

UNIVERSITE DE LIEGE
Faculté des Sciences Appliquées
Département ArGENCo
Secteur GeMMe – Matériaux de Construction

MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Professeur Luc COURARD

GCIV0184
Matériaux de construction
2BACIng et 2BACIngAR

Table des matières

CHAPITRE I :	DEFINITIONS, PROPRIETES ET CLASSIFICATION DES MATERIAUX	
I.1	Introduction	8
I.2	Organisation de la matière	10
I.2.1	Introduction	10
I.2.2	Forces de liaison	14
I.2.3	Structure et organisation des solides	20
I.2.4	Forces de liaison et grandeurs macroscopiques	25
I.2.5	Matériaux composites	27
I.3	Rhéologie des matériaux	34
I.3.1	Comportement d'un corps élastique	34
I.3.2	Principe de décomposition du tenseur contrainte et du travail de déformation	35
I.3.3	Classification des matériaux	36
I.4	Etude des modèles mécaniques	38
I.4.1	Modèles élémentaires	38
I.4.2	Modèles composés	40
I.5	Comportement rhéologique des liquides	45
I.5.1	Coefficients de viscosité	45
I.5.2	Courbes rhéologiques des fluides	46
I.5.3	Fluide de NEWTON	47
I.5.4	Fluides visqueux dilatants	47
I.5.5	Fluides visqueux pseudo-plastiques	47
I.5.6	Fluide de BINGHAM	48
I.5.7	Fluides viscoplastiques dilatants	48
I.5.8	Influence de l'élasticité : la mémoire	49
I.5.9	Thixotropie et fausse thixotropie	50
I.6	Mesures de la viscosité des fluides	51
I.6.1	Ecoulement de POISEUILLE	52
I.6.2	Ecoulement de COUETTE	53
I.6.3	Ecoulement de WEISSENBERG	55
I.6.4	Ecoulement cône-plateau	56
I.6.5	Viscosimètre Hoepler	58
I.6.6	Mesures empiriques	59
I.7	Caractéristiques d'utilisation des matériaux	62
I.7.1	Introduction	62
I.7.2	Masses spécifiques et volumiques	62
I.7.3	Compacité et porosité	62
I.7.4	Perméabilité et capillarité	63
I.7.5	Conductibilités thermique et phonique	65

I.7.6	Résistances mécaniques	68
I.7.7	Stabilité mécanique et déformations	69
I.7.8	Stabilité physique, chimique et mécanique	70
I.7.9	Susceptibilité aux variations d'ambiance (température, humidité relative)	70
I.8	Principes de l'adhésion et du collage	72
I.8.1	Adhésivité	72
I.8.2	Approche moléculaire	73
I.8.3	Théorie électrostatique	76
I.8.4	Théorie de la diffusion	76
I.8.5	Approche thermodynamique : mouillage des surfaces	76
I.8.6	Confrontation avec la réalité	82

CHAPITRE II : MATERIAUX A LIANTS POLYMERIQUES

II.1	Généralités	84
II.1.1	Historique	84
II.1.2	Applications des matières plastiques	85
II.1.3	Définitions	86
II.1.4	Fonctions chimiques	88
II.1.5	Structures moléculaires	89
II.2	Polymères à chaînes libres	96
II.2.1	Structure des polymères à chaînes libres	96
II.2.2	Comportement général des polymères à chaînes libres	103
II.2.3	Groupements chimiques de base	105
II.2.4	Chlorure de polyvinyle (P.V.C.)	108
II.2.5	Polystyrène	112
II.2.6	Polyméthylmétacrylate (PMMA- plexiglass)	113
II.2.7	Polyéthylène (PE)	114
II.2.8	Polypropylène (PP)	116
II.2.9	Dérivés cellulosiques	116
II.2.10	Polyamides (nylon)	118
II.2.11	Polytétrafluoréthylène (téflon)	121
II.3	Polymères à chaînes pontées	122
II.3.1	Résines époxydes	122
II.3.2	Polyesters insaturés	126
II.3.3	Polyuréthannes réticulés	130
II.4	Elastomères	134
II.4.1	Caoutchouc naturel	134
II.4.2	Caoutchoucs synthétiques	136
II.4.3	Propriétés des caoutchoucs	139
II.5	Durabilité des polymères et des élastomères	139
II.5.1	Introduction	139
II.5.2	Choix du mode d'exposition au vieillissement accéléré	140
II.5.3	Choix de la méthode de mesure de l'effet du vieillissement	141
II.5.4	Exploitation des essais de vieillissement accéléré – corrélation	150
II.5.5	Conclusions	151

CHAPITRE III : MATERIAUX A LIANTS BITUMINEUX

III.1	Origine, composition et structure	153
III.1.1	Origine	153
III.1.2	Composition générale	153
III.1.3	Structure	154
III.1.4	Maltènes et asphaltènes	155
III.2	Spécification des bitumes	156
III.2.1	Généralités	156
III.2.2	Essais conventionnels	157
III.2.3	Autres essais non spécifiques aux bitumes	159
III.2.4	Spécifications minimales des bitumes	159
III.3	Susceptibilité thermique et propriétés mécaniques	160
III.3.1	Introduction	160
III.3.2	Susceptibilité thermique et indice de pénétration	160
III.3.3	Effet de la durée de mise en charge	162
III.3.4	Effet de la température et de la durée de l'essai	163
III.3.5	Evolution de la viscosité en fonction de la température	163
III.3.6	Relation entre viscosité et pénétration	164
III.4	Propriétés rhéomécaniques	167
III.5	Durabilité des bitumes	171
III.6	Bitumes modifiés	171
III.6.1	Bitumes modifiés par des élastomères thermoplastiques	171
III.6.2	Bitumes modifiés par des polymères à chaînes libres	173
III.6.3	Bitumes modifiés par le soufre	174
III.6.4	Bitumes modifiés par des élastomères	174
III.6.5	Evaluation de la compatibilité bitume-modifiant	175

CHAPITRE IV : MATERIAUX A LIANTS HYDRAULIQUES

IV.1	Historique	177
IV.2	Ciments modernes	179
IV.2.1	Généralités	179
IV.2.2	Composition du ciment	180
IV.2.3	Fabrication des ciments	191
IV.2.4	Classification des ciments	196
IV.3	Processus d'hydratation du ciment	199
IV.3.1	Introduction	199
IV.3.2	Réactions chimiques	199
IV.3.3	Structure et évolution physico-chimique de la pâte de ciment	202
IV.4	Domaines d'application des ciments	208
IV.5	Composites à base de ciments	210

CHAPITRE V : LIANTS AUTRES QUE LE CIMENT

V.1 Chaux	212
V.1.1 Chaux aériennes	212
V.1.2 Chaux hydrauliques naturelles	215
V.1.3 Chaux hydrauliques artificielles	216
V.1.4 Utilisation des chaux	217
V.2 Plâtre	220
V.3 Ciments alumineux	221
V.3.1 Définition	221
V.3.2 Caractéristiques et performances	221
V.3.3 Hydratation	222
V.3.4 Propriétés des bétons à base de ciments alumineux	222
V.3.5 Applications	223
V.4 Ciments magnésiens	224

CHAPITRE VI : PIERRES ARTIFICIELLES

VI.1 Pierres artificielles et pierres reconstituées	225
VI.2 Agglomérés ou blocs	225
VI.2.1 Agglomérés pleins à base de ciment	226
VI.2.2 Agglomérés évidés – blocs	226
VI.2.3 Agglomérés extra-creux – blocs	226
VI.3 Béton cellulaire	227
VI.4 Briques de laitier	228
VI.5 Briques silico-calcaires	229
VI.6 Bétons légers de pouzzolane	229
VI.7 Fibres-ciment	230
VI.7.1 Amiante-ciment	230
VI.7.2 Fibres-ciment	231

CHAPITRE VII : PIERRES NATURELLES

VII.1 Généralités	233
VII.2 Natures de roches	234
VII.2.1 Roches éruptives	234
VII.2.2 Roches sédimentaires	236
VII.2.3 Roches métamorphiques	238
VII.3 Conditions d'utilisation et d'extraction des pierres	239
VII.4 Caractères distinctifs et propriétés physiques des pierres	240

VII.4.1	Structure et cassure des pierres	240
VII.4.2	Homogénéité des pierres	240
VII.4.3	Dureté de la pierre	241
VII.4.4	Adhérence des pierres aux liants	241
VII.4.5	Densité apparente et compacité	242
VII.4.6	Gélivité et résistance aux agents extérieurs	242

VII.5	Propriétés mécaniques	243
VII.5.1	Résistance en compression	243
VII.5.2	Module d'élasticité	244
VII.5.3	Résistance en traction	244

CHAPITRE VIII : MATERIAUX SILICATES – LES VERRES

VIII.1	Introduction	245
VIII.2	Fabrication des verres	249
VIII.2.1	Composants	249
VIII.2.2	Fabrication du verre - les fours	249
VIII.2.3	Fabrication du verre - les étapes de fabrication	250
VIII.2.4	Recuit et trempe du verre	253
VIII.3	Propriétés physiques et mécaniques du verre	255
VIII.3.1	Transparence du verre	255
VIII.3.2	Réfringence et biréfringence	257
VIII.3.3	Densité du verre	257
VIII.3.4	Porosité du verre	257
VIII.3.5	Conductivités électrique et thermique	257
VIII.3.6	Résistance chimique	257
VIII.3.7	Coefficient de dilatation thermique	258
VIII.3.8	Résistance mécanique et module d'élasticité	258
VIII.4	Principales applications du verre	259

CHAPITRE IX : MATERIAUX SILICATES – LES CERAMIQUES

IX.1	Introduction	261
IX.2	Céramiques traditionnelles	261
IX.2.1	Matières premières	261
IX.2.2	Propriétés	265
IX.2.3	Préparation du mélange	267
IX.2.4	Mise à forme	268
IX.2.5	Séchage	272
IX.2.6	Traitements thermiques (cuisson, céramisation)	275
IX.2.7	Usinage	281
IX.2.8	Contacts électriques	281
IX.2.9	Glaçure (couverte)	281
IX.3	Genres de produits céramiques	281
IX.3.1	Terres cuites	281

IX.3.2	Faïence (carreaux, majoliques, faïence de Delft,...)	283
IX.3.3	Faïence fine	283
IX.3.4	Grès (carreaux, articles sanitaires, tuyaux d'égouts,...)	284
IX.4	Céramiques réfractaires	284
IX.4.1	Introduction	284
IX.4.2	Classification technologique des produits réfractaires	285
IX.4.3	Conditions physico-chimiques de la réfractarité	287
IX.4.4	Analyses et tests	288
IX.4.5	Examen des propriétés des réfractaires	290
IX.4.6	Autres produits céramiques	299

CHAPITRE X : LE BOIS

X.1	Composition, structure et propriétés	300
X.1.1	Formation et évolution des cellules	300
X.1.2	Types de cellules	303
X.1.3	Cernes d'accroissement	305
X.1.4	Evolution des fonctions et caractéristiques des cellules en fonction de l'âge	306
X.2	Caractéristiques physiques et mécaniques	307
X.2.1	Effets de l'eau sur le bois	307
X.2.2	Densité	308
X.2.3	Retrait et gonflement	309
X.2.4	Propriétés mécaniques en fonction de la teneur en humidité	311
X.2.5	Comportement mécanique à long terme	311
X.2.6	Comportement réel des éléments en bois	311
X.3	Durabilité	312
X.3.1	Mécanismes d'attaque du bois par les champignons	312
X.3.2	Attaque du bois par les insectes xylophages	317
X.3.3	Mesures préventives et curatives contre les attaques biologiques des bois	318

CHAPITRE I : DEFINITIONS, PROPRIETES ET CLASSIFICATION DES MATERIAUX

I.1 Introduction

Les matériaux ont de tous temps défini le niveau de développement de nos civilisations, en même temps que leur suprématie ou leur disparition. Ils ont même servi à définir certaines périodes de l'histoire : l'âge de la pierre, du bronze et du fer ont vu se succéder des civilisations qui ont vécu des mutations technologiques au sein desquelles les matériaux jouent un rôle déterminant (Figure I-1 : évolution des matériaux).

Aujourd'hui encore, à l'âge des matériaux "avancés", l'ingénieur ne peut ni concevoir ni construire sans tenir compte du comportement des matériaux car ce sont leurs propriétés qui limitent très souvent les performances des objets et des équipements. Ceci est d'autant plus important que c'est lui qui endosse la responsabilité de la stabilité et de la tenue dans le temps des ouvrages qu'il est chargé de concevoir, d'exécuter et de gérer.

Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure. L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux, constitue le domaine de la science des matériaux. Cette science est complétée par le génie des matériaux, qui s'occupe des procédés de fabrication, de transformation et de mise à forme.

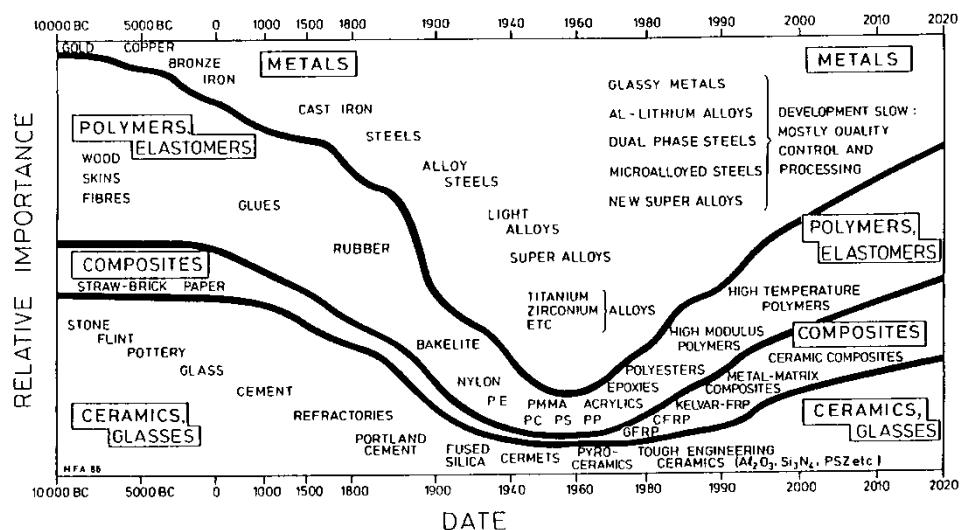


Figure I-1 : évolution des matériaux

On définit la propriété d'un matériau comme la mesure de son comportement, c'est-à-dire sa réaction à une sollicitation au cours d'un essai. On peut distinguer trois catégories de propriétés :

- les propriétés mécaniques, qui reflètent le comportement des matériaux déformés par des systèmes de forces;
- les propriétés physiques, qui mesurent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques, ou de la lumière;
- les propriétés chimiques, qui caractérisent le comportement des matériaux soumis à un environnement plus ou moins agressif.

Certaines propriétés dérivent directement de l'arrangement des atomes et de la nature des liaisons. C'est le cas de l'opacité des métaux, de la transparence des verres ou de l'extensibilité des caoutchoucs. Dans un grand nombre de cas, la structure interne des matériaux est composée de grains ou de particules de taille microscopique, dotés d'une morphologie déterminée, qui constituent la microstructure. Nombre de propriétés physiques, chimiques et mécaniques dépendent étroitement de cette microstructure.

L'utilisation des matériaux pose la question du choix du matériau le mieux adapté aux applications envisagées. Les critères de choix des matériaux doivent porter sur trois critères principaux :

- les fonctions principales de la construction, c'est-à-dire de mise en charge, des températures et des conditions minimales d'utilisation ;
- le comportement intrinsèque du matériau : résistance à la rupture, à l'usure, à la corrosion, conductibilité thermique, etc.;
- le prix de revient des diverses solutions possibles.

Hormis les notions de prix, les deux premiers critères mettent à nouveau en évidence la nécessité de connaître le comportement des matériaux, en établissant la liaison entre les phénomènes qui se déroulent à l'échelle microscopique et submicroscopique, et les propriétés du matériau. Cette liaison se fait au travers de 9 ordres de grandeurs, soit du nanomètre (10^{-9} m) au mètre et fait appel à des techniques d'investigations adaptées [microscopes optique (du mm au μm) et électronique (de 100 μm au nm), diffractions aux rayons X pour l'analyse de l'arrangement à l'échelle atomique].

Il reste une question importante à trancher : comment classer les matériaux ? Les divers matériaux peuvent être classés suivant leur composition, leur microstructure ou leurs propriétés. Une façon de procéder est la distinction entre trois grands groupes de matériaux (Figure I-2) :

- les métaux et leurs alliages;
- les polymères organiques;
- les céramiques.

Toute classification des matériaux possède un certain caractère arbitraire. D'autres classifications, basées sur certaines propriétés spécifiques ou comportement, peuvent être tout aussi valables.

Finalement, la science des matériaux permet une approche unifiée, quantitative et fondamentale de la description de la structure et du comportement de l'ensemble des matériaux. Elle devrait également permettre de répondre à la question de savoir comment varient les propriétés en fonction des modifications internes ou externes de la microstructure et de mettre en évidence les phénomènes responsables de ces modifications.

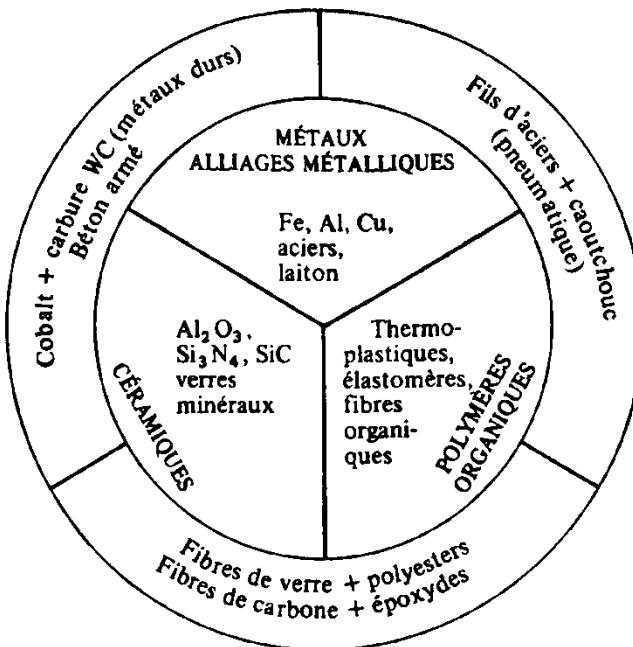


Figure I-2 : classification des matériaux

I.2 Organisation de la matière

I.2.1 Introduction

Un premier matériau que l'ingénieur rencontre est le sol de fondation. Les forces de liaison entre les particules du sol sont très faibles par rapport à celles rencontrées dans un matériau tel que l'acier.

La réaction qu'offre le sol à l'action des forces extérieures résulte essentiellement du frottement entre ses grains. La cohésion naturelle présente dans un terrain est de l'ordre de 0,1 MPa, alors qu'elle est de l'ordre de 5 MPa dans un mortier ou dans un béton à liant hydraulique, et de l'ordre de 300 MPa dans le cas d'un acier doux, et de 2.000 MPa dans le cas d'un acier de précontrainte (Figure I-3).

Par contre, dans cette séquence de matériaux, les forces susceptibles d'être engendrées par le frottement entre les grains, caractérisé par le coefficent de frottement, diminuent au fur et à mesure qu'augmente la cohésion

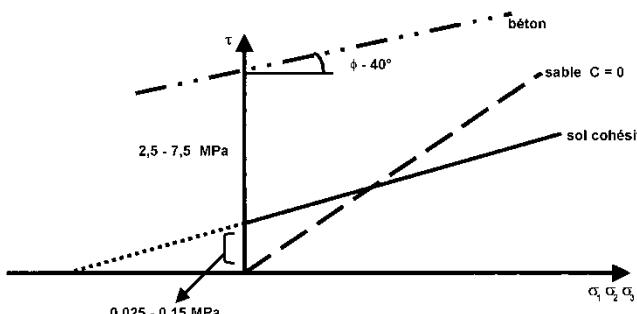


Figure I-3 : cohésion et frottement dans les sols et le béton

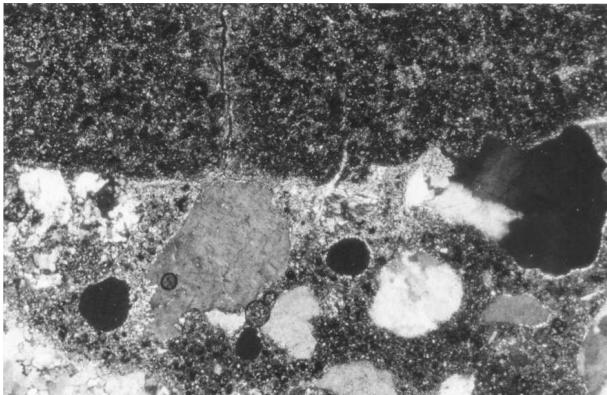
Il est possible d'accroître les forces de cohésion d'un sable en y introduisant un liant. Les liants peuvent être répertoriés en deux grandes catégories, suivant leur nature chimique :

1. les **liants organiques** couvrant les produits hydrocarbonés et les résines synthétiques.
Les produits n'ont pas besoin d'eau pour développer leurs propriétés d'adhérence vis-à-vis des matières inertes ;
2. les **liants inorganiques (ou minéraux)** se subdivisent en deux sous-catégories :
 - a. les **liants non hydrauliques** (
b. Tableau IV-1), c'est-à-dire faisant intervenir dans les réactions d'autres éléments que l'eau, tels que :
 - i. le CO₂ de l'air avec lequel réagit la chaux grasse (Ca(OH)₂, encore appelée chaux aérienne, pour se carbonater et former du CaCO₃;
 - ii. les chlorures de calcium, de zinc et de magnésium avec lesquels réagissent les oxydes de ces mêmes éléments pour former les oxychlorures:
 $MgO + MgCl_2 \rightarrow$ ciment magnésien, caractérisé par sa grande dureté et son faible retrait;
 $ZnO + ZnCl_2 \rightarrow$ ciment de zinc, utilisé pour le rejointoyage des pierres bleues;
 $CaO + CaCl_2 \rightarrow$ oxychlorure de calcium formé lors de l'addition de chlorures aux ciments.

A l'extrême, on aboutit au béton ou à un mortier à liant hydraulique, à un béton bitumineux et, dans le dernier cas, à un mortier ou béton résineux : ce sont des matériaux composites dont les propriétés sont régies par la nature du liant et du(ou des) agrégat(s). Macroscopiquement, ils sont continus, homogènes et isotropes; microscopiquement parlant, ils ne le sont évidemment pas (Figure I-4).



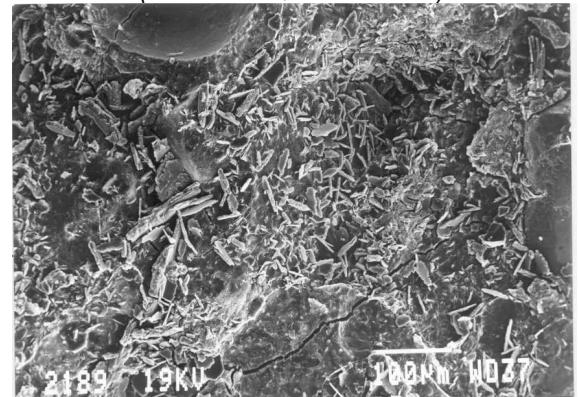
Vue macroscopique de la face inférieure d'un tablier de pont



Vue au microscope optique de la zone interfaciale barbotine de ciment/béton



Carottes de béton prélevées dans un pont ($\varnothing = 50 \text{ mm}$; $L = 250 \text{ mm}$)



Vue au microscope électronique d'une pâte de ciment (10 % de métakaolin et 90 % de CEM I 42,5)

Figure I-4 : observation d'un béton du point de vue macroscopique à microscopique

Si l'on divise la matière en un certain nombre de parcelles, on dira qu'elle est homogène si elle reste identique à elle-même dans chacune des parcelles.

L'homogénéité a donc un caractère relatif car elle dépend du degré de division considéré. Il est évident que si l'on pousse la division jusqu'à l'extrême, la matière n'est jamais homogène. A l'échelle d'utilisation des matériaux, on peut considérer comme homogènes un grand nombre de matières telles que des métaux, des mortiers de ciment, des mastics d'asphalte et même, en masse suffisante, des bétons.

Il ne faut pas confondre l'homogénéité avec l'isotropie. On dit qu'un matériau est isotrope lorsqu'il présente les mêmes propriétés dans toutes les directions prises autour d'un point quelconque de la masse.

D'autre part, il faut rappeler la responsabilité de l'ingénieur en ce qui concerne la stabilité et la tenue dans le temps des ouvrages. Si la stabilité dépend d'une exploitation correcte des propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux, la tenue dans le temps des ouvrages est fonction de la durabilité du matériau; celle-ci peut être évaluée non seulement sous l'aspect d'évolution des propriétés mécaniques (diminution de la résistance en flexion par exemple), mais aussi à partir d'autres propriétés comme la couleur, la perméabilité, la température de ramollissement,...

C'est à nouveau la connaissance de la composition du matériau et des mécanismes de dégradation qui sont à la base de la compréhension de l'évolution des propriétés.

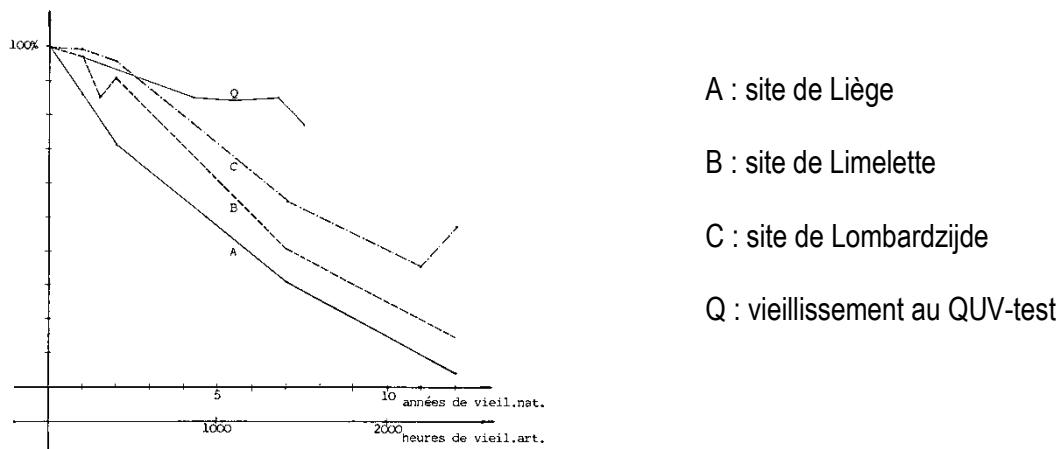


Figure I-5 : évolution de la transmission de lumière dans une plaque de PVC transparent (i = capacité résiduelle de transmission de l'échantillon vieilli).

Les courbes décroissent régulièrement (Figure I-5); l'influence du site d'exposition est clairement marquée (l'environnement industriel est le plus destructeur). En vieillissant, le matériau devient bien sûr opaque mais il prend une coloration brunâtre en vieillissement naturel et rougeâtre en vieillissement artificiel. Le mécanisme de dégradation est principalement causé par la photo-oxydation et la thermo-oxydation.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue que les caractéristiques d'un matériau sont définies dans un environnement donné: température, pression atmosphérique, humidité,... agissent sur la structure interne de la matière et modifient en conséquence les propriétés macroscopiques directement mesurables (Figure I-6).

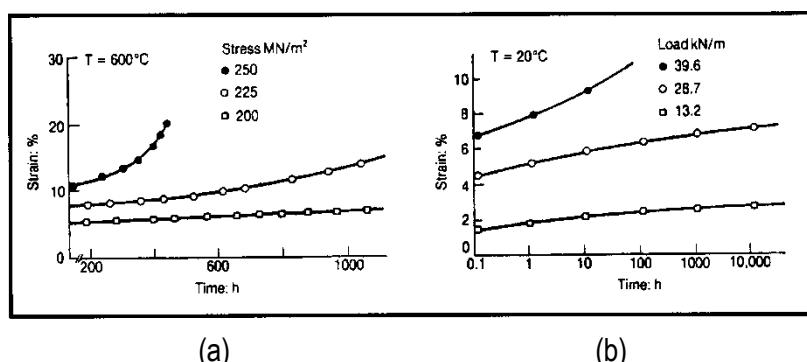


Figure I-6 : comportement au flage (a) des métaux à haute température (b) des polymères à température ambiante

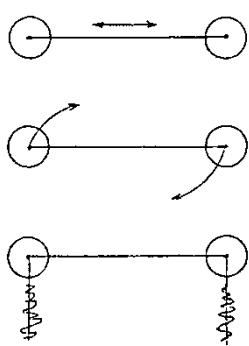
Avant d'aller plus loin, il faut examiner de plus près la nature et le caractère des forces de liaison dont dépendent le comportement des différents matériaux composites et leur réaction à l'action des forces extérieures.

I.2.2 Forces de liaison

I.2.2.1 Liaison chimique et cohésion de la matière

Les liaisons chimiques sont à la base de la cohésion, qui est la force qui unit les particules au sein d'un solide ou d'un liquide. Elles restreignent le mouvement des atomes dans une molécule. La déformation et l'écoulement sont les conséquences du mouvement relatif des particules d'un corps.

Un déplacement relatif de deux particules peut se traduire par un accroissement ou par la diminution de la distance réciproque de leurs centres, les particules considérées étant si petites qu'on les confond avec leurs centres. Mais un déplacement relatif peut être aussi considéré comme un mouvement de rotation d'une particule par rapport à l'autre : dans ce cas, la distance qui les sépare initialement reste inchangée.



Si l'on néglige l'effet d'agitation thermique propre des particules, ces mouvements relatifs ne peuvent avoir lieu que sous l'effet d'une force extérieure. A l'action d'une force extérieure, le corps oppose une réaction grâce aux forces de liaison très complexes s'opposant à l'action des forces extérieures; leur grandeur n'est connue avec précision que dans certains cas simples idéaux.

Les matériaux de construction sont, pour la plupart des cas, des corps composés, élaborés dans des conditions techniques permettant la production à bon compte, de sorte que pour ces matériaux on ne peut appliquer avec rigueur des données scientifiquement établies, relatives aux produits chimiquement purs et cristallographiquement bien définis.

Il en résulte que, pour les matériaux de construction, on exprime les forces de liaison par la réaction du matériau à l'intensité des contraintes (force extérieure rapportée à l'unité de la section normale).

Mais la réaction qu'offrent les corps à l'action des forces extérieures ne dérive pas exclusivement des forces de liaison réunissant ses particules; les grains de sable, en l'absence de liaison entre eux, offrent également une réaction à l'action des forces extérieures, ou tout au moins à l'action de certains systèmes de forces extérieures, grâce au frottement entre ses particules.

Dans un état dit solide, la liaison entre les particules est suffisamment rigide pour que dans un large intervalle de température autour de la température ambiante, cette liaison ne soit pas affectée notablement par l'agitation thermique. Par contre, dans un état dit liquide, les forces dues à l'agitation thermique et celles de liaison sont d'un même ordre de grandeur, de sorte que les liaisons entre les particules voisines sont tantôt rompues, tantôt reformées. Le nombre de particules unies à l'instant considéré étant largement supérieur au nombre de particules séparées, le liquide conserve son état condensé, et un déplacement relatif supplémentaire de ses particules n'est possible que sous l'action d'une force extérieure. C'est donc toujours par la réaction que l'on détermine la valeur des forces de liaison.

L'existence de composés polyatomiques stables implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La liaison chimique est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle joue un rôle fondamental dans les propriétés des matériaux. Les théories font la distinction entre les liaisons chimiques fortes (plus de 50 kJ/mole) et liaisons faibles ou de VAN DER WAALS (4 à 40 kJ/mole). La mécanique ondulatoire a permis d'avoir une vision plus unitaire de la liaison chimique mais cette distinction reste encore très utile pour la compréhension de ces phénomènes.

Les forces de liaison, qui sont essentiellement de nature électrostatique, résultent d'une redistribution plus ou moins importante des électrons de valence autour des noyaux atomiques impliqués dans la liaison.

I.2.2.2 Différents types de liaisons

I.2.2.2.1 Liaisons chimiques

Lorsque les forces de première espèce sont importantes, ce sont elles qui sont décisives pour la réaction que le corps offre à l'action des forces extérieures; les forces de VAN DER WAALS bien entendu sont dans ce cas présentes mais leur effet est plus ou moins négligeable vis-à-vis des premières. Les liaisons ioniques, covalentes et métalliques appartiennent à la première espèce.

Dans la liaison ionique, les électrons d'une particule électropositive sont transférés à la particule électronégative, d'où la naissance d'une forte liaison électrostatique caractéristique des sels à l'état cristallin (Figure I-7). L'énergie cohésive qui en résulte est définie dans la théorie de l'état solide comme la différence entre l'énergie du cristal dans son état lié, normal, au zéro absolu et l'énergie des atomes ou molécules qui les composent lorsqu'ils sont isolés.

En négligeant l'énergie de surface, l'énergie cohésive est proportionnelle au nombre total d'atomes ou de molécules dans le réseau et peut être exprimée en électrons-volts par molécule ou encore en kilocalorie par molécule. Les liaisons ioniques conduisent à un empilement compact d'ions positifs et d'ions négatifs à cause de l'attraction électrostatique de telle façon que l'on ne peut pas dire que tel ion positif est lié à tel ion négatif : la notion de molécule comme entité indépendante n'est plus valable.

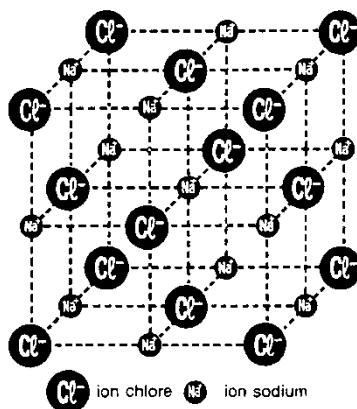


Figure I-7 : cristal de Na Cl (sel de déneigement)

Dans la théorie de l'état solide, la précision de l'accord entre l'énergie calculée d'un système et la valeur déterminée expérimentalement mesure la précision des hypothèses relatives à l'interaction des composants du système.

La liaison covalente a lieu lorsque deux électrons sont mis en commun par deux atomes voisins, soit à titre de réciprocité (dans ce cas, chaque électron appartient en propre à un des deux atomes), soit en covalence coordonnée où deux électrons appartiennent à un des deux atomes. Outre les corps caractérisés par l'une ou l'autre espèce de liaison covalente, il existe de nombreux corps dont les atomes sont liés par ces deux espèces de liaison covalente (Tableau I-1).

Tableau I-1 : composés chimiques avec liaisons covalentes dans le domaine de la construction

<i>chlorure d'hydrogène HCl</i>	$\text{H} - \overline{\text{Cl}} \mid$
<i>eau H₂O</i>	$\begin{matrix} & \\ \text{O} & - \text{H} \\ & \\ \text{H} & \end{matrix}$
<i>méthane CH₄</i>	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$
<i>chlorure de polyvinyle (PVC)</i>	$\text{CH}_2 = \text{CH Cl}$
<i>polyméthylméthacrylate (plexiglas)</i>	$\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{C} & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \\ & \text{C} = \text{O} \\ & \diagup \\ & \text{O} \text{ CH}_3 \end{matrix}$
<i>isoprène</i>	$\begin{matrix} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Les liaisons covalentes conduisent à des groupements neutres d'atomes tels qu'ils constituent des unités individualisées et indépendantes, c'est-à-dire des molécules. Les liaisons par doublet électronique donnent aux molécules une structure spatiale linéaire, angulaire, triangulaire, pyramidale ou tétraédrique puisque leurs atomes constitutifs sont situés à des emplacements définis (Figure I-8).

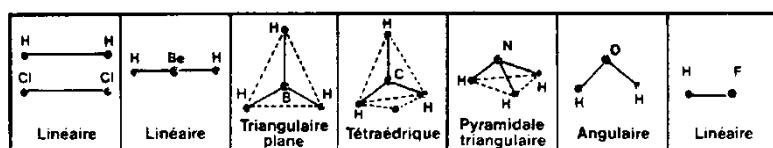


Figure I-8 : structure spatiale des molécules covalentes

Lorsque les atomes liés par covalence normale sont semblables, chacun des atomes attire également la paire d'électrons. Il s'ensuit que les charges électriques sont symétriquement disposées dans la molécule. La liaison est non polarisée.

A : A

C'est le cas des molécules H₂, Cl₂, Br₂, N₂ ...

Lorsque les atomes liés par covalence normale sont différents, l'atome B a plus d'affinité électronique que l'atome A. Il s'ensuit que l'atome B attire le doublet électronique : il y a déplacement de la paire d'électrons vers l'atome B plus électronégatif que l'atome A. Les charges électriques sont asymétriquement disposées dans la molécule. La liaison est polarisée et la molécule peut former un dipôle avec des charges électriques δ^+ et δ^- à ses extrémités.



C'est le cas des molécules $\delta^+ \text{HCl} \delta^-$, $\delta^+ \text{HBr} \delta^-$.

Outre l'affinité électronique des atomes, la structure spatiale de la molécule joue un rôle important dans la polarité de la molécule (Tableau I-2). La molécule H_2O est fortement polaire parce que l'atome d'oxygène attire les électrons des atomes d'hydrogène. Puisque les atomes H ne sont pas répartis symétriquement comme ils le sont dans les molécules BeH_2 et BH_3 , le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives : la molécule H_2O est donc polaire. Il en est de même de la molécule NH_3 .

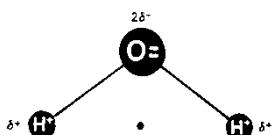
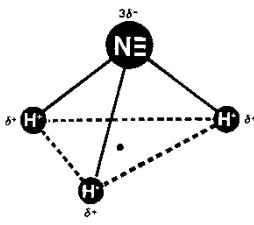
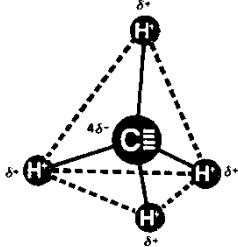
Mais la molécule CH_4 est apolaire parce que le centre de gravité des charges positives, qui se trouvent aux sommets du tétraèdre, coïncide avec le centre du tétraèdre où se trouve l'atome de carbone négatif.

Quoique les liaisons C – O et Be – Cl soient polarisées, les molécules CO_2 et BeCl_2 ne sont pas polaires parce que les charges négatives sont disposées de part et d'autre des charges positives : les centres de gravité des charges coïncident.

En conclusion, pour qu'une molécule soit un dipôle, il faut qu'elle réponde à deux conditions :

1. les liaisons covalentes doivent être polarisées et
2. le centre de gravité des charges positives ne doit pas coïncider avec le centre de gravité des charges négatives.

Tableau I-2: types de molécules polarisées ou non

<i>molécule d'eau</i>	
<i>molécule d'ammoniac</i>	
<i>molécule de méthane</i>	

Si, dans le cas de la liaison ionique, les caractéristiques ondulatoires de chaque participant peuvent être négligées, car il s'agit des éléments d'une masse importante, par contre, la liaison covalente, compte tenu du mécanisme de sa formation, contient les caractéristiques ondulatoires des électrons participants.

Deux électrons de spires opposées provoquent l'attraction car l'orbite disponible dans chacun des deux atomes peut être occupée par deux électrons sans que la règle de PAULI ne soit violée. Ceci conduit à l'accroissement de la densité de nuage électronique entre deux noyaux, d'où les forces d'attraction. Il en résulte que la liaison ionique électrostatique n'est pas directionnelle et que la valeur de l'énergie de la liaison covalente dépend de l'orientation réciproque des atomes. En outre, le degré du caractère ionique ou covalent d'une liaison dépend largement du rapport d'électronégativité des atomes.

L'électronégativité (Tableau I-3) joue un rôle de premier plan dans les théories de corrosion, d'altération et de durabilité. Les atomes disposent d'un pouvoir d'extraire des électrons d'une molécule. Cette propriété peut se déterminer quantitativement en considérant en parallèle le potentiel d'ionisation à l'affinité électronique de chaque atome. La préférence marquée d'une paire d'électrons pour l'un ou l'autre atome d'une même molécule dépend de la quantité d'énergie requise pour enlever un électron d'un atome, caractérisée par le potentiel d'ionisation et de la quantité d'énergie libérée lors d'addition de l'électron à sa couche valentielle donc par affinité électronique.

Tableau I-3: électronégativité des éléments d'après Pauli

F : 4	S : 2,5	As : 2	BE : 1,5	K : 0,8
O : 3,5	SE : 2,4	SI : 1,8	MG : 1,2	RB : 0,8
CL : 3	I : 2,4	SB : 1,8	CA : 1	Cs : 0,7
N : 3	P : 2,1	GE : 1,7	LI : 1	
BR : 2,8	H : 2,1	SN : 1,7	NA : 0,9	
C : 2,5	B : 2	AL : 1,5	BA : 0,9	

Considérons deux atomes A et B possédant, chacun, un électron célibataire sur leur couche externe. Rapprochons les deux atomes de façon que les électrons se lient entre eux par leur électron célibataire.

1. Si A a peu d'affinité pour l'électron de B et si B a, par contre, beaucoup d'affinité pour l'électron de A, la paire électronique est entièrement cédée à B : il y a formation d'un ion A⁺ et d'un ion B⁻ liés par attraction électronique. Les atomes sont liés par électrovalence. Le composé formé est ionique. Exemples : Na avec Cl, K avec Br.
2. Si A et B ont une égale affinité pour les électrons, le doublet électronique, également attiré par A et B, reste rigoureusement à égale distance des deux noyaux atomiques liés. Les deux atomes forment une molécule à liaison covalente. Exemples : Cl avec Cl, H avec H.
3. Si A et B ont des affinités pour les électrons peu différentes, le doublet électronique est légèrement déplacé sur l'atome le plus électronégatif. Les charges électroniques sont asymétriquement disposées dans la molécule de sorte que la molécule présente une extrémité positive et une extrémité négative. La liaison covalente est polarisée; le composé formé est un dipôle (exemples : Cl avec I, H avec Cl, H avec O). La nature du lien dépend donc de la différence entre les électronégativités des deux atomes en présence.

Tableau I-4: caractères ioniques ou covalent des liaisons chimiques

COMPOSES IONIQUES		COMPOSES COVALENTS	
CsF	$\Delta E = 4,00 - 0,70 = 3,30$	Cl ₂	$\Delta E = 3,00 - 3,00 = 0$
NaCl	$\Delta E = 3,00 - 0,90 = 2,10$	CCl ₄	$\Delta E = 3,00 - 2,50 = 0,50$
CaO	$\Delta E = 3,50 - 1,00 = 2,50$	HBr	$\Delta E = 2,80 - 2,10 = 0,70$
BaBr ₂	$\Delta E = 2,80 - 0,90 = 1,90$	CO ₂	$\Delta E = 3,50 - 2,50 = 1$
Al ₂ O ₃	$\Delta E = 3,50 - 1,50 = 2,00$	NO	$\Delta E = 3,50 - 3,00 = 0,50$

Considérons les différences d'électronégativité ΔE des atomes de composés ioniques et de composés covalents (Tableau I-4). Les prévisions de la théorie sont exactes :

- si la différence d'électronégativité des atomes est forte ($\Delta E > 1,9$) : la liaison formée entre les atomes est électrovalente et le composé est ionique. C'est le cas des éléments des groupes I_a et II_a à faible électronégativité réagissant avec les éléments des périodes VII_a et VI_a à forte électronégativité : liaison ionique ou électrovalente ;
- si la différence d'électronégativité des atomes est faible ($\Delta E < 0,5$) : la liaison formée entre les atomes est covalente et le composé est covalent. C'est le cas des éléments d'un même groupe réagissant entre eux ou des éléments de deux groupes voisins réagissant entre eux : liaison covalente non polarisée ;
- si la différence d'électronégativité est comprise entre 0,5 et 1,9 ($0,5 < \Delta E < 1,9$) : le composé formé est intermédiaire; il participe à la fois à la liaison électrovalente et à la liaison covalente : liaison covalente polarisée.

Il y a donc passage progressif d'un type de liaison à l'autre, la polarisation d'une liaison étant proportionnelle à la différence d'électronégativité.

EXEMPLE : L'EAU, QUE L'INGENIEUR RENCONTRE SOUS SES DIFFERENTS ASPECTS, A UN CONSIDERABLE MOMENT DIPOLAIRE CAR SES DIPOLES FORMENT UN ANGLE DE 104,5°; CCL₄ (TETRACHLORURE) OÙ SES 4 DIPOLES SONT REPARTIES SYMETRIQUEMENT, EST CARACTERISEE PAR L'ABSENCE DU MOMENT DIPOLAIRE. LES DIPOLES FORTS CaCl₂ SONT ATTIREES PAR DES IONS POSITIFS ET NEGATIFS, D'OU LEUR SOLUBILISATION DANS DES SOLVANTS DIPOLAIRES, TELS QUE L'EAU PAR EXEMPLE.

La liaison métallique est assurée par des électrons de valence circulant entre des atomes sous forme d'un gaz d'électrons responsable de la bonne conductivité électrique et thermique des métaux. La liaison métallique apparaît entre les atomes métalliques identiques ou chimiquement semblables, comme c'est le cas des alliages.

I.2.2.2.2 Forces de VAN DER WAALS

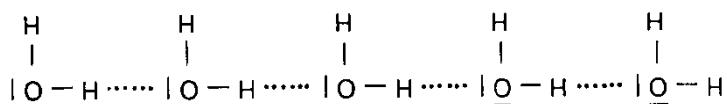
Les forces de VAN DER WAALS résultent de l'effet de polarité provoqué par l'action des électrons d'un atome ou d'un groupement d'atomes sur les noyaux d'un atome ou d'un groupement d'atomes voisins. Les forces dénommées parfois forces électroniques de VAN DER WAALS augmentent avec l'accroissement du poids moléculaire. La présence des moments dipolaires améliore également les forces d'attraction du type de VAN DER WAALS. Cette interaction des dipôles est plus prononcée lorsque l'extrémité négative d'une particule se trouve au voisinage de l'extrémité positive d'une seconde particule. Il en résulte que les composés dipolaires ont généralement leur température d'ébullition plus élevée qu'il est à prévoir d'après leur poids moléculaire.

I.2.2.2.3 Liaisons par pont d'hydrogène

Un apport supplémentaire d'énergie cohésive est, pour certains composés, provoqué par la présence de la liaison par pont d'hydrogène entre deux atomes ou entre deux groupements d'atomes fortement électronégatifs.

Un atome d'hydrogène déjà engagé dans une covalence peut réaliser une seconde liaison avec un atome très électronégatif (F, O, N,...) possédant au moins un doublet électronique libre : cette liaison doit appartenir à un groupement très polaire (HF, HO⁻, HN=,...) : presque dépourvu de son électron, il a tendance à récupérer un électron sur un atome négatif d'une autre molécule.

Dans le cas de l'eau, on a :



Cette liaison est courante entre les molécules d'alcools, molécules possédant le groupement fonctionnel – OH.

Les associations entre molécules (ex. : association de plusieurs molécules dans l'eau liquide et dans l'eau solide) sont dues aux ponts d'hydrogène. On rencontre aussi des associations moléculaires dans de grandes molécules organiques (glucides, protides, plastiques) par ponts d'hydrogène à cause de la présence de nombreux groupements – OH ou – NH₂. Les associations moléculaires, qui peuvent influencer les propriétés chimiques et mécaniques d'une substance, sont détruites par passage à l'état gazeux.

L'explication que l'on peut donner à la formation des ponts d'hydrogène est la suivante : le proton, n'étant pas masqué par des électrons, peut s'approcher très près d'un des trois doublets libres du fluor, d'un des deux doublets libres de l'oxygène ou du doublet libre de l'azote.

