, 14-83.

(94)- (A.) PIERRE, (J.M.) LAMARCHE, (R.) MERCIER, (A.) FOISSY. "Adsorption d'un fluidifiant sur le carbonate de calcium". Cement and Concrete Research, 1989, 19, 692-702.

(95)- (J.) BARON, (R.) LESAGE. "Le maniabilimètre L.C.P.C. Lesage". Rapport de recherche des laboratoires des Ponts et Chaussées, 1969, 13, 12-15.

(96)- (P.M.) FULLER, (P.R.) GRIFFITHS. "Diffuse Reflectance measurements by Infrared transform spectrometry". Analytic Chemistry. November, 1978.

(97)- (P.) LATIMER, SEUNG JEONG NOH. "Light propagation in moderately dense particle systems: a reexamination of the Kubelka-Munk theory". Applied Optics, February 1, 1987, 26 (3), 514-522.

(98)- (L.) MOSCOU, (S.) LUB. "Practical use of porosimetry in the study of porous solid". Powder Technology, 1981, 29, 45-52.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 55CD
Année : 1991

Nom : Sophie HUSSON

Titre : **ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE DES INTERACTIONS CIMENT-FILLERS. APPLICATION AUX MORTIERS.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Ciment
Silicate tricalcique
Calcaire
Hydratation
Réactivité
Broyage
Filler

Résumé :

Cette recherche est consacrée à l'étude des interactions entre les fillers et le ciment. Ces interactions peuvent avoir une origine physique et/ou chimique.

L'utilisation d'un filler de référence, inerte chimiquement (une zircone), permet de séparer les deux effets.

Nous montrons que les fillers (calcaire et zircon) de par leur activité chimique peuvent agir favorablement sur les propriétés mécaniques des pâtes pures et des mortiers. Ils ont un effet accélérateur et participent à la formation des espèces hydratées. Une partie importante de l'étude concerne l'interaction du filler calcaire avec le constituant principal du ciment, à savoir : le silicate tricalcique.

L'activité chimique des fillers varie suivant leurs origines et les traitements qu'ils subissent. Le broyage peut être à l'origine de la création de défauts planaires, linéaires et ponctuels. Ceux-ci déterminent la réactivité du filler.

Il existe une relation entre cette activité chimique et les propriétés mécaniques des pâtes pures. Cette corrélation nous permet de préconiser un test de sélection des fillers calcaires.