La liaison par pont d'hydrogène est à la base du phénomène d'association des molécules (liquides associés) dont la température d'ébullition est particulièrement élevée et dont la variation de viscosité avec la température est différente par rapport aux liquides normaux. Cette fonction viscosité-température joue un rôle capital dans le comportement des hydrocarbonés.

I.2.3 Structure et organisation des solides

I.2.3.1 Energie de cohésion et énergie thermique

Toute substance peut en principe exister sous trois états physiques distincts : solide, liquide et gaz. C'est la balance entre l'énergie de cohésion (rapprochant les atomes) et l'énergie thermique (tendant à les séparer) qui détermine l'état physique.

L'énergie de cohésion peut être définie comme l'énergie qu'il faudrait apporter au système pour le dissocier en ses éléments constitutifs, c'est-à-dire pour vaporiser la substance. L'énergie de cohésion est beaucoup plus élevée pour les corps dont les éléments constitutifs sont des atomes reliés entre eux par des liaisons fortes (métaux, céramiques) que dans le cas où les éléments constitutifs sont des atomes (gaz rares) ou des molécules (F₂, Cl₂,..., molécules organiques) reliés entre eux par des forces de liaison faibles.

L'énergie thermique résultant du mouvement continual des atomes est proportionnelle à la température absolue T (°K), suivant la relation :

$$E_{th} = k T$$

dans laquelle k représente la constante de BOLTZMANN ($1.381.10^{-23}$ J/K). Cela explique la transition des structures et des états de la matière avec la température.

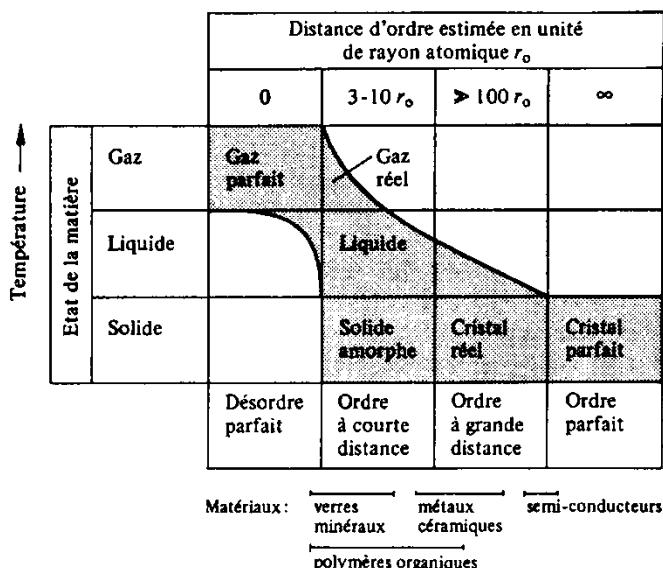


Figure I-9 : esquisse de l'évolution du degré d'organisation des atomes avec l'augmentation de la température

Lorsque l'énergie thermique est élevée par rapport à l'énergie de cohésion, tout état ordonné ou structuré des atomes est exclu : la matière se trouve alors à l'état gazeux dont la forme limite est représentée par le gaz parfait (Figure I-9).

L'état liquide constitue un état intermédiaire entre l'état gazeux et le solide cristallin. Les liquides sont caractérisés par un ordre à courte distance mais au-delà, l'ordre est rapidement perturbé; cet arrangement partiellement désordonné (structure amorphe) résulte de la présence d'espaces vides dont la taille peut atteindre la dimension d'un atome. La mobilité des vides dans les liquides est extrêmement grande. Ces espaces vides se déplacent constamment, ce qui permet aux liquides de s'écouler sous l'action de forces relativement faibles, caractéristiques de leur viscosité. À température déterminée, le volume des vides dans les liquides est constant : il augmente avec la température suivant une loi exponentielle.

Dans un cristal parfait, l'arrangement régulier des atomes s'étend à très grande distance : le cristal est caractérisé par un arrangement régulier et périodique des atomes liés entre eux par les forces de cohésion. Le cristal réel contient quant à lui un grand nombre de défauts. L'ordre à "grande distance" est absent dans un certain nombre de matériaux. C'est le cas des verres, de la majorité des polymères et de quelques alliages métalliques trempés : ce sont des matériaux amorphes. L'état vitreux est une forme cristable de la matière qui tend à se transformer en cristal lorsque les conditions thermodynamiques et cinétiques le permettent. Ainsi, à l'état solide, les polymères existent, soit sous une forme semi-cristalline, caractérisée par la présence de nombreux défauts et zones amorphes, soit sous une forme complètement amorphe (verre organique, caoutchouc).

Les céramiques se placent entre les métaux et les polymères en ce qui concerne leur tendance à la cristallisation. On rencontre des matériaux céramiques cristallins comme certains oxydes (MgO) et d'autres ayant une structure vitreuse, comme les verres minéraux obtenus par fusion de mélanges d'oxydes ($SiO_2 + Na_2O + CaO$).

La structure et l'organisation des liquides et solides sont à la base de leur comportement macroscopique et de leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques.

I.2.3.2 Structures des solides à liaisons covalentes (matériaux organiques) et iono-covalentes (céramiques)

Les solides à liaisons isotropes (métaux, matériaux ioniques) forment des structures cristallines compactes dont l'organisation est déterminée avant tout par le volume qu'occupent les atomes, c'est-à-dire par leur encombrement stérique. Dans le cas des solides à liaisons iono-covalentes, la situation est complètement différente. En effet, la liaison covalente ne peut se former que suivant des orientations bien déterminées.

Dans le cas des solides à liaisons à prédominance covalentes, la structure est déterminée en premier lieu par la géométrie des orbitales et accessoirement par l'encombrement des atomes (effet stérique). Nous n'aurons plus affaire, dans ce cas, à des solides ayant une densité d'empilement maximum.

Cette caractéristique conduit à des matériaux qui allient à la fois légèreté et résistance élevée qui résultent de liaisons fortes et orientées. L'exemple le plus typique de ce type de matériau est celui du diamant dont la densité est de 3,52. Un solide à empilement compact constitué d'atomes de carbone d'un diamètre égal à 0,154 nm aurait une masse volumique $\rho = 7,5 \text{ g cm}^{-3}$. Le diamant est le solide qui a la dureté et la rigidité la plus élevée.

Une autre caractéristique de la liaison covalente est de favoriser la formation de structures à longues chaînes (polymères). Dans le cas des matériaux organiques, ces structures polymères forment en général des macromolécules qui sont solubles dans les solvants organiques.

Dans les matériaux macromoléculaires (Figure I-10), les forces de cohésion intermoléculaires sont des forces de valence secondaire qui sont entre 10 et 100 fois plus faibles que les forces de liaison intramoléculaires qui lient les atomes de la chaîne entre eux.

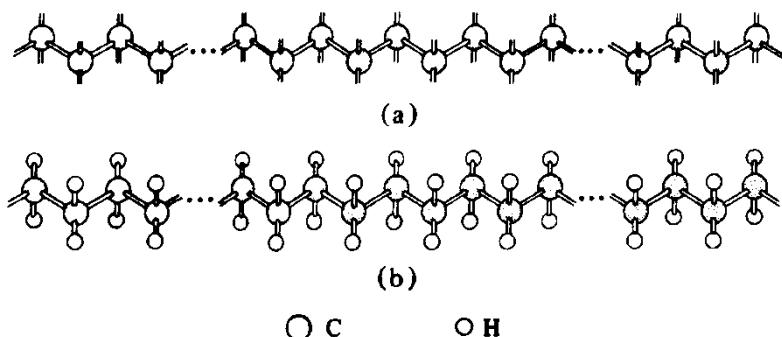


Figure I-10 : structure d'une chaîne macromoléculaire : (a) squelette carboné; (b) molécule de polyméthylène (polyéthylène, $(-\text{CH}_2-)_n$)

Ce sont ces forces de liaisons intermoléculaires qui constituent le lien le plus faible de ces matériaux. Ceci explique le niveau bas de leurs propriétés mécaniques : la rigidité des polymères organiques est en général 10^3 à 10^6 fois plus petite que celle du diamant qui est constitué exclusivement de liens covalents.

L'édification d'une structure polymère n'est possible qu'avec des éléments ayant une valence égale ou supérieure à 2. Les trois éléments principaux à la base de structures polymères sont l'oxygène (bivalent), le carbone et le silicium (tétravalent). Ces deux derniers éléments forment quatre liaisons simples et orientées suivant les angles d'un tétraèdre. Le carbone donne également des liaisons doubles, qui interviennent aussi dans certaines structures polymères.

La structure linéaire la plus simple qu'il soit possible de former au départ de l'atome de carbone est représentée à la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (a). Cette structure comporte un nombre important de sites covalents non occupés (deux par atome de carbone de la chaîne et trois par atome de carbone de fin de chaîne). Deux cas limites peuvent se présenter :

- si tous les sites libres sont occupés par un élément monovalent (qui sature la liaison) comme l'hydrogène, on obtient alors un polymère linéaire : le polyméthylène (Figure I-10 (b)). Ce matériau polymère est plus connu sous le nom de polyéthylène (PE) car il s'obtient par polymérisation de l'éthylène. Le polyéthylène est thermoplastique, c'est-à-dire que par élévation de la température, il passe à l'état fondu pour être mis en forme. La fusion de ce matériau polymère, qui est semi-cristallin, se produit à une température relativement basse ($130\text{--}140^{\circ}\text{C}$) en raison de la faiblesse des liaisons interchaînes. Lors de la fusion, la structure en chaîne est maintenue et le processus de fusion-solidification peut être répété un grand nombre de fois sans altérer la structure moléculaire du polymère ;
- si tous les sites libres sont occupés par un atome de carbone, on obtient alors la structure tridimensionnelle du diamant. Dans ce cas, il n'existe pas de molécules distinctes : la structure polymère a les mêmes dimensions que celles du cristal.

Les structures macromoléculaires peuvent être linéaires, ramifiées, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. A titre d'exemple, nous avons représenté à la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.2**, les différentes structures observées dans le cas du polyéthylène.

Les macromolécules organiques linéaires et ramifiées (Figure I-11 (a)) et (b) sont solubles et fusibles. Les structures tridimensionnelles (Figure I-11 (c)) sont insolubles et infusibles. Celles-ci possèdent une résistance thermique nettement plus élevée. En raison de cette caractéristique, le polyéthylène tridimensionnel est utilisé comme isolant électrique pour les lignes électriques souterraines à haute tension (200 kV). Le graphite constitue un exemple de structure macromoméculaire bidimensionnelle.

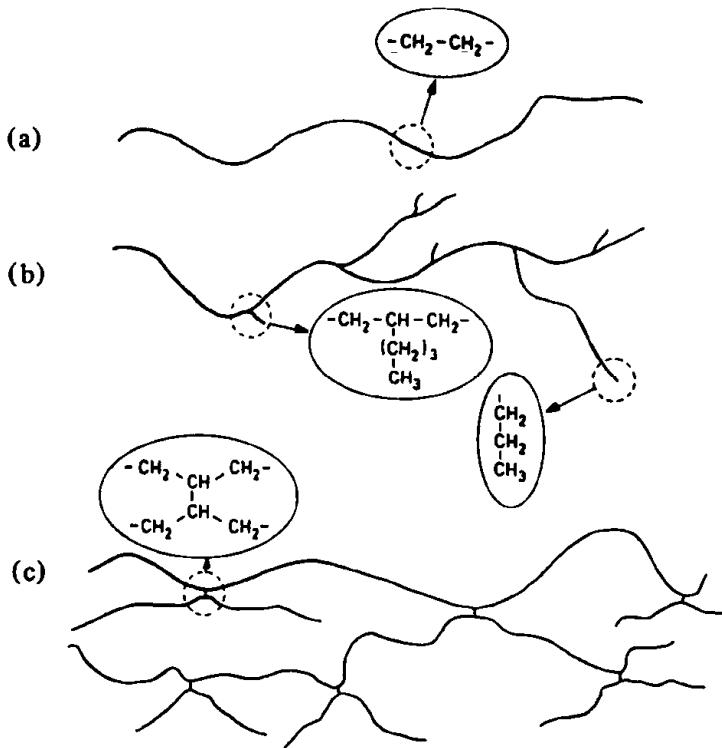


Figure I-11 : représentation schématique des polyéthylènes : (a) linéaires; (b) ramifiées; (c) réticulées

En combinaison avec l'oxygène, le silicium permet également l'édification de matériaux polymères (Figure I-12). L'édification de chaînes polysiloxaniques (Figure I-12 (a)) est favorisée par l'énergie de formation élevée de la liaison Si-O (452 kJ mol^{-1}). La liaison Si-Si (222 kJ mol^{-1}) apparaît surtout dans la structure polymère du silicium cristallin qui est analogue à celle du diamant. Le silicium cristallin est le matériau le plus utilisé dans la fabrication des circuits intégrés.

Dans une chaîne polysiloxanique (Figure I-12 (a)), il reste deux sites libres par silicium de la chaîne. Ceux-ci peuvent être occupés par des groupements organiques monovalents comme le groupement méthyle ($\text{CH}_3 -$). On obtient ainsi une macromolécule linéaire organominérale le poly(diméthylsiloxane) (Figure I-12 (b)), qui forme la structure de base des caoutchoucs silicones. Ceux-ci constituent une classe d'élastomères ayant une résistance très élevée à la température ($350\text{-}400^\circ\text{C}$).

Les sites libres de la chaîne polysiloxanique peuvent aussi être occupés par des cations minéraux (Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++}) qui forment, par l'intermédiaire d'un oxygène, des liaisons ioniques. On obtient alors des silicates minéraux comme le pyroxène (Figure I-12 (c)). Dans la structure de ce minéral, il n'y a que des liaisons fortes qui interviennent (iono-covalentes ou ioniques) et les matériaux polymères minéraux (céramiques) ont une rigidité beaucoup plus élevée que celle des polymères organiques dont les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons de VAN DER WAALS.

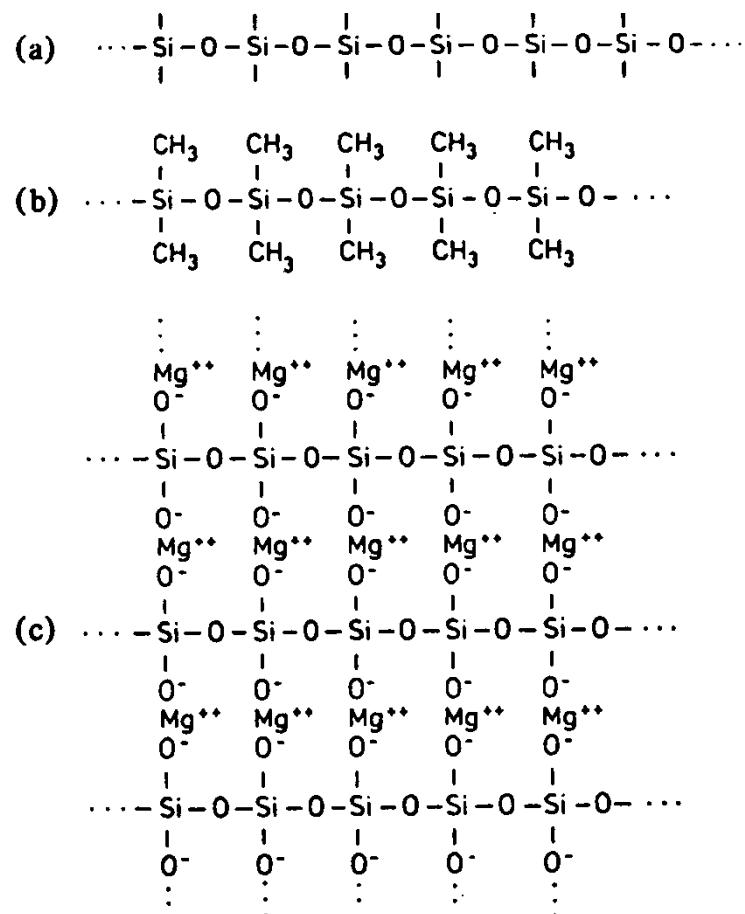


Figure I-12 : polymères organo-minéraux et minéraux dérivés du silicium: (a) chaîne polysiloxanique; (b) chaîne de poly(diméthylsiloxane) (silicone); (c) silicate en chaîne : un pyroxène (MgSiO_3)_n (céramique)

Des structures polymères se rencontrent donc dans les matériaux organiques et dans un grand nombre de céramiques. Ces structures polymères organiques et inorganiques présentent en général, à l'état fondu, une viscosité élevée (10^5 à 10^6 Pa.s). On rencontre souvent, dans ces matériaux, des structures amorphes (vitreuses ou caoutchoutiques) ou semi-cristallines.

I.2.4 Forces de liaison et grandeurs macroscopiques

Quelle que soit la nature des forces de liaison, le potentiel des forces d'attraction et de répulsion - et donc la résultante - varie avec la distance entre particules (Figure I-13). L'application d'une force extérieure directionnelle (vecteur) modifie leur position réciproque et mobilise une partie d'énergie de liaison ou d'énergie cohésive.

La force d'interaction est donnée par la fonction :

$$F(r) = \frac{d}{dr} \phi(r) = \frac{a}{r^{m+1}} - \frac{b}{r^{n+1}}$$

La position d'équilibre la plus stable d'interaction est atteinte pour une distance r_0 où l'énergie $\phi(r) = \text{minimum}$ et $F(r) = \frac{d}{dr} \phi(r) = 0$ correspondant au minimum d'énergie potentielle, soit au maximum d'énergie de liaison. L'aire de la surface de la fonction $F(r)$ représente l'énergie nécessaire pour extraire des particules hors de la zone d'interaction.

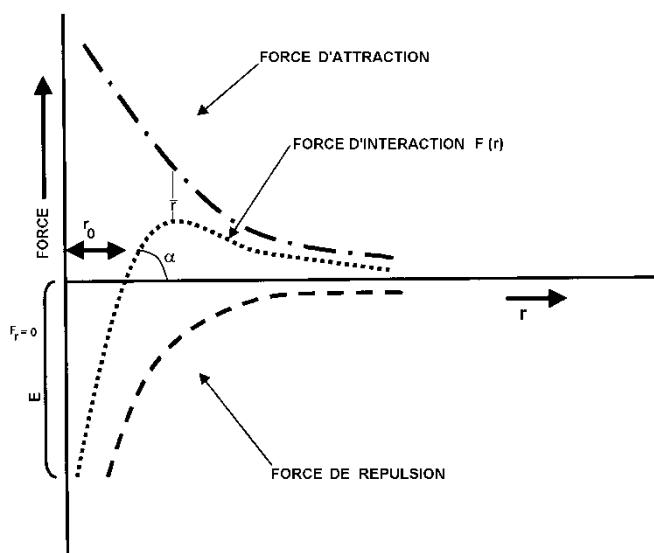


Figure I-13 : interaction entre les particules

A l'action d'une force extérieure qui tend à changer la distance r , réagissent les forces de liaison qui tentent de ramener les particules à la position d'équilibre. Pour des déplacements petits, on peut admettre que la fonction $F(r)$ est proportionnelle aux déplacements, ainsi une tangente au point d'équilibre r_0 permet de définir la constante d'élasticité. On constate ainsi que la constante d'élasticité définit la réaction des particules à l'action d'une force au voisinage de cet état. On constate aussi que pour des déplacements plus importants, la réaction des forces de liaison n'est plus proportionnelle à l'action d'une force extérieure génératrice de ces déplacements (Figure I-13).

A l'état d'équilibre à la température ambiante, les oscillations des atomes autour de la position d'équilibre, dues à l'énergie thermique, ont une amplitude de l'ordre de grandeur de $1/10$ de r_0 ; elle augmente avec l'élévation de la température. Lorsque l'amplitude des oscillations thermiques devient de l'ordre de grandeur de r_0 , l'énergie cinétique des particules approche le niveau E_{\min} . Dans ces conditions, par moment, ce niveau peut être dépassé, et les particules ainsi activées par l'énergie thermique peuvent transmettre par impact l'excès d'énergie à une de ses voisines, soit d'occuper une nouvelle position disponible caractérisée par un niveau énergétique plus bas. Dans le premier cas, la matière fond car l'ordre établi vient d'être changé, tout au moins à courte distance, ce qui permet l'inversion des positions des particules, caractéristique de l'état liquide. Plus faible est l'énergie thermique nécessaire pour exciter l'amplitude des oscillations, au point de susciter le changement des positions des particules par impact les unes contre les autres, plus basse est la température de fusion.

Un réseau plus parfaitement organisé, plus régulier, possède une température de fusion mieux définie. Les corps amorphes ou liquides surgelés (thermoplastiques) - bas poids moléculaires - n'ont généralement pas de point de fusion mais une zone de ramollissement. Lorsque le poids moléculaire augmente, la température de fusion devient de moins en moins bien définie.

Il a été démontré, dans quelques cas simples, que le module de YOUNG ou la limite d'élasticité, calculés en partant de l'énergie cohésive, sont très voisins de ceux mesurés (Figure I-14). Ceci indique que le module de YOUNG, du domaine purement élastique, est en relation directe avec l'énergie de liaison.

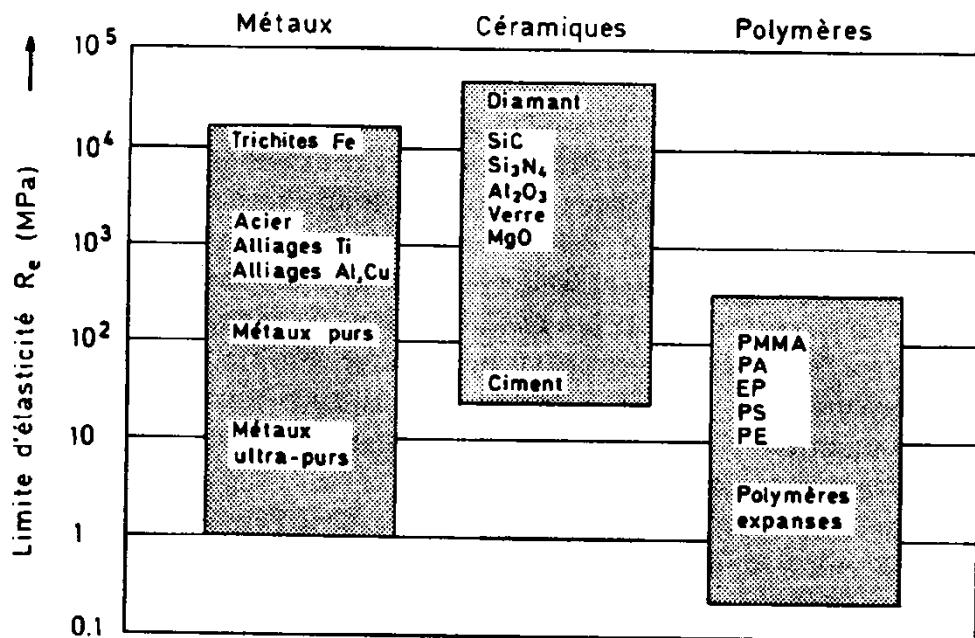


Figure I-14 : tableau comparatif des valeurs de la limite élastique R_e pour différents types de matériaux

On conçoit aussi que les phénomènes non élastiques tels que le flUAGE et la relaxation dépendent essentiellement de la structure et non pas du module de YOUNG ou des forces de liaison.

Les structures moléculaires non cristallines et les structures amorphes sont, en quelque sorte, un prolongement de structures ordonnées à courte distance et désordonnées à longue distance, caractéristiques des liquides.

La plupart des propriétés des liquides peuvent être expliquées par la théorie des cavités (EYRING, hole theory) qui postule la présence des vides au sein de leur structure. Ainsi, l'accroissement de viscosité en fonction de la température et la réduction de viscosité avec la pression sont des manifestations de variation de la liberté du mouvement des molécules. Il en résulte que les verres, caractérisés par la structure amorphe, sont considérés comme des liquides surgelés. Il en est de même en ce qui concerne les polymères, et en particulier les thermoplastiques dont le comportement plus ou moins rigide en fonction de la température est lié à la présence du "volume libre".

I.2.5 Matériaux composites

I.2.5.1 Définition

La technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois rigidité, résistance mécanique, ténacité et légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques et, pour atteindre cet objectif, il faut nécessairement utiliser un matériau composite. Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Egypte ancienne augmentaient les propriétés mécaniques des briques par adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibres de cellulose dans une matrice de lignine) sont des matériaux composites; le béton, et a fortiori le béton armé, sont aussi des matériaux composites.

Les matériaux de construction composites sont, en général, des corps dans lesquels une macrostructure est superposée à une microstructure de ses constituants. Par conséquent, toutes proportions gardées, leurs propriétés usuelles sont subordonnées à leur macrostructure au moins au même titre qu'à la microstructure de leurs composants.

Très fréquemment, les matériaux composites de construction sont formés de deux ou trois phases au moment de leur mise en œuvre; le processus de passage de l'état liquide à l'état solide a lieu dans des conditions souvent mal définies de chantier.

Les agrégats ou charges constituent une phase solide dispersée au sein d'une phase continue appelée "liant". Un malaxage devrait assurer une homogénéité macroscopique du mélange avant sa solidification. Il importe alors de dominer l'opération de malaxage d'une part, et le processus de solidification d'autre part, afin de conférer aux matériaux les propriétés escomptées par l'auteur du projet au moment de l'établissement des calculs.

Lors du malaxage et lors du passage à l'état solide, les propriétés du mélange sont dominées par la viscosité ainsi que par le frottement entre les éléments d'agrégats; ensuite, le comportement à l'état solide du matériau sera dominé par ses propriétés viscoélastiques.

I.2.5.2 Matériaux composites à base de fibres

Nous nous limiterons ici au cas simple des composites dont les fibres continues sont orientées dans une seule direction. Nous supposons également que les composants ont un comportement élastique et qu'il y a adhésion entre la fibre et la matrice.

Lorsqu'une force de traction est appliquée sur la section S du composite, dans une direction parallèle au sens des fibres (Figure I-15 (a)), la déformation dans les fibres et la matrice est identique ($\epsilon_c = \epsilon_f = \epsilon_m = \epsilon$), et la charge F_c se répartit sur les fibres et sur la matrice. La force F_f nécessaire à l'elongation des fibres est donnée par :

$$F_f = \epsilon E_f S_f$$

Équation 1

E_f et S_f sont respectivement le module de YOUNG et la surface de la section occupée par les fibres.

La force F_m requise pour la déformation de la matrice est égale à :

$$F_m = \varepsilon E_m S_m \quad \text{Équation 2}$$

où E_m et S_m représentent respectivement le module et la surface de la section occupée par la matrice.

La force F requise pour déformer le composite dans une direction parallèle aux fibres s'écrit :

$$F_c = F_f + F_m = \varepsilon (E_f S_f + E_m S_m) \quad \text{Équation 3}$$

Le module d'élasticité du composite se déduit de l'expression (Equation 3) :

$$E_c = \frac{F_c}{\varepsilon S} = E_f \frac{S_f}{S} + E_m \frac{S_m}{S} \quad \text{Équation 4}$$

Comme S_f/S et S_m/S sont respectivement égales à la fraction volumique des fibres f et à celle de la matrice $(1 - f)$, on obtient :

$$E_c = E_m (1 - f) + E_f f \quad \text{Équation 5}$$

Dans les composites fibreux, le module d'élasticité de la fibre est en général considérablement plus élevé que le module de la matrice, et la quasi-totalité de la force de traction est appliquée à la phase fibreuse. Pour fixer les idées, considérons un composite de fibres de carbone ($E_f = 300$ GPa) et résine époxyde ($E_m = 2$ GPa) contenant 50 % de fibres en volume. On calcule :

$$E_c = 1 + 150 = 151 \text{ GPa} \quad \text{Équation 6}$$

Dans ces conditions, on peut dire qu'en pratique, la contrainte a été transférée intégralement au renfort fibreux.

Si la force F est appliquée dans une direction perpendiculaire au sens des fibres (Figure I-15(b)), la contrainte appliquée aux fibres et à la matrice est identique :

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f \quad \text{Équation 7}$$

Dans ce cas, l'allongement du composite est égal à la somme des allongements de la fibre et de la matrice :

$$\Delta l_c = \Delta l_f + \Delta l_m \quad \text{Équation 8}$$

Ceci implique que la déformation relative ε_c du composite est reliée à la déformation relative de la fibre et de la matrice par :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f f + \varepsilon_m (1 - f)$$

Équation 9

En introduisant les modules d'élasticité, on peut écrire :

$$\frac{\sigma_c}{E_c} = f \frac{\sigma_f}{E_f} + \frac{(1 - f)\sigma_m}{E_m}$$

Équation 10

On obtient à partir de (Equation 7) :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f}{E_f} + \frac{1 - f}{E_m}$$

Équation 11

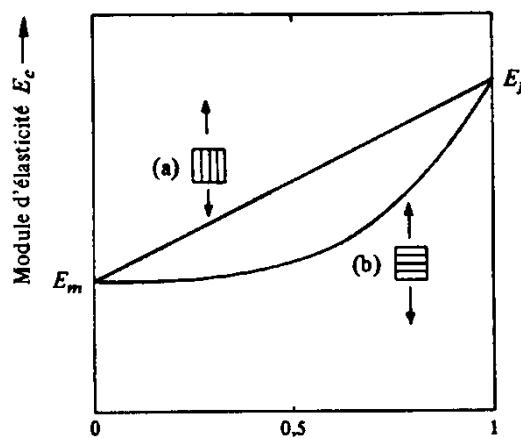


Figure I-15 : variation du module d'élasticité E_c d'un composite fibreux unidirectionnel en fonction de la fraction volumique en fibres lorsque les fibres sont parallèles à la direction de traction (a) et perpendiculaires à celles-ci (b). E_m et E_f représentent respectivement le module de la matrice et le module de la fibre

En calculant suivant (Equation 11) le module E_c pour le composite fibre de carbone/époxyde mentionné plus haut, on obtient :

$$E_c = \frac{1}{[0,5/300 + 0,5/2]} \approx 4$$

Équation 12

Dans ce cas, on observe que, jusqu'à une fraction volumique relativement élevée, le renfort fibreux influence très peu la rigidité du composite (Figure I-15 (b)). Dans ces conditions, on ne tire pas parti du module d'élasticité élevé des fibres. Comme on peut le voir à la Figure I-16, des conclusions identiques s'imposent pour la résistance à la rupture qui est maximale lorsque la traction s'exerce parallèlement aux fibres.

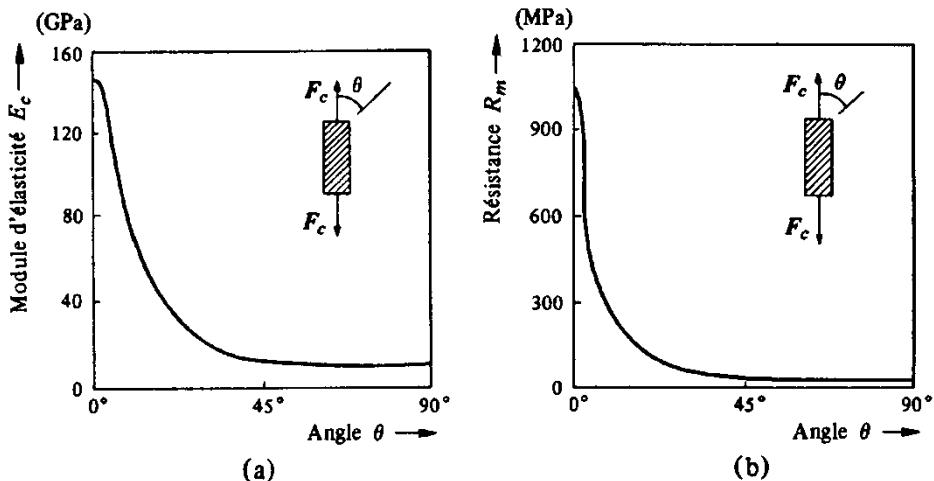


Figure I-16 : effet de l'orientation des fibres sur le module d'élasticité E_c (a) et la résistance R_m (b) d'un composite résine époxyde/fibres de carbone [d'après DAVIS, 1984]

Pour tirer parti des propriétés mécaniques élevées des composites à base de fibres, il est absolument indispensable de les utiliser dans des conditions où la force de traction a une direction quasi-parallèle aux fibres.

C'est ce qui explique que les composites fibreux non orientés aient des propriétés mécaniques beaucoup moins élevées que les composites bi- ou surtout unidirectionnels. Ainsi, on montre que le module d'élasticité d'un composite fibreux non orienté vaut $1/5$ du module d'élasticité parallèle aux fibres du composite unidirectionnel de même composition. Dans le cas d'une répartition statistique dans un plan, le module d'élasticité parallèle au plan est égal à $3/8$ du module d'élasticité maximum d'un composite unidirectionnel de même composition.

Jusqu'à présent, nous n'avons pris en considération que des fibres longues. On peut montrer que les composites constitués de fibres courtes ont un comportement mécanique équivalent à celui des composites à fibres de longueur infinie si le rapport de la longueur de la fibre à son diamètre (facteur de forme : l/d) dépasse une certaine valeur critique de l'ordre de 100. La valeur critique l_c est donc d'autant plus grande que le diamètre de la fibre de renfort est élevé. Dans ces calculs, on suppose une adhésion parfaite entre la fibre et la matrice qui ont toutes deux un comportement élastique idéal.

I.2.5.3 Matériaux composites à phases dispersée et continue

Tous les matériaux composites ne sont pas constitués d'une matrice continue renforcée par des fibres : ces dernières peuvent être remplacées par une phase dispersée non renforçante. C'est le cas des bétons hydrauliques et bitumineux.

Le modèle développé est plus compliqué dans ce cas car il doit intégrer l'influence de toute une gamme de paramètres comme le type de ciment, les différents granulats, les ajouts et additions éventuels, le type de cure et de maturation,... Chaque variable a un niveau d'influence différent sur les propriétés mécaniques.

On retrouve, dans la documentation sur les bétons hydrauliques, différents modèles de prédiction: certains sont statistiques et ne semblent s'appliquer qu'aux bétons pour lesquels ils ont été développés tandis que d'autres sont plus généraux et plus proches des lois fondamentales qui concernent le comportement mécanique des bétons.

I.2.5.3.1 Modèle de REUSS

L'hypothèse principale du modèle de REUSS est la suivante : les déformations en tout point sont uniformes. Ce qui implique que la déformation du béton est égale à la déformation de la pâte et des granulats. Dans ce modèle, on considère aussi que l'adhérence entre les phases est parfaite. La Figure I-17 représente ce modèle. L'équation 13 définit cette relation. A partir de la somme des forces donnant une force F qui, elle, est appliquée sur le béton, on obtient, par des manipulations mathématiques, la relation donnée par l'équation 14. Cette relation calcule la moyenne arithmétique des modules de la pâte et des granulats.

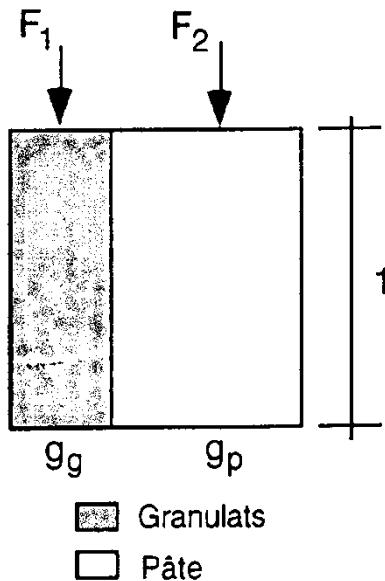


Figure I-17 : représentation du modèle de REUSS

$$\varepsilon_b = \varepsilon_p = \varepsilon_g \quad \text{Équation 13}$$

$$E_b = E_p(1 - g) + gE_g \quad \text{Équation 14}$$

Ce modèle représente plus particulièrement des granulats flexibles dans une pâte rigide. Ce qui implique que le module élastique de la pâte est supérieur à celui des granulats. Généralement, et particulièrement dans le cas des Bétons Compactés au Rouleau (BCR), ce n'est pas le cas. Dans le cas du retraitement des chaussées par la méthode du BCR, on se retrouve avec un béton dont les granulats (contenant de l'asphalte) sont plus flexibles que la pâte.

I.2.5.3.2 Modèle de VOIGT

La Figure I-18 représente schématiquement ce modèle. Contrairement au modèle précédent, celui-ci fait l'hypothèse que les contraintes en tout point sont uniformes. Cette hypothèse est décrite par l'équation 15. Ceci implique une modification du dernier modèle dans la relation finale. En effet, la relation qui est donnée par ce modèle calcule la moyenne harmonique des modules élastiques. L'équation 16 représente cette moyenne.

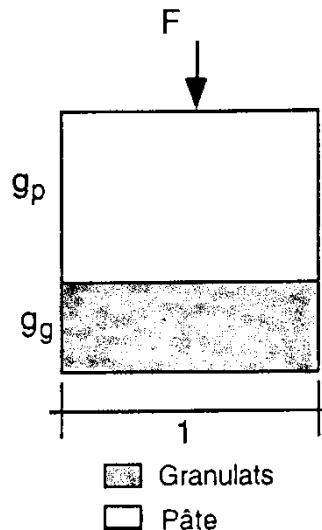


Figure I-18 : représentation du modèle de VOIGT

$$\sigma_b = \sigma_p = \sigma_g \quad \text{Équation 15}$$

$$1/E_b = (1 - g)/E_p + g/E_g \quad \text{Équation 16}$$

Ce modèle correspond à la situation où les granulats sont durs et incorporés dans une matrice qui est plus flexible.

I.2.5.3.3 Modèle d'HIRSH et DOUGILL

Ce modèle fait une combinaison des deux modèles précédents, c'est-à-dire de VOIGT et de REUSS. Il divise le béton en deux parties. Ces deux parties sont bien décrites dans la Figure I-19. La partie A correspond au comportement décrit par le modèle de REUSS et donne la relation (Equation 17). La partie B correspond au modèle de VOIGT (Equation 18). Si on assume qu'une moitié du béton répond au comportement décrit par VOIGT et l'autre répond au comportement de REUSS, on obtient l'équation 19.

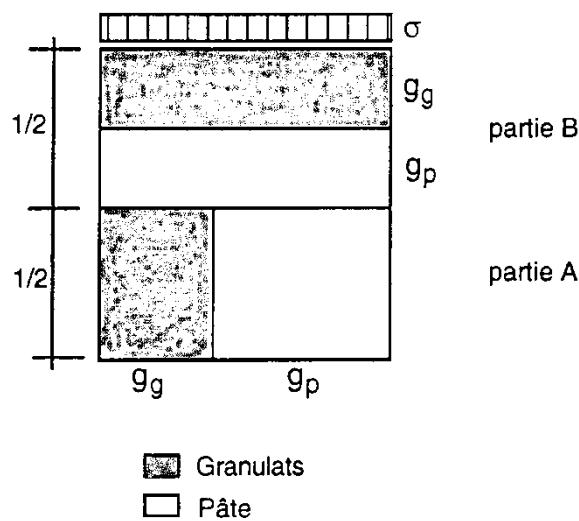


Figure I-19 : représentation du béton selon HIRSH et DOUGILL

$$E_A = E_p(1-g) + E_g g \quad \text{Équation 17}$$

$$1/E_B = (1-g)/E_p + g/E_g \quad \text{Équation 18}$$

$$1/E_B = 0,5 \left((1-g)/E_p + g/E_g \right) + 0,5/(E_p(1-g) + E_g g) \quad \text{Équation 19}$$

Le modèle d'HIRSH et DOUGILL s'applique aux bétons dont la matrice est plus ductile que la phase dispersée. Il correspond à la moyenne harmonique des modèles de VOIGT et de REUSS.

I.2.5.3.4 Modèle de POPOVICS

Ce modèle est lui aussi une combinaison des deux premiers modèles, celui de VOIGT et celui de REUSS. Comme le modèle précédent, il divise le béton en deux parties. Par contre, la schématisation est différente. La Figure I-19 a subi une rotation de 90 degrés. La Figure I-20 représente le résultat de cette rotation. La partie A correspond au comportement décrit par le modèle de REUSS et donne la relation (Equation 20). La partie B correspond au modèle de VOIGT (Equation 21). Si on assume, encore une fois, qu'une moitié du béton répond au comportement décrit par VOIGT et l'autre répond au comportement de REUSS, on obtient l'équation 22.

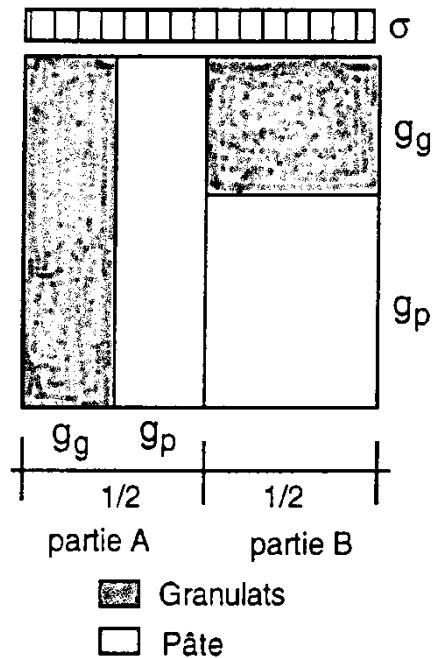


Figure I-20 : représentation du béton selon POPOVICS

$$E_A = E_p(1-g) + E_g g \quad \text{Équation 20}$$

$$1/E_B = (1-g)/E_p + g/E_g \quad \text{Équation 21}$$

$$E_b = 0,5 \left((1-g)/E_p + g/E_g \right) + 0,5/(E_p(1-g) + E_g g) \quad \text{Équation 22}$$

Le modèle de POPOVICS s'applique aux bétons dont la matrice est moins ductile que la phase dispersée. Il correspond à la moyenne arithmétique des modèles de VOIGT et de REUSS.

I.2.5.3.5 Modèle de BACHE et NEPPER-CRISTENSEN

Ces deux chercheurs ont fait une analyse dimensionnelle et ils ont développé un modèle qui est représenté par l'équation 23. Cette équation correspond à la moyenne géométrique des déformations des différentes phases.

$$E_b = E_p^{1-g} E_g g \quad \text{Équation 23}$$

I.2.5.3.6 Modèle de COUNTO

Ce modèle n'est qu'une modification du modèle de VOIGT. Ce modèle est représenté par l'équation 24.

$$\frac{1}{E_b} = \left(1 - g^{0.5}\right)/E_p + 1/\left[\left(1 - g^{0.5}\right)/g^{0.5} E_p + E_g\right] \quad \text{Équation 24}$$

I.2.5.3.7 Modèle d'HASHIN

Ce modèle semble bien s'appliquer au béton car il suppose que le béton est un composite avec des inclusions sphériques de différentes grosseurs. L'hypothèse de ce modèle est la suivante: l'empilement des sphères formées par les inclusions et l'enrobé de pâte de ciment constitue un arrangement "appolonien". Cela signifie que l'espace est totalement occupé par l'empilement. On obtient l'équation 25 en effectuant un développement mathématique.

$$E_b = \frac{\left(E_p + E_g\right) + \left(E_g - E_p\right)g}{\left(E_p + E_g\right) - \left(E_g - E_p\right)g} E_p \quad \text{Équation 25}$$

I.3 Rhéologie des matériaux

I.3.1 Comportement d'un corps élastique

Au chapitre précédent, nous avons examiné l'origine, la nature et les types de liaison entre les particules formant des solides ou des liquides. Ces liaisons restreignent le champ des mouvements relatifs des particules et forment la base des réactions des corps à l'action des sollicitations.

Une réaction peut avoir un caractère élastique, c'est-à-dire qu'elle ramène la distance entre les particules à sa valeur initiale d'équilibre, immédiatement après la disparition de la force extérieure qui vient de modifier la position relative entre ces particules. Ainsi, la réaction est une fonction de l'action et elle est indépendante du temps, soit de la vitesse de son application, de son accélération ou de sa durée.

$$f(\sigma, \varepsilon) = 0$$

L'acier de construction dans sa phase élastique est un représentant de cette classe des corps, caractérisés avec une précision suffisante pour les besoins de la pratique, par la relation linéaire :

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z)] \quad \text{Équation 26}$$

Pour un élastomère doué d'une grande déformabilité, cette relation n'est pas linéaire; pourtant, ce corps est élastique, il reprend sa forme initiale immédiatement après la suppression des sollicitations. Un autre type d'élastomère est caractérisé par son élasticité retardée; il reste élastique, il reprend avec retard sa forme primitive après la suppression des sollicitations.

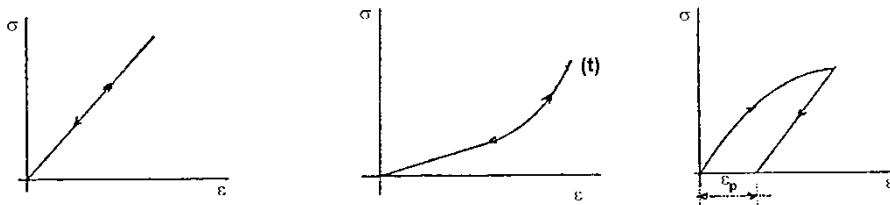


Figure I-21 : comportement de divers corps élastiques et plastiques

Enfin, la réaction peut être partiellement élastique et dans ce cas, une partie de la déformation causée par des sollicitations se conserve sous forme d'une déformation permanente. L'aire de surface comprise entre la ligne de mise en charge et celle de décharge représente le travail dissipé. Cependant, son comportement futur conserve son caractère élastique (Figure I-21). Le corps élastique correspondant à l'équation 26 porte le nom de corps de Hooke (1635-1703), physicien anglais qui postulat la proportionnalité de la charge et de la déformation; l'expression mathématique de cette loi

$$\varepsilon = \sigma / E$$

Équation 27

est due à YOUNG (1741-1820), qui introduit le coefficient d'élasticité, dit module de YOUNG. La généralisation de l'expression de YOUNG, représentée par l'équation 27 est obtenue grâce à l'introduction du coefficient de POISSON (1781-1840).

Il en résulte que pour préciser la réaction d'un corps élastique et isotrope à l'action des sollicitations, il est nécessaire de connaître deux constantes matérielles E et ν .

Dans un cas particulier de pression hydrostatique p :

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \sigma_y = \sigma_z = -p \\ \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z &= \Delta = \frac{-3p(1-2\nu)}{E}\end{aligned}$$

donc

$$-\frac{p}{\Delta} = K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$$

où K est une constante dérivée, module de compressibilité, s'appliquant à la variation du volume sans changement de forme, qui a lieu sous l'action d'un tenseur isotrope.

I.3.2 Principe de décomposition du tenseur contrainte et du travail de déformation

Etant donné qu'un tenseur général des contraintes peut être scindé en un tenseur isotrope et son déviateur, le travail de déformation peut être représenté par la somme du travail de changement de forme W_o et du travail de variation volumique W_v , soit (Equation 28) :

$$W = W_v + W_o = \frac{1}{2E} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1)$$

Equation 28

avec

$$W_v = \frac{1-2\nu}{6E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2$$

$$\text{d'où } W_o = \frac{1}{12G} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]$$

où $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ est le module de glissement (ou module de résistance au changement de forme).

L'idée de décomposer le travail de déformation en ses deux parties du travail de changement de forme et de travail de changement du volume s'avère très féconde dans l'établissement du critère de plasticité [HUBER (1904) - von MISES (1913) - HENCKY (1924)].

I.3.3 Classification des matériaux

I.3.3.1 Principes généraux

L'idée de la décomposition de l'énergie emmagasinée présente également un intérêt dans l'établissement d'une classification générale des corps. En effet, si l'on peut scinder un tenseur de contrainte en sa fraction isotrope et son déviateur, on peut également décomposer le tenseur de déformation en déformation volumétrique et déformation de distorsion.

Ainsi, au lieu de représenter la réaction d'un corps à l'action d'une sollicitation extérieure globale, on peut la formuler par la déformation du volume sous l'action d'un tenseur isotrope et ensuite par la distorsion résultant de l'action d'un déviateur.

D'une manière générale, l'ensemble de ces relations conduit à l'établissement d'une équation d'état du corps étudié.

Pour un corps parfaitement élastique tel que le corps de Hooke, ces relations sont indépendantes du temps, de sorte que ces relations sont données à l'aide de grandeurs mécaniques telles que contraintes et déformations. Les grandeurs thermodynamiques sont nécessaires dans l'établissement des équations d'état d'autres types de corps :

- \bar{T}_v : le tenseur contrainte isotrope (volumétrique)
- \bar{T}_d : le tenseur contrainte déviateur
- $\bar{\epsilon}_v$: le tenseur déformation volumétrique
- $\bar{\epsilon}_d$: le tenseur déformation distorsion
- $\dot{\bar{\epsilon}}_v$: le tenseur gradient de déformation volumétrique
- $\dot{\bar{\epsilon}}_d$: le tenseur gradient de déformation distorsion

I.3.3.2 Solide d'EUCLIDE

EUCLIDE (306-283 avant J-C) imagina un corps répondant aux équations d'état

$$\bar{\varepsilon}_v = 0, \quad \bar{\varepsilon}_d = 0$$

Dans ce corps indéformable, les déformations volumétriques et de distorsion sont nulles. Un tel corps n'existe pas dans la nature.

Notons au passage que la géométrie d'EUCLIDE est basée sur l'existence hypothétique d'un corps indéformable. Un tel corps est inapte à emmagasiner une quelconque quantité d'énergie potentielle. Ses constantes matérielles sont :

$K \rightarrow \infty$	$K = \text{module de compressibilité volumétrique}$
$G \rightarrow \infty$	$G = \text{module de glissement}$
$E \rightarrow \infty$	$E = \text{module d'élargissement}$
$\nu \rightarrow \infty$	$\nu = \text{coefficient de POISSON.}$

I.3.3.3 Liquide de PASCAL

Quand :

$$K \rightarrow \infty$$

$$G \rightarrow 0$$

on obtient le liquide de PASCAL (1622-1662). Bien qu'incompressible, ce liquide n'offre aucune résistance à l'action d'un déviateur. PASCAL imagina ce fluide idéal pour ses études d'hydraulique. Ce liquide est également inapte à accumuler une quelconque quantité d'énergie potentielle. Son équation d'état est :

$$\bar{\varepsilon}_v = 0 \quad \bar{T}_d = 0$$

La déformation volumétrique de même que le déviateur des contraintes sont toujours nuls.

I.3.3.4 Fluide de NEWTON

Les fluides réels sont compressibles (K possède une valeur finie) et ils offrent une réaction à l'action d'un déviateur de contrainte. Dans ce cas, à condition que le régime soit laminaire, NEWTON (1642-1727) a proposé une relation de proportionnalité entre le déviateur de contrainte et le gradient de vitesse (Figure I-22).

$$\tau = \mu \dot{\gamma}$$

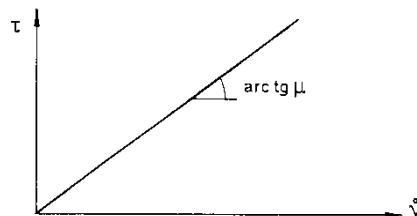


Figure I-22 : fluide de NEWTON

Ce fluide est caractérisé par une viscosité dynamique constante (en mPa.s (= 1 centipoise)). Les fluides newtoniens sont assez nombreux : eau, huile,... En utilisant le tenseur isotrope et son déviateur d'une part, la déformation volumétrique et la distorsion d'autre part, on peut écrire pour le fluide newtonien que :

$$\bar{T}_d = \mu \cdot \bar{\varepsilon}_d \quad \text{et} \quad \bar{T}_v = K \cdot \bar{\varepsilon}_v$$

On voit que lorsque :

$$\mu \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad K \rightarrow \infty$$

on obtient les conditions du fluide de PASCAL.

I.3.3.5 Solide de Hooke

Le solide de Hooke (1635-1703) est caractérisé par des relations linéaires entre, respectivement, les tenseurs contrainte volumétrique et de distorsion d'une part, et les tenseurs déformations volumétriques et de distorsion d'autre part.

$$\bar{T}_v = K \bar{\epsilon}_v \quad \text{et} \quad \bar{T}_d = G \bar{\epsilon}_d$$

avec $K \rightarrow \infty$ et $G \rightarrow \infty$, le solide de NEWTON devient incompressible et indéformable (EUCLIDE).

I.3.3.6 Classification

Les quatre corps dont il a été question ci-dessus peuvent être ordonnés sur le diagramme suivant (Tableau I-5):

Tableau I-5 : classement des corps réels par rapport aux liquides de Newton et solides de Hooke

SOLIDES		CORPS REELS	LIQUIDES	
EUCLIDE	HOOKE		NEWTON	PASCAL
$\bar{\epsilon}_v = 0$	$\bar{T}_v = K \bar{\epsilon}_v$	métaux	$\bar{T}_v = K \bar{\epsilon}_v$	$\bar{\epsilon}_v = 0$
$\bar{\epsilon}_d = 0$	$\bar{T}_d = G \bar{\epsilon}_d$	pierres sols	$\bar{T}_d = \mu \bar{\epsilon}_d$	$\bar{T}_d = 0$
$K \rightarrow \infty$ $G \rightarrow \infty$	K fini G fini	verres plastiques peintures	K fini μ fini	$K \rightarrow \infty$ $\mu = 0$

Les matériaux de construction occupent la partie centrale du diagramme de classification générale. Les aciers et les pierres sont assimilables, dans les limites d'utilisation pratique, à des solides de Hooke, alors que les peintures et l'eau sont assimilables à des liquides de NEWTON. Toutefois, un nombre important de matériaux ont des propriétés intermédiaires de type viscoélastiques.

L'étude de ce dernier type de matériaux est faite en combinant les caractéristiques des corps élastiques et celles des fluides visqueux. Ceci nous conduit à l'étude des modèles mécaniques des matériaux.

I.4 Etude des modèles mécaniques

I.4.1 Modèles élémentaires

Le corps de Hooke peut être représenté par la réaction qu'offre un ressort parfait à une sollicitation extérieure (Figure I-23).

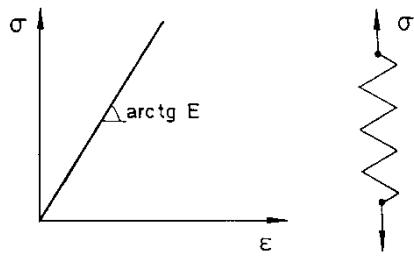


Figure I-23 : modèle de Hooke

Le fluide de NEWTON, quant à lui, peut être figuré par la réaction d'un dash-pot (Figure I-24).

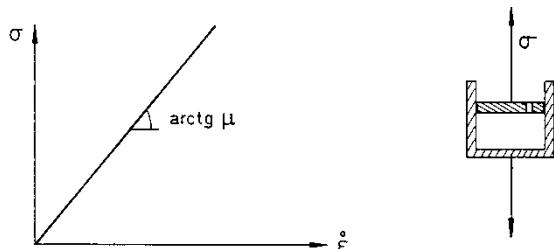


Figure I-24 : modèle de Newton

Lorsque le temps de mise en charge intervient, les deux modèles précités donnent (Figure I-25) :

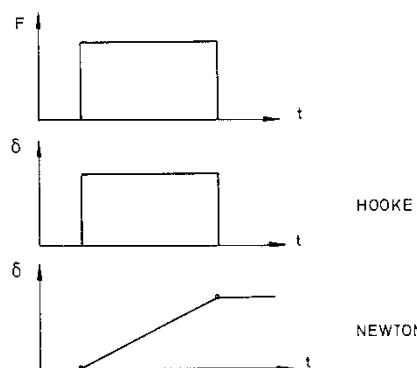


Figure I-25 : effet du temps sur les modèles de Hooke et de Newton

Le ressort de Hooke se déforme d'une certaine longueur δ (Figure I-25). Lorsque la charge disparaît, la déformation s'annule et il ne reste pas de déformation rémanente. Par contre, le fluide visqueux déformé reste figé dans l'état qu'il aurait lors de la suppression de la (Figure I-25).

Afin de représenter le mécanisme de frottement interne, solide, qui joue un rôle important dans le comportement de certains composites (bétons frais, sols,...), nous faisons appel au modèle de COULOMB (1736-1806). Il est figuré par un solide d'EUCLIDE, que l'on tente de déplacer par translation sur une surface rigide indéformable.

La réaction à l'action de la force F , appliquée en vue d'effectuer ce déplacement, provient du frottement solide entre le corps et son support. Le corps étant appliqué sur son support grâce à une force P , il existe une relation entre F et P donnée sous la forme du diagramme (Figure I-26).

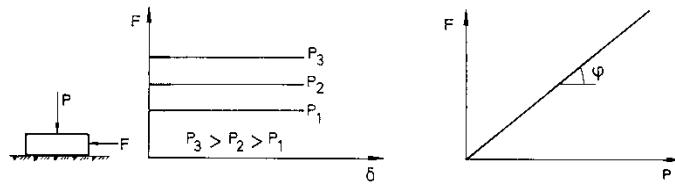


Figure I-26 : frottement (F) en fonction du déplacement (δ) et de la pression d'application

L'équation d'état du frottement est :

$$F = k P$$

Si une force initiale, constante, c , applique le frotteur, cette relation devient :

$$F = c + k P$$

Le diagramme $F = f(P)$ présente alors un intercepte non nul et égal à c .

Notons enfin que pour certaines applications impliquant la notion de destruction interne irréversible (traction sur des feutres ou des géotextiles non-tissés), on fait appel à la notion de crémaillère (Figure I-27).

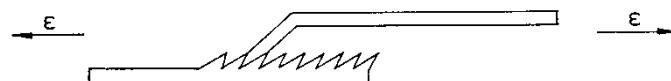


Figure I-27 : modèle de la crémaillère

Ce système permet les élongations (raccourcissements) mais empêche tout retour à la position initiale. Pour la crémaillère, l'équation représentative est :

$$\varepsilon \geq 0 \text{ (ou } \leq 0\text{)}$$

I.4.2 Modèles composés

I.4.2.1 Modèle de MAXWELL

Lorsque l'on met en série le solide de Hooke et le liquide de Newton, on obtient un corps viscoélastique dit liquide de Maxwell (1831-1879). Sa déformation comporte une fraction élastique (ε_e) due à la présence du ressort et une fraction visqueuse (ε_μ) due à la présence du dash-pot (Figure I-28). La déformation totale vaut :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_\mu \quad \text{Équation 29}$$

En différentiant, on obtient :

$$\frac{d \varepsilon}{dt} = \frac{d \varepsilon_e}{dt} + \frac{d \varepsilon_\mu}{dt} \quad \text{Équation 30}$$

Or

$$\frac{d \varepsilon_e}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d \sigma}{dt}$$



Figure I-28 : modèle de MAXWELL

Nous avons :

$$\frac{d \varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d \sigma}{dt} + \frac{d \varepsilon_\mu}{dt} \quad \text{Équation 31}$$

Cette équation peut être résolue pour divers types de sollicitations extérieures.

Nous examinerons successivement :

- la relaxation;
- le fluage.

La relaxation consiste en la diminution des contraintes internes d'un corps sollicité à déformation constante. Dans le cas du modèle de MAXWELL, imaginons un déplacement instantané des extrémités libres du modèle et étudions l'évolution de la contrainte en fonction du temps.

L'équation du corps est donnée par l'équation 31. En l'égalant à zéro, on obtient :

$$-\frac{1}{E} \frac{d \sigma}{dt} = \frac{d \varepsilon_\mu}{dt} \quad \text{Équation 32}$$

Cette relation a comme signification physique que, à chaque instant, la déformation visqueuse ε_μ , qui a eu lieu à déformation totale constante, est compensée par une perte de contrainte dans l'ensemble. Ce phénomène s'appelle la relaxation. Il est assez fréquent dans le monde de la construction.

En réalité, toutes les pièces sollicitées sont, à des degrés divers, sujettes à la relaxation :

- câbles de précontraintes;
- ancrages dans le sol, ...

En introduisant l'équation du fluide de NEWTON sous la forme :

$$\frac{d \varepsilon_\mu}{dt} = \frac{\sigma}{\mu}$$

dans la relation (Equation 32), on obtient :

$$-\frac{d \sigma}{dt} = \frac{E}{\mu} \cdot \sigma \quad \text{Équation 33}$$

En intégrant :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\theta}} \quad \text{où} \quad \theta = \frac{\mu}{E}$$

Équation 34

θ est la contrainte de relaxation. C'est la durée nécessaire pour que la contrainte chute de 1/e de sa valeur.

Cette constante, caractéristique d'un matériau donné, vaut par exemple 45 minutes pour le bâti de houille et 10^{-8} sec. pour un fluide peu visqueux tel que le benzène.

La constante de relaxation diminue avec la température selon la loi :

$$\theta = \theta_0 e^{-\frac{\alpha}{T}}$$

Équation 35

Le flage consiste en la modification de la géométrie d'un corps sollicité de manière permanente et constante en fonction du temps. Dans le cas du fluide de MAXWELL, imaginons que l'on pende aux ressort et dash-pot un poids et examinons l'évolution de la déformée totale (Figure I-29).

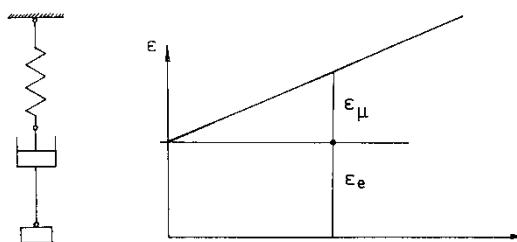


Figure I-29 : corps de MAXWELL sous flage

L'équation 30 donne :

$$\frac{d \varepsilon}{dt} = \frac{d \varepsilon_e}{dt} + \frac{d \varepsilon_\mu}{dt}$$

$$\frac{d \varepsilon_e}{dt} = 0$$

Donc :

$$\frac{d \varepsilon_e}{dt} = \frac{d \varepsilon_\mu}{dt} = \frac{\sigma}{\mu}$$

La déformation totale vaudra :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\mu} t \\ \varepsilon &= \frac{\sigma}{E} \left(1 + \frac{t}{\theta} \right) \quad \text{où} \quad \theta = \frac{\mu}{E} \end{aligned}$$

Équation 36

Le diagramme $\varepsilon = f(t)$ est donc linéaire avec un intercepte à l'origine valant la déformation élastique.

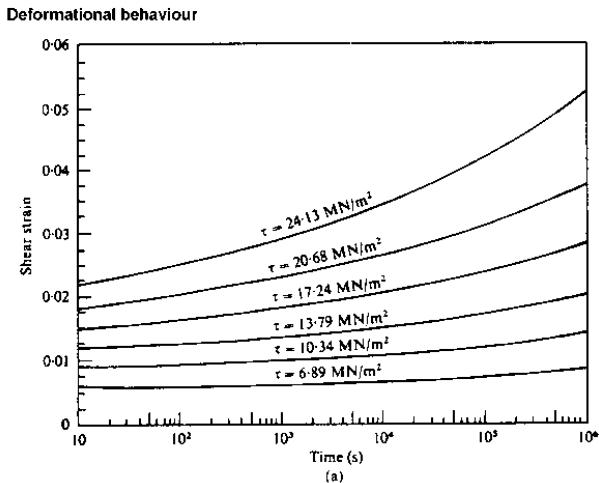


Figure I-30 : courbe de fluage du PMMA en cisaillement à 20°C

Le phénomène de fluage (Figure I-30) est très fréquent et quasi omniprésent car il touche tous les corps sollicités par des charges constantes :

- suspentes de pont;
- structures portantes;
- toiles de structures gonflables,...

I.4.2.2 Modèle de KELVIN

Le corps viscoélastique de KELVIN (1824-1907) s'obtient par la juxtaposition en parallèle du solide de Hooke et du liquide de Newton (Figure I-31):

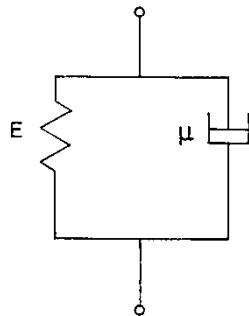


Figure I-31: corps de KELVIN

Son équation d'état est :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_\mu = \varepsilon \quad \text{Équation 37}$$

et

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\mu = \varepsilon E + \mu \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Équation 38}$$

Le corps de KELVIN soumis à la relaxation transférera l'entièreté de sa charge interne au ressort. Il n'y aura donc pas de diminution de charge, donc pas de relaxation.

Dans le cas du fluage, la contrainte extérieure appliquée sera transmise progressivement au ressort jusqu'à reprise totale par ce dernier.

L'équation 38 donne, en effet :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\mu$$

Or :

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad \text{dans le cas du fluage}$$

donc :

$$-\frac{d\sigma_e}{dt} = \frac{d\sigma_\mu}{dt}$$

$$-E \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} \cdot \mu$$

En intégrant et en tenant compte des conditions limites, on obtient :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right) \quad \text{où } \theta = \frac{\mu}{E} \quad \text{Équation 39}$$

Ce qui fournit le diagramme suivant (Figure I-32):

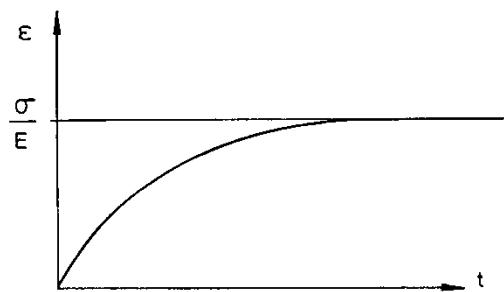


Figure I-32 : fluage du corps de KELVIN

I.4.2.3 Modèle de BOLTZMANN

La mise en série des corps de MAXWELL et de KELVIN donne le modèle de BOLTZMANN (Figure I-33). Ce modèle rend assez bien compte du comportement des composites réels, tels que le béton à liant hydraulique, le béton résineux, les polymères,...

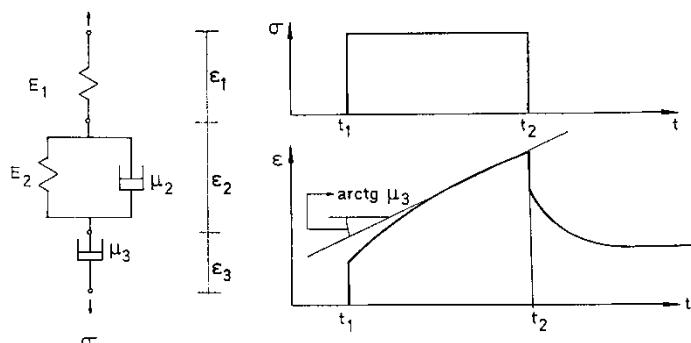


Figure I-33 : modèle de BOLTZMANN

Lors de l'application d'une charge à un tel type de matériau, la déformation totale vaut :

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \\ &= \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta_2}} \right) + \frac{\sigma}{\mu_3} t \quad \text{avec } \theta_2 = \frac{\mu_2}{E_2}\end{aligned}\quad \text{Équation 40}$$

Au temps t_1 , on constate une déformation instantanée élastique due au ressort 1.

A partir de cet instant, on enregistre une déformation différée due au corps de KELVIN en 2 et du dash-pot 3. Cette partie courbe se raccorde tangentiellement à une droite de pente μ_3 .

Au temps t_2 , il y a suppression de la charge extérieure.

On constate le retour élastique dû au ressort 1, ensuite un retour différé dû au modèle de KELVIN en 2.

Il reste une déformation rémanente dont la valeur est :

$$\varepsilon_R = \frac{\sigma}{\mu_3} (t_2 - t_1) \quad \text{Équation 41}$$

I.5 Comportement rhéologique des liquides

I.5.1 Coefficients de viscosité

Le coefficient μ de la formule de NEWTON est appelé coefficient de viscosité dynamique. On le déduit également de la formule de l'expérience de COUETTE (voir 5.2).

$$\mu = \frac{Fe}{SV} = \frac{ce}{2\pi h r^3 w} \quad \text{Équation 42}$$

Le viscosimètre de COUETTE permet de mesurer c , e , h , r et w , d'où on déduit μ . Les dimensions de μ sont donc :

$$\mu = \frac{MLT^{-2} L}{L^2 L T^{-1}} = M L^{-1} T^{-1} \quad \text{Équation 43}$$

L'unité de viscosité du système CGS est la poise (Po). Dans le Système International (SI) ou dans le système MKSA, l'unité de viscosité dynamique est la décupoise (daPo) qui est celle d'un fluide opposant une résistance de 1 Newton par mètre carré au glissement au sein du fluide, d'un élément plan animé d'un mouvement uniforme, la variation de vitesse des couches fluides parallèles au plan de l'élément étant de 1 mètre par seconde par mètre d'épaisseur du fluide suivant une direction perpendiculaire à ce plan.

Pour l'eau à 15°C, $\mu = 0,01$ poise (1 centipoise = 1 mPa.s (milliPascal.seconde)). La viscosité μ décroît d'environ 4×10^{-4} poises lorsque la température augmente de 1°C.

On définit le coefficient de viscosité cinématique (qui est le coefficient de viscosité dynamique rapporté à la densité du matériau) :

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Équation 44}$$

Les dimensions de v sont donc :

$$\frac{M L^{-1} T^{-1}}{M L^{-3}} = L^2 T^{-1}$$

Équation 45

Dans le système CGS, ν s'exprimera donc en cm^2/sec ou STOKES (sk). Dans le système international ou dans le système MKSA, l'unité de viscosité cinématique est le myriastokes (ma sk) qui est la viscosité cinématique d'un fluide dont la viscosité dynamique vaut 1 décupoise et la masse 1 kilogramme par mètre cube. Pour l'eau à 20°C, on a environ : $\nu = 0,01$ Stokes ou 1 centistokes ($10^{-6} m^2/sec$ ou ma sk).

A titre de comparaison, le Tableau I-6 donne quelques valeurs de viscosités pour quelques fluides.

Tableau I-6 : viscosité cinématique de quelques fluides

Fluides	Viscosité cinématique (Stokes)
Mercure à 0°C	0,00125
Glycérine à 20°C	0,245
Air à 0° et 760 mm Hg	0,133
Air à 100° et 760 mm Hg	0,245
Air à 0° et 7,6 mm Hg	13,300
Huile de graissage SAE 10 à 50°C	0,6
Huile de graissage SAE 30 à 50°C	5

La viscosité μ décroît si la température augmente (c'est le contraire des gaz) suivant une loi de variation assez complexe. WALTHER a établi une formule empirique :

$$\mu = e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^m} \log \mu_0$$

Cette formule est utile pour les liquides visqueux présentant une grande variation de m avec la température (par exemple : huiles de graissage). Les variations de μ avec la température sont très importantes : la viscosité de l'eau est pratiquement doublée en passant de 20° à 0°C.

I.5.2 Courbes rhéologiques des fluides

La courbe rhéologique d'état d'un fluide est le diagramme reliant la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse.

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

Équation 46

Jusqu'à ce jour, un grand nombre de relations de type (équation 46) ont été formulées; nous n'analyserons que les plus importantes. La Figure I-34 en donne les allures.

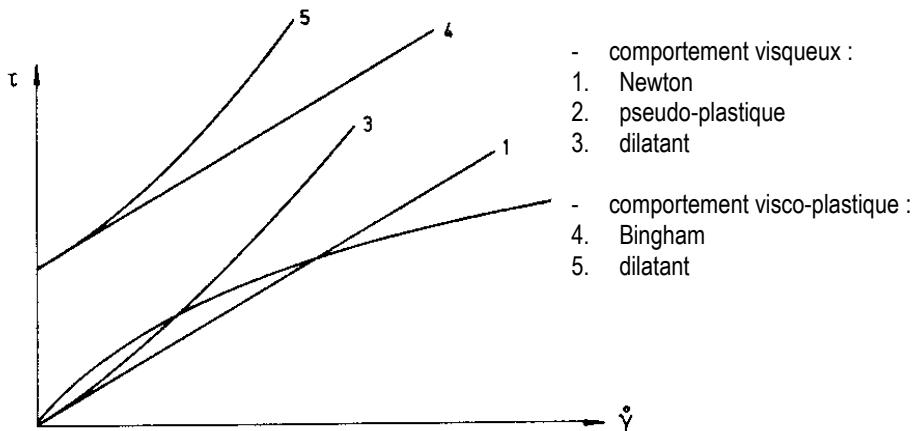


Figure I-34 : courbes rhéologiques d'état

I.5.3 Fluide de NEWTON

La contrainte est proportionnelle au gradient de vitesse. Lorsque le déplacement est arrêté, la sollicitation s'annule. C'est le comportement caractéristique du dash-pot (voir 3.4.1).

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Équation 47}$$

L'eau, l'huile sous de faibles gradients de vitesse, la peinture sans charge sont des fluides de NEWTON. Pour déterminer leurs courbes rhéologiques d'état, une seule mesure suffit.

I.5.4 Fluides visqueux dilatants

On les appelle aussi fluides d'OSTWALD. Ils sont caractéristiques des mélanges de fluide de NEWTON et de charge minérale.

$$\tau = \mu_d (\dot{\gamma})^n \quad n > 1 \quad \text{Équation 48}$$

Lorsque ces mélanges chargés sont cisaillés, les particules solides entrent en contact les unes avec les autres. Les chocs produits augmentent la résistance à l'écoulement.

Pour déterminer leurs courbes rhéologiques d'état, il faut plus de 3 points.

I.5.5 Fluides visqueux pseudo-plastiques

On les appelle aussi fluides d'OSTWALD mais dans ce cas-ci, le coefficient n est inférieur à 1.

$$\tau = \mu_{pp} (\dot{\gamma})^n \quad n < 1 \quad \text{Équation 49}$$

Les fluides de NEWTON peu chargés se comportent de cette manière.

Les charges naturelles présentant toujours une certaine angularité, elles ont une dimension plus grande que les autres.

Lors d'une déformation, d'un cisaillement, elles auront tendance à s'orienter dans la direction du courant. Cette réorganisation plus ou moins grande se traduira par une diminution de la viscosité plastique. Pour déterminer la courbe rhéologique d'état, il faudra un nombre important de points de mesure (> 3).

I.5.6 Fluide de BINGHAM

Pour provoquer une déformation, il faut d'abord vaincre un certaine contrainte : le seuil d'écoulement. Au-delà de cette limite, le comportement est linéaire.

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$$

Équation 50

Les graisses sous gradient de vitesse élevé, le béton frais, les mortiers frais, sont des fluides de BINGHAM. La connaissance de deux points est nécessaire pour la détermination de la courbe rhéologique d'état.

I.5.7 Fluides viscoplastiques dilatants

Lorsqu'un fluide de BINGHAM est fortement chargé, toute déformation engendre des chocs entre particules. Ces chocs augmentent la résistance à l'avancement.

$$\tau = \tau_0 + \mu_d (\dot{\gamma})^n \quad n > 1$$

Équation 51

Les mortiers à forte charge de sable naturel ont tendance à se comporter de cette manière lorsqu'on les sollicite en cisaillement. La détermination de la courbe rhéologique d'état passe par la connaissance de plus de 3 points.

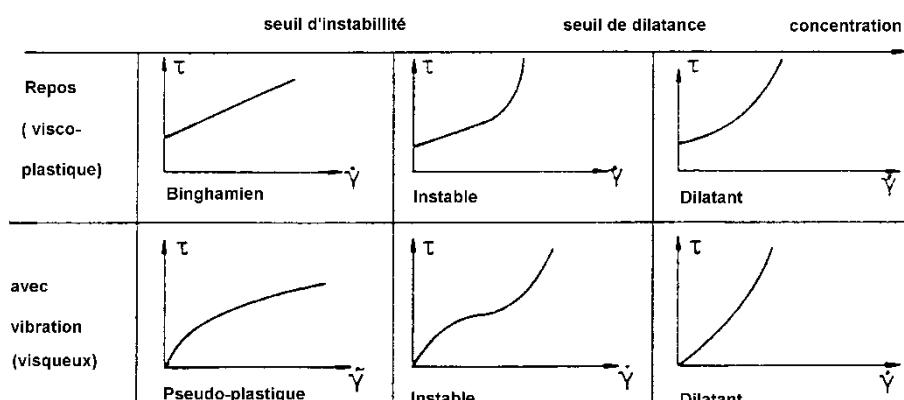


Figure I-35 : courbes rhéologiques d'état du mortier frais en fonction de la concentration en sable pour l'état de repos et sous vibration solide

La concentration en sable s'en va croissant de la gauche vers la droite. Des concentrations critiques sont repérées et notamment (Figure I-35):

- le seuil d'instabilité qui est la concentration en sable limite entre le comportement Binghamien et l'instable; dans le cas au repos d'une part, et le pseudo-plastique et l'instable, dans le cas avec vibration d'autre part;
- le seuil de dilatance est la concentration en sable limite entre les états instable et dilatant au repos ou sans vibration.

Notons que ces concentrations critiques ont la même valeur avec et sans vibration.

Au repos, lorsque la concentration augmente, le comportement Binghamien fait place au comportement dilatant après passage par une zone instable. Cette évolution s'explique par une augmentation, avec la concentration en sable, des interactions des particules solides.

Dans la zone d'instabilité, les deux comportements extrêmes se retrouvent, Binghamien pour les faibles gradients de vitesse et dilatant pour les gradients élevés.

Dans le cas où une vibration est appliquée à la masse, on peut tirer des conclusions similaires dans le cas au repos. L'apparition de la vibration a pour effet tout d'abord de supprimer le seuil d'écoulement.

Dans le domaine des faibles concentrations en sable, on pourrait s'attendre dès lors à ce que le comportement Binghamien fasse place à un comportement Newtonien. Il n'en est rien. La raison en est simple : si le mortier est Binghamien, c'est par suite de la présence et de l'enchevêtrement des particules solides.

Le fait d'appliquer une vibration favorisera l'orientation des grains parallèlement aux lignes de courant. Le nombre de grains intéressés par cette réorganisation sera d'autant plus grand que le gradient de vitesse sera important. C'est ce qui explique l'aplatissement progressif de la courbe $\tau = f(\dot{\gamma})$.

Lorsque les grains de sable sont remplacés par des billes de verre, le mélange devient Newtonien sous vibration et faible pourcentage de charge. Ceci parce qu'il n'existe plus de direction privilégiée.

Il est important de remarquer que la grille de la figure ci-dessus (Figure I-35), et les raisonnements qui suivent sont vrais quel que soit le type de mortier. C'est en quelque sorte une caractéristique des mélanges.

I.5.8 Influence de l'élasticité : la mémoire

Pour illustrer le caractère élastique d'un corps viscoélastique, on peut utiliser l'image de deux brosses dont les poils sont mutuellement engagés (Figure I-36).

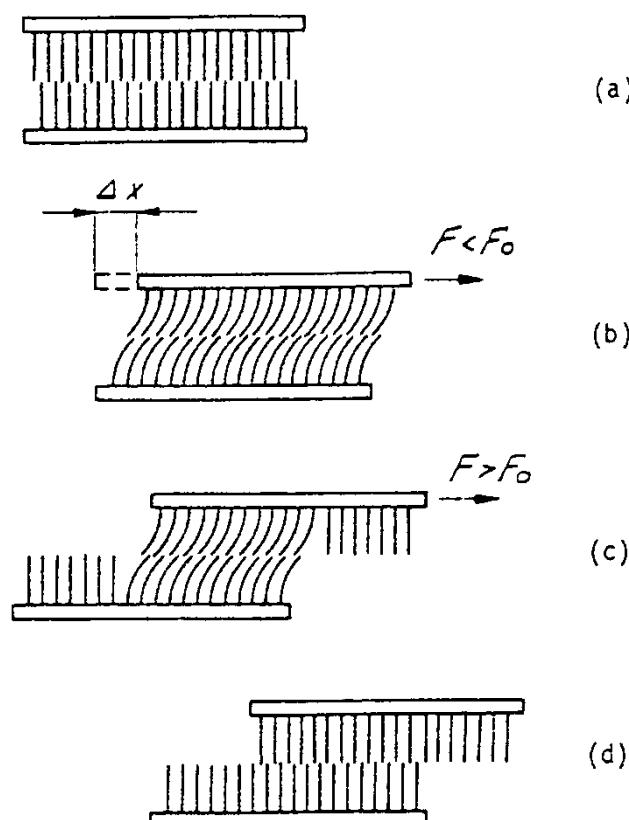


Figure I-36 : mémoire élastique des corps viscoélastiques

Si l'on applique une contrainte faible F , il en résulte une déformation élastique Δx (Figure I-36 (b)). Si l'on supprime cette contrainte, les brosses reprennent leur position initiale; elles se "rappellent" de cette position.

Si maintenant une contrainte supérieure au seuil d'écoulement est appliquée, les poils commencent à se déplacer les uns par rapport aux autres (Figure I-36 (c)) : si, dans ce cas, la contrainte est supprimée, il subsiste une déformation rémanente et le corps ne se "rappelle" que de la dernière partie de la déformation (Figure I-36 (d)).

Ce phénomène est appelé la mémoire élastique. Si l'on maintient la position de la Figure I-36 (c) pendant un certain temps, les poils "s'habituent" à cette position : on l'appelle la **relaxation de la mémoire élastique**.

I.5.9 Thixotropie et fausse thixotropie

Pour expliquer ces deux phénomènes, nous allons revenir aux courbes rhéologiques d'état des fluides viscoplastiques.

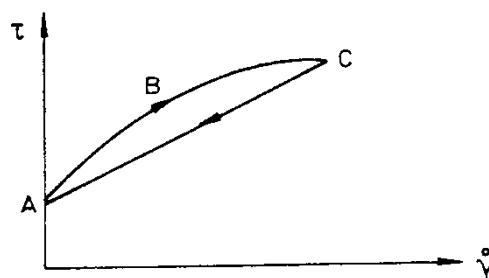


Figure I-37 : hystérésis de cisaillement

Lors de la montée en charge, la viscosité d'un tel fluide diminue lorsque le gradient de vitesse augmente. La raison en est que des changements de structure se produisent à l'intérieur du matériau lors du cisaillement.

Les forces de cisaillement détruisent ou tentent de détruire une structure qui existait au repos. Plus le gradient de vitesse est grand et plus la destruction sera importante.

La Figure I-37 montre la courbe ABC obtenue lors du cisaillement d'un de ces matériaux: accroissement de la contrainte le long de ABC et à partir de C, diminution jusqu'à zéro en A. Notons que la courbe retour, ici linéaire, est située en-dessous de la courbe aller.

Prenons le fluide sous sollicitation au point C, obtenu par un accroissement du gradient de vitesse, avec une certaine destruction interne. On peut remarquer pour certains fluides, lors de la décharge, une reconstruction instantanée et intégrale de la structure. La courbe de décharge coïncide alors avec la courbe de mise en charge. Par contre, pour les fluides thixotropes, la reconstruction ne se fait pas instantanément si bien que la courbe de décharge se situera (Figure I-37) en-dessous de la courbe de mise en charge. La courbe de descente en charge est linéaire car, lors de cette opération, la destruction de la structure interne du fluide est arrêtée; le matériau présente donc une structure constante vis-à-vis du gradient de vitesse.

Si, après un cycle de charge-décharge, le fluide ne se "reconstitue" pas, une nouvelle montée en charge passera obligatoirement par la première ligne droite de décharge. Si, par contre, le fluide se "reconstitue" et si on lui laisse le temps nécessaire, une nouvelle montée en charge passera par le trajet ABC.

C'est le phénomène de thixotropie. La bentonite, utilisée comme moyen d'éstançonnage des fouilles en génie civil, la peinture, etc... sont des produits thixotropes. Ils se présentent sous l'aspect d'un gel au repos et d'un fluide visqueux lorsqu'ils sont manipulés.

Lorsque, même après un temps de repos très long, la structure interne du fluide ne se reconstitue que très partiellement, on a affaire au phénomène de fausse thixotropie (Figure I-38).

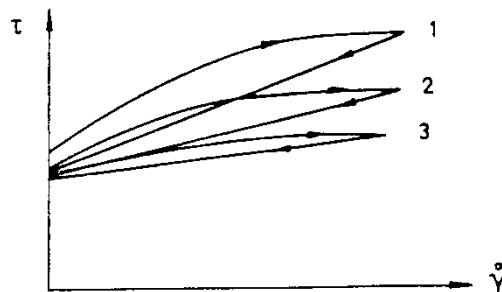


Figure I-38 : fausse thixotropie

Les pâtes à ciment, à l'état frais, en sont un des exemples les plus connus. Sous l'action de force de type VAN DER WAALS, les particules de ciment frais s'associent en un réseau assez complexe faisant penser à des flocons : c'est la floculation.

Cette structure est progressivement détruite par les mouvements du fluide. Après suppression des contraintes appliquées, la floculation ne se reconstitue que très partiellement. Lors d'un nouveau cycle de charge-décharge (Figure I-38), l'hystérésis se situera en-dessous du premier et ainsi de suite pour tout nouveau cycle.

Il y aura stabilisation lorsque la reflocculation entre cycles sera annulée.

I.6 Mesures de la viscosité des fluides

Pour la mesure des caractéristiques rhéologiques, il existe de très nombreuses méthodes. Elles sont empiriques, semi-empiriques et scientifiques. Un laboratoire doit être en mesure d'évaluer :

- le seuil d'écoulement;
- la thixotropie;
- la viscoélasticité.

Ces paramètres rhéologiques fondamentaux sont mesurés à l'aide d'appareils qui, en général, réalisent un écoulement de "cisaillage simple" pour lequel la seule composante non nulle de la vitesse se trouve dans la direction de l'écoulement.

Les principaux types d'écoulement de cisaillement sont :

- l'écoulement capillaire ou de POISEUILLE;
- l'écoulement entre cylindres coaxiaux ou de COUETTE;
- l'écoulement par torsion entre plateaux parallèles ou de WEISSENBERG;
- l'écoulement de torsion entre cône et plateau.

Dans le traitement théorique de ces divers types d'écoulement, on obtient une formule mathématique simple à partir de modèles rhéologiques fortement idéalisés. Il s'ensuit que les solutions obtenues ne sont qu'approximatives et ne peuvent être appliquées aux données expérimentales que moyennant diverses "corrections". Cette approche est d'ailleurs assez

courante et résulte du fait que si les équations constitutives du raisonnement sont microscopiques - ponctuelles, locales - les seules mesures possibles concernent des variables "macroscopiques".

En outre, certaines hypothèses, et notamment les conditions aux appuis, sont très aléatoires et, en général, ne sont réalisées que dans un domaine d'intensité de contraintes très restreint.

Il convient d'ajouter à cette série de méthodes de mesures, celle basée sur la loi de STOKES régissant la chute d'une bille dans un fluide de NEWTON. Le temps de chute est inversement proportionnel à la viscosité. Ce principe a donné naissance au viscosimètre de type HOEPPLE.

I.6.1 Ecoulement de POISEUILLE

Ce type d'écoulement est obtenu en réalisant un flux laminaire dans un tube de faible section, ou tube capillaire. Dans l'analyse mathématique de l'écoulement de POISEUILLE, on postule les conditions suivantes :

1. l'écoulement est stationnaire et isotherme;
2. la vitesse d'écoulement est axiale; elle n'a ni composante radiale, ni composante tangentielle et est une fonction de la seule distance à l'axe;
3. il n'y a pas de glissement à la paroi où la vitesse du fluide y est nulle;
4. les dimensions du tube sont telles que les effets d'extrémités sont négligeables.

On conçoit évidemment que, par suite de ces hypothèses, les équations obtenues ne puissent s'appliquer aux données expérimentales que moyennant certaines corrections. Nous les survolerons plus loin.

Considérons un flux laminaire au travers d'un canal de section circulaire (Figure I-39).

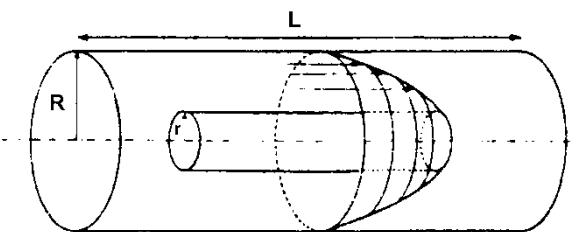


Figure I-39 : écoulement capillaire

Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, il s'établit un profil de vitesse lors de l'écoulement du liquide. La force visqueuse résistant au mouvement d'une colonne de fluide (centrée sur l'axe du capillaire) est égale à la force appliquée pour déplacer la colonne dans la direction de l'écoulement. On a donc :

$$\tau = \frac{r \Delta p}{2 L}$$

où r = rayon de colonne de fluide

L = sa longueur

Δ = perte de pression dans le capillaire

La contrainte de cisaillement est dès lors nulle au centre du capillaire et tend vers une valeur maximale à la paroi du capillaire. La contrainte de cisaillement à la paroi τ_w caractérise généralement l'état de contrainte lors de l'écoulement capillaire :

$$\tau_w = \frac{R \Delta p}{2 L}$$

où R est le rayon du tube.

Dans l'écoulement capillaire, la vitesse de cisaillement, tout comme la contrainte, varie depuis zéro à l'axe du capillaire jusqu'à une valeur maximale à la paroi. Pour calculer la viscosité, il faut nécessairement utiliser des contraintes et des vitesses de cisaillement relevées au même point. On emploie couramment le gradient de vitesse de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma}_w$. Il dépend de la distribution radiale de la vitesse (profil), c'est-à-dire de la nature newtonienne ou du degré de comportement non idéal du fluide cisaillé. En supposant que l'écoulement est purement laminaire et qu'il n'y a pas de glissement à la paroi, on établit la relation entre le débit Q (vitesse volumique d'extrusion en cm^3/sec) et la tension de cisaillement.

On a donc la courbe rhéologique d'état décrivant l'écoulement :

$$\frac{du}{dr} = f(\tau)$$

et, après quelques développements mathématiques simples, on en déduit la loi de POISEUILLE :

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 \eta L} \quad \text{Équation 52}$$

Il reste à estimer la contrainte "réelle" de cisaillement à la paroi τ_w citée précédemment. L'analyse de l'écoulement dans un capillaire est un état rhéologique de cisaillement simple, c'est-à-dire un flux stationnaire, laminaire et isotherme.

Si ceci est réalisé dans la région centrale du capillaire, ce n'est plus le cas aux extrémités du tube où se manifestent des effets d'entrée et de sortie. Si l'on utilise un très long capillaire, on peut assimiler τ_w à la contrainte apparente τ_{wa} .

On peut aussi éliminer l'influence des effets d'entrée et de sortie en effectuant les mesures à l'aide de deux capillaires de longueurs différentes L_1 et L_2 et de rayon identique. La comparaison des pressions d'extrusion à même vitesse apparente de cisaillement conduit à :

$$\frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{L_1 - L_2} = \frac{2 \tau_w}{R}$$

Notons enfin que ce type d'appareil permet la mesure de la viscosité pour différentes températures.

I.6.2 Ecoulement de COUETTE

Ce type d'écoulement est réalisé en cisaillant un fluide entre deux cylindres coaxiaux. L'un des cylindres est animé d'un mouvement rotatif et le liquide dans l'entrefer transmet un couple de torsion à l'autre cylindre où il est mesuré.

Les instruments basés sur ce principe sont appelés rhéomètre rotatif à cylindres ou viscosimètre à cylindres coaxiaux.

Dans l'étude théorique de COUETTE, les hypothèses suivantes sont émises en vue d'obtenir les équations fondamentales :

1. le mouvement du fluide entre les cylindres est stationnaire, laminaire et bidimensionnel (pas d'effets d'extrémités, ni de forces normales);
2. la vitesse d'écoulement est seule fonction du rayon; elle n'a ni composante axiale, ni composante radiale et les lignes de courant sont circulaires dans un plan horizontal perpendiculaire à l'axe de rotation (cette condition néglige les forces centrifuges, ce qui n'est valable que pour de faibles vitesses de rotation);
3. il n'y a pas de glissement aux parois des cylindres;
4. le système est isotherme;
5. le fluide est incompressible et indépendant du temps.

Le modèle théorique est donc fortement idéalisé et des corrections dues aux effets d'extrémités et aux forces normales (effet WEISSENBERG) sont nécessaires pour adapter les relations théoriques aux données expérimentales. Considérons un rhéomètre tel que schématisé à la Figure I-40.

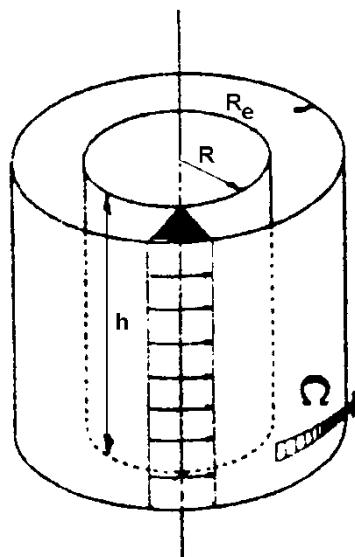


Figure I-40 : écoulement de COUETTE

Par application d'un couple de torsion M , le cylindre intérieur est mis en rotation à une vitesse Ω maintenue constante. Vu la résistance visqueuse à l'écoulement, le cylindre intérieur subit un couple proportionnel à la contrainte de cisaillement τ_e imposée au fluide à la paroi du cylindre.

L'égalité des moments permet d'écrire que :

$$\tau_e = \frac{M}{2 \pi R_e^2 h}$$

où R_e est le rayon du cylindre extérieur
 h est la hauteur de la partie immergée du cylindre intérieur.

Dans le cas d'un écoulement laminaire de cisaillement simple et en introduisant la condition limite de non-glissement aux parois, on obtient une relation entre la vitesse angulaire Ω et la contrainte de cisaillement.

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_i}^{\tau_e} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau$$

où $f(\tau)$ exprime la relation générale entre le gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement.
Pour un fluide de NEWTON :

$$f(\tau) = \frac{\tau}{\mu} = \dot{\gamma}$$

la relation devient :

$$\Omega = \frac{M}{4\pi\mu h} \left(\frac{1}{R_e^2} - \frac{1}{R_i^2} \right)$$

Équation 53

Pour un fluide de BINGHAM, on a :

$$\Omega = \frac{M}{2\pi h \mu} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_0} \right) - \frac{\tau_0}{\mu} \ln \frac{R_0}{R_i}$$

Équation 54

où R_0 est le rayon à partir duquel le fluide est au repos ($\tau < \tau_0$) avec $R_0 \leq R_e$ et τ_0 est le seuil d'écoulement du fluide. En pratique, on obtient des valeurs de M en fonction de Ω et on calcule τ_i .

Notons enfin que les appareils de ce type, disponibles sur le marché, permettent la mesure des caractéristiques rhéologiques à différentes températures.

I.6.3 Ecoulement de WEISSENBURG

Si un matériau viscoélastique est cisaillé entre deux plateaux, l'un rotatif et l'autre fixe, la contrainte tangentielle dans l'entrefer s'accompagne d'une contrainte normale. Il se développe ainsi une force normale (au plan de cisaillement) qui tend à séparer les plateaux. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de contraintes normales ou effet WEISSENBURG. Nous reviendrons plus loin sur cet effet.

Dans ce type d'écoulement, on mesure le couple de torsion M qu'il faut appliquer au plateau rotatif pour le faire tourner à une certaine vitesse angulaire Ω . Si le disque inférieur (Figure I-41) tourne à une vitesse angulaire constante Ω , le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ à la distance r de l'axe de rotation vaut :

$$\dot{\gamma}_r = \frac{dy}{dr} = \frac{\Omega r}{L}$$

Équation 55

pour autant que l'on pose la condition limite habituelle de non-glissement aux parois. Pour maintenir constante la vitesse angulaire Ω , on doit appliquer un couple M .

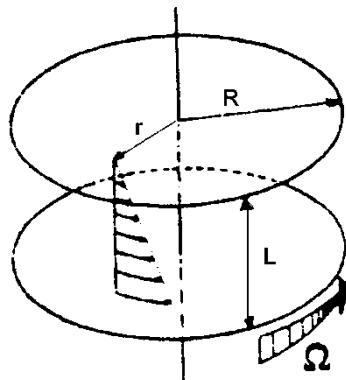


Figure I-41 : écoulement de WEISSENBERG

Pour un élément d'épaisseur dr , l'équilibre des forces permet d'écrire :

$$dM = 2 \pi r dr \tau r = 2 \pi \tau r^2 dr$$

Par intégration, on obtient la relation entre le couple M et la contrainte de cisaillement supposée constante :

$$M = 2 \pi \tau \int_0^R r^2 dr = \frac{2}{3} \pi R^3 \tau \quad \text{Équation 56}$$

ou encore :

$$\tau = \frac{3 M}{2 \pi R^3}$$

A partir des valeurs du couple de torsion M , mesurées pour différentes vitesses de rotation Ω , on peut calculer les valeurs du gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à la périphérie des plateaux suivant l'équation 55 avec $r = R$; on peut dès lors tracer la courbe d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$.

Les rhéomètres à plateaux parallèles permettent l'étude des caractéristiques d'écoulement des polymères à l'état fondu. Ils sont surtout employés pour la mesure des contraintes normales induites par le cisaillement. On mesure alors la force F qui tend à séparer les plateaux l'un de l'autre.

En isolant thermiquement le fluide à tester et les organes en rotation de l'appareil, il est possible de réaliser des mesures rhéologiques à différentes températures.

I.6.4 Ecoulement cône-plateau

On peut établir un flux laminaire de cisaillement simple dans l'entrefer constitué par un plateau horizontal et un cône renversé dont la pointe vient en contact du plateau.

L'angle, entre la génératrice du cône et l'horizontale du plateau, est très faible, généralement inférieur à 4° .

Quoiqu'il existe des systèmes où le plateau est rotatif et le cône fixe, dans la plupart des cas, le cône est entraîné à une vitesse de rotation Ω constante et le couple M appliqué est mesuré simultanément.

Considérons le système schématisé à la Figure I-42. L'angle α y est fortement exagéré pour la clarté du schéma.

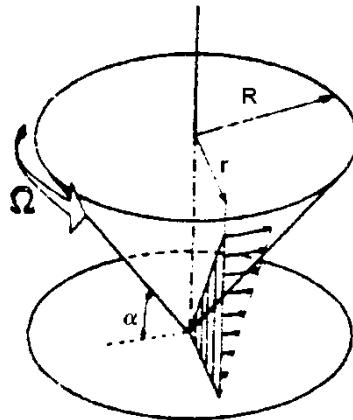


Figure I-42 : écoulement de torsion entre cône et plateau

Le fluide cisaillé dans l'entrefer oppose une résistance visqueuse au mouvement rotatif du cône, ce qui se répercute sur la valeur du couple de torsion M . Pour un élément d'épaisseur dr , situé à une distance r de l'axe de rotation, on peut écrire :

$$dM = 2\pi r dr \tau r$$

et le couple M qui doit être appliqué pour conserver la vitesse angulaire constante est donné par :

$$M = 2\pi \int_0^R r^2 \tau dr \quad \text{Équation 57}$$

En supposant τ constante, on peut intégrer l'équation 57 et on obtient la valeur de τ

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{Équation 58}$$

Pour une vitesse de rotation Ω constante, la vitesse linéaire à la distance r de l'axe de rotation est une fonction de r . En outre, l'espace entre le cône et le plateau est aussi une fonction de r et de l'angle α . Le gradient de vitesse est donc égal à :

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} = \frac{\Omega r}{r \operatorname{tg} \alpha} = \frac{\Omega}{\operatorname{tg} \alpha} \quad \text{Équation 59}$$

et comme l'angle α est très petit, on peut écrire :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$$

Si l'on exprime par $\tau = f(\dot{\gamma})$, la relation entre la contrainte de cisaillement et le gradient, on a:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} = f(\dot{\gamma}) = f\left(\frac{\Omega}{\alpha}\right)$$

Pour un fluide Newtonien, on a :

$$\mu = \frac{3 M}{2 \pi \Omega R^3}$$

Pour un fluide non-Newtonien, on calcule les valeurs de τ à partir de l'équation 58, grâce aux valeurs mesurées du couple M pour différentes vitesses angulaires Ω . L'équation 59 donne la valeur du gradient de vitesse. On peut donc tracer la courbe rhéologique d'état point par point.

Comme dans le cas de l'écoulement entre plateaux parallèles, l'écoulement entre cône et plateau est sujet aux contraintes normales de WEISSENBERG dans le cas de fluides viscoplastiques comme les polymères fondus.

La comparaison des forces normales obtenues par ces deux méthodes permet de solutionner le problème.

Tout comme pour les autres appareils de mesure susmentionnés, il est possible de réaliser des mesures rhéologiques à différentes températures.

I.6.5 Viscosimètre Hoepler

Soit une sphère de rayon R qui se déplace verticalement, sous l'action de son poids propre, dans un fluide Newtonien. Après un certain temps, sa vitesse de chute se stabilisera en fonction de l'équilibre entre les forces de gravité et les forces visqueuses.

La loi de STOKES donne la résistance visqueuse dans ces conditions :

$$F' = 6 \pi \mu R v$$

où R est le rayon de la sphère
 v sa vitesse de translation
 μ la viscosité dynamique.

L'action exercée sur la sphère vaut :

$$F = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho - \rho_0) g$$

où ρ est la densité de la bille
 ρ_0 est la densité du fluide de Newton
 g est l'accélération de la pesanteur.

En établissant l'équilibre, on a :

$$\mu = \frac{2}{9} \frac{R^2}{v} (\rho - \rho_0) g \quad \text{Équation 60}$$

C'est sur ce principe que se base le viscosimètre à chute de bille ou viscosimètre HOEPLER (Figure I-43).

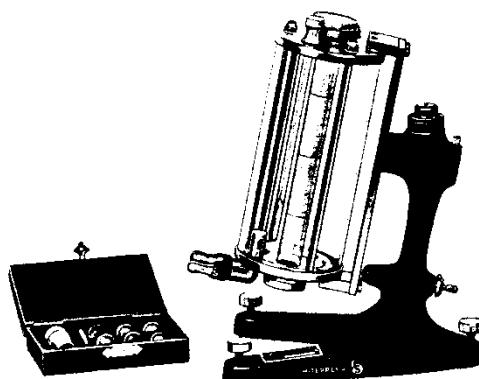


Figure I-43 : viscosimètre HOEPPLER

Un tube de verre contenant le fluide à tester est enfermé dans une enceinte thermostatisée. Ceci permet des mesures à différentes températures. Ce tube est garni de traits distants de $\pm 12,5$ cm. La mesure de la viscosité est obtenue par la mesure du temps que mettra la bille pour passer d'un repère à l'autre au moyen de la formule :

$$\mu = t (S_b - S_f) B$$

où S_b = densité de la bille
 S_f = densité du fluide à tester
 B = constante dépendant de la géométrie du système.

Remarquons que ce viscosimètre ne donne, tout comme le viscosimètre à capillaire, qu'un seul point du diagramme $\tau = f(\dot{\gamma})$. De plus, on assimile automatiquement le fluide testé à un fluide de NEWTON. La viscosité calculée est donc une viscosité dynamique apparente.

I.6.6 Mesures empiriques

A côté des méthodes basées sur des principes de la physique fondamentale, il existe un nombre très important de moyens de mesures empiriques ou semi-empiriques. Ils ont été développés par les fabricants ou les utilisateurs de certains produits et leur sont dès lors asservis : les méthodes mises au point pour les peintures ne sont pas toujours valables pour les graisses, les pâtes à ciment, ...etc.

Les résultats qu'ils fournissent ne sont pas toujours le reflet d'une caractéristique rhéologique fondamentale bien particulière mais plus souvent une fonction complexe de plusieurs d'entre-elles. C'est la raison pour laquelle les résultats fournis par ce type d'appareil sont plus souvent comparatifs.

I.6.6.1 Viscosimètres à flux (Coupe Ford)

Un récipient (Figure I-44) est muni d'un orifice à la partie inférieure. Après l'avoir mis de niveau et rempli du fluide à tester, on mesure le temps nécessaire pour qu'il se vide complètement. Les manipulations sont décrites en détail dans la norme ASTM D 1200. La viscosité s'exprime en secondes.

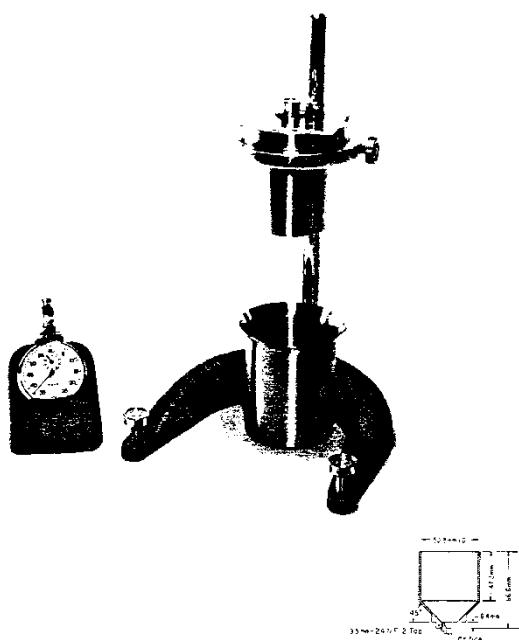


Figure I-44 : coupe Ford

I.6.6.2 Viscosimètre rotatif

Une tige garnie de deux ailettes fixées à des niveaux différents (Figure I-45) est mise en rotation dans le fluide à tester. Le moment appliqué est constant et exercé au moyen d'un poids tombant. Le poids est choisi de manière à provoquer 100 révolutions en un temps variant entre 27 et 33 secondes. A ce moment, grâce au Tableau I-7 ci-après, on peut déterminer la viscosité en unités Krebs en fonction du poids et du temps nécessaires pour provoquer les 100 révolutions.

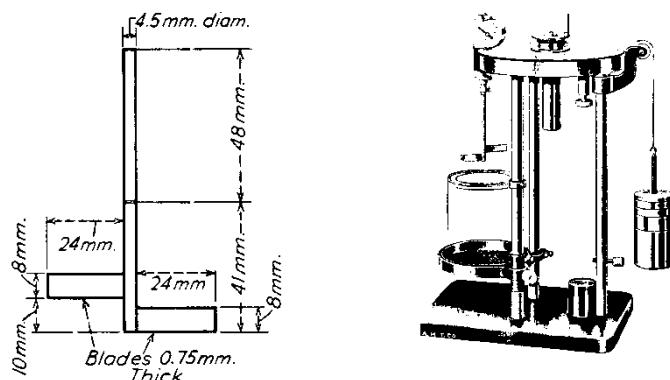


Figure I-45 : viscosimètre Krebs-Stormer

Tableau I-7 : interpolation selon KREBS-STORMER pour le viscosimètre STORMER type 302
 (ce tableau n'est valable que pour des mesures effectuées à 25°C)

Temps en secondes pour 100 rotations	Poids (en grammes)																		
	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
27	49	57	63	69	74	79	83	86	89	92	95	97	100	102	104	106	109	111	
28	51	59	65	70	75	80	84	87	90	93	96	98	100	102	105	107	110	112	
29	53	60	66	71	76	81	85	88	91	94	97	99	101	103	105	107	110	112	
30	54	61	67	72	77	82	86	89	92	95	98	100	102	104	106	108	110	112	
31	55	62	68	73	78	82	86	90	93	95	98	100	102	104	106	108	111	113	
32	56	63	69	74	79	83	87	90	93	96	99	101	103	105	107	109	111	113	
33	57	64	70	75	80	84	88	91	94	96	99	101	103	105	107	109	112	114	
Temps en secondes pour 100 rotations	Poids (en grammes)																		
	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750	775	800	825	850	875	900	950	1000	
27	113	114	116	118	120	121	123	124	126	127	129	130	131	132	133	134	136	138	
28	114	115	117	118	120	121	123	124	126	127	129	130	132	132	133	135	137	139	
29	114	115	117	119	121	122	124	125	127	128	130	131	132	133	134	135	137	139	
30	114	116	118	120	121	122	124	125	127	128	130	131	133	134	135	136	138	140	
31	115	116	118	120	122	123	125	126	128	129	131	132	133	134	135	136	138	140	
32	115	116	118	120	122	123	125	126	128	129	131	132	133	134	135	136	138	140	
33	116	117	119	121	122	123	125	126	128	129	131	132	134	135	136	137	139	141	

I.7 Caractéristiques d'utilisation des matériaux

I.7.1 Introduction

Les caractéristiques d'utilisation des matériaux sont nombreuses et variées mais ne présentent pas toutes le même degré d'importance, selon l'état physique normal et selon la destination de ce matériau.

Il est évident que les caractéristiques mécaniques sont essentielles pour les solides destinés à constituer des matériaux de résistance, tandis que pour les matériaux de protection, les caractéristiques physiques et le comportement chimique deviennent prépondérants. Les définitions ci-après s'appliquent à l'ensemble de matériaux.

I.7.2 Masses spécifiques et volumiques

La masse spécifique est la masse d'un corps par unité de volume de matière pleine, examinée dans des conditions d'ambiance déterminées (température, pression, hygrométrie).

$$\gamma_s = \frac{W_s}{V_s} \text{ (daN/m}^3\text{)}$$

La masse volumique est la masse d'un corps par unité de volume total, vides compris.

$$\gamma = \frac{W_s}{V_T} \text{ (daN/m}^3\text{)}$$

La densité apparente est le rapport de la masse d'un corps pris à une température déterminée, à la masse d'un volume égal d'eau prise à son maximum de densité, soit + 4°C.

$$\rho = \frac{W_s}{W_w} \text{ (-)}$$

I.7.3 Compacité et porosité

La compacité est le rapport entre le volume occupé par le solide et le volume total.

$$C = \frac{V_s}{V_T} = \frac{V_T - V_v}{V_T} = 1 - \frac{V_v}{V_T}$$

La porosité est le rapport entre le volume de vides et le volume total.

$$P = \frac{V_v}{V_T} = 1 - C$$

Enfin, l'indice des vides est le rapport du volume de vides au volume de la matière pleine.

$$e = \frac{V_v}{V_s}$$

La porosité d'un matériau s'exprime donc par le pourcentage du volume des pores dans un matériau, par rapport au volume apparent de cette substance. Elle va dépendre de la qualité du rangement des différents atomes, molécules, chaînes polymériques, particules qui constituent le matériau (Figure I-46).

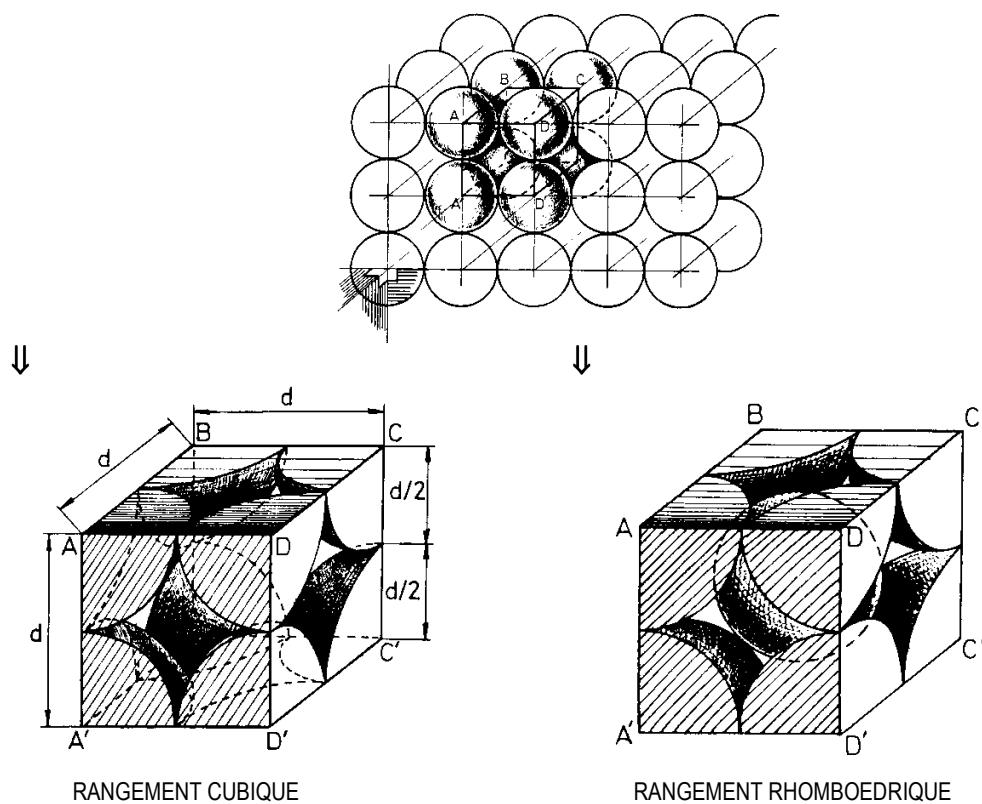


Figure I-46 : empilement des grains inertes dans un mortier/béton.

I.7.4 Perméabilité et capillarité

La perméabilité est caractérisée par la facilité avec laquelle un matériau se laisse traverser par certains fluides, l'air ou l'eau par exemple, sous l'influence d'une différence de pression entre les deux faces.

On définira donc la perméabilité par la masse de fluide considérée qui traversera, dans l'unité de temps, sous une différence de pression donnée, l'unité de surface du matériau pris sous une épaisseur égale à l'unité.

Il n'est pas inévitable que tout corps poreux soit perméable : si tous les pores sont des pores fermés, le corps est tout à fait imperméable malgré une porosité élevée. Il ne faut donc pas confondre porosité et perméabilité.

La capillarité est la faculté, pour un matériau, d'absorber un liquide par pénétration dans ses pores sous l'influence de la succion capillaire de ce liquide. Dans le cas de l'eau, le phénomène porte le nom d'hygroscopicité.

La capillarité dépend également de la porosité, des communications entre vides et de leur diamètre. Alors que la perméabilité diminue lorsque le diamètre des vides diminue, la capillarité augmente dans les mêmes conditions. La capillarité dans des limons ($\Phi \approx \mu\text{m}$) est beaucoup plus importante, de l'ordre du mètre, que dans le cas des sables fins ($\Phi \approx \text{mm}$), de l'ordre du centimètre. Dans un matériau poreux de type brique, on peut rencontrer différentes sortes de pores (Figure I-47):

- pores-canaux (pore a),
- pores-circuits (pore b),
- pores-impasses (pore c),
- pores-poches (pore d),
- pores fermés (pore e).

Il existe enfin des micropores (trop petits pour que l'eau y pénètre). De plus, ces canaux sont déjà remplis d'air. Quand l'eau et l'air se rencontrent dans un espace si limité, ils se bloquent mutuellement.

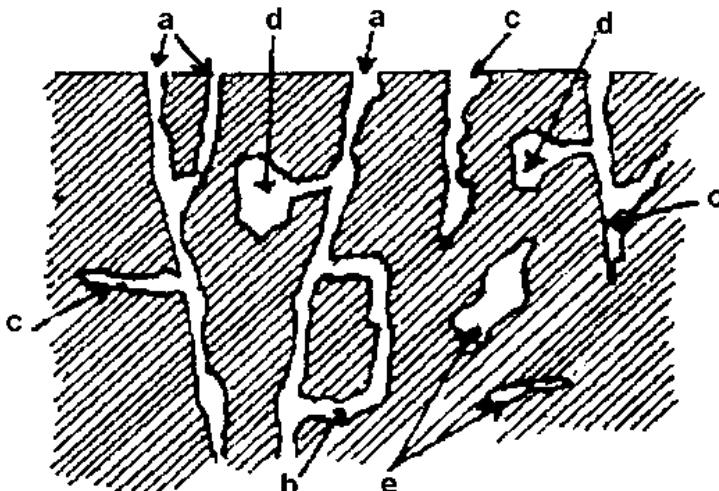


Figure I-47 : schéma illustrant les différentes sortes de pores dans les briques

Considérons, par exemple, un fragment de système poreux constitué d'un pore-canal aboutissant à un pore-circuit et à un pore-poche (cfr. figure suivante).

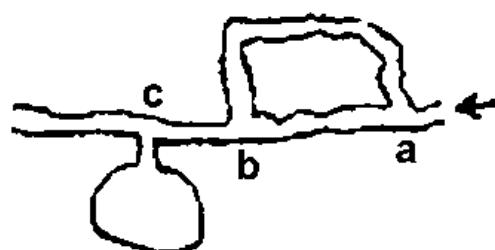


Figure I-48 : illustration de l'emprisonnement de l'air dans les pores d'une brique

Si l'eau s'infiltre par capillarité dans le sens de la flèche et arrive en **a**, elle se divise en deux courants dont l'un suit le canal principal et l'autre pénètre dans le circuit. Ces deux courants progressent en repoussant l'air devant eux. Lorsque le canal principal est rempli jusqu'en **b**, l'eau n'a parcouru que la moitié du circuit et une petite bulle d'air est emprisonnée. De même, lorsque l'eau dépasse l'entrée du pore-poche, il est peu probable que tout l'air qu'il renferme puisse s'en échapper. Cet exemple illustre donc le fait que les pores ne seront jamais totalement remplis.

I.7.5 Conductibilités thermique et phonique

I.7.5.1 Isolation thermique

La transmission de la chaleur se fait toujours dans le sens d'une température élevée à une température plus basse. La différence entre l'isolation contre le froid et celle contre la chaleur n'existe donc pas. La transmission s'opère par :

- conduction : suivant leur constitution, les matériaux présentent une conductibilité thermique plus ou moins grande (exemple : les châssis de fenêtres en aluminium exposés au soleil sont chauds à l'intérieur). Mode d'isolation : employer des matériaux à cellules multiples isolées qui retiennent l'air. Devenus humides, ils perdent toutefois une grande partie de leur pouvoir isolant;
- convection : la chaleur est transmise par un courant d'air (exemple : le chauffage à convecteurs). Mode d'isolation : éviter la circulation d'air à la suite :
 - de différences de pression à l'intérieur et à l'extérieur du bâtiment (courant d'air);
 - de grandes différences de température entre certaines surfaces (fenêtres) et l'air dans le bâtiment;
- radiation : la chaleur passe d'une source thermique sur la surface irradiée sans support ou intermédiaire (exemple : la chaleur solaire, la chaleur du feu,...). Mode d'isolation : appliquer des matériaux réfléchissants, comme la feuille d'aluminium.

Très souvent, les trois cas apparaissent ensemble.

D'un point de vue physique, l'isolation thermique s'explique par la présence d'une quantité plus ou moins importante de cellules non communicantes, remplies d'air ou de gaz : l'agitation des atomes autour de leur position d'équilibre, engendrée par l'apport de chaleur, se propage moins vite dans l'air que dans la matière solide (Tableau I-8).

Tableau I-8 : coefficients de conductivité thermique λ (en W/m.K)

Matériaux	Masse volumique [kg/m ³]	λ_{sec} [W/m.°K]	λ_{humide} [W/m.°K]
Béton	2200	1.7	2.2
Mortier de ciment	1900	0.93	1.5
Brique en terre cuite	1800	0.9	1.1
Brique silico-calcaire	1800	0.49	0.84
Mortier de chaux	1600	0.7	1.2
Tuile en terre cuite	1600	0.9	1.1
Elastomère (caoutchouc)	1500	0.17	0.17
Plâtre	1300	0.52	-
Bitume (feutre bituminé)	1100	0.23	0.23
Bois multiplex	600	0.14	0.15
Bois aggloméré	700	0.14	-
	500	0.12	-
	300	0.9	-
Polymère à chaînes pontées (mousse de polyuréthane)	20-40	0.028	-
Mousse de verre	110	0.037	-
Polystyrène expansé	150	0.035	-

Outre la composition chimique, l'état physique et la structure de la matière, l'isolation thermique est influencée par la température, la teneur en eau et la densité. Les réseaux organisés de la matière se dilatent ou se contractent sous l'action de la température : si la température augmente, λ augmente pour les matériaux non métalliques (sauf le béton) suivant une loi du type $k = k_0 (1+B (T-T_0))$.

Quand le matériau est humide, la conductibilité thermique augmente car la conductibilité de l'eau est plus grande que celle de l'air : les matériaux poreux présentent donc une différence importante entre λ_{sec} et λ_{humide} . Enfin, la densité, qui est une sorte de représentation macroscopique de l'arrangement des atomes dans la matière, influence directement le caractère isolant des matériaux : plus il y a de vides dans le matériau, meilleure est l'isolation thermique (Tableau I-8).

I.7.5.2 Isolation phonique

Le bruit se propage :

- dans l'air, sous forme d'ondes (exemple : le bruit de la circulation, les conversations, la musique).
- Mode d'isolation :*
- éviter les contacts entre les locaux et l'espace où le bruit est émis;
 - cloisons doubles sans contact, avec fréquences de vibration différentes;
 - lame d'air entre cloisons, éventuellement remplie de matériaux absorbants;
 - par un contact direct avec certains matériaux (exemples : frapper, pousser, exercer des vibrations sur les murs ou les sols).

Mode d'isolation :

- appliquer des couches intermédiaires isolantes;
- appliquer des couches successives de matériaux à densité différente.

Les ondes acoustiques se propageant plus rapidement et étant moins atténuées dans l'air (en fonction de la mobilité vibratoire des atomes, plus grande dans un gaz que dans un liquide et un solide), le caractère isolant des matériaux sera directement lié à la densité : plus le matériau sera lourd, plus les ondes sonores seront atténuées et meilleur sera son caractère isolant phonique.

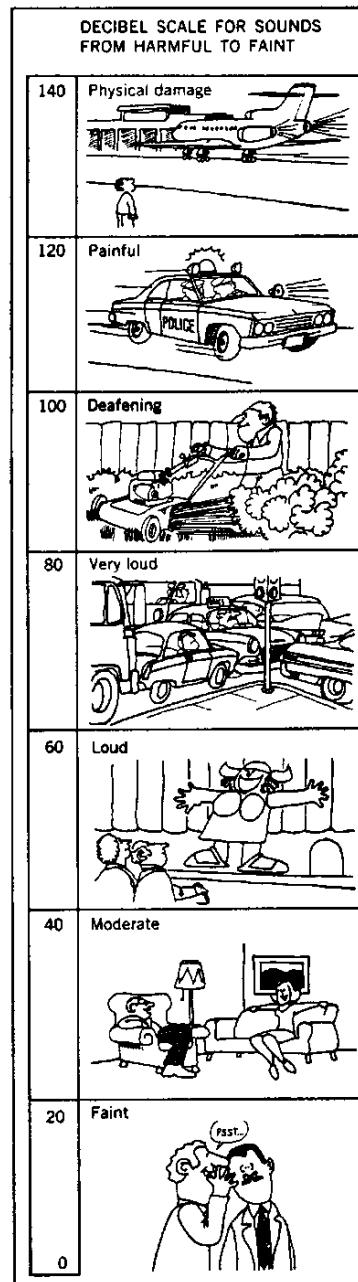


Figure I-49 : intensité du bruit produit par diverses activités humaines

1.7.6 Résistances mécaniques

Voici un certain nombre d'indications sommaires :

- la résistance à la compression simple : est une caractéristique très importante des matériaux, en raison des charges que les ouvrages ont à supporter du fait de la pesanteur. C'est une caractéristique essentielle en ce qui concerne la brique, la pierre, le bois et les bétons.
- la résistance en traction (Tableau I-9) : est une caractéristique tout aussi essentielle, surtout pour les matériaux dotés de ténacité et que l'on fait travailler comme tels : aciers, métaux. Cette caractéristique est également très importante en ce qui concerne les mortiers et bétons de ciment, les matières plastiques, le bois,...

Tableau I-9 : résistance en traction de quelques matériaux courants

Matériau	Résistance en traction [N/mm ²]
Polymères	25 - 80
Bois	30 - 60
Elastomères	25 - 40
Ciments	3
Bétons	2 - 4
Plâtres	1 - 3
Céramiques	2
Chaux	2
Mortiers de ciment	2
Mortiers bâtards	0.7
Bitumes	variables
Acier	500

- la viscosité du corps solide intervient dans la mesure où la vitesse d'application de la charge influence le comportement général.
- la résistance à la flexion est une caractéristique qui demande souvent une interprétation et qui, le plus souvent, se raccorde à la résistance à la traction (cas des pierres, du béton, de certaines matières plastiques, des verres,...). Parfois, elle se raccorde à la résistance à la compression. C'est le cas pour les matériaux fibreux tels que le bois, le béton armé quand les armatures sont placées du côté de la face tendue.
- la résistance au poinçonnement est, en quelque sorte, une résistance à la compression d'un poinçon de faible surface. Au lieu d'exercer une compression simple sur l'ensemble de la surface du matériau, on opère sur une partie seulement.
- cette notion engendre celle de dureté ou résistance à l'empreinte. On aura affaire à la dureté élastique, qui correspond à une résistance au poinçonnement sans déformation plastique de la matière et d'autre part, la dureté plastique qui se mesure en créant, sous l'effet du poinçonnement, une déformation permanente dont on mesure les dimensions.
- a résistance aux chocs, aussi appelée résilience, n'est pas une qualité intrinsèque des matériaux car elle dépend de la forme et des dimensions des pièces ou des éprouvettes. Elle dépend également beaucoup de l'état de surface (polissage, rayures, fissures,...).

- la résistance à l'usure, à ne pas confondre avec la dureté. Cette notion sous-entend, d'une part la résistance à l'abrasion ou usure du matériau sous le frottement d'une surface de rugosité connue et sous une pression connue. Alors que, d'autre part, on peut avoir la résistance à l'attrition qui mesure la résistance au frottement de la matière sur elle-même.
- la résistance en fatigue à prendre en considération lors de la répétition des charges appliquées. On constate en effet, dans ce cas, une réduction des charges admissibles par suite de la destruction interne et progressive du matériau.

I.7.7 Stabilité mécanique et déformations

Il ne suffit pas, dans la construction, de savoir comment les matériaux résistent à la rupture par décohésion sous l'action des efforts extérieurs ou internes.

La déformabilité et la plasticité des matériaux sous l'action de ces efforts jouent un rôle capital dans la stabilité des constructions. En général, on ne cherche pas une stabilité absolue qui comporte l'emploi de matériaux très durs et très souvent fragiles. Une certaine plasticité est nécessaire dans les ouvrages pour l'adaptation aux différentes causes extérieures de déformation (dilatation, retrait, déformabilité des supports, des fondations, etc.).

Le manque d'adaptation est cause de fissuration par traction ou cisaillement, de déchirement de la matière et surtout de concentration de contraintes en certains points, ce qui empêche d'utiliser les matériaux à un taux de travail raisonnable. Néanmoins, une plasticité ou une déformabilité excessives comportent toujours des inconvénients graves et peuvent mettre en péril la stabilité ou la bonne tenue d'un édifice. L'utilisation de fibres permet, au moins en partie, de pallier à cet inconvénient (Figure I-50)

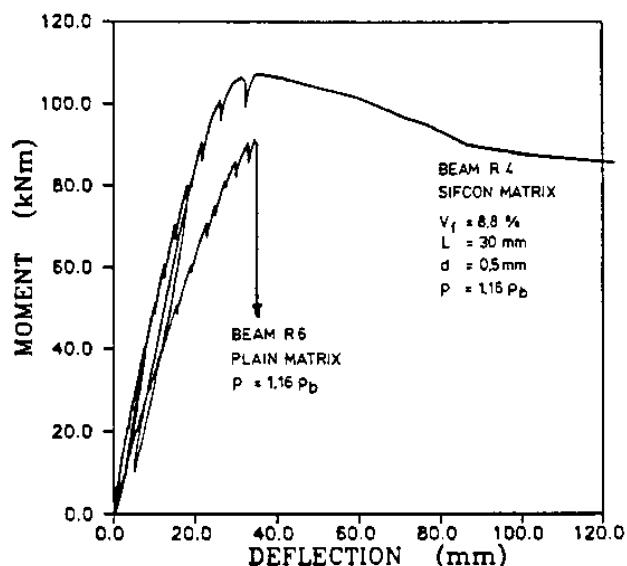


Figure I-50 : courbe contrainte-déformation illustrant l'effet de fibres d'acier incorporées dans la matrice cimentaire (R 4) par rapport au béton plein (R 6)

1.7.8 Stabilité physique, chimique et mécanique

Des matériaux très résistants au point de vue mécanique ne sont pas nécessairement très résistants à l'action des corrosions dues aux agents extérieurs ainsi qu'aux modifications de structure ou de composition dues à l'action du temps. La corrosion des matériaux ou leur altération chimique doit faire l'objet d'études et de mesures car la résistance mécanique ultérieure en dépend (Figure I-51).

De même, l'étude du vieillissement par suite de la disparition ou de la transformation de certains éléments essentiels (plastifiants des matières plastiques par exemple) peut modifier les caractéristiques d'un matériau d'une mesure telle que celui-ci ne soit plus capable d'exercer son rôle au bout d'un temps plus ou moins long. La fragilisation par durcissement progressif est un des effets les plus fréquents du vieillissement des matériaux.

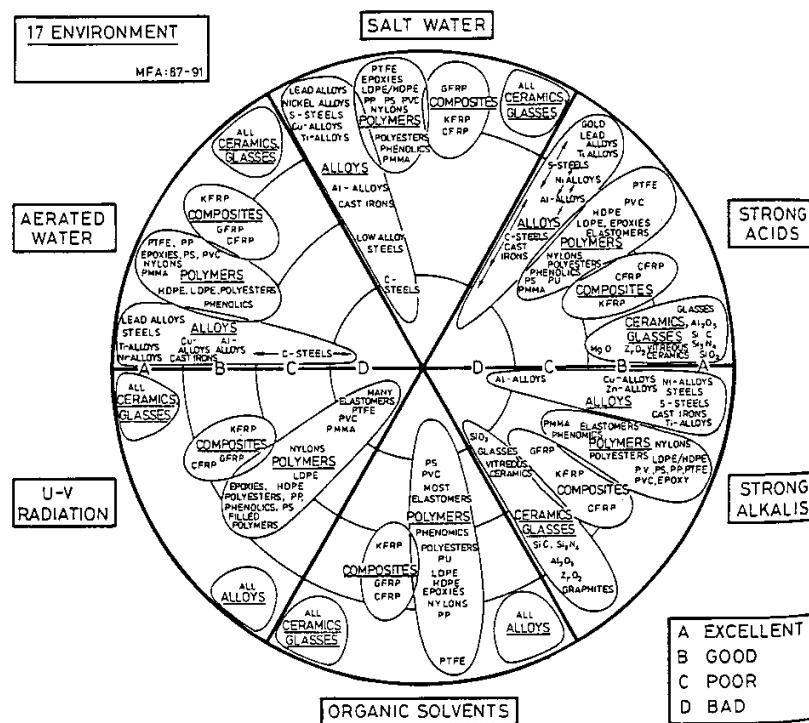


Figure I-51 : résistance des matériaux à 6 types d'attaques environnementales

1.7.9 Susceptibilité aux variations d'ambiance (température, humidité relative)

Si un matériau possède une dureté ou une viscosité qui est fonction de la température, la susceptibilité dans les conditions ambiantes normales sera représentée par la valeur absolue de la dérivée de la fonction viscosité. Ce sera la vitesse de variation de la viscosité en fonction de la température par exemple. D'autre part, mes propriétés mécaniques d'un matériau peuvent varier en fonction de la température : c'est en particulier le cas pour les polymères à chaînes libres (Figure I-52).

Le bois présente un autre type de susceptibilité (à l'humidité intérieure cette fois) et sous la dépendance de l'état hygrométrique de l'air ambiant : c'est le coefficent de rétractabilité volumétrique. Cette notion a une grande incidence pratique.

Une autre susceptibilité est celle des mortiers et bétons de ciment du point de vue du retrait en rapport avec l'hygrométrie ambiante, donc avec l'état d'imbibition plus ou moins prononcé et plus ou moins directement avec la température extérieure.

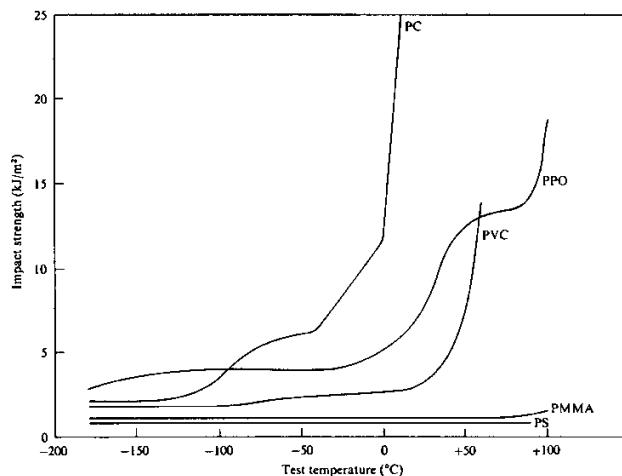


Figure I-52 : effet de la température sur la résistance à l'impact

Le coefficient de dilatation thermique mesure la propension d'un corps à modifier sa longueur sous l'effet d'un gradient de température. L'intensité de ce facteur est directement lié aux forces d'attraction et de répulsion qui agissent au niveau interatomique. Lorsque la température augmente, l'amplitude des oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre s'accroît en fonction de l'énergie de chaque particule. La distance interatomique s'accroît et le matériau se dilate : plus l'intensité de ces interactions sera importante, moins le coefficient de dilatation thermique sera grand.

Considérons, à titre d'exemple, la dilatation thermique du ciment durci. Le ciment a fait prise comme un solide contenant de l'eau combinée, adsorbée (retenue par des forces) et libre. L'eau et le ciment ont des coefficients de dilatation thermique différents : 30×10^{-6} pour le ciment (à l'état non utilisé), 200×10^{-6} pour l'eau à 20°C .

Si la température s'élève, le ciment va se dilater mais, à ce phénomène vont s'ajouter des efforts dus à la dilatation thermique de l'eau, ce qui provoque un allongement supérieur du solide (eau + ciment ayant fait prise). Tout se passe comme si le ciment avait un coefficient de dilatation thermique plus élevé. La dilatation thermique apparente du ciment se compose donc de la dilatation thermique vraie augmentée d'une dilatation mécanique.

L'ordre de grandeur de l'augmentation est fonction de la quantité d'eau contenue dans le ciment, donc de la porosité de ce dernier et des communications des systèmes de pores et de capillaires entre eux; or la quantité d'eau contenue dans le ciment dépend de l'état hygrométrique du milieu.

I.8 Principes de l'adhésion et du collage

I.8.1 Adhésivité

L'adhésivité constitue un des aspects du problème général de l'interface entre des matériaux de natures différentes. Cette notion est essentielle pour l'ingénieur car elle conditionne la constitution des composites.

Au sens large du terme, nombreux sont les matériaux qualifiables de composite : le béton, le béton armé, les polymères renforcés de fibres,...etc. De plus en plus, des collages sont réalisés pour assurer la jonction entre des pièces différentes : structures en lamellés collés, collage de plats métalliques sur des poutres en béton armé endommagées, etc.

Les développements récents permettent de classer les mécanismes d'adhésion pouvant se développer entre deux phases en :

- effets de l'interpénétration mécanique;
- adhésion spécifique.

L'adhésion spécifique est généralement interprétée en termes de (Figure I-53):

- forces intermoléculaires (physique);
- approche thermodynamique;
- liaisons chimiques.

La ci-après présente l'évolution et les bases de ces différentes théories.

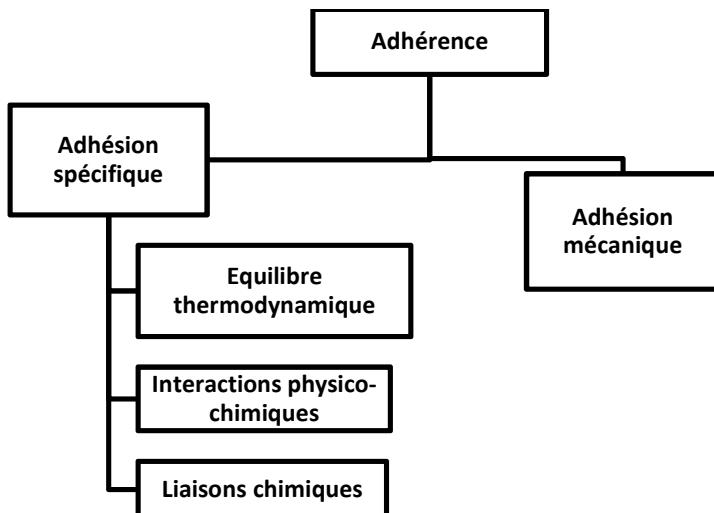


Figure I-53 : théorie et principes de l'adhésion

1.8.2 Approche moléculaire

1.8.2.1 Forces de VAN DER WAALS

Considérons ce qui se passe lorsqu'un polymère simple, non polaire, le polyéthylène (PE) par exemple, s'approche d'une surface métallique : les seules forces d'attraction entre le polymère et le métal sont ce que l'on appelle les forces de dispersion. Elles sont le résultat d'une interaction entre le mouvement désordonné des électrons du polymère et celui des électrons du métal (Figure I-54).

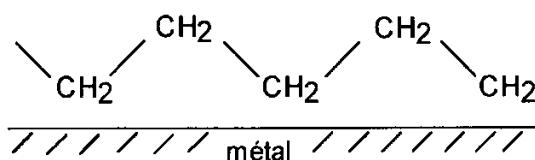


Figure I-54 : film de PE au voisinage d'une surface métallique

Ces forces agissent d'une manière absolument générale entre molécules, ions ou atomes : elles n'ont pas d'orientation privilégiée et s'exercent sur des distances relativement grandes.

Si l'on remplace dans l'éthylène un hydrogène par un chlore, on obtient le polychlorure de vinyle qui possède un dipôle : le carbone étant chargé positivement et le chlore négativement (Figure I-55).

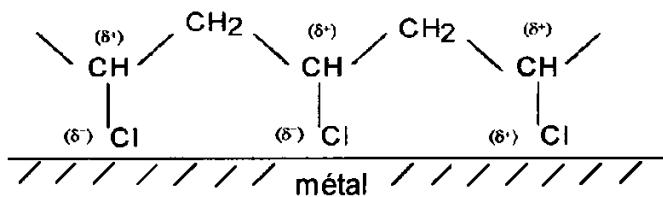


Figure I-55 : film de PVC au voisinage d'une surface métallique

Un autre type de force s'ajoute aux forces de dispersion toujours présentes : c'est l'effet d'induction. Le moment dipolaire du PVC induit l'apparition de charges sur la surface du métal. Il s'ensuit une attraction supplémentaire entre la molécule et la surface.

Enfin, si l'on remplace le métal par un matériau possédant un édifice ionique comme le verre, ou des groupements polaires comme le cellophane (cellulose), comprenant des OH : il y a orientation et attraction mutuelle des dipôles de l'adhérent et de l'adhésif. Un cas particulier de ces dipôles : les ponts d'hydrogène.

L'importance relative de ces forces, que l'on désigne globalement sous le nom de forces de VAN DER WAALS varie évidemment avec la nature des composés. Elle a pu être calculée pour un certain nombre de composés simples (Tableau I-10).

Tableau I-10 : décomposition des forces de VAN DER WAALS

Type de liaison	Pourcentage		
	dispersion	induction	orientation
CO	99.9	0.1	0
HCl (très polaire)	81.5	4.2	14.3
H ₂ O (liaisons H)	19.1	4	76.9

Ainsi, mis à part les molécules très polaires comme HCl, la cohésion des matériaux s'explique essentiellement par l'action de forces de dispersion. Lors de contacts entre deux matériaux différents, il doit en être de même et ce sont surtout les forces de dispersion qui expliquent l'adhésivité de deux matériaux.

On a calculé à maintes reprises la résistance que devait avoir un joint si l'on ne tient compte que des forces de VAN DER WAALS. En supposant que ces forces deviennent nulles à une distance de 3 Å, la force totale nécessaire pour séparer un hydrocarbure d'une surface solide est théoriquement de 20.000 N/cm².

La jonction entre une résine époxy et l'acier donne un chiffre de 2.000 N/cm². Ce calcul prouve au moins que les forces de VAN DER WAALS ont une intensité suffisante pour expliquer l'adhérence et qu'il n'est pas nécessaire que des liaisons "chimiques" s'établissent entre les deux matériaux.

I.8.2.2 Forces chimiques

Ces liaisons chimiques mettent en jeu des énergies beaucoup plus grandes que les précédentes : de 10 à 100 Kcal/mole et davantage, c'est-à-dire plus de 10 fois l'énergie des forces de VAN DER WAALS. On rencontre les liaisons de type covalentes, ioniques ou métalliques.

Si ces trois types de liaisons expliquent bien la cohésion de la chaîne macromoléculaire, de l'édifice du NaCl et du morceau de fer, on est moins sûr que de telles liaisons puissent se former entre adhésifs et substrats car elles impliquent de véritables réactions chimiques et non plus une simple interaction très générale comme celle des forces de VAN DER WAALS.

Quoiqu'il en soit, de telles réactions peuvent se produire et on a calculé qu'une seule liaison de ce type pour 100 liaisons VAN DER WAALS devrait accroître la résistance d'un joint de 20.000 N/cm². Bien que très éloigné de la réalité, ce calcul montre au moins qu'une très faible quantité de liaisons chimiques entre adhésif et adhérent devrait augmenter l'adhérence d'une façon appréciable.

Ceci a conduit les spécialistes à rechercher des adhésifs contenant des groupes fonctionnels susceptibles de réagir chimiquement avec le substrat. Par exemple, dans le cas du polyester armé de fibres de verre, on a mis au point des agents d'accrochage qui réagissent avec les groupes silanol de la surface du verre par une extrémité et, par l'autre extrémité, participent à la polymérisation de la résine (Figure I-56).

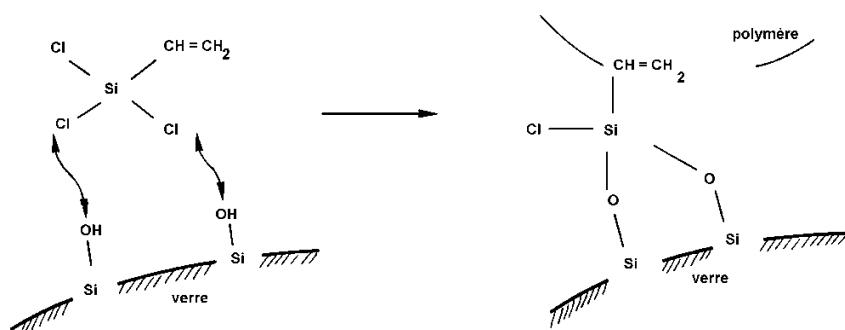
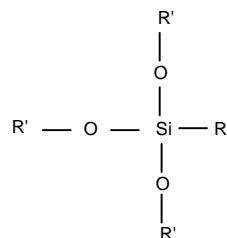


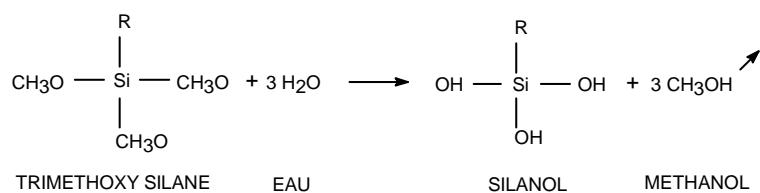
Figure I-56 : liaisons covalentes entre agent d'accrochage et verre

Exemple : agent de liaison à l'interface polymère/substrat minéral

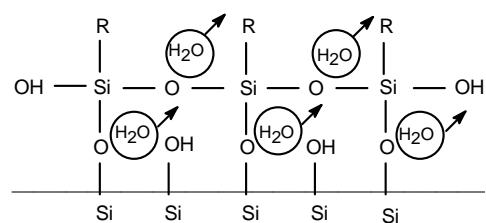
La structure générale des silanes agissant comme agents de pontage est :



où R représente un groupe organo-fonctionnel capable de réagir avec un polymère organique. Les groupes restant 3 R'O sont des chaînes oxycarbonées (ou carbonées) capables de s'hydrolyser suivant le principe :



Le silanol se trouvant à proximité de la surface d'un substrat possédant des groupes hydroxyles (-OH) est capable de former des liaisons chimiques covalentes avec évacuation d'eau.



L'addition de silanes améliore en général l'adhésion, comme de nombreux articles l'ont déjà montré. Néanmoins, si on regarde les énergies théoriques d'adhésion potentiellement disponibles ou créées par les liaisons covalentes Si - O, on note à nouveau une grande différence avec les valeurs d'adhérence réellement mesurées.

Certains auteurs interprètent ces phénomènes par la "théorie du point faible" de SMEKAL, et expliquent les faibles valeurs d'adhérence par la présence à l'interface de zones plus faibles, c'est-à-dire où les liaisons sont plus lâches, ou moins fréquentes à cause de surfaces de contact réduites.

I.8.2.3 Avantage des adhésifs à base de polymère

Les réactions d'accrochage type VAN DER WAALS n'agissent que sur une épaisseur d'adhésif très limitée. On risque donc la rupture par décohésion dans l'adhésif. Là se situe justement l'intérêt des macromolécules car, adsorbées en certains points de leur chaîne, elles réalisent la jonction avec les couches plus profondes de l'adhésif par suite de leur grande longueur.

I.8.3 Théorie électrostatique

Ce modèle (établi par Derjaguin) est essentiellement applicable dans le cas de substrats métalliques. Des transferts électroniques peuvent alors avoir lieu entre le substrat et l'adhésif, et résulter en la constitution d'une double couche de charges électriques.

Il ne semble faire aucun doute que des phénomènes électriques sont observés lors de la rupture de certains joints, mais il est difficile de relier ces observations à l'existence et à la formation de charges électriques dans le joint même.

Citons cependant un fait que la théorie électrostatique semble expliquer : la variation de la résistance au décollement avec la vitesse de l'essai dans le pelage. Si les surfaces sont séparées lentement, les charges peuvent s'écouler au sein des matériaux et le travail à fournir est faible. Si la séparation est rapide, il n'y a plus d'écoulement et la densité superficielle des charges reste constante jusqu'à la décharge du condensateur ainsi formé. Le travail à fournir est alors élevé.

Mais la rhéologie explique plus simplement l'influence de la vitesse de l'essai, sans qu'il soit besoin de recourir à l'électrostatique.

I.8.4 Théorie de la diffusion

Dans ce modèle, l'adhérence résulte de l'interdiffusion de chaînes polymériques. Ceci suppose que :

- les molécules polymériques se solubilisent mutuellement, c'est-à-dire que leur paramètre de solubilité (δ_s) soit suffisamment proche;
- les macromolécules soient suffisamment mobiles.

Ces conditions sont réalisées dans le cas d'auto-adhésion des élastomères ou dans le soudage (à chaud ou au solvant) de plastiques amorphes et compatibles.

L'interdiffusion ne peut être considérée dans le cas de polymères cristallins, réticulés ou au-dessus de leur température de transition vitreuse.

I.8.5 Approche thermodynamique : mouillage des surfaces

I.8.5.1 Introduction

Dans la formation d'un joint, les surfaces sont généralement d'abord mouillées par l'adhésif liquide (Figure I-57). Le mouillage comporte deux aspects : thermodynamique (il y a mouillage) et cinétique (le mouillage doit se faire le plus rapidement possible). L'aspect cinétique est très important dans le cas de surfaces poreuses où l'adhérence mécanique joue un grand rôle. Notons qu'une faible viscosité de l'adhésif accélérera la cinétique.

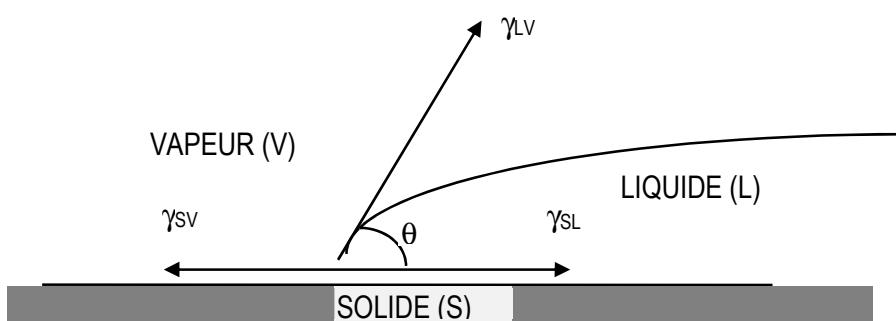


Figure I-57 : équation de YOUNG-DUPRE

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Équation 61

dans laquelle γ_{SV} est l'énergie de surface solide/vapeur
 γ_{SL} est l'énergie de surface solide/liquide
 γ_{LV} est l'énergie de surface liquide/vapeur.

I.8.5.2 Pression capillaire - Tension superficielle

A l'intérieur de tout corps cohérent, il existe un champ de contraintes maintenant la cohésion de l'ensemble. Chaque molécule entre en interaction avec ses voisines. Toute molécule se situant à l'intérieur du milieu se trouvera donc en équilibre par raison de symétrie. C'est ce qui se produit dans une goutte de fluide par exemple. Il n'en va pas de même pour les molécules se situant sur la "peau de la goutte" (Figure I-58).

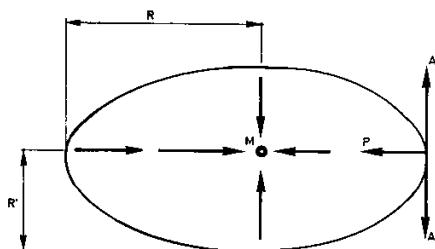


Figure I-58 : équilibre des forces dans une goutte d'eau

Le manque de symétrie dans les interactions entre les molécules de la surface et les voisines engendre une force de rappel sur les premières. Cette force est dirigée vers le centre de la goutte. Sous l'action de ces forces de rappel, et pour autant que la viscosité du fluide en question le permette, la goutte adoptera une forme, une configuration qui lui assurera la surface minimale.

On se trouve dans une situation analogue au cas où une membrane extérieure appliquée sur la goutte appliquerait à cette dernière une pression uniforme. La pression exercée par la membrane fictive, par unité de surface, perpendiculairement à la surface de la goutte, s'appelle la pression capillaire (mJ/m^2).

La tension A (Figure I-58) s'exerçant dans la membrane fictive est la tension superficielle (mN/m). Elle est égale à un travail par unité de surface (Tableau I-11).

Tableau I-11 : tension superficielle de différentes substances

Matériau	Température [°C]	Energie de surface [J/m ²]
Métaux		
platine	1770	1865
acier	1570	1835
or	1120	1128
aluminium	700	900
Oxydes métalliques		

	Al ₂ O ₃	2080	700
	FeO	1420	585
Sels			
	Na ₂ SO ₄	884	186
	NaCl	801	114
	CaCl ₂	602	77,2
Verre (SiO ₂)		1000	225-290
Polymères			
	PUR	23	50,4
	Epoxy	23	42,4
	Acrylique	23	29,9
	PVC	23	40,4
	PMMA	23	41,4
Eau		20	71,1

1.8.5.3 Hystéresis de l'angle de contact

Les équations de YOUNG et DUPRE (Equation 61) ont été établies dans l'hypothèse d'une surface parfaitement plane. Différentes perturbations peuvent être observées; elles sont dues principalement à 3 causes :

- la *rugosité* à une échelle beaucoup plus grande que le diamètre des molécules. Cette rugosité est celle que l'on observe notamment à la surface d'un béton préparé par des techniques de sablage. WENZEL a essayé de quantifier cet effet de rugosité en définissant un "facteur de rugosité r_f " défini par le rapport :

$$r_f = \frac{\text{surface réelle (spécifique)}}{\text{surface géométrique}}$$

et complété l'équation de YOUNG et DUPRE en introduisant la correction suivante :

$$\cos \theta_f = r_f \cos \theta_s \quad \text{Equation 62}$$

où θ_f et θ_s représentent respectivement les angles de contact sur support rugueux et support lisse.

Si sur une surface lisse, θ_s est plus petit que 90°, une augmentation de la rugosité de surface (donc de r_f) va entraîner un θ_f encore plus petit : cela signifie une augmentation de la tension superficielle apparente du solide et donc une amélioration de la mouillabilité. Par contre si, pour une surface lisse, θ_s est plus grand que 90°, rendre la surface plus rugueuse entraînera théoriquement une augmentation de θ_f .

- la présence de cavités, allant des capillaires aux structures plus ouvertes qui peuvent jouer tantôt un rôle positif, tantôt un rôle négatif. En effet, la présence de cavités trop importantes, en combinaison avec une phase liquide trop visqueuse, peut amener la formation de poches d'air à l'interface, qui constituent, du point de vue technologique, une des causes fondamentales de la formation d'interfaces défectueuses. L'effet de l'inclusion d'air sur le mouillage est décrit par la relation suivante :

$$\cos \theta_{ab} = A_a \cos \theta_a + A_b \cos \theta_b \quad \text{Equation 63}$$

valable pour un solide composé de deux phases a et b, avec des surfaces correspondantes A_a et A_b . Supposant que la phase b représente les pores ou cavités remplies d'air, l'angle de contact va atteindre à cet endroit une valeur de 180° (car il n'y a pas de mouillage) et la formule (Equation 63) prend la forme :

$$\cos \theta_{ab} = A_a \cos \theta_a - A_b \quad \text{Équation 64}$$

L'angle de contact θ_{ab} ne pourra diminuer que si le liquide est capable de repousser l'air et de pénétrer dans les pores. D'un autre côté, un liquide suffisamment fluide pourra épouser la surface des cavités et pénétrer dans les pores, augmentant par-là même la surface effective de contact et donc l'adhésion;

- l'absence d'homogénéité énergétique de la surface (différences de polarité dues à la présence de molécules ou d'atomes différents sur la surface) peut également provoquer une hystérésis dans la mesure des angles de contact, par déformation de la bulle liquide : il s'agit en quelque sorte d'une rugosité submicroscopique.

1.8.5.4 Mesure de la tension superficielle

La tension superficielle peut se mesurer à l'aide d'un compte-gouttes (Figure I-59). En effet, le diamètre du compte-gouttes étant connu, de même que le volume total écoulé, il suffit de compter le nombre de gouttes écoulées pour pouvoir calculer le poids de chaque goutte. Au moment du décrochage de la goutte, c'est la tension superficielle A qui assure la suspension.

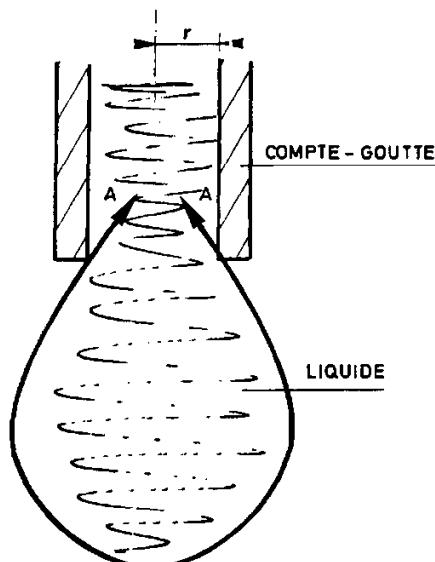


Figure I-59 : compte-gouttes - mesure de la tension superficielle

Dès lors :

$$2 \pi r A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g$$

d'où la valeur de A. La tension interfaciale, par contre, se mesure par la force nécessaire pour décrocher un anneau de la face d'un liquide (Figure I-60).

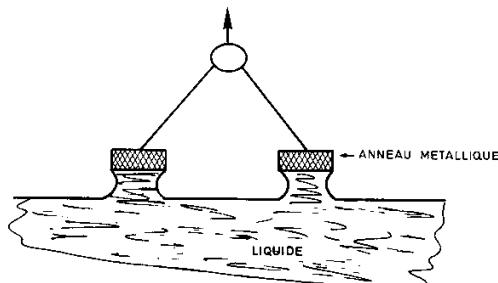


Figure I-60 : mesure de la tension interfaciale entre un métal et un liquide

La pression capillaire est liée à la tension superficielle au moyen de la relation suivante :

$$p = A \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \equiv A \frac{2}{r} \quad \text{Équation 65}$$

où R et R' sont les rayons de courbures principaux au point considéré et r le rayon de courbure moyen.

I.8.5.5 Pouvoir mouillant

Dans un tube capillaire parfaitement mouillé (Figure I-61), on constate une remontée capillaire sous l'effet de la tension superficielle. L'équilibre des forces de la colonne de liquide en remontée capillaire donne :

$$\pi r^2 H \rho g = 2 \pi r A$$

d'où

$$H = \frac{2A}{\rho g r}$$

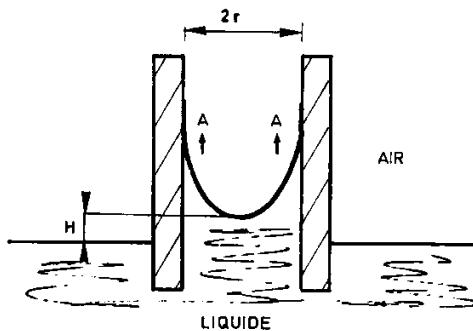


Figure I-61 : remontée capillaire dans un tube parfaitement mouillé

Si le mouillage du tube n'est pas parfait, il naîtra un certain *angle de contact* entre le fluide et la paroi du tube (Figure I-62).

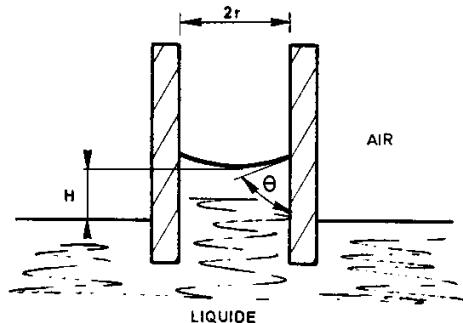


Figure I-62 : remontée capillaire dans le cas d'un mauvais mouillage

Dans ce cas, l'équilibre donne :

$$\pi r^2 H \rho g = 2 \pi r A \cos \theta$$

d'où

$$H = \frac{2 A \cos \theta}{\rho g r} \quad \text{Équation 66}$$

On remarquera que la pression capillaire p vaut :

$$p = H \rho g = \frac{2 A}{r}$$

On remarquera de même que l'angle de contact (Equation 66) conditionne le signe de H . Pour les angles $\theta > 90^\circ$, on assistera à une descente capillaire.

La mouillabilité ou pouvoir mouillant d'un liquide vis-à-vis d'un solide se mesurera donc par l'angle de contact entre le liquide et le solide en question (Figure I-63).

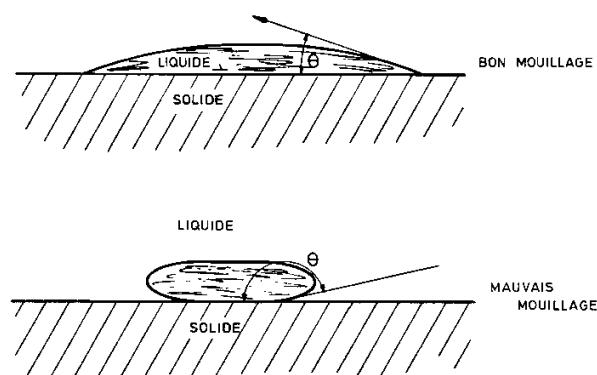


Figure I-63 : mouillabilité des surfaces solides

Dans le cas d'un corps poreux comportant des capillaires (pierre calcaire, béton de ciment, sol pulvérulent), l'eau en contact pénètrera ces capillaires s'il y a au départ une bonne affinité entre les

deux, en d'autres termes si le corps est hydrophile. A ce moment, l'angle de contact matériau/eau sera faible.

Les capillaires seront d'autant mieux remplis qu'ils auront un faible diamètre (H proportionnel à $1/r$) mais, par contre, la vitesse de pénétration du liquide n'en sera que plus lente.

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{\rho r^2}{8\mu h}$$

où h = hauteur de pénétration dans le capillaire

r = rayon du capillaire

ρ = pression capillaire

μ = viscosité du liquide.

On voit donc, à l'énoncé des considérations ci-avant, que la bonne jonction entre un adhésif et un substrat se fera à condition que :

- il y ait compatibilité (faible angle de contact) entre le substrat et l'adhésif;
- la viscosité de l'adhésif ne soit pas trop grande de manière à épouser la forme du substrat et d'en remplir les vides accessibles.

I.8.6 Confrontation avec la réalité

Les deux approches du problème de l'adhésivité que nous venons d'examiner traitent de la formation du joint et non pas de sa résistance, notion qui implique la destruction de la liaison formée. Or, sans parler des insuffisances propres de l'approche moléculaire et de l'approche thermodynamique en tant que représentations schématiques, il n'y a encore actuellement aucun moyen de relier l'un à l'autre de ces deux aspects.

La résistance des joints sera fonction des paramètres examinés ci-après. Considérons le contact entre deux surfaces solides (Figure I-64 (A)) ou une surface solide et un adhésif liquide (Figure I-64 (B)).

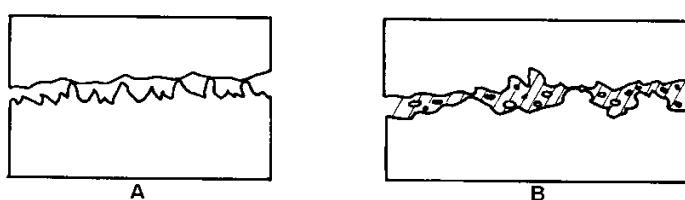


Figure I-64 : contact entre deux surfaces solides (A) ou une surface solide et un adhésif liquide (B)

Le contact entre les deux surfaces solides ne se fait qu'en quelques points si l'on se place à l'échelle microscopique. Le seul cas où l'on puisse avoir des surfaces planes est celui du clivage des cristaux dans un vide poussé : c'est un cas peu fréquent. Dans le cas d'un liquide mouillant un solide, ce sont des bulles d'air qui peuvent empêcher le contact. Dans les deux cas, la résistance du joint est diminuée car le contact réel est bien inférieur à la surface proposée par la liaison.

Même avec un contact parfait, l'imperfection des surfaces solides entraîne une moindre résistance du joint que celle que l'on pourrait calculer à partir de la somme des forces agissant à l'interface. C'est le même phénomène que celui qui fait qu'un solide quelconque n'a jamais la résistance du cristal parfait. Des tensions peuvent exister entre deux solides en contact (Figure I-65).

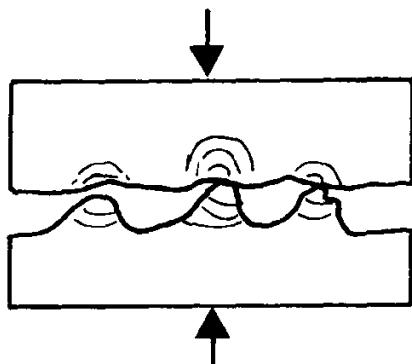


Figure I-65 : tensions existant entre deux solides après contact

On sait, en effet, que deux solides en contact intime adhèrent si l'on presse ensemble deux surfaces d'acier et de cuivre très propres. Après séparation des deux plaques, on retrouve du cuivre sur la surface de l'acier.

La rupture peut se produire :

- dans l'adhésif;
- dans le substrat;
- à l'interface.

Il est évident que ce que l'on recherche c'est le deuxième mode de rupture car à ce moment, le joint collé ne constitue pas un point faible de la structure. L'examen des fissures de rupture d'éprouvette de béton est très significatif à ce sujet : la fissure passant "au travers" des agrégats témoigne d'une bonne adhérence mortier/agrégats.

CHAPITRE II : MATERIAUX A LIANTS POLYMERIQUES

II.1 Généralités

II.1.1 Historique

Dans le domaine de la construction, et tout particulièrement dans le bâtiment et le génie civil, les matériaux organiques apparaissent essentiellement comme auxiliaires de cohésion. (Mouton, 2006). Qu'il s'agisse de bitumes pour les revêtements routiers, de polymères pour la formulation de produits de réparation et le collage structural, d'adjuvants pour la mise en place des bétons, tous ces produits sont destinés à des réalisations où la cohésion de mélanges granulaires est recherchée.

Les polymères organiques appartiennent à la famille de matériaux dont le développement industriel est assez récent. On considère que la première « matière plastique » de synthèse est un produit mis au point en 1862 par le chimiste anglais Parkes par action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur des déchets de coton. La nitrocellulose obtenue était stabilisée par de l'huile de ricin et du camphre. Pour parvenir au stade industriel, il a fallu modifier légèrement la formulation et la « **parkésine** » fut abandonnée au profit du « **celluloïd** » américain des frères Hyatt (1869) mis au point dans le but de remplacer l'ivoire utilisé dans la fabrication des boules de billard. Le celluloïd avait trouvé d'autres applications dans le domaine du jouet (bébé baigneur), du vêtement (cols et poignées de chemises), des peintures et vernis et dans celui des pellicules photographiques.

La **galalithe**, résine obtenue par action de l'aldéhyde formique sur la caséine du lait, fut fabriquée dès 1899 et utilisée principalement comme bec de canne de parapluie, dans la fabrication des peignes, en brosserie et en tabletterie, pour concurrencer corne ou écaille.

C'est en 1909 qu'un chimiste belge, BAEKELAND, découvrit les résines formo-phénoliques, dont l'exploitation, dès 1920 sous le nom de **bakélite** marque véritablement le début de l'ère des plastiques.

De 1920 à 1940, on assiste au développement de ces résines de condensation "**phénol/formol**" qui, grâce à leurs propriétés isolantes, contribuent à celui de l'industrie électrique, en plein essor. A cette époque, apparaît également l'acétate de cellulose qui a tendance à détrôner le celluloïd, trop inflammable, dans les applications de ce dernier, et notamment pour la fabrication de films photographiques ou cinématographique.

De 1940 à 1955, naît industriellement et croît rapidement la première matière thermoplastique utilisée à grande échelle. C'est le **chlorure de polyvinyle plastifié**, employé pendant la guerre comme produit de remplacement du caoutchouc, devenu impossible à importer. C'est la période des "ersatz". En Allemagne, se développent les caoutchoucs synthétiques, pour les mêmes raisons. En Amérique, apparaît le premier polyamide, le **nylon** en remplacement des fibres textiles naturelles, et en particulier la soie.

Après la guerre, le chlorure de polyvinyle rigide, grâce à sa bonne tenue chimique aux acides et aux bases, contribue à la renaissance de l'industrie chimique, et, pour des applications à température

modérée, concurrence avec succès l'acier inoxydable dans la fabrication des cuves de stockage ou des canalisations de transport de produits corrosifs.

En 1950, on assiste au développement des transports automobiles et au besoin croissant en pétrole comme source d'énergie. La pétrochimie permet alors la naissance d'une multitude de matériaux thermoplastiques, dérivés des carbures oléfiniques, obtenus par cracking des produits pétroliers : éthylène, benzène, propylène, acétylène, phénol, cumène, etc.

Tous ces produits servent de base à de nombreuses synthèses aboutissant plus ou moins directement aux matières plastiques.

II.1.2 Applications des matières plastiques

Il est juste de dire que nous vivons, à l'heure actuelle, dans un environnement de matières plastiques, puisque nous les trouvons sous forme de biens de consommation, dans tous les domaines de la vie quotidienne (Tableau II-1):

- *le textile et l'habillement :*
 - sous-vêtements en nylon
 - vêtements en polyester
 - nappes en fibre acrylique, nylon ou propylène;
- *l'ameublement :*
 - similicuir ou skaï pour l'habillage des fauteuils en PVC;
 - matelas en mousse polyuréthane;
 - vernis polyester pour meubles;
 - colles phénoliques pour contreplaqués et panneaux de particules;
- *les articles ménagers :*
 - seaux, bassins, tupperware en polyéthylène;
 - poubelles en PE ou PVC
 - vaisselle à jeter en polystyrène;
- *les emballages :*
 - bouteilles en PVC pour les huiles;
 - bouteilles à lait en polyéthylène;
 - sachets en polyéthylène pour le shopping;
 - coffrets antichoc en mousse polyuréthane;
- *le transport :*
 - citernes routières en polyester armé de fibre de verre ou acier doublé de PVC;
 - caisses des camions frigorifiques ou isothermes en sandwich polyuréthane - polyester - aluminium;
 - éléments de carrosserie en polyester;
 - pare-chocs en compound PVC
- *l'agriculture :*
 - tuyaux d'irrigation et de drainage en PVC;
 - tuyaux souples d'arrosage en PVC souple;
 - bâches en PVC ou PE pour silos ou réserves d'eau;
- *le bâtiment :*
 - revêtement de sols et dalles en PVC rigide ou souple;

- tapis PVC souples;
- tapis aiguilletés liés au latex vinylique;
- marbre reconstitué avec polyester;
- toiture et bardage en stratifié polyester;
- amenée et évacuation d'eau en PVC ou en PE;
- peintures intérieures et extérieures à l'acétate de vinyle + acrylique ou au glycero-phtalique;
- rampes d'escalier en PVC plastifié;
- isolation par mousse polystyrène;
- faux-plafonds en polystyrène expansé;
- cuves à mazout en polyester.

Tableau II-1 : portion relative des polymères dans diverses industries en 2003 (Association of Plastics Manufacturers Europe, 2004)

Industrie	Part relative dans le marché des polymères [%]
Emballage	37.2
Construction	18.5
Industrie lourde	5.8
Electrique/Electronique	8.5
Domestique	20.1
Automobile	8
Agriculture	1.9

On peut également citer des exemples d'applications dans l'industrie électrique, dans l'industrie chimique....etc. La répartition des applications dans le domaine spécifique de la construction est donnée au Tableau II-2.

Tableau II-2 : consommation Européenne de polymères dans la construction

Application field	Type	Consumption [10 ³ kg]
Textiles in architecture	Polyester/glass	28 000
	PVC/polyester	100 000
	Carbon/Kevlar	not significant
Impermeable membranes	PVC	200 000
	PE (HD + LD)	250 000
	EP, PU, UP resins	50 000
	SBS, APP bitumen modif.	88 000
Road paintings	Liquid, hot melt, strips	280 000
Tubing for optical fibres	PEHD	200 000 (2001) 600 000 (exp. 2010)
Tubes for sewers, gas, water...	PVC, PE, PP, UP	2 761 000
Concrete modification		486 000 tons

II.1.3 Définitions

Techniquement, une matière plastique est une matière susceptible d'acquérir une déformation permanente sous l'action de contraintes convenables, contrairement à la déformation élastique, qui

est seulement transitoire. Bien des matériaux possèdent, à un moment donné, sous l'action de la chaleur notamment, un état plastique. C'est le cas du verre, des métaux. Ils n'entrent cependant pas dans le domaine des matières plastiques, ce dernier ne couvrant que des produits de la chimie organique, constitués par des grosses molécules (macromolécules), donc à base essentiellement d'atomes de carbone, d'hydrogène, azote, avec accessoirement : chlore, fluor, soufre, brome, etc.

On appelle *polymère* (en langage commun "plastiques") une substance constituée de macromolécules dont la structure est caractérisée par un grand nombre de groupements d'atomes appelés unités structurales, unités de répétition ou motifs monomères.

Ces polymères sont des produits naturels (bois, laine, bitume) ou des produits de synthèse. Il peut s'agir de matériaux quasi homogènes (par exemple les films transparents en polyéthylène) ou, au contraire, de matériaux composites (les bétons polymères ou les stratifiés à base de fibres de verre).

Mais tous ces matériaux ont un point commun : ils sont constitués d'agglomérats de chaînes macromoléculaires (contrairement aux autres matériaux qui sont constitués de petites molécules). Ces macromolécules sont en général des molécules de très grande masse moléculaire. Ces composés macromoléculaires présentent en général une hétérogénéité de masse moléculaire, qui résulte du caractère aléatoire de la plupart des réactions de synthèse. La masse moléculaire moyenne ainsi que la distribution des masses moléculaires ont une influence considérable sur les caractéristiques techniques (module d'élasticité, résistance à la rupture, résistance au choc, ...etc) et les conditions de mise en forme des polymères. Il est donc important de préciser cette distribution et l'un des moyens consiste à considérer des masses moléculaires moyennes en nombre et en poids. On définit ainsi :

- masse moléculaire moyenne en nombre M_n :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i^{\infty} n_i M_i}{\sum_i^{\infty} n_i}$$

- masse moléculaire en poids M_p :

$$\overline{M_p} = \frac{\sum_i^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_i^{\infty} n_i M_i}$$

Cet indice, qui serait égal à 1 pour un polymère strictement isomoléculaire, est toujours supérieur à 1 pour les composés réels et peut varier entre 30 et 50.

Comme la plupart des polymères sont des matériaux de synthèse, il est possible de créer un matériau qui a des caractéristiques définies en adaptant les chaînes macromoléculaires et, dans une autre mesure, le type et les modalités de formation d'agglomérats. Le type d'agglomérat est cependant déjà partiellement fixé par les caractéristiques des chaînes polymériques.

En ce qui concerne les adaptations au niveau des chaînes polymériques, il y a lieu d'examiner la nature du ou des maillons de la chaîne (un ou plusieurs types de maillons), la longueur de la chaîne, sa linéarité ou au contraire son degré de ramifications.

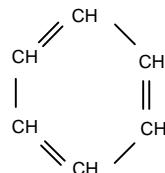
En ce qui concerne les composites, les propriétés seront aussi fonctions des autres composants de la formulation (renforts, charges,...).

II.1.4 Fonctions chimiques

Les grandes fonctions de la chimie organique peuvent intervenir directement ou indirectement dans la fabrication des matières plastiques ou de divers produits intermédiaires.

1. Les **hydrocarbures** se divisent en quatre grandes séries :

- les carbures paraffiniques, saturés, que l'on ne peut modifier que par substitution. Ils ne permettent pas la synthèse directe de matières plastiques, mais peuvent être le point de départ (cas du méthane) de synthèses aboutissant à des intermédiaires dans la fabrication des plastiques;
- les carbures oléfiniques, modifiables par action du carbure sur lui-même, sous l'action d'agents d'activation : chaleur, pression, catalyseur. C'est le cas de l'éthylène ou du propylène conduisant ainsi aux polyéthylène, polypropylène. On a d'ailleurs donné à ces polymères le nom de polyoléfines, pour rappeler leur origine.
- En outre, les carbures à doubles liaisons conjuguées, tels que le butadiène, l'isoprène, serviront à la préparation d'élastomères de synthèse (caoutchoucs synthétiques) et à celle de matières plastiques, telles que les résines A.B.S. (copolymères d'acrylonitrile, butadiène, styrène). Dans la série acétylénique, on utilise l'acétylène comme point de départ de diverses synthèses aboutissant à des matières plastiques (cas du chlorure de polyvinyle).
- les carbures aromatiques sont des carbures à chaîne fermée (carbures cycliques). La structure de base de ces carbures est noyau benzénique, le benzène étant la tête de la série :



- Le benzène est obtenu par distillation de la houille et du pétrole. Le benzène ne donne pas lui-même de hauts polymères, mais transformé par addition ou substitution, il deviendra, par exemple du phénol (matière première des phénoplastes) ou de l'anhydride maléique (matière de base des polyesters). Trois autres carbures de la série aromatique sont encore utilisés : le toluène, le xylène et le cumène. Ce dernier, formé par l'action du benzène sur le propylène se décomposera en phénol et en acétone.
- les carbures (notamment ceux de la série éthylénique) pourront être halogénés, par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore (chlorure de vinyle → polychlorure de vinyle) ou par substitution de quatre atomes d'hydrogène par quatre atomes de fluor (tétrafluoro-éthylène → téflon).

2. Les **alcools**, caractérisés par le groupement fonctionnel - OH (hydroxyle) ont un double rôle, comme solvants et comme intermédiaires dans la fabrication des esters, par réaction avec des acides minéraux et organiques. A noter, parmi les alcools :

- l'alcool allylique, important dans la fabrication des polyesters;
- les glycols (diols) → polyesters et polyuréthannes;

- la glycérine → résines glycéro-phtaliques (peintures).

3. Les **amines et amides** sont des composés azotés, caractérisés par le groupement fonctionnel : - NH₂. Ces amines entrent dans la fabrication de diverses matières plastiques :

- hexaméthylène - diamines → polyamides et polyuréthanes;
- hexaméthylène - tétramine → phénoplastes;
- urée et mélamine → aminoplastes;
- diacides + diamines → polyamides (nylon).

4. Les **aldéhydes**, groupement fonction $\text{C}=\text{O}$ sont des intermédiaires importants de la fabrication des plastiques. Le plus important est le formaldéhyde (formol) entrant dans la composition des résines de condensation phénoplastes et aminoplastes.

5. Les **acides organiques** réagiront sur les alcools pour donner des esters (polyesters).

- Les monoacides saturés : acétique, butyrique, propionique, donneront par exemple des polyacétates de vinyle, des polybutyrates, acétobutyrate, propionate de cellulose.
- Les monoacides non saturés : acrylique et méthacrylique donneront des esters qui, après polymérisation, conduiront aux résines acryliques (peintures) ou méthacryliques (plexiglass).
- Les diacides : adipique et sébacique seront nécessaires à la fabrication des polyamides, tandis que les acides maléique et phtalique se retrouveront dans les polyesters et les résines glycéro-phtaliques;

Quant à l'acide téréphthalique, il sera d'une importance capitale pour l'obtention de pellicules et de fibres polyesters type : mylar, terphane, tergal.

6. Parmi les nitriles (groupement fonctionnel - C = N), il faut noter le **nitrile acrylique** conduisant aux polyacrylonitriles, résines servant à fabriquer des fibres synthétiques (orlon, cylon) ou utilisées en copolymérisation avec le styrène (résines SAN) ou avec le butadiène et le styrène (A.B.S.).

II.1.5 Structures moléculaires

II.1.5.1 Types de structures

La structure moléculaire concerne l'enchaînement des unités de répétition (Figure II-1). On distingue en 2 classes principales basées sur les degrés de liberté des chaînes macromoléculaires :

- les polymères à chaînes libres;
- les polymères à chaînes pontées.

La classe **polymères à chaînes libres** signifie que les chaînes macromoléculaires ne sont pas reliées les unes aux autres par des liaisons primaires. La cohésion du matériau correspondant est due principalement à la cohésion des chaînes, à l'enchevêtrement des macromolécules et à la présence de liaisons secondaires entre chaînes. On peut déjà noter qu'une élévation de température ou l'addition d'un solvant permet la rupture de ces liaisons et l'individualisation des macromolécules. A cette famille se rattachent aussi les macromolécules ramifiées, c'est-à-dire comportant des chaînes plus ou moins longues accrochées à la chaîne principale.

La classe **polymères à chaînes pontées** concerne les polymères dans lesquels des liaisons primaires relient à certains endroits les chaînes les unes aux autres. Ces liaisons sont obtenues par des réactions chimiques; celles-ci étant désignées sous forme de réaction de réticulation (cross linking) ou de vulcanisation. L'ensemble des chaînes d'un objet sont reliées entre elles en un réseau tridimensionnel. La cohésion tient donc compte des enchevêtrements mais tient surtout aux liaisons de forte énergie existant entre les différentes branches du réseau : celles-ci ne peuvent être rompues ni par élévation de température, ni par addition d'un solvant.

Dans de nombreux cas, cette réaction est effectuée sur chantier et il revient à l'ingénieur responsable du chantier de maîtriser cette réaction qui, dans sa phénoménologie générale, est assez similaire aux phénomènes observés lors de l'hydratation des ciments. Dans ce cas, les liants sont appelés "liants résineux réactifs" et trouvent de nombreuses applications en constructions neuves et dans la protection, la réparation et le renforcement de constructions existantes.

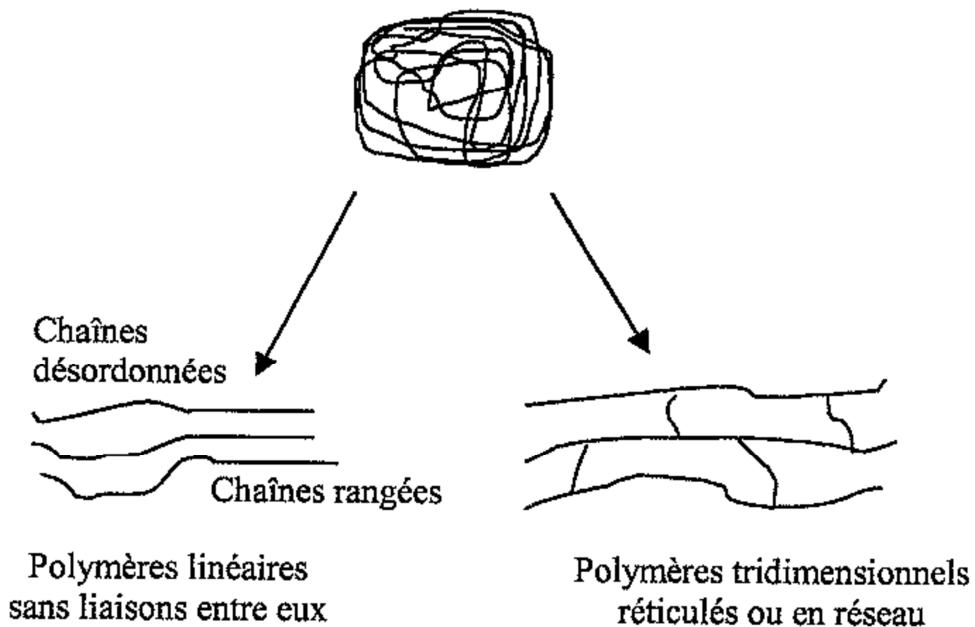


Figure II-1 : structure moléculaire

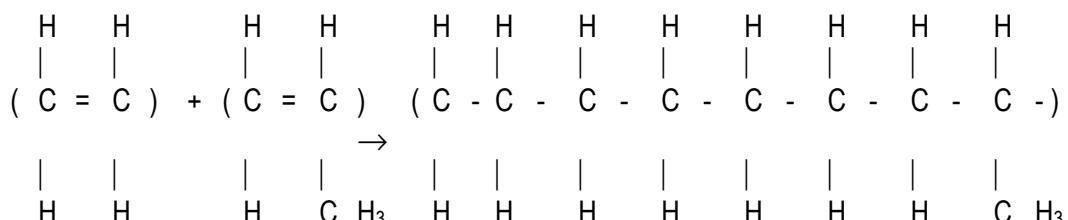
Cette division chaînes libres / chaînes pontées se traduit dans une ancienne classification par "*thermoplastique / thermodurcissable*". Cette ancienne classification peut amener à confusion car le préfixe "*thermo*" appliqué à thermodurcissable, signifierait que le matériau devrait être porté à haute température pour durcir, alors qu'actuellement certains liants résineux réactifs peuvent durcir à 0°C ou plus bas.

Par ailleurs, on considère aussi la nature des motifs constitutionnels pour classer les polymères :

- les homopolymères, où les motifs constitutionnels sont tous identiques entre eux ;
- les copolymères, où la macromolécule est formée à partir de plusieurs motifs monomères de natures chimiques différentes :
 - copolymères statistiques : motifs monomères répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire ;

- copolymères alternés : deux motifs différents alternent régulièrement ;
 - copolymères séquencés : constitués de séquences de type homopolymère accrochées l'une à l'autre ;
 - copolymères greffés : polymère linéaire portant des greffons d'un deuxième type.

Par exemple, les copolymères éthylène - propylène :



II.1.5.2 Obtention

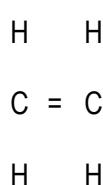
Les chaînes macromoléculaires sont élaborées en usine par des opérations qui visent à réunir en une chaîne quelques milliers ou centaines de milliers de maillons. Il s'agit de molécules susceptibles de réagir entre elles pour former des chaînes.

Cette opération est désignée sous le terme "*polymérisation*". Chaque maillon unitaire est désigné sous le terme "*monomère*". Il existe trois systèmes pour "accrocher" des molécules de monomère les unes aux autres. Il s'agit de réactions par :

- polymérisation radicalaire;
 - polyaddition;
 - polycondensation.

II.1.5.2.1 Mécanisme d'obtention des chaînes par polymérisation radicalaire

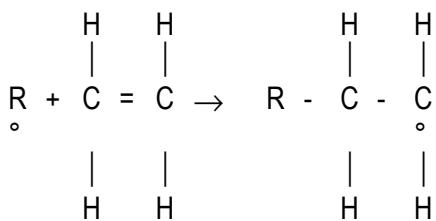
Les monomères utilisés contiennent au moins une liaison double par molécule. L'exemple typique d'un tel monomère est l'éthylène :



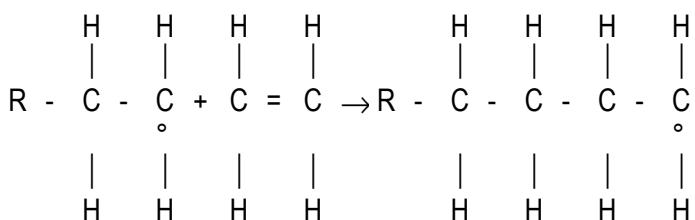
Il s'agit d'un gaz à 20°C.

La caractéristique d'une liaison double est sa relative fragilité. Cette liaison covalente résulte de la mise en commun de 2 électrons qui gravitent autour et/ou entre les 2 atomes de carbone.

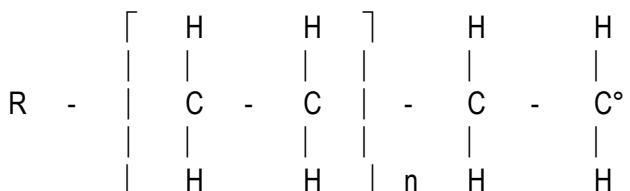
Si on met cette molécule en présence d'un radical libre, celui-ci va s'attacher à la molécule d'éthylène et briser la liaison double. Le radical libre est un atome ou une molécule qui comporte un atome dont la couche de valence accuse un déficit d'au moins un électron. Ce radical libre va capter un des 2 électrons qui assureraient la liaison carbone-carbone du polyéthylène. Finalement, on obtient :



C'est l'atome de carbone situé à l'opposé de R qui accuse un déficit d'un électron de valence. Cet "assemblage" attaque une autre molécule d'éthylène; l'opération est recommencée selon le même schéma.



Ensuite, l'atome de carbone situé au bout de cet assemblage va capter un électron sur une troisième molécule d'éthylène. En recommençant l'opération n fois (par exemple 100.000 fois), on obtient une macromolécule :



$$n = 100.000$$

Le nombre n = le degré de polymérisation. La chaîne se termine lorsqu'il n'y a plus d'élément disponible ou lorsqu'une extrémité réactive d'une chaîne rencontre un autre radical libre (par exemple une autre extrémité d'une autre chaîne réactive).

En fait, on n'introduit pas dans le mélange réactif un seul radical libre mais des quantités relativement importantes, de sorte que les formations de chaînes débutent à plusieurs endroits du mélange réactif et que, petit à petit, un grand nombre de chaînes se développent en même temps.

La maîtrise de cette opération permet d'obtenir divers matériaux présentant des propriétés souhaitées. On observe que les propriétés d'un agglomérat de chaînes libres augmentent avec le poids moléculaire moyen des chaînes le constituant (Figure II-2) ; l'augmentation des propriétés tend toutefois à se stabiliser au delà d'un certain poids moléculaire. La réaction de polymérisation sera normalement réglée pour obtenir des propriétés optimales.

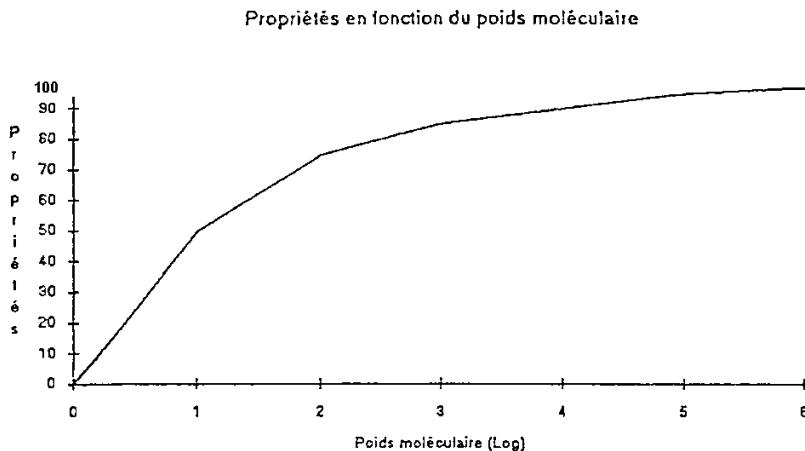


Figure II-2 : évolution des propriétés des polymères avec leur poids moléculaire

D'autre part, si on examine la situation de l'ensemble des chaînes formées, on observe que, selon les conditions opératoires (nombre et nature des espèces en présence, température, pression,...), on obtient des mélanges de chaînes macromoléculaires de longueurs différentes.

Si on fait la moyenne des diverses longueurs de chaînes, il est possible, pour deux conditions, d'obtenir les mêmes résultats tout en ayant des dispersions différentes autour de cette valeur moyenne. Sur la Figure II-3, les polymères A et B ont le même poids moléculaire moyen alors que le polymère A contient une répartition plus large des longueurs de chaînes et en particulier le polymère A contient des chaînes courtes. Ces chaînes à bas poids moléculaire pourraient être responsables de propriétés médiocres du polymère (Figure II-2).

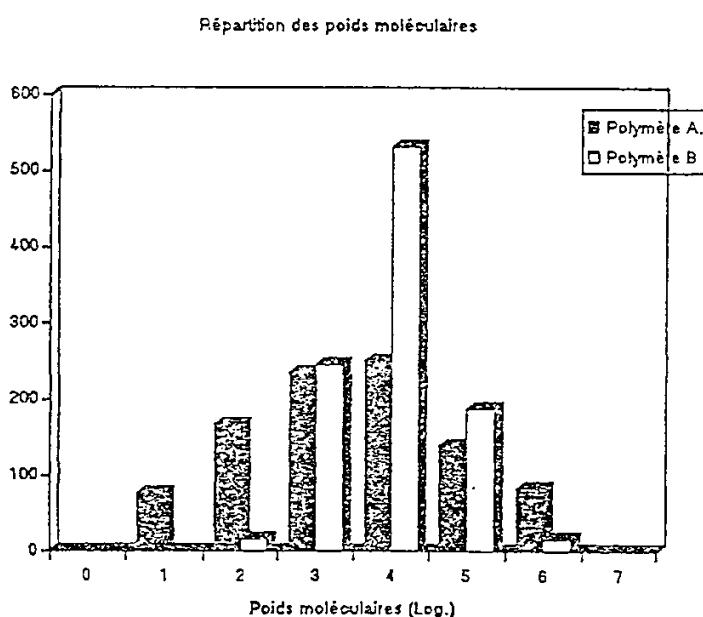


Figure II-3 : polymères et répartition des masses moléculaires

II.1.5.2.2 Polymérisation par étapes ou polycondensation

Certaines chaînes macromoléculaires ne sont pas obtenues par polymérisation radicalaire mais par *polycondensation* ou par *polyaddition*.

Le mécanisme de polycondensation est celui de la réaction chimique classique : deux entités chimiques A et B se rencontrent et donnent naissance à une troisième, avec éventuellement (mais pas nécessairement), élimination d'un composé volatil (ou de faible masse moléculaire) comme H₂O ou CO₂. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la probabilité de rencontre des deux réactifs de départ :

$$v = k(T) \cdot [A]^p \cdot [B]^q$$

où [A] et [B] sont les concentrations des réactifs A et B, p et q des coefficients rendant compte de la complexité éventuelle du mécanisme de la réaction et k(T) une fonction de la température.

La création d'un polymère par le processus de polycondensation implique que chaque molécule de monomère possède au moins deux fonctions chimiques réactives. Deux cas peuvent alors se présenter :

- lorsque tous les monomères ont une fonctionnalité f = 2, le polymère obtenu est linéaire ;
- lorsque l'un des monomères, au moins, possède une fonctionnalité f > 2, la réaction conduit à un polymère réticulé.

Le monomère (A) a deux fonctions chimiques (a₁ et a₂) qui vont réagir avec les deux fonctions chimiques (b₁ et b₂) du monomère B.

Au début de la réaction :

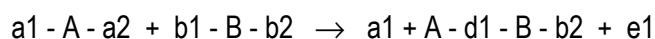


$$\text{avec } a_2 + b_1 = c_1 \quad \text{ou} \quad b_2 + a_1 = c_2$$

Ensuite, les deux fonctions terminales du produit ainsi obtenu pourront réagir. La fonction a₁ avec un monomère B et la fonction b₂ avec un monomère A;



De proche en proche, on constituera une longue chaîne composée successivement du monomère A et du monomère B. La longue chaîne est obtenue par polyaddition. Dans certains cas, la réaction :

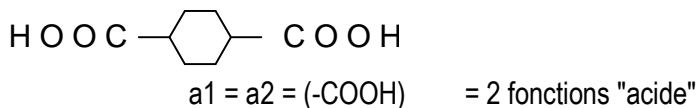


e₁ étant une petite molécule (par exemple de l'eau ou du CO₂).

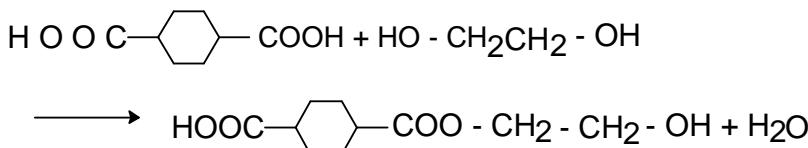
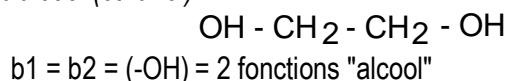
Dans ce cas, la longue chaîne est obtenue par polycondensation.

Exemple de polycondensation : résines époxydes et polyuréthanes, la fabrication du polyéthylène terephthalate (P.E.T.) (fabrication des bouteilles d'eau, des fibres "Tergal").

Monomère 1 = biacide (acide terephthalique)



Monomère 2 = bialcool (ethanol)



Une caractéristique particulière des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel, est l'apparition du phénomène de gélification : les premières réactions entre les monomères conduisent à des polymères de basse masse moléculaire appelés oligomères (polymères contenant moins de trente éléments constitutifs). A ce niveau, le matériau reste soluble dans les solvants adaptés à sa structure. Mais quand le degré d'avancement de la réaction atteint une certaine valeur, appelée valeur critique, il apparaît une prise en masse soudaine, appelée gélification.

A partir du point de gélification, le système peut être séparé en deux fractions : le gel, qui est insoluble dans tous les solvants qui ne le dégradent pas, et le sol qui demeure soluble.

Quand la réaction se poursuit, la fraction sol diminue progressivement au profit du gel et, à partir d'un certain degré d'avancement, on obtient un composé macromoléculaire totalement insoluble.

II.1.5.2.3 Polymérisation en chaîne

Ce type de réaction concerne des molécules monomères insaturées (c'est-à-dire comportant des doubles liaisons carbone-carbone, susceptibles de s'ouvrir lorsqu'elles sont réactives en donnant naissance à une simple liaison carbone-carbone et à deux liaisons nouvelles avec d'autres groupements atomiques). Le mécanisme des réactions en chaîne comporte 3 étapes : amorçage, propagation et terminaison.

L'amorçage nécessite la présence d'un initiateur de polymérisation (communément et improprement appelé « catalyseur »), qui créent des centres actifs qui font réagir en un temps très court un grand nombre de doubles liaisons réactives des molécules monomères (10^3 à 10^5 molécules par seconde). La réaction se poursuit jusqu'à épuisement des monomères présents.

Exemple de polymérisation en chaîne : résine de polyesters insaturés, résines méthacryliques

II.1.5.3 Fabrication des chaînes macromoléculaires

Ces réactions sont conduites en usine dans des réacteurs dans lesquels on fait agir divers paramètres (température, pression, quantité de monomère, type et quantité d'initiateur,...). La réaction peut se dérouler dans un milieu tel que l'eau. Au fur et à mesure que les macromolécules se forment dans le volume du réacteur, celles-ci se replient sur elles-mêmes et autour d'autres macromolécules si d'autres macromolécules en formation se trouvent au voisinage.

Finalement, dans le volume du réacteur, on constate que les macromolécules, qui sont devenues des "solides" lorsque le poids moléculaire est devenu suffisant, se rassemblent dans des petits

agglomérats (*des micelles*). On obtient finalement une dispersion de micelles de polymère dans l'eau. Il s'agit d'un latex (taille des micelles : par exemple 10 microns). Cette dispersion pourrait être utilisée comme telle (peinture au latex) après avoir été formulée (ajouter les pigments, les charges et autres produits auxiliaires d'une peinture latex).

Normalement, l'eau est évaporée et on obtient une poudre de polymère. Cette poudre sera fondue et mise à forme dans un moule ou au travers d'une filière.

II.2 Polymères à chaînes libres

II.2.1 Structure des polymères à chaînes libres

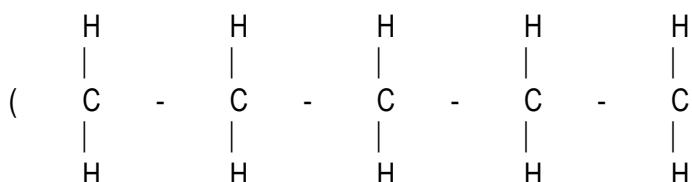
II.2.1.1 *Introduction*

Lors de la fabrication des chaînes macromoléculaires, celles-ci ne forment pas des éléments rectilignes rigides. Le long de la chaîne, il existe des possibilités de rotation autour des atomes de carbone. Il en résulte que la chaîne s'entortille sur elle-même et autour d'autres segments d'autres chaînes car divers éléments d'une chaîne sont attirés par les forces de liaisons secondaires. Les éléments de la chaîne macromoléculaire vont se disposer de façon à présenter l'énergie minimale.

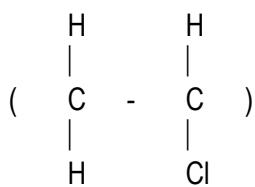
D'autre part, le mélange ne contient pas une chaîne mais 10^x chaînes qui vont s'entortiller les unes dans les autres, toujours de façon à présenter l'énergie libre minimale.

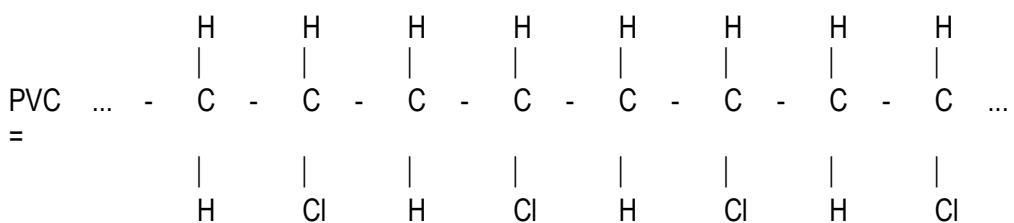
La notion de chaîne purement linéaire est aussi une notion abstraite car dans certains cas, des morceaux de chaîne peuvent se développer latéralement.

Les forces secondaires de Van der Waals (forces de proximité) vont avoir tendance à rapprocher si possible les portions de chaînes les unes des autres, pour autant que ces portions de chaînes aient suffisamment de liberté et que chaque maillon ait plus ou moins de liberté de mouvement dans l'espace. Il est évident qu'une portion de chaîne de polyéthylène



a plus de liberté qu'une portion de chaîne de polychlorure de vinyle (PVC) obtenue par polymérisation du chlorure de vinyle





L'atome de chlore étant nettement plus volumineux que celui d'hydrogène, les segments des chaînes macromoléculaires de PVC ont des difficultés de s'approcher les unes des autres ou de se déplacer dans les enchevêtrements de chaînes.

Lorsque les macromolécules sont quasi linéaires et que leur mobilité est suffisante, certaines portions des macromolécules vont pouvoir se rapprocher pour former des zones qui ressemblent à des cristaux (Figure II-4). On désigne ces zones comme des cristallites et les matériaux qui peuvent former de telles zones sont désignés comme "*polymères semi-cristallins*" (polyéthylène).

Au contraire, les polymères qui ne peuvent former de telles zones sont désignés comme "*polymères amorphes*" (PVC). Les polymères semi-cristallins comportent des zones cristallines et des zones amorphes.

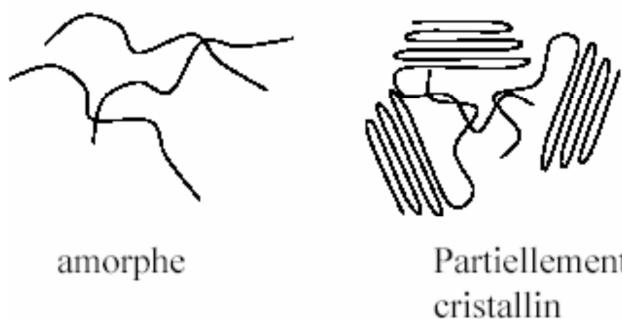


Figure II-4 : structure des polymères semi-cristallins

II.2.1.2 Comportement et transitions des comportements des polymères à chaînes libres

II.2.1.2.1 Rigidité

Si on mesure la rigidité d'un objet à base de polymère, on constate qu'en fonction de la température croissante, le matériau peut se comporter comme un solide cassant, comme un solide déformable avec ou sans retour élastique, et finalement comme un liquide (Figure II-5). On observe plusieurs zones : un plateau qui correspond à une rigidité importante, puis une transition, un second plateau (module de 100 ou 10000 fois plus faible), puis une diminution plus ou moins rapide jusqu'à une "rigidité" exprimée par une viscosité (état liquide).

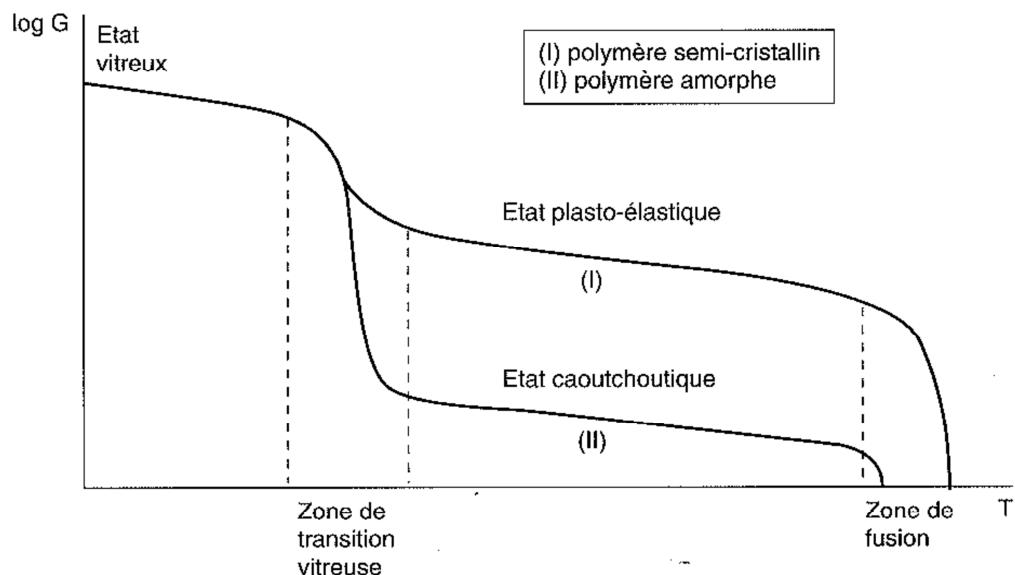


Figure II-5 : évolution de la rigidité des polymères avec la température

A 20°C, certains matériaux polymériques sont des solides fragiles tandis que d'autres ressemblent à des liquides : chaque polymère est donc caractérisé par une température de transition vitreuse spécifique.

II.2.1.2.2 Volume spécifique

Si au lieu de la rigidité, on mesure le volume spécifique du même polymère pour la même plage de températures, on obtient un schéma tel que repris à la Figure II-6.

On observe que le graphe du volume spécifique présente une inflexion pour une température qui correspond à la température (notée T_g) séparant le plateau décrivant un état cassant (état vitreux) et un état à module plus faible (état caoutchouteux).

Cette température est désignée par "*température de transition vitreuse*". C'est une caractéristique très importante d'un polymère. En particulier, il est important de savoir si la gamme de température d'utilisation est entièrement située au-dessus ou en dessous de T_g . Il y a lieu d'éviter des situations où le polymère serait, suivant les circonstances, dans l'état vitreux et, dans d'autres circonstances, dans l'état caoutchouteux.

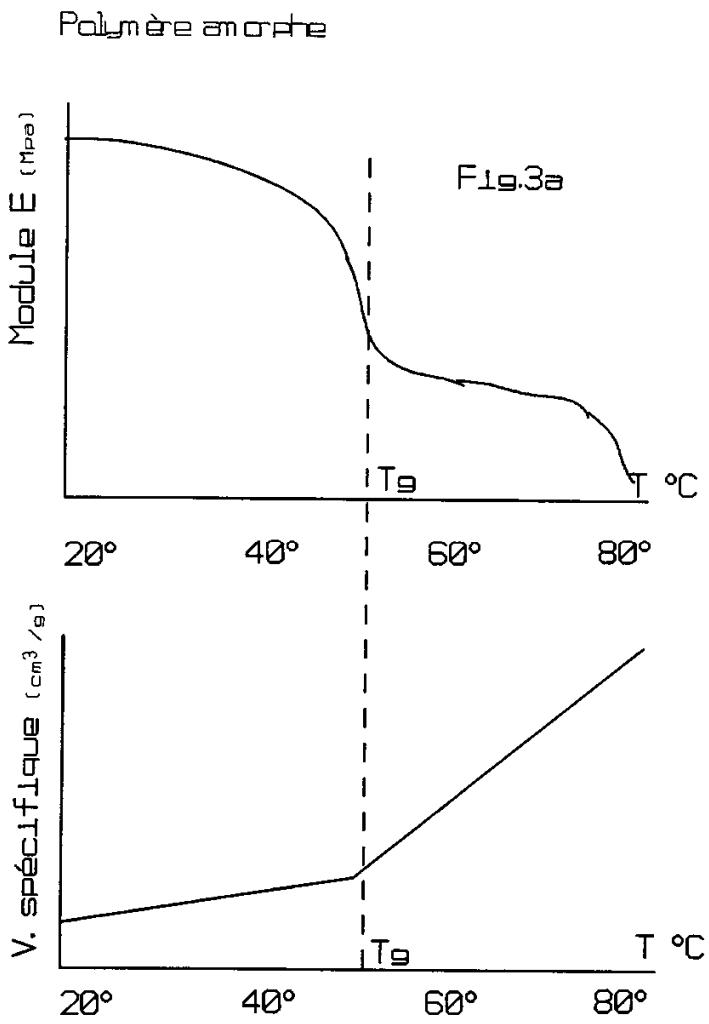


Figure II-6 : évolution de la rigidité et du volume spécifique des polymères avec la température

II.2.1.2.3 Température de transition vitreuse et volume libre

En superposant les courbes (module de rigidité / température) et (volume spécifique / température), on peut expliquer le plateau "vitreux" et la chute de rigidité dans la zone T_g . La modification supplémentaire du volume spécifique au-delà de T_g semble indiquer la création d'un volume (volume libre) qui augmenterait rapidement avec la température. Ce volume libre ainsi créé conférerait aux chaînes une mobilité de plus en plus grande, ce qui se traduit à l'échelle de l'échantillon par une diminution de la rigidité.

La Figure II-7 schématisse l'augmentation du volume spécifique en fonction de la température. On peut examiner la situation pour 3 températures (T_1 , T_g , T_2). On peut représenter deux segments voisins de 2 chaînes de polymère et la portion du volume libre pour ces 3 températures.

- pour T_1 : le volume libre est trop faible; les atomes 1 - 2 - 3 ou 4 ne peuvent pas se déplacer, tout au plus peuvent-ils vibrer autour de leur position d'équilibre par suite de l'énergie

thermique qui leur est fournie à cette température. Le comportement mécanique est du type "élastique" et le matériau est rigide et l'allongement à la rupture est faible (Figure II-7 (4c)).

- pour T_g : le volume libre atteint une valeur critique. Pour ce volume, le segment 1, 2, 3, 4 peut effectuer un mouvement de rotation autour des atomes 1 et 4; le sous-segment de la molécule peut remplir le volume libre. Ce déplacement du sous-segment laisse libre le volume qu'il occupait. L'opération peut être recommandée par un sous-segment de la macromolécule qui est situé juste au-dessus de 1, 2, 3, 4.

Le volume laissé libre par ce deuxième sous-segment permet à un troisième sous-segment de se déplacer. Ainsi, de proche en proche, ce début de mobilité va, par des millions de réactions successivement en cascade, se traduire par une diminution de rigidité au niveau de l'échantillon. Cette diminution sera observée si on laisse un temps suffisant pour que les divers déplacements successifs puissent s'effectuer. Le comportement mécanique sera fonction de la durée d'application de la charge (matériau viscoélastique).

- pour T_3 : le volume libre est de loin supérieur au volume critique pour permettre la première rotation du plus petit sous-segment. Le sous-segment qui peut effectuer un mouvement de rotation comporte 9 éléments de la chaîne macromoléculaire. Les effets au niveau macroscopique seront plus importants et les résultats seront obtenus plus rapidement. Le comportement viscoélastique se rapproche de plus en plus du comportement d'un liquide visqueux.

A la Figure II-7 (4c), on a schématisé des courbes (σ, ε) et des courbes de relaxation (σ, t) pour les températures T_1, T_2, T_3 .

- pour T_1 : le comportement élastique se traduit par un module élevé, un faible allongement à la rupture et une relaxation nulle.
- pour T_g : le comportement est viscoélastique à tendance élastique. La courbe (σ, ε) présente un début d'écoulement (déplacement des molécules). La forme de la courbe sera fortement dépendante de la vitesse de sollicitation. On assiste à une légère relaxation.
- pour T_2 : le module initial est faible; l'allongement à la rupture peut atteindre plusieurs centaines de pourcent; la relaxation est élevée; le matériau peut "s'adapter" pour que la contrainte s'annule (comportement viscoélastique à forte tendance visqueuse).

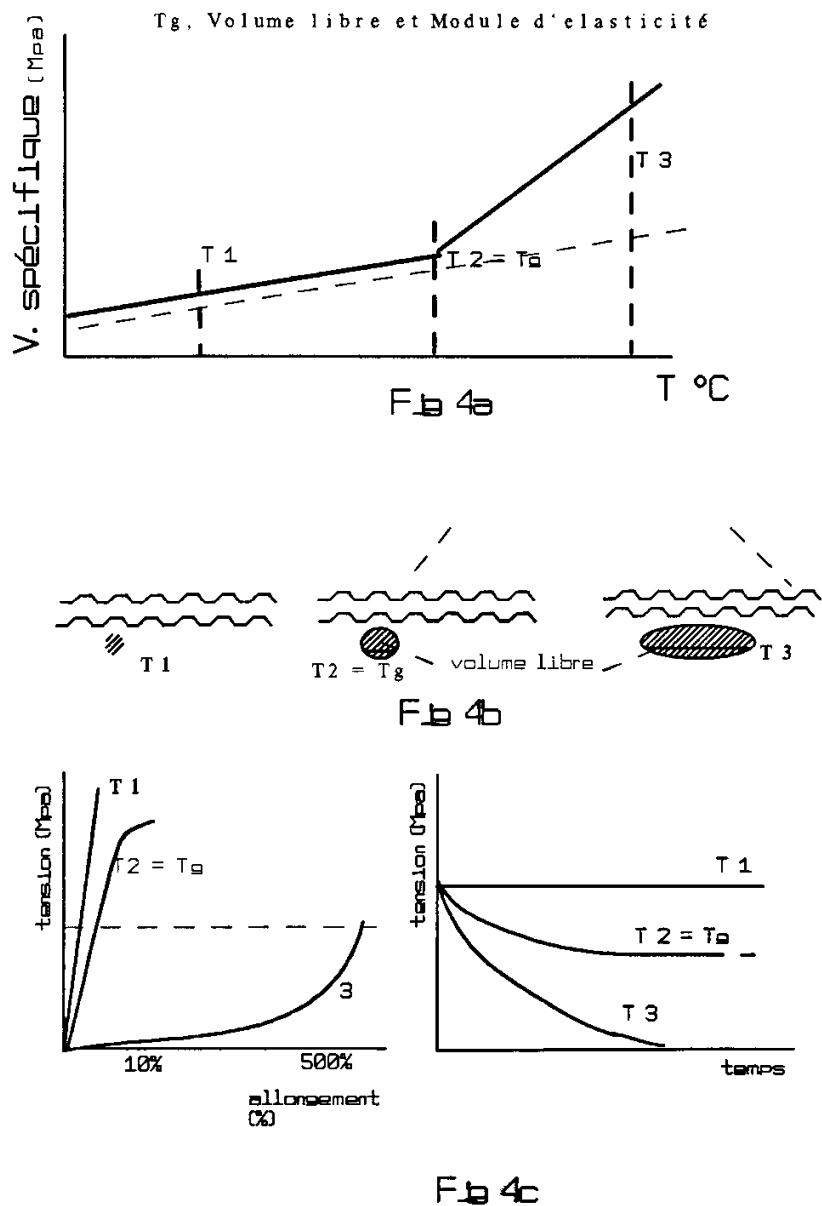


Figure II-7 : évolution thermique des propriétés des polymères

II.2.1.2.4 Température de fusion des polymères

Un polymère semi-cristallin est constitué de zones où les chaînes se sont rassemblées sans ordre (zone amorphe) et des zones où les chaînes ont pu se rassembler selon un certain ordre (cristallin). La courbe (Figure II-8) schématise l'évolution du volume spécifique en fonction de la température, pour un polymère semi-cristallin. On observe deux températures de *transition du comportement*.

Polymère semi cristallin

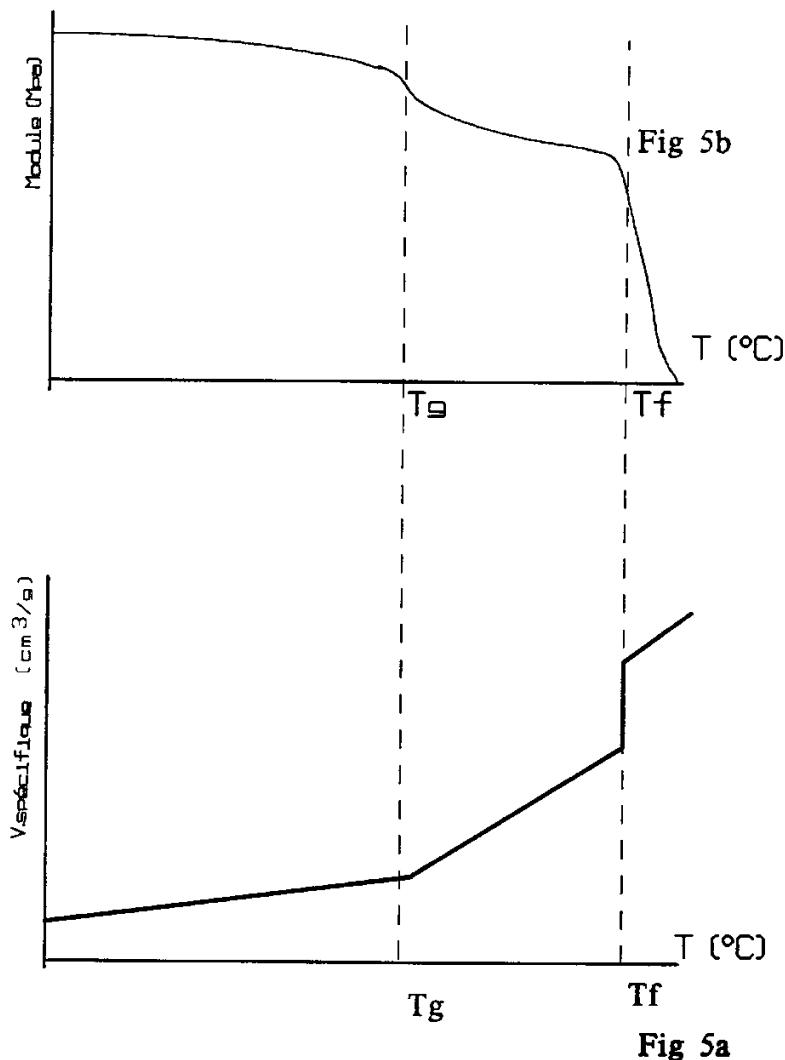


Figure II-8 : comportement thermomécanique d'un polymère semi-cristallin

- pour T_g : cette température correspond au début de la possibilité de mouvement des segments de chaînes dans les zones amorphes.
- pour T_f : on observe une brusque modification de volume qui correspond à la fusion des cristallites.

T_g est une température de transition du second ordre, tandis que T_f est une température de transition du premier ordre.

La Figure II-8 reprend l'évolution de la rigidité en fonction de la température. Pour T_g , on constate une brusque diminution du module mais plus limitée qu'à la Figure II-6, car l'effet du passage au-delà de T_g n'affecte que la portion du volume du polymère occupé par les zones amorphes du polymère

semi-cristallin. Pour T_f , on assiste à une chute très brusque de la rigidité, le matériau passant brusquement de l'état viscoélastique à un état visqueux (liquide).

Les polymères semi-cristallins (avec un pourcentage suffisant de cristallinité) présentent une température de fusion relativement nette. Les polymères amorphes n'ont pas de température de fusion précise mais une zone de température dans laquelle le matériau atteint peu à peu l'état liquide.

Que ce soit les polymères amorphes ou semi-cristallins, on peut parcourir les courbes à températures croissantes ou décroissantes. Si le polymère qui se trouve à une température au-delà de T_f est refroidi, il redeviendra viscoélastique puis finalement un solide "élastique". L'opération peut être reproduite plusieurs fois pour autant que les températures supérieures ne détruisent pas les matériaux : le matériau est *recyclable*.

II.2.2 Comportement général des polymères à chaînes libres

Les polymères à chaînes libres, contrairement aux polymères à chaînes pontées, sont fusibles et solubles. Ils sont donc recyclables et soudables. Ces deux caractéristiques sont mises à profit pour la mise à forme et pour le recyclage (nouvelle mise à forme d'un produit existant).

La mise à forme consiste à porter le polymère à une température au-delà de T_f (ou de la zone de fusion pour les polymères amorphes) et de les placer dans un moule généralement sous pression. Après refroidissement à température ambiante, la masse de polymère gardera la forme qui lui avait été donnée dans le moule. Après usage, la pièce peut être broyée, refondue et moulée dans une autre forme (recyclage).

On peut transformer un polymère, qui est un solide à température ambiante, en un "liquide" en donnant une mobilité aux chaînes de polymère par l'introduction de molécules ou de courtes chaînes de molécules à l'intérieur des agglomérats de chaînes de polymère.

Si on plonge un objet en polystyrène dans l'acétone, les molécules d'acétone (liquide à température ambiante) vont être attirées dans l'agglomérat de chaînes. Le volume apparent de l'objet en polystyrène va gonfler. Si la quantité de solvant est suffisante, les longues chaînes vont se "désentortiller", se répandre et se disperser dans le volume du solvant. La solution peut être appliquée sur un support et, si le solvant s'évapore, les molécules de polystyrène vont à nouveau se rassembler selon la structure initiale. Et si on évapore tout le solvant, on reviendra au point de départ, sauf que le polymère sera appliqué sur le support (peinture à solvant).

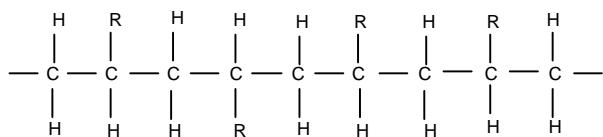
Cette possibilité de mise en solution du polymère est fonction du type de polymère et du type de solvant.

Remarque : il existe peu de solvants qui permettent la dissolution du polyéthylène (plusieurs types de solvants sont stockés dans des récipients en polyéthylène).

Ces caractéristiques sont perdues si l'article étiré se trouve porté à une température voisine des points de ramollissement ou de fusion. Ce phénomène dit *mémoire des plastiques* est appliqué dans la fabrication de la gaine dite "rétractable", utilisée dans le domaine du conditionnement et de l'emballage (palettes de manutention, casiers de bouteilles,...).

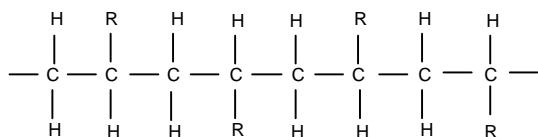
Un polymère est dit syndiotactique ou isotactique suivant la position des radicaux de substitution R(-Cl, -CH₃, -CH₃COO, etc) dans la chaîne polyoléfénique.

a) atactique



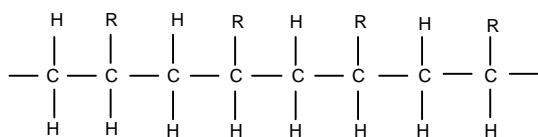
(distribution irrégulière des radicaux)

b) syndiotactique



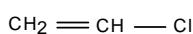
(distribution régulière alternée)

c) isotactique



(distribution régulière non alternée)

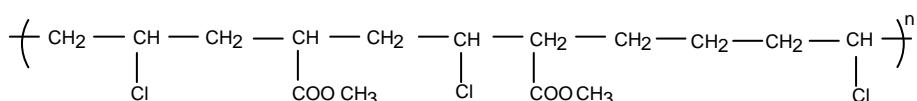
Il est également possible d'opérer des copolymérisations en faisant intervenir deux ou plusieurs monomères différents, conduisant ainsi à une polymérisation où les deux motifs se trouveront intercalés. Ainsi, en faisant copolymériser le chlorure de vinyle



et l'acétate de vinyle



on arrivera à une chaîne du type suivant :



C'est l'acéo-chlorure de polyvinyle dont une application importante est la fabrication des disques microsillons.

Dans ce domaine des matières thermoplastiques, il y a de nombreux exemples de copolymérisation (à deux ou plusieurs monomères). Dans un copolymère, en général, les motifs des monomères sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire.

Ainsi, dans un acéto-chlorure de polyvinyle, les groupes chlorure se suivent un par un, ou deux par deux, ou trois par trois, avec des intercalaires acétates en nombre variable. Cette irrégularité de structure peut être évitée en opérant la greffe radiochimique (par rayons X ou rayons bêta, etc). L'opération permet de greffer sur les comonomères, au cours de la polymérisation, des chaînes latérales en des points régulièrement espacés le long de la chaîne principale. La structure, de ce fait, est plus homogène et les propriétés du polymère se trouvent améliorées.

La transformation fera appel à des techniques différentes, pratiquées d'ailleurs pour le caoutchouc, que l'on a adaptées aux caractéristiques des matériaux thermoplastiques. Ces techniques sont, en particulier :

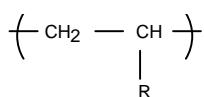
- le calandrage permettant la fabrication de pellicules ou de feuilles en continu;
- l'extrusion, qui donne des profilés continus et en particulier des tubes (chlorure de polyvinyle ou polyéthylène) utilisés dans les amenées d'eau potable, l'évacuation des eaux usées, l'irrigation, etc;
- l'injection, dont le principe est l'envoi sous pression de la matière thermoplastique fondue dans un moule froid.

II.2.3 Groupements chimiques de base

Le terme thermoplastique désigne donc les matières plastiques qui se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température, permettant ainsi leur transformation en semi-produits ou en objets finis, mais qui redeviennent solides au-dessous de cette température. L'emploi de ce type de matières plastiques sera donc limité par la température d'utilisation.

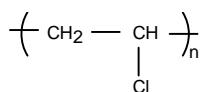
L'action de la chaleur sur ces matériaux amène la résine à un état de pseudo-fluide visqueux. La viscosité varie selon le type de résine, la présence éventuelle de plastifiants, la longueur moyenne des chaînes et la température. Pour éviter le risque d'oxydation, de décomposition ou de carbonisation du fait du travail de la température trop élevée, on fait intervenir la pression pour déplacer la résine fluidifiée dans les machines de transformation. La pression est également nécessaire dans le cas de thermoplastiques fusibles, par suite de la viscosité élevée à l'état fondu.

Les **polyvinyles** sont caractérisés par le motif :

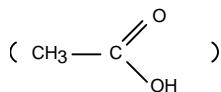


Ils regroupent un ensemble de macromolécules aux propriétés différentes suivant la nature du radical R. Le **radical R** peut être constitué par :

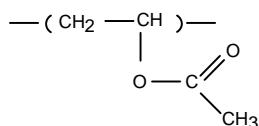
- le **chlore** (Cl) dont les polymères correspondants sont désignés par le vocable de chlorure de polyvinyle (formule classique) :



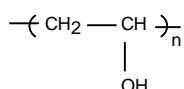
- l'**acide acétique**



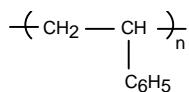
dont les polymères correspondants sont désignés par le vocable **acétate de polyvinyle** de formule chimique :



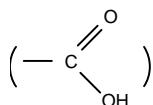
- le radical hydroxyl (- OH) dont le polymère est l'**alcool polyvinyle** de formule chimique :



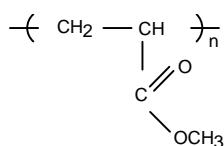
- le radical benzénique (-C₆H₅) formant le styrène ou vinyle benzène qui donne le **polystyrène** de formule chimique :



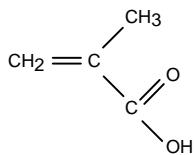
- le radical acide



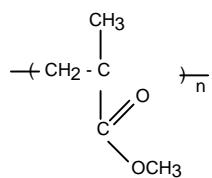
donnant l'acide acrylique, dont les esters constituent les acrylates et les polymères les polyacrylates (de méthyl ou d'éthyl) :



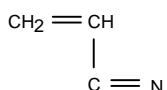
A ce groupe, il convient d'ajouter l'acide métacrylique :



dont l'ester méthyl donne, après polymérisation, le **polyméthacrylate** (ou plexiglass) :



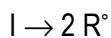
- le radical ($\cdot \equiv \text{N}$) formant le nitrile acrylique :



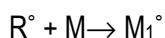
et qui donne le **polyacrylonitrile**.

La formation de la chaîne macromoléculaire procède de la façon suivante :

- un initiateur de polymérisation se décompose sous l'effet de la chaleur ou de radiations



- les radicaux formés, soit se recombinent, soit entrent en réaction avec le monomère (M)



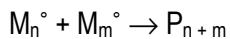
- on forme ainsi un macroradical de longueur unitaire qui réagira avec un autre monomère



et ainsi de suite



- la chaîne se termine par la recombinaison avec un radical libre ou bien par disproportionnement, ce qui donnera le polymère fini



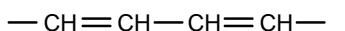
II.2.4 Chlorure de polyvinyle (P.V.C.)

II.2.4.1 Préparation du produit

La polymérisation du chlorure de vinyle s'opère dans des cuves (réacteur) où le monomère et l'initiateur sont mis en présence. Il s'en suit la formation de macromolécules de masse moléculaire comprise entre 60 et 80.000, qui se présentent sous forme de grains de diamètre de l'ordre de 15 à 250 microns.

Cette poudre blanche incolore est impropre à tout emploi. Il est nécessaire de réaliser un traitement de gélification. On appelle ainsi la transformation de la résine sous l'action de la chaleur (160-170°C) et de la pression en masse homogène translucide de densité 1,4. Suivant la technique employée, la masse chaude pourra être transformée en semi-produits (plaques...) ou en produits finis (tubes...).

Le P.V.C., qui dans cet état contient 57 % de chlore, se décompose facilement sous l'action de la chaleur en libérant HCl, d'où la formation d'un hydrocarbure du type :



Ces dérivés absorbent les U.V. et se colorent. Ce processus de destruction est autocatalytique. De plus, le dégagement de HCl est toxique, nocif pour le personnel et il endommage les machines.

II.2.4.2 Traitements nécessaires

Vu le dégagement de HCl, il faut, avant tout travail thermique, ajouter un **stabilisant** qui absorbera HCl au moment de sa formation.

Au cours du travail de gélification, la masse plastique a tendance à coller sur les éléments métalliques chauds des machines. C'est la raison pour laquelle on incorpore des agents favorisant la **lubrification** ou le glissement de la masse chaude.

De manière à régler la rigidité du produit fini, on ajoute des produits liquides, à haut point d'ébullition, qui flexibilisent la résine par une action de solvatation sur la macromolécule linéaire du chlorure de polyvinyle, action qui a pour effet de réduire les forces de cohésion entre chaînes voisines; c'est la **plastification**. Il faudra veiller à ce que pendant le service du produit fini, le plastifiant ne migre pas et rende ainsi le matériau plus rigide et plus cassant (Tableau II-3).

Des **charges minérales** peuvent être ajoutées aux mélanges de P.V.C. rigides et surtout plastifiés. Elles ont pour but de réduire le prix de revient des mélanges.

Enfin, des **colorants** sont également ajoutés. Ils provoquent une teinte dans la masse.

II.2.4.3 Caractéristiques

Tableau II-3 : propriétés du chlorure de polyvinyle

Propriété	PVC rigide	PVC souple
Densité	1,30 à 1,40	
Résistance traction (N/mm ²)	60	15
Résistance flexion (N/mm ²)	120	
Module de rigidité en traction (N/mm ²)	3.000	
Allongement à la rupture (%)		300
Résistance chimique	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , KOH, eau de mer ...	

II.2.4.4 Mise en œuvre - applications

- **Calandrage:** formation de films ou feuilles rigides (Figure II-9).
 - bâches de protection
 - cloisons mobiles
 - dalles plastiques pour revêtement de sol
 - feuilles d'étanchéité pour toitures, terrasses ou tunnels
 - feuilles décoratives pour revêtements muraux
 - revêtements de piscine
 - mobilier gonflable
 - structures gonflables.

- **Extrusion :** formation de profilés continus (Figure II-10).

On emploie le **P.V.C. rigide** ainsi traité, pour :

- l'adduction et l'évacuation d'eau
- les tubes de descente d'eau
- les gouttières
- les tubes de drainage
- les canalisations de gaz
- les plinthes et moulures
- les profilés pour les fenêtres.

On emploie le **P.V.C. souple** ainsi traité, pour :

- les tuyaux d'arrosage
- les bas de porte
- les joints
- les mains courantes d'escalier
- des plaques de P.V.C. souple plastifiées au brai de houille ou au goudron sont employées comme revêtement étanche de terrasses
- le revêtement de conducteurs électriques (câblerie).

- **Extrusion- soufflage de corps creux:** surtout du P.V.C. rigide pour la réalisation de bouteilles à eau ou à vin.
- **Application sur support métallique :** P.V.C. rigide en particules très fines. Les pièces sont chauffées et plongées dans le bain de particules solides : la poudre fond et recouvre l'objet.
- **Injection :** pour la réalisation de pièces pour la plomberie plastique : raccords, coudes... (Figure II-12).
- **Expansion :** au moyen d'agents d'expansion à base de produits azotés on forme des mousses de densité 0,1, à 0,4 pour matériaux "sandwich" d'isolation thermique et phonique.
- **Thermoformage:** pour la réalisation de profilés ou de pièces à symétrie de révolution au départ de plaques (Figure II-11).

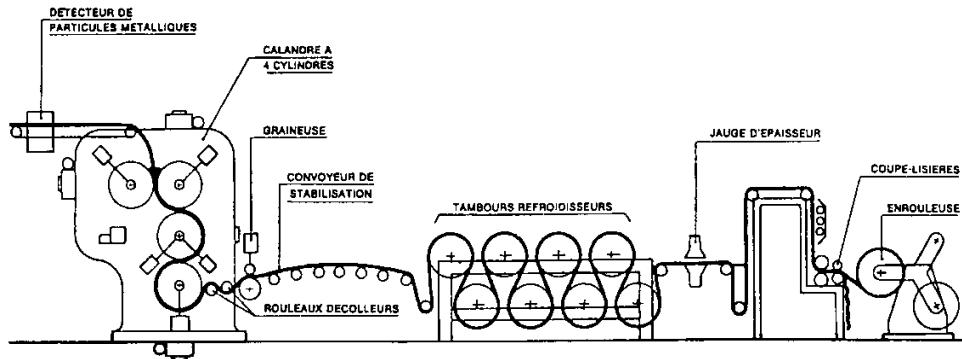


Figure II-9 : ligne de calandrage

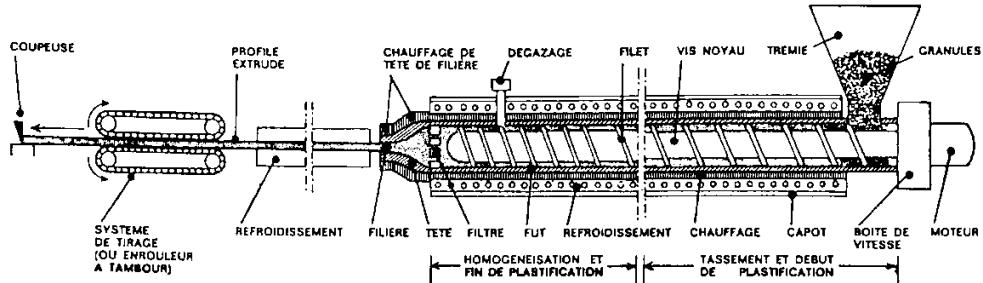


Figure II-10 : installation d'extrusion (coupe schématique partielle)

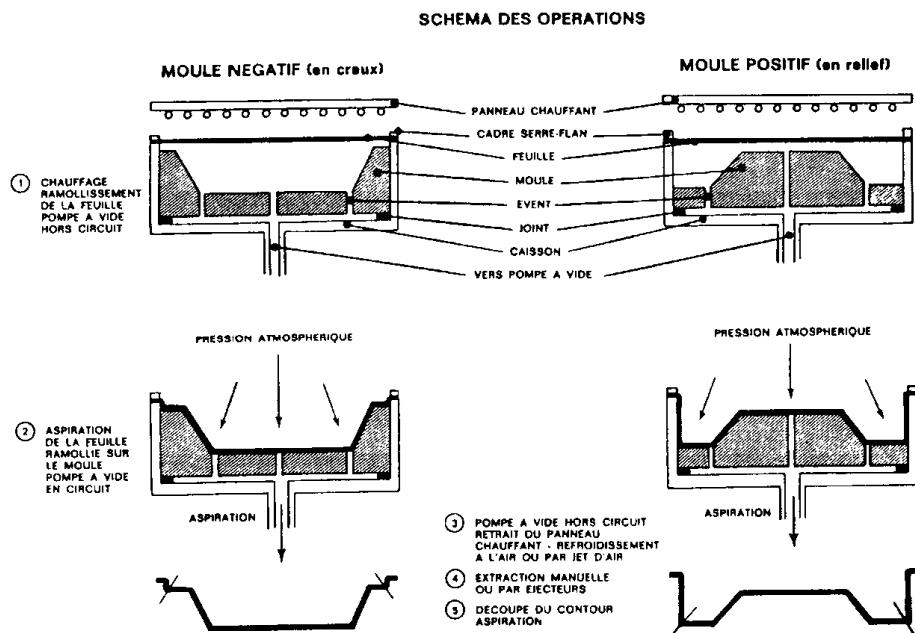


Figure II-11 : thermoformage des feuilles et films

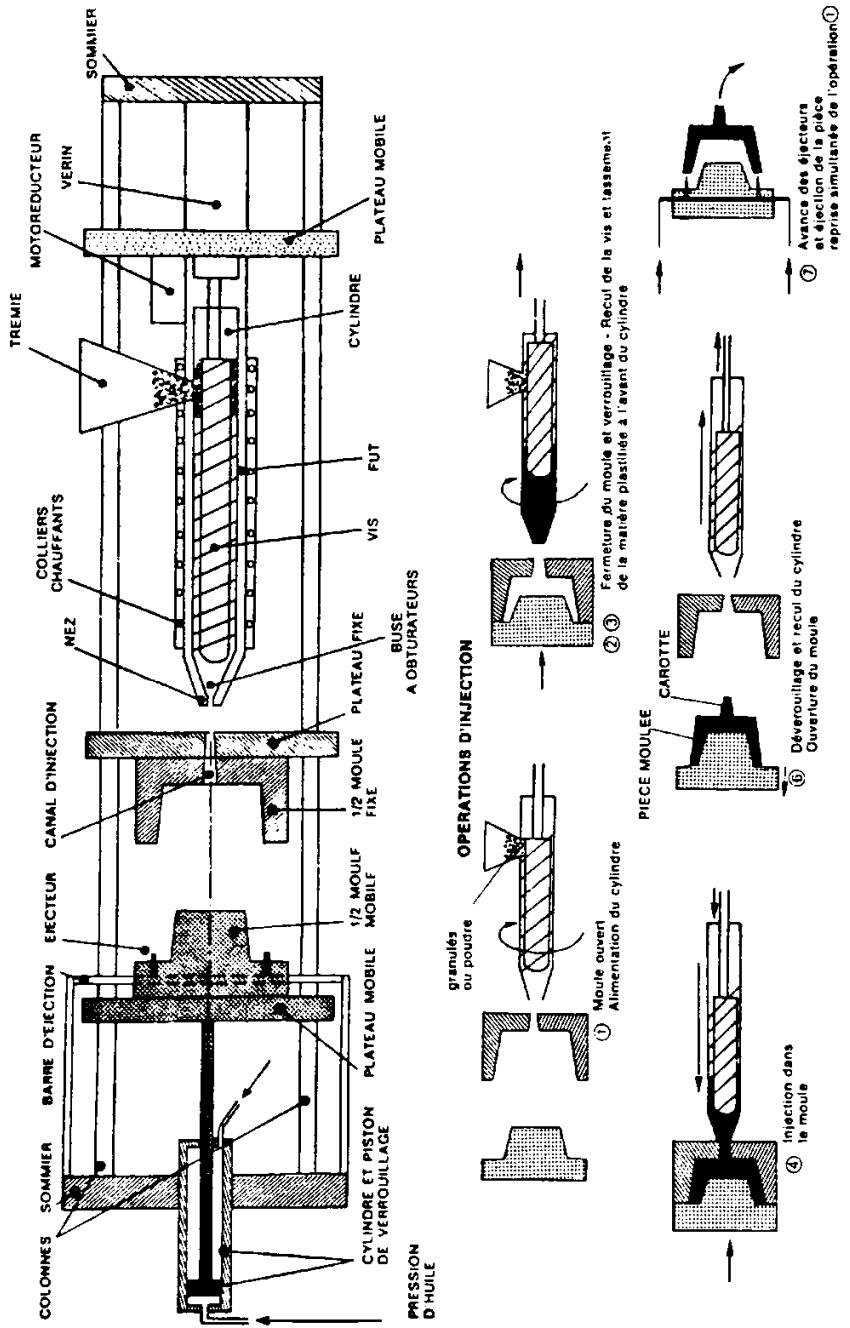
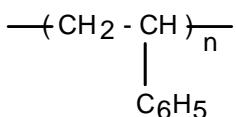


Figure II-12 : presse de moulage par injection à piston (coupe schématique partielle)

II.2.5 Polystyrène



II.2.5.1 Préparation du produit

Le produit (fines particules) qui sort des réacteurs passe dans une boudineuse à 200°C, est refroidi puis broyé sous forme de granulés. Ces granulés seront retravaillés pour fournir les produits finis.

II.2.5.2 Propriétés du P.S.

Le polystyrène est une résine transparente. Il se ramollit à 100°C et résiste, sans se détruire, à des température de l'ordre de 260°C. Il est, de plus, caractérisé par :

- une excellente clarté optique;
- une absence d'odeur et de goût;
- sa non-toxicité;
- une bonne stabilité dimensionnelle;
- une faible absorption d'eau;
- une bonne résistance chimique.

Ses points faibles sont :

- une grande fragilité donc une faible résistance aux chocs;
- une faible résistance au feu.

Pour remédier à sa trop grande fragilité, on a eu l'idée de réaliser des copolymérisations avec des monomères de nature différente.

II.2.5.3 Copolymères du styrène

II.2.5.3.1 Butadiène – styrene

Par greffage du styrène sur un squelette de caoutchouc butadiène, on obtient finalement un mélange de polybutadiène greffé et d'homopolymère. Ce "polymère-choc" peut lui-même être mélangé à l'état fondu avec du polystyrène standard afin d'obtenir divers degrés de résistance aux chocs (Tableau II-4).

II.2.5.3.2 Styrène acrylonitrile (SAN)

Les monomères styrènes et acrylonitriles ont fortement tendance à copolymériser. Le long de la chaîne macromoléculaire, on trouvera donc des motifs styrène et acrylonitrile. Ces derniers peuvent représenter jusqu'à 20 à 30 % de l'ensemble. L'acrylonitrile apporte un renforcement général des propriétés mécaniques :

- augmentation du module d'élasticité;
- augmentation de la résistance aux chocs.

Le domaine d'utilisation du SAN s'étendra aux pièces pour lesquelles on demande une bonne stabilité dimensionnelle et une rigidité élevée : pièces pour automobiles, électroménager...

II.2.5.3.3 Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

On procède d'abord à la copolymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (SAN). Le SAN est ensuite greffé sur un squelette de caoutchouc butadiène. L'ABS est obtenu en mélangeant du SAN avec du caoutchouc butadiène ainsi greffé. L'ABS est donc une combinaison de trois constituants dans différentes proportions. Ceci permet d'obtenir toute une famille de produits aux propriétés distinctes. La molécule d'ABS est donc constituée d'une phase continue (SAN) et d'une phase discontinue dispersée sous forme d'ilots constitués par le caoutchouc greffé. L'ABS présente une haute résistance aux chocs (Tableau II-4). En effet, une microfissure initiée à la surface d'un échantillon va rencontrer dans sa propagation un très grand nombre d'ilots de caoutchouc, capables chacun d'absorber une certaine quantité d'énergie en raison de leur aptitude à la déformation élastique. L'ABS n'est pas transparent et a une bonne résistance chimique sauf vis-à-vis des solvants chlores.

II.2.5.4 Caractéristiques générales

Tableau II-4 : propriétés de polymères et copolymères à base de styrène

Propriété	PS	SB	SAN	ABS
Densité	1,05	1,04	1,08	1,05
Résistance traction (N/mm ²)	45 - 50	28 - 35	55 - 70	40 - 65
Résistance compression (N/mm ²)	80 - 100	70	100	-
Allongement à la rupture (%)	2 - 3	10 - 20	5 - 10	10 - 20
Résistance aux chocs (N.cm/cm)	10 - 15	50 - 80	20 - 30	40 - 300

II.2.5.5 Applications

- Feux arrières voitures (SAN)
- Accoudoirs (ABS)
- Boîtiers électriques (SAN - ABS)
- Luminaires, faux-plafonds (ABS)
- Sièges, consoles, tables (ABS).

II.2.6 Polyméthylmétacrylate (PMMA- plexiglass)

II.2.6.1 Préparation

La polymérisation peut se faire dans des moules qui reçoivent le monomère (sous forme de sirop) avec les additifs nécessaires (initiateur de prise, anti-U.V., colorants,...). La polymérisation s'effectue en étuve suivant un programme de température atteignant 120°C en phase finale. On peut également réaliser une polymérisation en réacteur qui fournit un PMMA sous forme de billes de 0,1mm de diamètre. Ces billes seront ensuite passées dans une boudineuse pour former des plaques ou des profilés.

Les plaques de PMMA sont appréciées pour leur transparence, leur facilité d'usinage. Les feuilles minces peuvent être étirées entre 80 et 100 %, ce qui augmente leur résistance mécanique (Tableau II-5). Les plaques de PMMA ont une grande inertie chimique (sauf HCl).

II.2.6.2 Propriétés

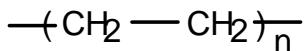
Tableau II-5 : propriétés des polyméthymétacrylates

Propriété	PMMA
Densité	1,18
Résistance traction (N/mm ²)	80-100
Résistance compression (N/mm ²)	140
Allongement à la rupture (%)	3
Module de rigidité E (N/mm ²)	320
Coefficient de dilatation (m/m°C)	82.10 ⁻⁶

II.2.6.3 Applications

- Enseignes publicitaires.
- Luminaires.
- Panneaux de signalisation routière.
- Verre de lunette de protection, loupe.
- Lavabos, baignoires.
- Garde-corps de balcons.
- Vitrage de sécurité.
- Paravents.
- Portes d'intérieur.
- Lanterneaux pour toitures.

II.2.7 Polyéthylène (PE)



II.2.7.1 Préparation

Elle se fait selon deux types de procédés, conduisant à deux produits sensiblement différents :

- procédé à haute pression dans des cuves à 1500 atm. et 200°C. Il fournit un polyéthylène basse densité (PEBD);
- procédé à basse pression qui emploie des catalyseurs. Il fournit le polyéthylène haute densité (PEHD).

La différence entre les deux produits vient du fait que les catalyseurs engendrent des produits très réguliers qui s'imbriquent mieux que dans le cas de l'autre procédé d'où une densité plus grande en basse pression.

II.2.7.2 Propriétés

Le PEBD se présente sous la forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur. Il a le touché paraffinique (c'est-à-dire gras); il est souple sous faible épaisseur, inodore. Il fond à 104 - 120°C. A froid, il devient dur et cassant. Il est stable à la chaleur et possède une grande inertie chimique (Tableau II-6). En l'absence d'oxygène, il se décompose vers 300°C avec formation d'éthylène, de cire et de thermoplastiques de poids moléculaire inférieur. En présence d'oxygène, la stabilité à la chaleur diminue et le processus d'oxydation est catalytique (inflammation).

Il s'oxyde sous l'action des UV : cela se traduit, après plusieurs mois d'exposition aux intempéries, par la fragilité des films de PEHD. Cela ne peut être atténué que par dispersion de faible quantité de noir de carbone (2%). Il brûle de manière lente et progressive sans dégager de gaz toxique.

Le PEHD est un thermoplastique plus rigide que le PEBD. Sa densité est de 0,96 et son point de fusion de 130°C environ. Il possède un taux de cristallinité élevé (environ 90 %). Sous l'action de la chaleur, le processus de décomposition du PEHD est comparable à celui du PEBD. On peut dire que les deux types de PE ont le même comportement à la chaleur. La stabilité aux U.V. de la lumière solaire est à nouveau largement augmentée par pigmentation : 2 % de noir de carbone.

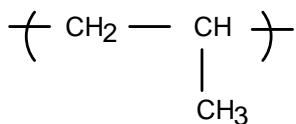
Tableau II-6 : propriétés physiques et mécaniques de polyoléfines

Propriété	PEBD	PEHD	PP
Densité	0,92	0,93 - 0,96	0,90
Température de ramollissement (°C)	104	123 - 127	149
Point de fusion (°C)	108 - 120	125 - 135	170
Taux de cristallinité (%)	64 - 70	65 - 93	60 - 70
Résistance en traction (N/mm ²)	< 15	25 - 30	30 - 35
Allongement à la rupture (%)	800	1000 - 1200	1000
Module d'élasticité (N/mm ²)	200	800 - 1200	1100 - 1300

II.2.7.3 Mise en œuvre – applications

- **Extrusion – soufflage** pour la réalisation de films. Ces films sont employés pour protéger les murs contre les remontées d'eau, lors de la construction des routes pour réaliser les joints du béton ou encore contre l'évaporation pendant la prise du ciment. Ces films servent également de protection de toitures lors de la construction et pour diverses protections sur chantier.
- **Extrusion – laminage** du PEBD sur papier Kraft afin de l'imperméabiliser et s'en servir comme produit d'emballage.
- **Extrusion – gainage** pour l'isolation électrique des câbles.
- **Extrusion - soufflage** de corps creux du PEHD pour réaliser des jerrycans, fûts, bonbonnes, bidons.
- **Extrusion de tubes, profilés et plaques.** Pour le PEHD, il s'agit principalement de tubes de diamètre inférieur à 100 mm, soit pour les conduits électriques, soit pour véhiculer l'eau d'irrigation. Le PEHD est un matériau de choix dans la construction d'installations industrielles traitant ou transportant des liquides et gaz corrosifs, ainsi que des solvants : citernes, containers, cuves... Il est, dans ce domaine, concurrencé par le P.V.C. et le polypropylène. Cependant, le PEHD sera choisi lorsqu'une tenue au froid (< 0°C) est exigée. Le polypropylène sera choisi pour sa tenue à la chaleur (> 120°C) et le P.V.C. le sera dans les applications à température moyenne (20° à 60°C, en service continu).
- **Injection** assez facile car, contrairement au P.V.C., il n'y a pas de décomposition du PE pendant le thermoformage. Dans le bâtiment, on trouve surtout des produits à base de PEHD : meubles de jardin, raccords, robinetterie, huisserie...

II.2.8 Polypropylène (PP)



II.2.8.1 Préparation

Préparé, comme le PEHD, par polymérisation basse pression avec catalyse, le PP se distingue du précédent sur plusieurs points :

- tenue thermique améliorée : fusion à 170°C contre 135°C;
- point de ramollissement : 120°C contre 75°C;
- plus rigide;
- charge de rupture plus élevée.

Ses propriétés principales sont données au Tableau 2. Ses inconvénients sont :

- faible stabilité aux U.V.;
- fragilité à froid;
- il brûle comme les PE.

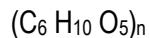
II.2.8.2 Mise en œuvre - application

- **Injection.** Toutes les applications du PEHD peuvent être envisagées avec le PP en tenant compte que, si la tenue au froid est inférieure, la tenue à la chaleur est par contre largement à l'avantage du PP.
- **Fils et fibres.** La production de textile à base de PP est un des débouchés importants pour ce dernier. Deux techniques sont possibles : soit on extrude des films que l'on découpe dans le sens de la production et que l'on étire; soit le polymère fondu passe au travers d'une filière multi-trous suivi d'un étirage.
- **Extrusion de feuilles, films, plaques, profilés et tubes.** Elle s'apparente à l'opération similaire sur le PEHD.

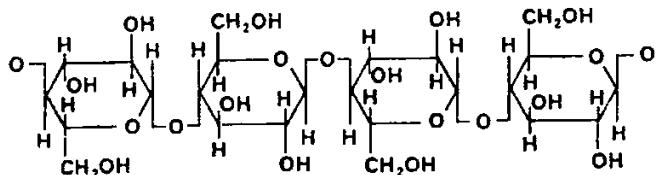
II.2.9 Dérivés cellulosiques

II.2.9.1 La cellulose

Comme les autres thermoplastiques, les dérivés cellulosiques appartiennent à la classe des hauts polymères linéaires. La cellulose est elle-même une macromolécule : c'est un poly-saccharide dont les molécules sont formées par la répétition d'unité du type "glucose". La jonction s'opère par élimination d'une molécule d'eau. La formule générale de la cellulose est :



dans laquelle "n" a une valeur voisine de 3.000, ce qui correspond à un poids moléculaire de 500.000. L'enchaînement des groupes anhydro-glucose est le suivant :



On a donc affaire à deux forces de liaison, l'une très forte, à l'intérieur des chaînes macromoléculaires et l'autre beaucoup plus faible, par l'intermédiaire des groupes OH, conduisant à l'assemblage des chaînes sous forme de nappes.

Ces forces de cohésion sont cependant assez puissantes pour empêcher la dispersion de la cellulose dans l'eau et dans les solvants. La cellulose n'est donc pas un matériau thermoplastique. Chaque groupe $C_6H_{10}O_5$ sera susceptible d'entrer en réaction par l'intermédiaire des fonctions hydroxyles "OH". On obtiendra ainsi les dérivés cellulosiques (par estérification ou éthérification) qui, eux, sont de véritables thermoplastiques.

Les deux sources principales de cellulose sont le linter de coton et la pâte de bois.

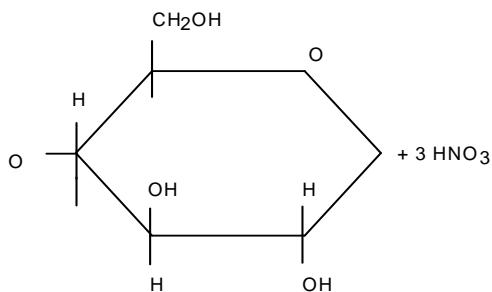
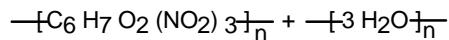
II.2.9.2 Thermoplastiques cellulosiques

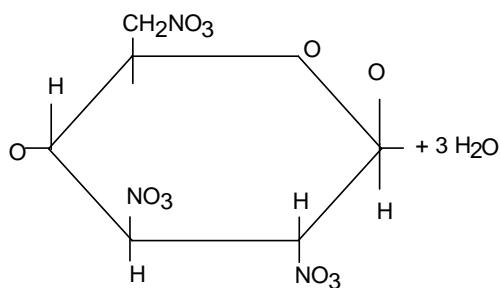
La fabrication des dérivés cellulosiques thermoplastiques s'effectue selon deux types de réactions chimiques :

- l'estérification par différents acides minéraux ou organiques :

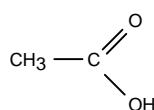


(1)

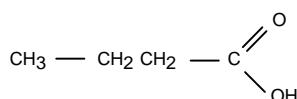




Dans le cas ci-dessus, on a estérification par l'acide nitrique, ce qui donne de la nitrocellulose que l'on emploie comme vernis ou laque, masse plastique ou comme explosif. On peut estérifier également par de l'acide acétique :

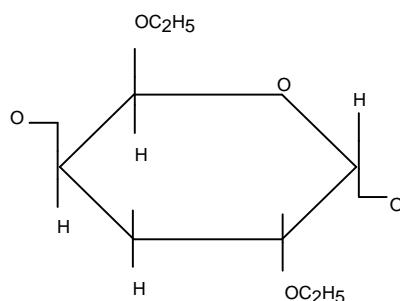


ou de l'acide butyrique :



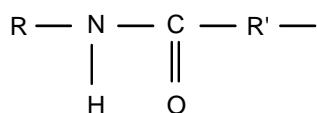
qui donnent les acétates et les butyrates de cellulose employés comme vernis notamment;

- **l'éthérification**, qui consiste à remplacer les groupes OH de la cellulose par un groupe OR où R est $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$... etc. L'éthylcellulose a la disposition suivante :



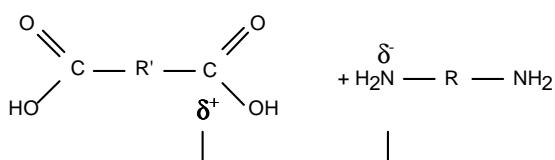
Les ether-cellulosiques sont surtout employés comme vernis et comme adhésifs.

II.2.10 Polyamides (nylon)

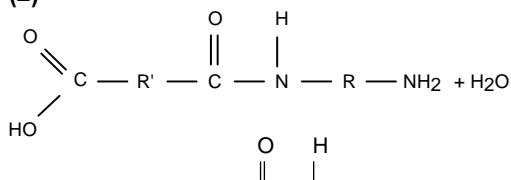


II.2.10.1 Préparation

Les polyamides résultent de la réaction de polyacides sur des polyamines. Ce sont des résines de polycondensation mais, du fait de leur structure en chaîne linéaire, elles présentent les caractéristiques des matières thermoplastiques :



(2)

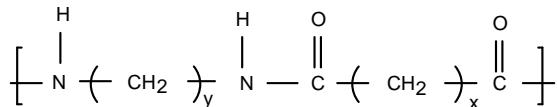


Le groupement $\text{--C}(\text{H})=\text{N}$ porte le nom de groupe peptidique.

Remarque : rappelons que les tissus de la peau sont de type acide aminé.

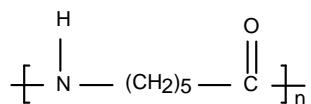
II.2.10.2 Classement

La formule générale des polyamides est du type :

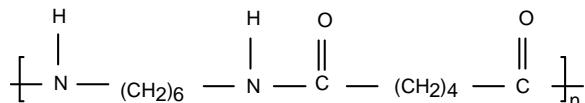


En fonction des valeurs respectives de x et y , on aura du :

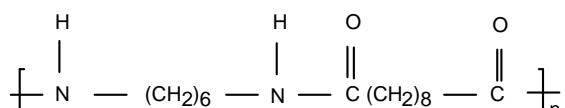
- nylon 6 ($x = y = 5$)



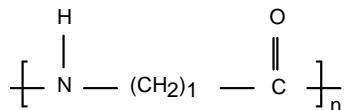
- nylon 6-6 ($x = 4, y = 6$)



- nylon 6-10 ($x = 8, y = 6$)



- nylon 11 ($x = y = 10$)



II.2.10.3 Propriétés

On voit donc que, en faisant varier les natures des diacides et diamines, on peut produire toute une gamme de polyamides ayant des caractéristiques générales identiques, mais ayant chacun des caractères particuliers.

Les polyamides possèdent, en commun, des propriétés mécaniques exceptionnelles (choc, fatigue, frottement, abrasion), jointes à d'excellentes propriétés électriques et une bonne tenue aux produits chimiques. Leur point de fusion est élevé. Les polyamides ont des poids moléculaires assez faibles par suite du processus de formation de polycondensation.

La qualité de leurs propriétés provient essentiellement de leur structure qui se caractérise par la présence régulière et périodique de fonctions amides, incorporées à la chaîne principale. L'orientation parallèle des molécules permet la formation de forces intermoléculaires ayant pour conséquences l'augmentation du point de fusion et la formation de zones cristallines et de zones amorphes.

La caractéristique essentielle des polyamides réside dans les propriétés d'étirage. Si l'on soumet un mono-filament à un effort de traction, on obtient un diagramme du type suivant (Figure II-13).

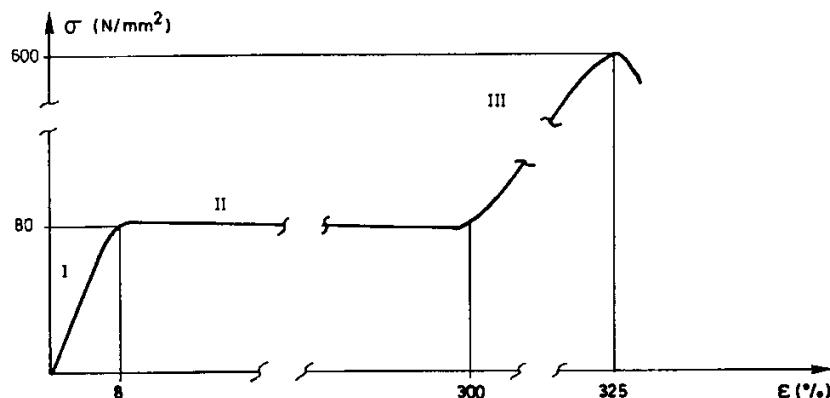


Figure II-13 : courbe σ - ϵ pour le nylon

La zone I représente la zone élastique d'utilisation. Dans la zone II, on est en phase d'étirage : les chaînes macromoléculaires glissent les unes sur les autres et s'orientent. La zone III correspond à la zone d'utilisation du polyamide orienté (après étirage) : fils textiles. Les principales caractéristiques des nylons sont données au Tableau II-7.

Tableau II-7 : propriétés des nylons

Propriété	PA6	PA6 - 6	PA6 - 10	PA11
Densité	1,13	1,14	1,08	1,04
Seuil d'écoulement à 20°C (N/mm ²)	-	90	70	45
Module d'élasticité (N/mm ²)	-	3000	2500	1200
Résistance en compression à 20°C (N/mm ²)		de 60 à 100		
Dilatation linéaire		40 à 100 10 ⁻⁶		
Point de fusion	215	250	210	185
Résistance chimique		très bonne sauf phenols et acides forts		

En cours de fabrication, on ajoute un certain nombre d'adjuvants :

- des lubrifiants et pigments ;
- des anti-U.V.;
- des agents d'autoextinguibilité;
- des plastifiants pour abaisser le point de fusion.

II.2.10.4 Les applications

Les polyamides peuvent être, soit :

- **injectés** pour fournir des hélices de bateau, des têtes de marteau (malgré le prix élevé du polyamide);
- **extrudés** pour l'enrobage des fils électriques;
- **fondus** sur des pièces métalliques, auquel cas ils jouent le rôle d'une peinture;
- **extrudés-étirés** pour former des fibres et des fils textiles (c'est leur plus grand champ d'application).

On les emploie également dans la fabrication des géotextiles.

II.2.11 Polytétrafluoréthylène (téflon)

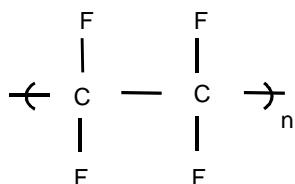


Tableau II-8 : propriétés du téflon

Propriété	Téflon
Densité	2,14
Température limites d'emploi (°C)	-150 à + 250°C
Température de fusion (°C)	380
Résistance aux intempéries	excellente
Résistance en traction (N/mm ²)	35
Allongement à la rupture (%)	400
Module d'élasticité (N/mm ²)	350
Coefficient de dilatation	95 10 ⁻⁶
Coefficient de frottement	0,05

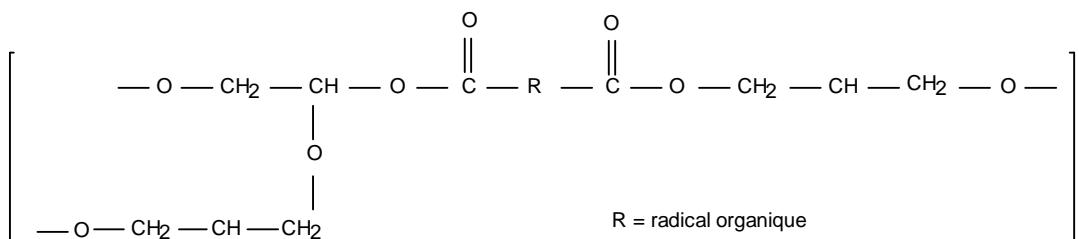
Le PTFE est employé notamment en génie civil pour la réalisation des appuis glissant des ponts, grâce à son coefficient de frottement sur lui-même quasi nul (Tableau II-8).

II.3 Polymères à chaînes pontées

Les polymères à chaînes pontées - *thermodurcissables* - sont des produits de polycondensation, c'est-à-dire résultant d'une réaction de combinaisons classiques (telles que l'estérification) entre molécules différentes avec élimination d'une molécule d'eau ou de méthanol.

Contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables ne ramollissent pas sous l'action de la chaleur. Cette différence essentielle conditionnera la mise en œuvre des derniers.

II.3.1 Résines époxydes

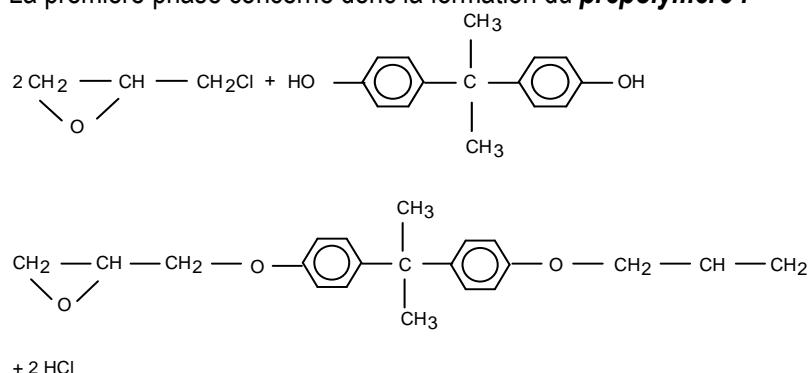


II.3.1.1 Préparation

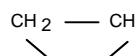
Les résines époxydes résultent de l'action de l'épichlorhydrine du glycol sur les polyalcools. Les résines époxydes sont préparées en deux phases :

1. la **prépolymérisation**, pendant laquelle un polymère linéaire est fabriqué;
2. la **polymérisation**, où des pontages entre chaînes sont opérés de manière à créer une structure rigide tridimensionnelle.

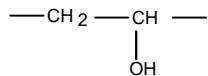
La première phase concerne donc la formation du **prépolymère** :



La condensation se poursuivant, un des groupes époxy



pourra se transformer en

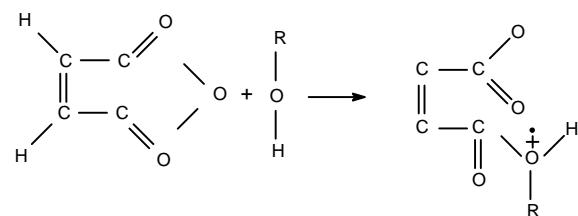


On observe donc, dans la macromolécule, d'abord des groupes époxy fortement réactifs (car le cycle à trois éléments est très tendu) et, d'autre part, des groupes - OH, donnant le pouvoir adhésif. Suivant la proportion relative des constituants et le degré de polymérisation, les produits obtenus seront liquides (visqueux) ou solides.

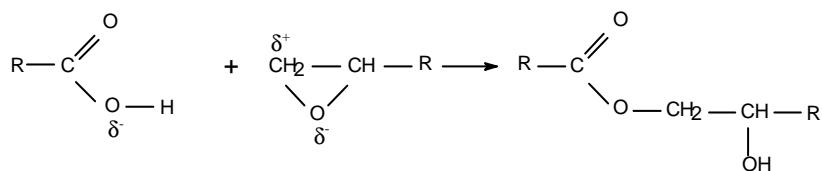
Le prépolymère obtenu est à structure linéaire. Pour obtenir la formation de la structure réticulée (caractère de la thermodurcissabilité), il faudra faire intervenir des durcisseurs qui réagiront, soit avec les groupes époxydiques, soit avec les terminaisons - OH. Il est évident que le choix du durcisseur conditionnera les propriétés du produit final.

On peut déjà comprendre la variété de produits qui pourront être obtenus à partir de deux constituants de base.

La seconde étape concerne la réticulation et fait intervenir les **durcisseurs**. Les durcisseurs à chaud ne réagissent qu'à partir de 80°C. Les plus utilisés sont les anhydrides phthaliques ou maléiques qui réagissent en premier lieu sur les groupes OH.

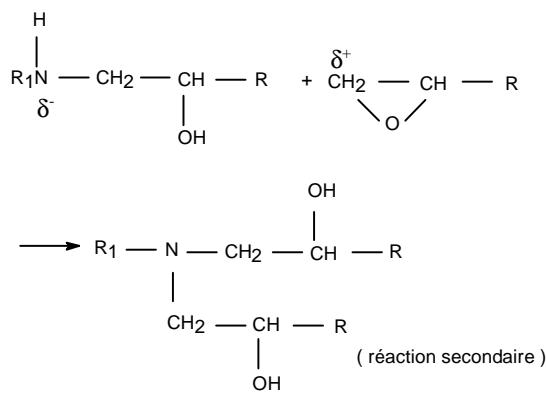
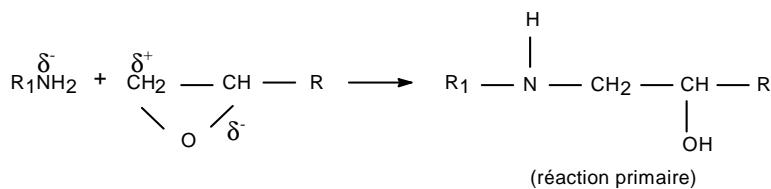


On forme ainsi un ester acide qui agira, par sa fonction COOH, pour former un ester.



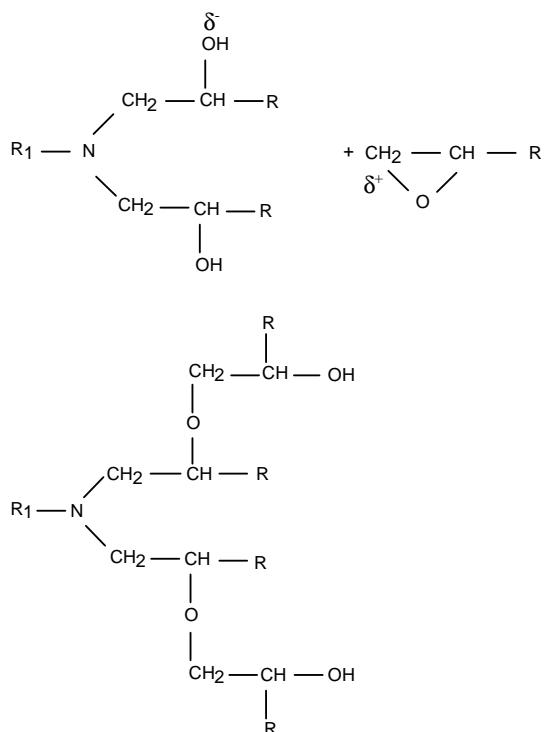
Les proportions d'agents de pontage sont déterminées par la teneur en groupes époxy. C'est cette formation de réseau tridimensionnel qui explique la valeur adhésive et les bonnes propriétés mécaniques de ces produits.

Les **durcisseurs amines** agissent quant à eux à la température ambiante (à partir de 5°C). Les amines s'attaquent directement aux groupes époxydes.



R_1 est le radical amine et R est le reste du bisphénol A.

Les fonctions - OH ainsi créées réagiront avec les groupes époxydes.



Notons que ces réactions sont exothermiques. Ces durcisseurs agissant à température sont les plus employés sur chantier. D'autres produits peuvent intervenir dans l'élaboration de la résine époxy :

- les **accélérateurs**, produits ayant pour but d'augmenter la rapidité du durcissement ou de provoquer celui-ci à des températures plus basses,
- les **diluants**, qui ont pour but de diminuer la viscosité des résines pour en faciliter l'emploi. Ce sont souvent des solvants,
- les **plastifiants**, qui ont pour but de d'adapter la viscosité des résines quelque peu flexibles pour pouvoir s'adapter à des déformations,
- les **charges**, qui peuvent diminuer l'exothermicité, le retrait de coulée et abaisser le prix de revient de la résine. On emploie de la silice, du quartz...

II.3.1.2 Propriétés et caractéristiques

Les liants époxydes possèdent une bonne adhésivité à la plupart des matériaux, dont le béton, l'acier, le verre. L'adhésivité n'est pas perturbée par un retrait de polymérisation trop important (une grande part du retrait se produit à l'état liquide). Dans des conditions d'humidité importante, il faut éviter les durcisseurs sensibles à l'eau (exemple : polyamine à poids moléculaire peu élevé).

Il est difficile de donner des caractéristiques précises car elles varient beaucoup d'un type à l'autre. On peut citer les chiffres suivants (Tableau II-9):

Tableau II-9 : exemple de caractéristiques de résine époxy

Propriétés	Valeur
Densité	1,2 pour la résine 2,0 pour la résine chargée
Retrait de polymérisation	< 2,5 %
Résistance en traction	80 N/mm ²
Résistance en compression	120 N/mm ²
Module d'élasticité	4000 N/mm ²
Teneur aux acides, bases	très bonne

II.3.1.3 Les applications

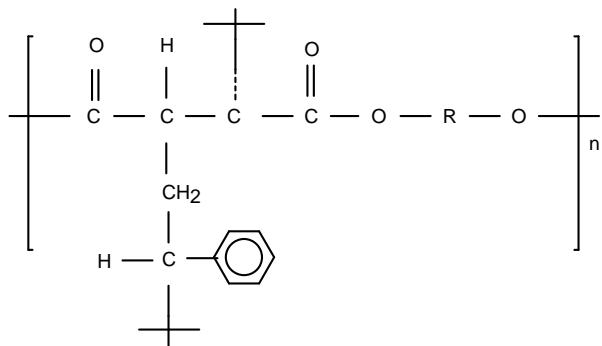
Les résines époxydes sont des produits ayant une adhésivité spécifique élevée. Les résines époxy sont employés comme adhésifs, résines à couler, revêtements, matrice pour les stratifiés :

- *Les adhésifs.* Ces produits sont très répandus et largement disponibles (Araldite). Ils se présentent sous forme de deux composants : la résine d'une part et le durcisseur d'autre part. On peut les classer en deux groupes :
 - les adhésifs durcissant à chaud (120 à 200°C), qui ont des temps ouvrables à 20°C très longs;
 - les adhésifs durcissant à froid, dont le pot-life est limité (5 minutes à 2 heures).

Pour obtenir un bon collage, il faut se donner toutes les garanties quant à l'aspect des surfaces à encoller. Pour cela, un traitement de surface est souvent nécessaire pour débarrasser le matériau de substances parasites (eau, graisses, rouille, peinture peu tenace...) et pour reconstituer une couche d'accrochage résistante. Pour ce faire, citons les procédés mécaniques (ponçage, sablage), chimiques et l'interposition de couches d'accrochage. Grâce à cela, on pourra coller sur des métaux, des bétons, des matières plastiques, du bois...

- Les résines coulées dans des moules en bois, plâtre, métal... avec un retrait négligeable (< 2,5%) ;
 - Les revêtements à base de résine époxy connaissent un très grand succès du fait du grand nombre possible de formulations, des possibilités de durcissement à froid ou à chaud, du pouvoir adhésif au support et de la grande résistance aux produits chimiques et alimentaires. Ces derniers ne sont pas altérés au contact des revêtements durcis, qui n'ont aucun caractère nocif. On peut, grâce à ces matériaux, réaliser :
 - la protection anticorrosion du métal;
 - des vernis pour bois et métal;
 - les peintures émaillées pour voitures
 - Les stratifiés renforcés de fibres de verre sont souvent réalisés au moyen de polyester (cfr ci-après). Pourtant, lorsque les exigences particulières se font jour (mécaniques, chimiques, électriques), l'emploi des résines époxy peut se justifier. C'est notamment le cas lors de l'exposition des produits finis à la chaleur.

II.3.2 Polyesters insaturés



R = radical organique

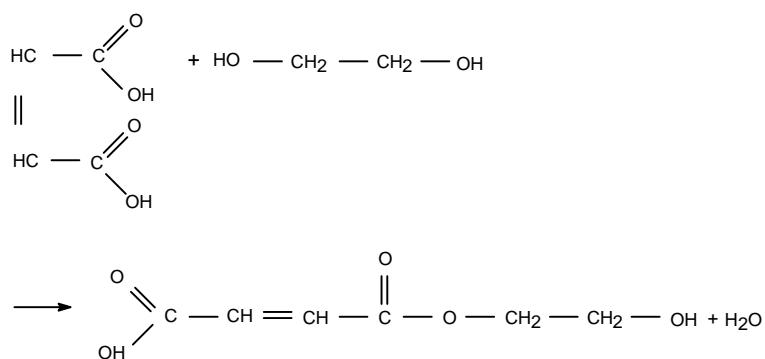
II.3.2.1 Préparation

Les polyesters sont des polymères de condensation résultant de l'action de diacides sur des dialcools (glycols). Ils sont classés en "insaturés" et "saturés" suivant la présence ou l'absence de doubles liaisons.

Dans le premier cas, il est possible d'opérer des pontages avec d'autres produits (par exemple du styrène) et on obtient alors un réseau tridimensionnel donnant au produit final son caractère d'irréversibilité thermique. C'est un thermodurcissable (ou polymère à chaînes pontées).

Dans le second cas, l'absence de doubles liaisons conduit à des longues chaînes linéaires et les produits obtenus sont classés dans les thermoplastiques.

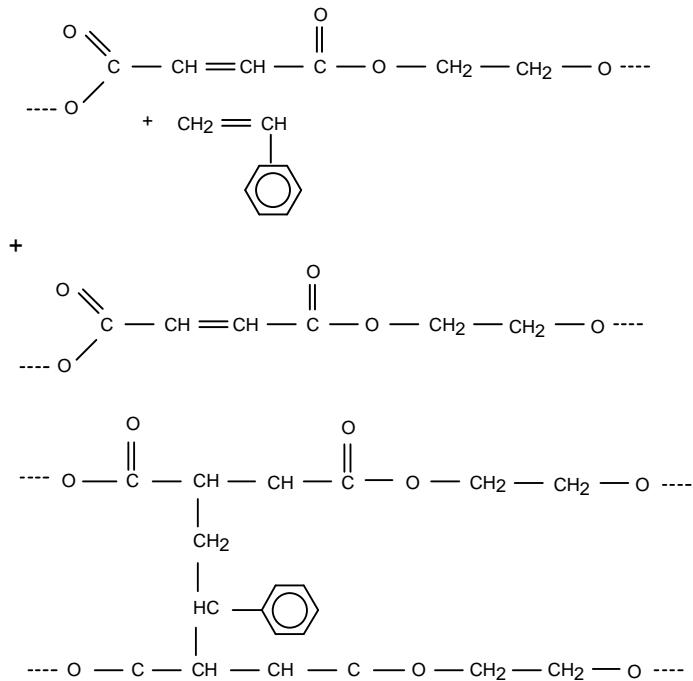
Le polyester le plus couramment employé résulte de l'acide maléique ou de son anhydride sur de l'éthylène glycol :



La réaction (9) constitue la première phase de la formation du polyester. On se trouve devant un polymère linéaire que l'on refroidit et que l'on stabilise.

La deuxième phase consiste en la dissolution du polyester dans un styrène qui sert de solvant et de futur agent de pontage des chaînes. C'est sous la forme d'une solution de polycondensat dans un solvant polymérisable (le styrène) que les résines polyester sont livrées aux transformateurs et aux utilisateurs.

Le durcissement, dû au pontage entre solvant et résine se fera à faible température, à pression atmosphérique, en présence d'initiateurs de prise (peroxydes ROOH) pour conduire à des résines thermodynamiques, irréversibles à la chaleur. Au cours de ce pontage, les doubles liaisons sont ouvertes, ce qui permet des branchements latéraux.



Les produits utilisés sont :

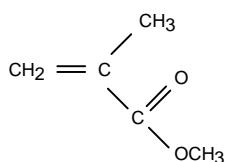
- **les polyols** : outre l'éthylène glycol, on emploie encore :

- o le diéthylène glycol (plus de souplesse)

$$\text{HO} — \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{O} — \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{OH}$$
- o le propylène glycol (meilleure solubilité dans le styrène)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 — \text{CH} — \text{CH}_2 — \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

- **les diacides** : c'est surtout le diacide maléique qui est employé.
- **solvant - monomère copolymérisables** : le styrène est de loin le plus employé à raison de 30 à 40 % dans la résine. Il confère à la résine son caractère d'inflammabilité. Le point éclair du styrène est de 31 °C seulement et il peut donner, avec l'air, un mélange explosif.
 Le méthacrylate de méthyl améliore la transparence des plaques ondulées stratifiées, à cause de son indice de réfraction voisin de celui du verre.



II.3.2.2 La polymérisation

La principale caractéristique d'une résine polyester est de se transformer de l'état liquide à l'état solide, sous l'influence de catalyseurs, par suite de l'ouverture des doubles liaisons de l'acide non saturé et du monomère, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel. Le système catalytique le plus employé est le peroxyde de benzoyle, avec une amine tertiaire pour le travail à température ambiante.



Les résines peuvent être colorées par addition de colorant. Des charges peuvent être incorporées aux résines polyester, dans le but d'abaisser le prix de revient ou de conférer une qualité particulière telle que l'autoextinguibilité. L'argile, le carbonate de calcium, la dolomie, la silice ... sont des charges couramment employées.

Les résines polyester seront stockées en des endroits frais (18°C) afin d'éviter une polymérisation prématuée et un départ du solvant.

II.3.2.3 Caractéristiques

Après polymérisation, la résine non chargée, présente des caractéristiques variables suivant la nature des diols et des diacides (Tableau II-10).

Tableau II-10 : exemple de caractéristiques de résine polyester

Propriétés	Valeur
------------	--------

Densité	1,10 à 1,20
Résistance en traction	50 à 70 N/mm ²
Résistance en compression	150 N/mm ²
Module d'élasticité	3.500 à 4.500 N/mm ²
Coefficient de dilatation linéaire	90 à 100.10 ⁻⁶

II.3.2.4 Mise en œuvre

Les résines polyester sont employées comme matrice de stratifié (>80 %), compound de moulage ou vernis. Plus de 80 % des résines polyester sont utilisées sous forme de plastiques renforcés de fibres de verre (Glass Fiber Reinforced Plastics GFRP) : on associe ainsi les propriétés du verre - haute résistance mécanique, électrique et chimique, incombustibilité - et celles de la résine. Le verre se présente sous forme de fibres coupées, de fils très longs, de mats ou de tissus

La méthode de fabrication par moulage dite "au contact" est la plus simple et la plus traditionnelle (Figure II-14). Appelé également "moulage à la main", ce procédé permet de réaliser pratiquement n'importe quelle pièce, et à peu de frais, puisque sans aucune intervention mécanique ou thermique. Partant d'une pièce à reproduire, on fabriquera d'abord un moule soit en plâtre, en bois, en tôle, en PVC... Le moule doit être rigide, insensible à la résine et ne pas avoir d'influence inhibitrice sur celle-ci.

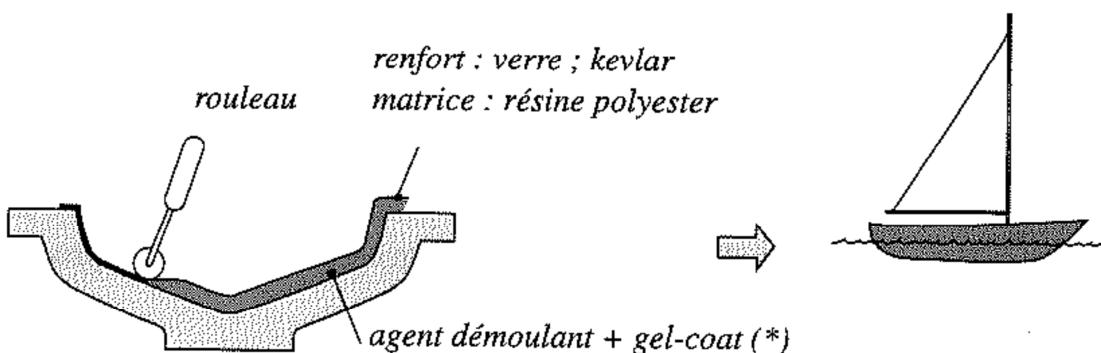


Figure II-14: application du moulage au contact

Il est nécessaire de recouvrir le moule d'un agent démoulant ou mieux de deux : cire blanche à base de polyéthylène et ensuite d'une couche d'alcool polyvinyle. L'agent de démoulage étant sec, on passe le "gel-coat" constitué par la résine colorée et rendue thixotrope si l'application a lieu sur une surface verticale. Après gélification de cette couche, on place de la fibre courte de 3 mm afin de créer une meilleure liaison entre le gel-coat et la couche sous-jacente et on applique ensuite, au pinceau, une couche de résine ; le tissu ou le mat est alors déposé dans le moule et se mouillera par capillarité. Il est préférable d'avoir sous le gel-coat un mat plutôt qu'un tissu afin d'éviter la formation des dessins en surface rappelant le tissu.

Le poids de résine est d'environ deux à trois fois le poids de tissu de verre : il correspond en tout cas au volume de vide dans le renfort. Le durcissement a lieu à température ambiante. L'application de la résine peut aussi se faire au pistolet.

Les **compounds de moulage** se moulent sous forte pression, sur presses (exemple : les phénoplastes), à des températures de l'ordre de 110 à 150°C et des pressions à 180 atmosphères.

On introduit dans un moule un mélange de résine à viscosité élevée, de fibres de verre, de charge de colorant et de lubrifiant que l'on comprime et qui remplit le moule. Cette technique permet la fabrication de coffrets ou boîtiers électriques, de sièges de jardin, de blocs fenêtres, ...etc.

Les **vernis polyester** sont surtout employés dans l'industrie du meuble. On projette au pistolet deux résines : l'une catalysée au peroxyde, l'autre contenant l'accélérateur. Après rencontre de ces deux résines sur l'objet à couvrir, on reconstitue l'ensemble résine + catalyseur + durcisseur, ce qui provoque la polymérisation.

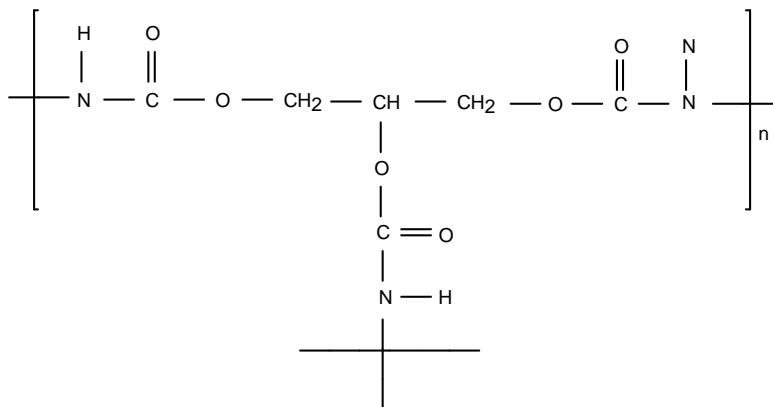
II.3.2.5 Applications

Elles sont innombrables dans le bâtiment :

- plaques ondulées;
- lanterneaux et coupoles;
- châssis de fenêtre;
- faux-plafonds;
- coffrages à béton;
- fosses septiques;
- béton polyester;
- injection dans les sols;
- sièges ou bancs extérieurs;

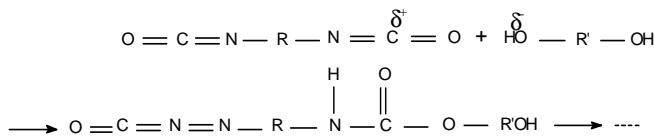
En dehors du domaine de la construction, on retrouve les polyesters dans la fabrication des skis, des arcs et flèches, des bateaux, des carrosseries de voiture, des tanks pour le stockage de solutions agressives, ...etc.

II.3.3 Polyuréthannes réticulés



II.3.3.1 Préparation

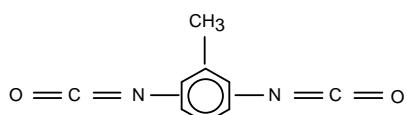
"Polyuréthannes" est le nom spécifique d'un groupe de matières plastiques obtenues par des réactions d'addition entre le groupe isocyanate et les groupes hydroxyles alcooliques.



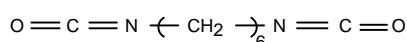
En faisant réagir un di-isocyanate sur un di-alcool, on obtient un polymère en chaîne, de caractère thermoplastique. Si le di-isocyanate réagit sur un polyalcool supérieur à deux "OH", (tri-alcool par exemple), la fonction OH libre permettra la réticulation de chaînes latérales. Le pontage pourra également être réalisé via les groupes OH laissés libres le long d'une chaîne macromoléculaire (cellulose...) : on obtient ainsi les "polyuréthannes réticulés", non thermoplastiques.

Les ***polyisocyanates*** les plus employés sont :

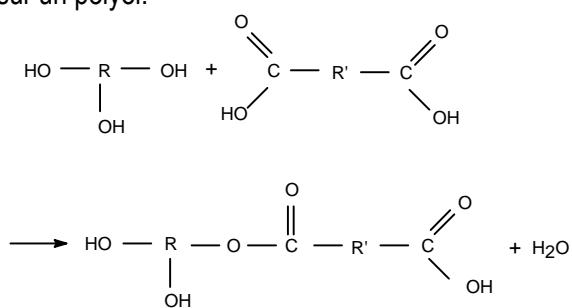
- le 2-6 diisocyanate de toluyène TDI



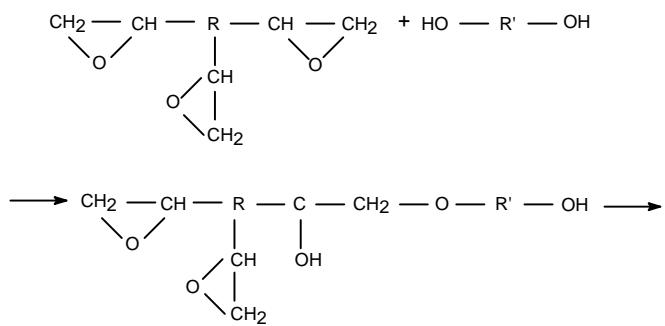
- l'hexaméthylène di-isocyanate



Deux catégories de **polymères poly-hydroxylés** ont acquis une importance commerciale notable, à savoir les polyesters et les polyéthers. Les **polyesters** sont obtenus en faisant réagir un polyacide sur un polyol.



Les **polyéthers** sont obtenus par la réaction chimique entre un polyol et une n (époxyde)



II.3.3.2 Effets de l'eau

II.3.3.2.1 L'eau comme élément utile

L'eau (ou l'humidité de l'air) peut être utilisée comme deuxième partenaire de réaction dans le cas d'un vernis monocomposant durcissant à l'air ou dans le cas d'un mortier ou béton poreux. Dans ce cas, la formation et l'élimination de CO₂ n'est pas un élément de perturbation car le matériau est appliqué en couche mince (= 50µm) et en plusieurs couches (recouvrement des porosités d'une couche par une couche supérieure).

II.3.3.2.2 L'eau comme élément perturbateur

Lorsque l'on désire une composition non poreuse, sans solvant et en couche épaisse (appliquée en une fois en plus de 50µm), la présence d'eau (dans la composition, dans le support, dans l'air) entraîne la formation de CO₂ (bullage, cloque, formation d'une structure cellulaire). La consommation de NCO par l'eau perturbe le rapport (NCO) / (OH). Dans ces compositions, il faut :

- éliminer l'eau :
 - utiliser des composants exempts d'eau (séchage des charges) ;
 - capter de l'eau par absorption de celle-ci sur un adjuvant spécial (exemple zéolithe);
 - faire pré-réagir l'humidité des constituants par une réaction chimique;
- éliminer l'humidité des supports :
 - protection contre les intempéries;
 - séchage des supports;
 - couche intermédiaire (un liant résineux non sensible à l'humidité) appliquée sur le support et qui isole celui-ci.

II.3.3.3 Mise en œuvre

Les transformations rencontrées au cours de la fabrication des polyuréthannes sont assez rapides et très sensibles à toute une série de paramètres : il faut s'y montrer plus chimiste que pour les autres thermodurcissables.

II.3.3.4 Applications

Lorsque le problème de l'humidité a été résolu, les polyuréthannes présentent une gamme intéressante de propriétés :

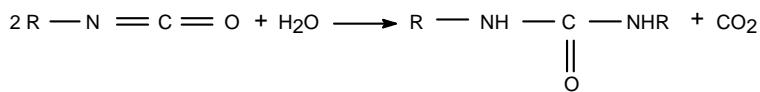
- bonne adhésivité;
- peu de retrait (ou expansion);
- souplesse;
- possibilité de réticulation à basse température.

Le choix d'un polyol du type polyester est à vérifier au point de vue de l'hydrolyse des fonctions esters en milieu basique (application du liant sur béton).

Des propriétés particulières peuvent être obtenues en s'écartant des proportions calculées (groupe (OH) / groupe (NCO)). La flexibilité est accrue en augmentant la proportion de polyol par rapport à la proportion calculée.

Les **mousses** sont souples ou rigides, en fonction du choix des réactifs de base. Sitôt mis en présence, les polyols et polyisocyanates entrent en réaction et la structure du polyuréthane se forme. Cette rapidité permet un travail en continu où les réactifs sont mis en présence à l'entrée de la chaîne de fabrication (

Figure II-15); le polymère se forme le long de cette chaîne et est mis à dimensions au bout du banc de travail. De manière à faire gonfler l'ensemble, pour donner la mousse, on incorpore de l'eau qui réagit avec l'isocyanate pour former un gaz, le CO₂.



Ces mousses sont employées comme isolants thermiques et phoniques dans le bâtiment. Les mousses rigides constituent souvent l'âme de panneaux sandwichs à parois en polyester ou en métal, le polyuréthane adhérant fort bien à ce type de produit. Les panneaux sandwichs servent de cloisons préfabriquées.

Pour les **colles**, l'isocyanate et le polyester en solution sont à mélanger avant emploi. La prise est assez longue et nécessite souvent un chauffage au-dessus de 100°C. Ces colles servent de colles universelles, permettant de coller les matériaux entre eux: le verre, le caoutchouc ou le bois. Elles sont en concurrence avec les colles époxy qui leur sont supérieures dans la plupart des cas.

Pour les **vernis et peintures**, l'isocyanate et le tri-alcool, dans ce cas, sont fournis dans des récipients différents où ils sont dilués à 25 %. On les mélange et on applique. Lors du départ solvant (par évaporation), il y aura polymérisation. On les emploie comme isolants électriques ou revêtements de métaux.

Les **revêtements pour bâtiments** sont des polyuréthannes très durs. Ils ont une excellente résistance mécanique et adhèrent très bien aux matériaux de construction classiques : béton, métal, asphalte. On les emploie comme :

- protection de chapes et revêtements en béton;
- planchers industriels;
- réparation de vieux bétons;
- traitement des chaussées;
- protection intérieure de tuyaux en béton.

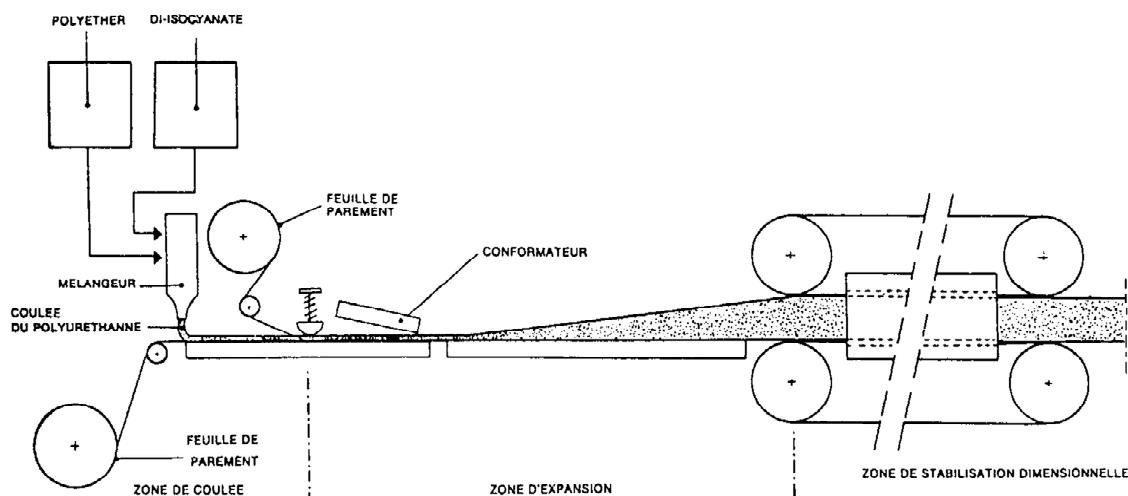


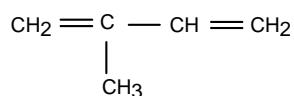
Figure II-15 : fabrication des mousses polyuréthannes

II.4 Elastomères

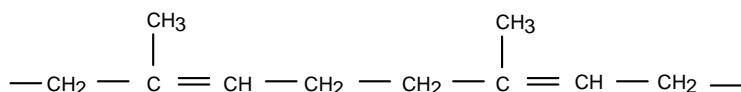
II.4.1 Caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel n'est pas une matière plastique mais une matière élastique. Il est extrait d'un latex végétal fourni par un certain nombre de plantes équatoriales dont l'hévéa (Figure II-16). Ce latex est une émulsion de caoutchouc dans l'eau, contenant 30 à 45 % de matière solides constituées par 90 % de caoutchouc, des protéines, des sucres, des acides gras, etc. Le caoutchouc brut est séparé du latex, soit par évaporation, soit par coagulation, au moyen d'acides.

Le caoutchouc naturel est un polymère linéaire de l'isoprène, hydrocarbure aliphatique de formule :



Ce motif se reproduit de 4 à 6.000 fois dans la molécule caoutchoutique sous la forme "cis" comme ci-après :



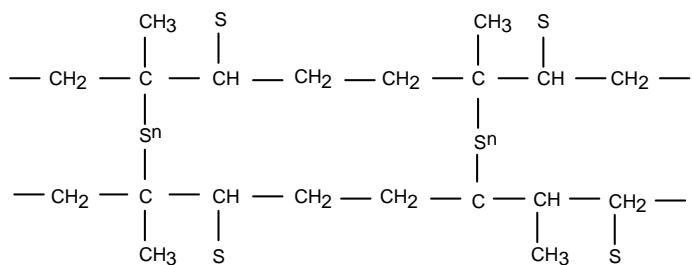
Les propriétés finales sont liées à la longueur des chaînes. Le caoutchouc est caractérisé par un T_g inférieur à la température ambiante.



Figure II-16: arbre de type Hevea pour la récolte du caoutchouc naturel

II.4.1.1 Vulcanisation

Les doubles liaisons sont réactives et permettent la réticulation (ou vulcanisation), qui se fait surtout par l'intermédiaire du soufre, créant des ponts pour former le réseau tridimensionnel suivant :



Par la vulcanisation, on diminue le flUAGE, le pouvoir adhésif, la fluidité au froid, l'action du vieillissement. On améliore également les résistances mécanique (choc, abrasion) et thermique. La vulcanisation s'effectue de la façon suivante : mastication importante du caoutchouc à chaud (100 à 140°C), de façon à provoquer des ruptures dans les chaînes, qui seront réparées par les liaisons créées par le soufre. Au cours de ce malaxage, on introduit tous les ingrédients nécessaires dans l'ordre suivant : plastifiants, oxyde de zinc, charges, accélérateurs et soufre. Cette opération dure entre 40 minutes et 2 heures. Après travail sur mélangeur, le caoutchouc est transformé par passage sur le matériel classique : calandre, boudineuse, presse.

Les applications du caoutchouc naturel sont innombrables et bien connues :

- pneus pour voiture;
- courroies, tubes, chambres à air;
- amortisseurs ;
- isolation des câbles électriques;
- semelles de chaussures;
- revêtements anti-corrosion;
- mousse caoutchouc

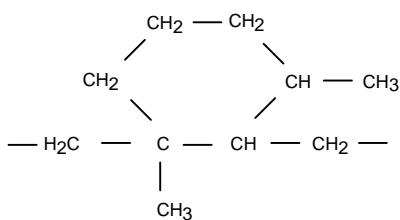
II.4.1.2 Dérivés du caoutchouc

Le caoutchouc naturel peut subir plusieurs modifications chimiques ayant pour but d'améliorer telle ou telle qualité.

Le caoutchouc durci - L'ébonite

Il s'agit du traitement du caoutchouc naturel avec un taux de soufre important : 40 à 47 %. Dans ce cas, le caoutchouc est survulcanisé et par suite, durci. L'ébonite n'est pas élastique et peu plastique. Elle sert surtout pour le revêtement à la feuille de surfaces métalliques.

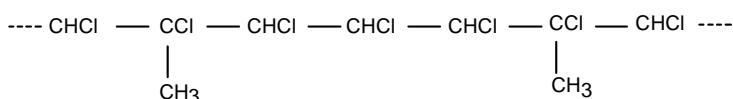
Le **caoutchouc cyclisé** est obtenu par traitement chimique. La formule chimique est identique, mais il y a moins de doubles liaisons et formation d'un noyau :



On l'emploie comme : ciment de scellement, adhésif entre caoutchoucs et métaux, bois, brique ..., revêtement antiacide sur métaux et peinture anti-corrosive pour matériaux poreux.

Le **caoutchouc oxydé** est obtenu par oxydation catalytique ou par passage d'un courant d'air dans une solution de caoutchouc. Le caoutchouc oxydé se vulcanise avec une moyenne de 25 à 30 % de soufre. Il résiste à des températures de 350°C et on l'emploie comme peinture de grande résistance.

Le **caoutchouc chloré** est obtenu en faisant passer du chlore dans une solution de caoutchouc. On provoque la saturation des doubles liaisons par le chlore mais aussi une modification de la molécule linéaire :



Applications :

- peintures anti-corrosives pour béton, plâtre, brique et ciment ;
- peintures pour construction navales (résistance à l'eau de mer ...);
- colles pour caoutchouc synthétique sur métal.

II.4.2 Caoutchoucs synthétiques

Ce sont des polymères ou des copolymères doués de propriétés analogues au caoutchouc naturel. Ils peuvent, comme ce dernier, être vulcanisés et ils les remplacent dans bon nombre d'applications, pour des raisons économiques ou techniques.

Les caoutchoucs synthétiques sont préférés aux caoutchoucs naturels car ils leur sont supérieurs pour la:

- résistance aux huiles, graisses, solvants;
- résistance à la chaleur;
- tenue dans des conditions sévères;
- résistance à l'oxydation, aux agents corrosifs et aux basses températures.

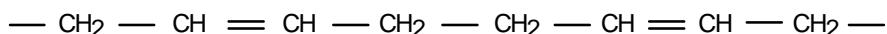
Les caoutchoucs synthétiques sont, en outre, très appréciés dans l'industrie des matières plastiques car ils permettent en mélange, tant avec des résines thermoplastiques que thermodurcissables, d'entraîner une modification sensible des propriétés mécaniques, thermiques ou chimiques.

Actuellement, en Europe occidentale, on emploie un million de tonnes de caoutchouc naturel contre deux millions de tonnes de caoutchouc synthétique.

II.4.2.1 Caoutchoucs à base de dioléfines

Le caoutchouc naturel étant un polymère d'un dérivé du butadiène, l'isoprène, il est normal que les substances synthétiques à base de butadiène ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$), ou de ses dérivés, conduisent à des polymères ayant des propriétés se rapprochant de celles du caoutchouc naturel.

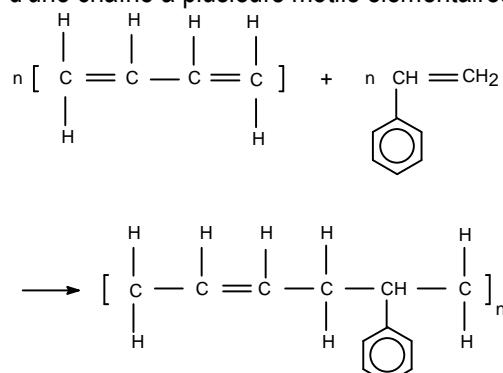
Les polymères présentant les meilleures caractéristiques caoutchoutiques sont constitués par de longues molécules aussi peu ramifiées que possible. La structure idéale du poly-butadiène serait :



Tous les caoutchoucs artificiels obtenus à partir du butadiène et de ses dérivés sont vulcanisables, comme le caoutchouc naturel, le pontage s'effectuant par l'intermédiaire du soufre, agissant sur les liaisons de la chaîne macromoléculaire. Ces caoutchoucs sont donc des polymères de dioléfines.

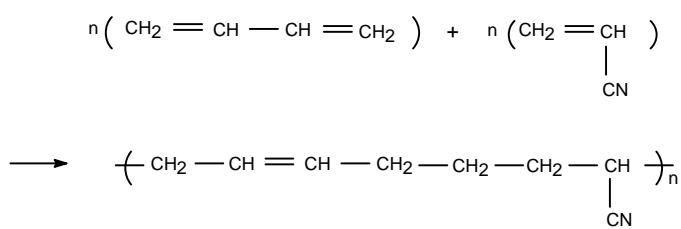
Le **polybutadiène**, mélangé au caoutchouc naturel, donne à l'ensemble une bonne résistance aux basses températures et sert de base aux caoutchoucs durs, type ébonite.

Le **copolymère butadiène-styrène (SBR)** est obtenu par copolymérisation, c'est-à-dire constitution d'une chaîne à plusieurs motifs élémentaires :

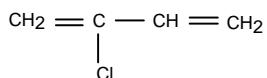


Le copolymère obtenu est vulcanisable par le soufre. L'élasticité augmente avec la teneur en butadiène. On l'emploie pour remplacer le caoutchouc naturel dans les applications où l'on demande une résistance chimique et une bonne tenue à l'oxydation : pneus, tuyaux,...

Le **copolymère butadiène - acrylonitrile** est souvent désigné sous le vocable "caoutchouc nitrile" et est employé lorsque l'on souhaite une bonne résistance aux solvants.



Le **polychloroprène** ou **néoprène** est basé sur le monomère chloroprène :

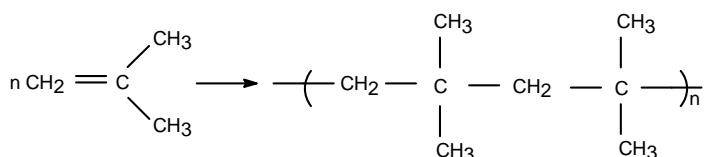


Comparé au caoutchouc naturel, le néoprène possède, après vulcanisation, une meilleure résistance chimique à l'ozone, à la chaleur, aux huiles, aux graisses et à la lumière et une meilleure résistance à la traction. Il se vulcanise à la chaleur en présence de ZnO comme catalyseur.

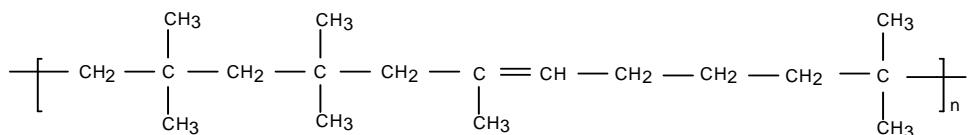
On l'emploie comme appui de pont en génie civil et comme amortisseur de choc en général. De même, on l'emploie pour la fabrication d'objets pouvant entrer en contact avec des solvants : tuyaux pour essence, courroies, joints, fonctionnant dans l'huile (Tableau II-11).

II.4.2.2 Caoutchoucs à base de mono-oléfines

Les mono-oléfines, telles que l'isobutylène, conduiront à des polymères ayant l'aspect de la gomme, mais qui ne pourront pas être considérés comme des caoutchoucs, leur vulcanisation étant impossible du fait de leur saturation.



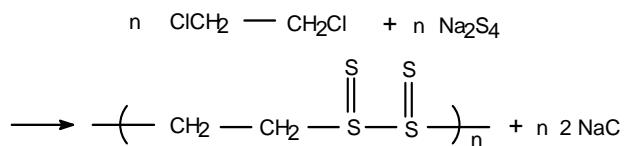
Par contre, en présence d'une quantité même très faible d'une dioléfine, le copolymère obtenu devient vulcanisable. Le **caoutchouc butyl** est copolymère à 98 % d'isobutylène et 2 % d'isoprène de formule :



Le butyl résiste très bien aux huiles, aux graisses, à l'eau, à la chaleur. On l'emploie comme membrane d'étanchéité, comme tapis transporteur, tuyauterie...

II.4.2.3 Les caoutchoucs à base de produits de condensation

Dans cette catégorie, sont classés des produits spécifiques - les thiocols - que l'on obtient par la réaction d'un dihalogène sur un polysulfure (Tableau II-11):



On vulcanise avec ou sans soufre en présence de ZnO. Ils sont employés comme mastic pour fenêtre notamment.

II.4.3 Propriétés des caoutchoucs

Tableau II-11 : caractéristiques physiques et mécaniques des principaux caoutchoucs

	Caoutchouc naturel	Caoutchouc butyl	Néoprène	Thiokol
Densité	0,95	0,91	1,23	1,50
Résistance traction (N/mm ²)	20 - 30	12 - 20	19 - 25	5 - 10
Allongement en traction (%)	450 - 650	550 - 950	280 - 620	210 - 550
Point de fragilité (°C)	- 55	- 50	- 40	- 40

II.5 Durabilité des polymères et des élastomères

II.5.1 Introduction

Le producteur et l'utilisateur d'un élément de construction souhaitent connaître le comportement dans le temps du matériau qu'il fabrique ou qu'il emploie. En effet, les ouvrages de génie civil sont conçus et construits pour durer. Pour combien de temps ? Il est difficile de répondre à la question, même si l'Eurocode 0 précise des « durées d'utilisation de projet », appelées aussi « durée de vie » dans certains ouvrages.

Le matériau doit permettre d'apporter des solutions pour mieux résister aux agressions de l'environnement. La garantie de durée de vie suffisante doit être trouvée en associant des matériaux adaptés à l'environnement, des méthodes de mise en œuvre et de cure soignées, des outils de calcul prenant en compte les dégradations possibles des ouvrages tout en maintenant une bonne sécurité.

Bien que les producteurs disposent de formulations éprouvées, ils peuvent être amenés à commercialiser de nouvelles compositions pour lesquelles ils doivent pouvoir prédire le vieillissement dans des conditions d'utilisation déterminées. Cependant, les contraintes économiques ne permettent pas la réalisation de longs programmes d'essais de vieillissement naturel non accéléré avant la diffusion du produit. Il reste alors au producteur ou à l'utilisateur la possibilité d'entreprendre des essais de vieillissements accélérés (naturels ou artificiels).

Les études de vieillissement sont assez complexes. Schématiquement, les difficultés ont trois origines : la multiplicité des paramètres, des espèces chimiques en présence, et des interactions possibles :

- le vieillissement climatique résulte de l'action des divers paramètres du climat (rayonnement solaire et proportion d'ultraviolets dans celui-ci; l'eau sous forme solide, liquide ou gazeuse, l'oxygène, l'ozone, les polluants atmosphériques, les agents biologiques, etc.). Ces paramètres, qui dépendent de la position géographique, sont variables dans le temps (variations journalières, saisonnières, etc.);
- une matière plastique est un matériau composé de plusieurs espèces chimiques (polymères de base, plastifiants, stabilisants, charges, pigments,...). Les divers paramètres du climat agissent différemment sur chaque constituant;

- il faut tenir compte des effets de synergie de deux paramètres ou de deux constituants sur les interactions précitées.

La prédiction précise du comportement au vieillissement, basée sur la connaissance des paramètres (nature, niveau, évolution) et des constituants (au cas improbable où l'on connaîtrait l'ensemble), ne répond pas à des lois simples et connues. Il faut donc entreprendre des programmes d'essais de vieillissements accélérés. La validité de ceux-ci dépend du choix des méthodes de vieillissement et du choix des méthodes d'appréciation des effets de ces vieillissements.

II.5.2 Choix du mode d'exposition au vieillissement accéléré

II.5.2.1 Vieillissement naturel accéléré

Pour ce mode de vieillissement, les échantillons sont placés à l'extérieur sur des stands d'exposition.

Les procédures sont décrites dans le document ISO/DIS 4607 (*Matières plastiques : détermination de la résistance aux intempéries*) ou dans des normes nationales telles que NF-T 51-165 ou ASTM D 1435-75. Les échantillons sont positionnés de telle sorte que leur surface reçoive un maximum de rayonnement solaire (en Belgique, les échantillons, fixés face au sud, sont inclinés à 45°).

Le Centre Belge d'Etude des Polymères et des Composites (C.E.P.) de l'Université de Liège dispose de deux stations de vieillissement. La première station, créée en 1969, est située sur le toit de l'Institut du Génie Civil, sur le site du Val-Benoît (ensoleillement : $\pm 320.000 \text{ J/cm}^2$ par année) (Figure II-17). Cette station, située en zone industrielle (sidérurgie), est caractérisée par les effets de la pollution industrielle. Les échantillons sont rapidement recouverts par un dépôt qui, d'une part, peut agir chimiquement mais qui, inversement, protège les échantillons de l'action directe du rayonnement solaire.

La deuxième station (Figure II-18), créée en 1979, est située à Calvi (Corse) (embruns et ensoleillement de 500.000 J/cm^2 par année). Cette station est spécialement efficace pour juger le comportement de revêtement sur acier, grâce à l'action combinée du rayonnement solaire qui sollicite le revêtement et des embruns marins qui accélèrent la corrosion électrochimique.

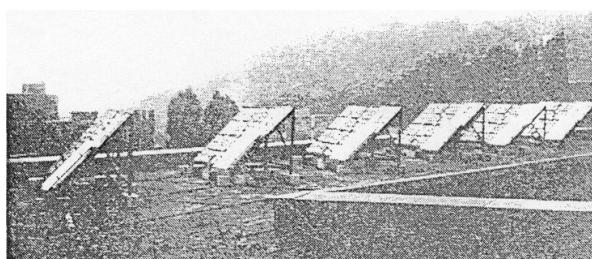


Figure II-17 : station de vieillissement en atmosphère industrielle

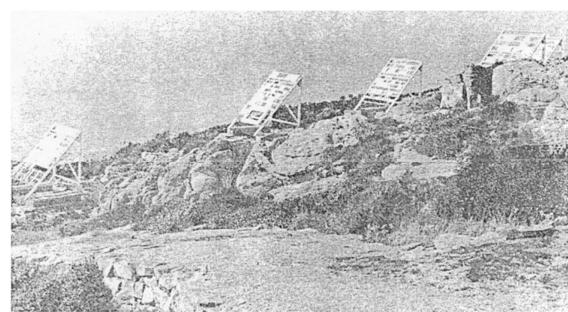


Figure II-18 : station de vieillissement en atmosphère maritime

Des dispositifs sont utilisés pour mesurer et/ou intégrer le rayonnement solaire (xénomètre, luxmètre, solarimètre, échantillons actinométriques,...).

II.5.2.2 Vieillissement artificiel accéléré

Les échantillons sont placés dans des appareillages qui reproduisent, en les amplifiant, les paramètres de vieillissement climatique. L'amplification porte sur la durée d'action et/ou sur le niveau de sollicitation.

Les procédures sont explicitées dans diverses normes telles que le projet de norme internationale ISO/DIS 4892 "Plastiques - Méthode d'exposition à des sources lumineuses en laboratoire".

Dans l'appareillage de type Xénotest 150 (Figure II-19), le rayonnement solaire est simulé par une lampe au xénon, de telle manière que le rayonnement au niveau des échantillons soit limité à 200.000 lux ou à 100 mW/cm² (ISO/DIS 4892). Ce rayonnement est à comparer au rayonnement reçu en Belgique : 10 mW/cm² et en Corse : 16 mW/cm², ou à l'éclairement généralement de 80.000 lux au maximum. Dans le Xénotest, le niveau de rayonnement et la durée effective d'exposition par 24 heures sont plus élevés qu'en vieillissement naturel.

Il existe aussi, notamment à l'Université de Liège, des appareils permettant de simuler les autres paramètres du vieillissement climatique : essais à l'ozone, essais Kesternich, brouillard salin, etc.

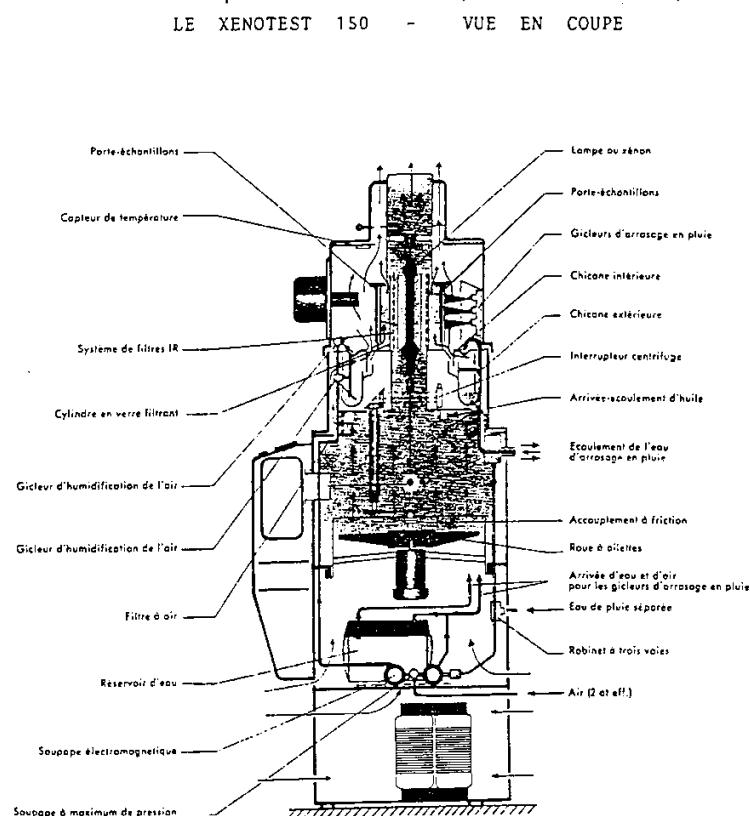


Figure II-19 : Xénotest 150

II.5.3 Choix de la méthode de mesure de l'effet du vieillissement

Lorsqu'un matériau est soumis aux divers paramètres d'un vieillissement, il subit des modifications de ses caractéristiques physico-chimiques, de ses propriétés mécaniques mais aussi de ses propriétés d'aspect.

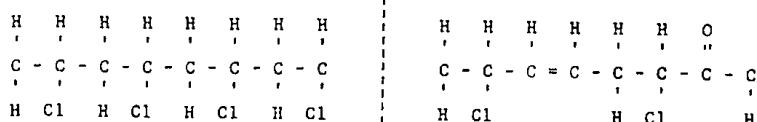
II.5.3.1 Evaluation des effets des paramètres du vieillissement par les mesures des modifications des caractéristiques physico-chimiques du matériau

Le schéma de la

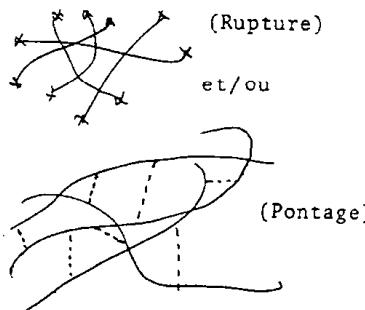
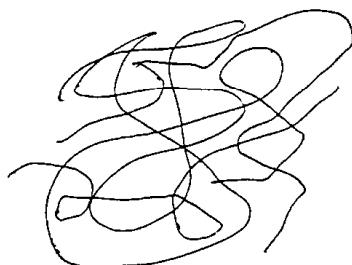
Figure II-20 montre les modifications que subissent la composition, le poids moléculaire et les caractéristiques des structures du matériau, par suite de l'action des paramètres du vieillissement. Ces modifications partielles affectent globalement l'évolution des températures de transition du matériau (Figure II-21).

APPRECIATION DU VIEILLISSEMENT PAR MESURE DE L'EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

1) Evolution de la composition des chaînes macromoléculaires



2) Evolution du poids moléculaire



3) Evolution de l'agrégation des chaînes macromoléculaires (structure - morphologie)

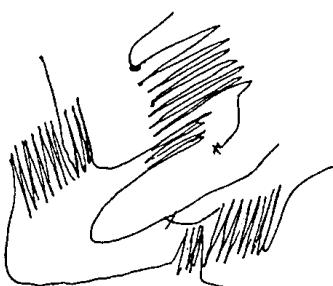
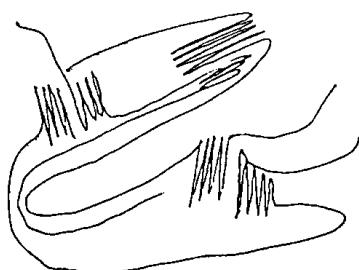


Figure II-20 : effet du vieillissement sur l'évolution des caractéristiques physico-chimiques

APPRECIATION DU VIEILLISSEMENT PAR MESURE DE L'EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.

EVOLUTION DES TEMPERATURES DE TRANSITIONS THERMIQUES.

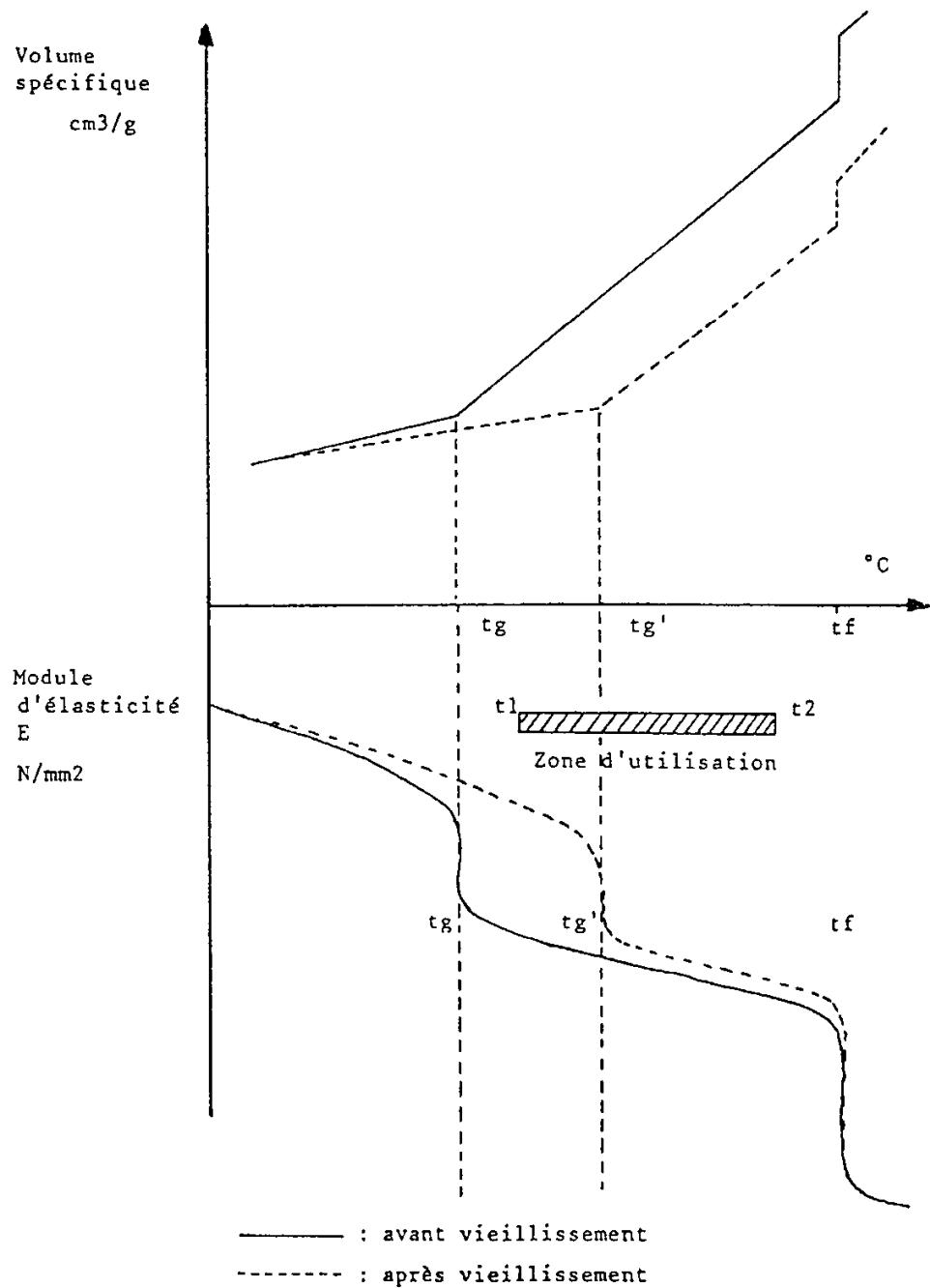


Figure II-21 : effet du vieillissement sur l'évolution des températures de transition thermique

Sur la Figure II-22, on a reporté l'évolution de la teneur en groupe carboxyde ($C = O$) d'un polyéthylène en fonction du temps d'exposition à l'extérieur (Lombardzijde).

La teneur en groupe $C = O$ a été déterminée au départ des spectres infrarouges. On a exprimé le rapport (A/e) de l'absorbance à 1720 cm^{-1} par rapport à l'épaisseur du matériau.

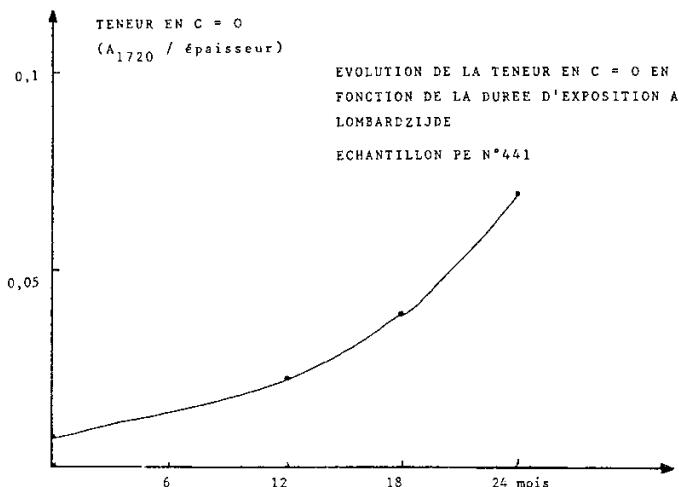


Figure II-22 : évolution de l'allongement à la rupture d'un polyéthylène en fonction du temps de séjour au Xénotest 150

II.5.3.2 Evaluation du vieillissement par des mesures des caractéristiques mécaniques

Les modifications physico-chimiques affecteront le comportement mécanique du matériau. Il faut cependant sélectionner la ou les propriétés mécaniques les mieux adaptées à mettre en évidence les dégradations, tout en reflétant éventuellement les conditions d'utilisation du matériau. En général, le module d'élasticité évolue peu tandis que les caractéristiques de rupture sont plus sensibles aux modifications. On retient en général les mesures de l'allongement en traction ou la résilience mesurée par des essais de choc-traction (Figure II-23).

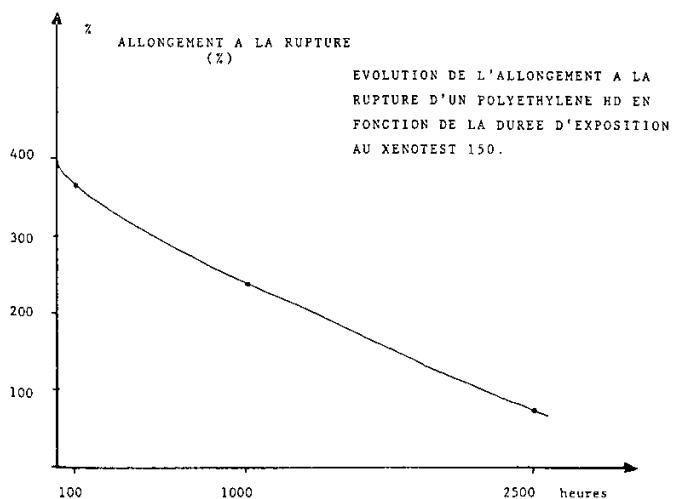


Figure II-23 : évolution de l'allongement à la rupture d'un polyéthylène en fonction du temps de séjour au Xénotest 150

II.5.3.3 Evaluation du vieillissement par des mesures de l'évolution des propriétés d'aspects

Les propriétés d'aspect englobent les caractéristiques colorimétriques et photométriques ainsi que diverses propriétés telles que la fissuration, la révélation de fibres dans le cas des stratifiés, le changement de forme,...

L'évolution de la teinte est déterminée au moyen de deux procédures décrites dans le projet de norme ISO/DIS 4582 :

- la première procédure est basée sur l'examen des contrastes des teintes au moyen de l'échelle des gris. L'échelle des gris est composée de 5 paires de 2 échantillons de teinte grise. La paire n° 5 est formée de 2 échantillons de teinte identique. La paire n° 4 est composée de 2 échantillons dont la différence de teinte est faiblement perceptible par un observateur doté d'une acuité visuelle normale. La paire n° 1 est constituée de 2 échantillons dont le contraste de teinte est très important. Les paires n° 2 et n° 3 présentent des contrastes intermédiaires. Pour l'examen visuel, on compare le contraste de la paire formée de l'échantillon témoin et de l'échantillon vieilli, avec le contraste des 5 paires de l'échelle des gris. Si le contraste de la paire des échantillons correspond au contraste de la paire n° 3 de l'échelle des gris, on note que le changement de teinte est de 3 ;
- la deuxième procédure est basée sur le calcul de la différence de teinte (ΔE) au départ des composantes trichromatiques (X, Y, Z) de chaque teinte. Ces composantes trichromatiques sont obtenues grâce à une mesure instrumentale réalisée au moyen d'un spectrophotomètre ou d'un colorimètre, selon les normes ISO/DIS 2579 (détermination de ΔE) et ISO/DIS 3557 (détermination de X, Y, Z).

A la Figure II-24, on a reporté l'évolution du point représentatif (coordonnées trichromatiques x, y) de la teinte d'un PVC à l'état intact et après diverses durées d'exposition à des vieillissements naturels et artificiels.

On peut localiser cette portion du triangle des couleurs ($0,27 < x < 0,33$ et $0,30 < y < 0,36$) grâce au triangle complet qui est repris à la même figure. On observe une évolution irrégulière de la couleur de l'échantillon. La teinte initiale de l'échantillon "Marina" s'oriente pendant le vieillissement artificiel vers les teintes "olive" et "kaki", tandis que pour le vieillissement naturel, la teinte s'oriente vers les tons plus neutres et plus blancs, avec un début de parcours rappelant celui du vieillissement accéléré. Par le vieillissement naturel accéléré en Corse, la teinte de l'échantillon rejoint plus rapidement la zone atteinte après 12 ans d'exposition en Belgique.

A titre de comparaison, on a déterminé, pour le même matériau et au départ des mêmes valeurs des composantes trichromatiques X, Y, Z, l'évolution de la différence de teinte (ΔE) entre la teinte initiale et la teinte après diverses périodes de vieillissements. Les résultats sont repris à la Figure II-25.

En ce qui concerne l'évaluation des effets d'un vieillissement par mesure des caractéristiques colorimétriques, on peut faire deux remarques :

- premièrement, l'évolution de (ΔE) et du point représentatif de la teinte sur le triangle des couleurs ne sont pas toujours des fonctions simples de la durée d'exposition au vieillissement. Deux types de vieillissement peuvent conduire à des courbes différentes et des lois de calcul des facteurs de corrélation ou d'accélération entre deux vieillissements semblent difficiles à établir en utilisant des résultats de mesures colorimétriques;

- deuxièmement, on a observé que la teinte d'un échantillon ayant été soumis à un vieillissement peut continuer à se modifier, même si l'échantillon est conservé à 20°C en chambre noire.

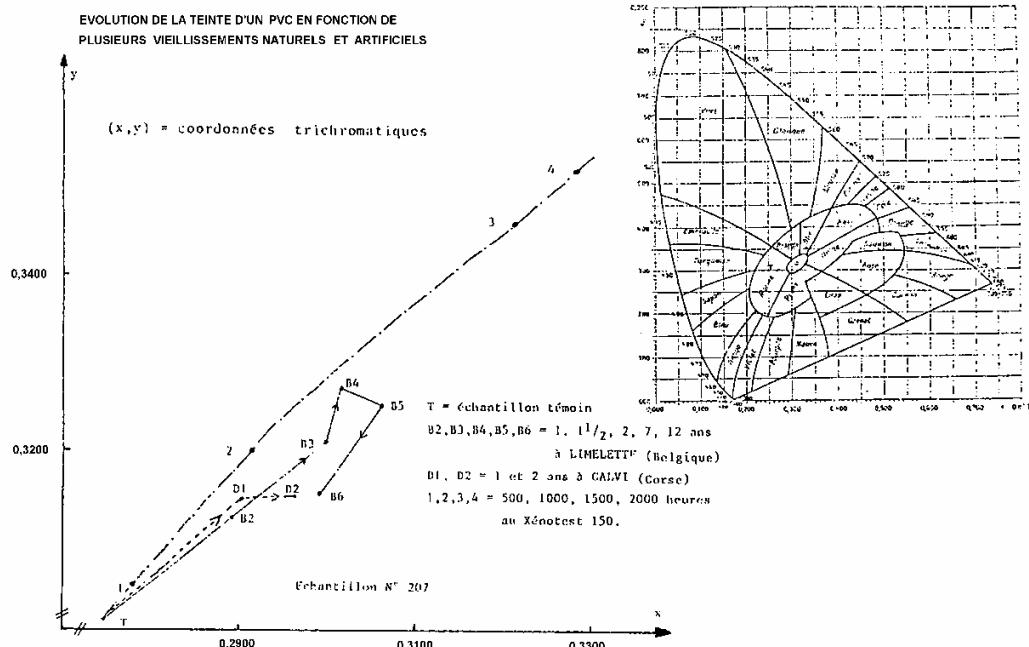


Figure II-24 : évolution de la teinte d'un PVC en fonction de plusieurs vieillissements naturels et artificiels

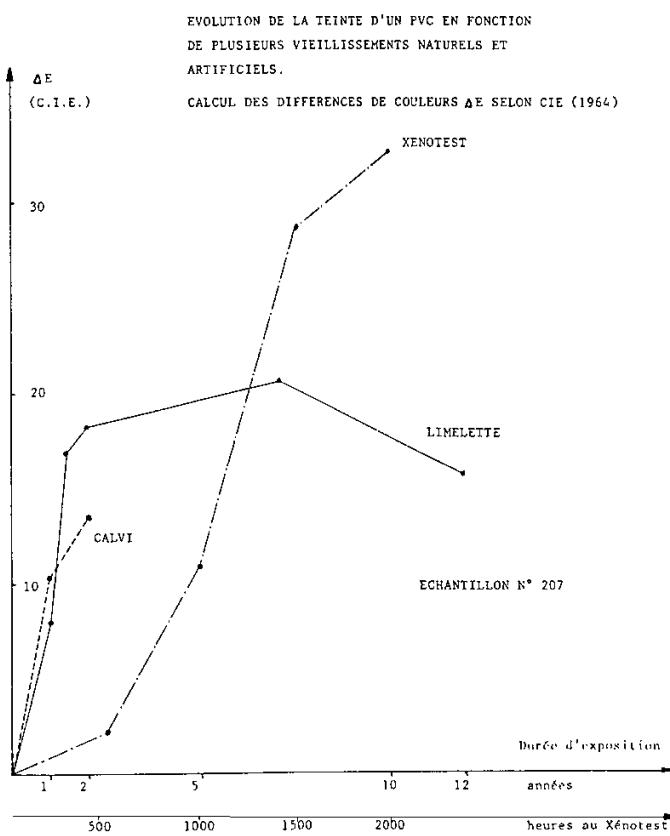


Figure II-25 : évolution de la teinte d'un PVC en fonction de plusieurs vieillissements naturels et artificiels - résultats

Des mesures photométriques peuvent aussi être utiles pour juger l'effet d'un vieillissement. A la Figure II-26, on a représenté l'évolution du facteur de transmission lumineuse d'une plaque plane en polyester armé de fibres de verre (épaisseur 1 mm) en fonction de la durée d'exposition à la station de Lombardzijde (Belgique).

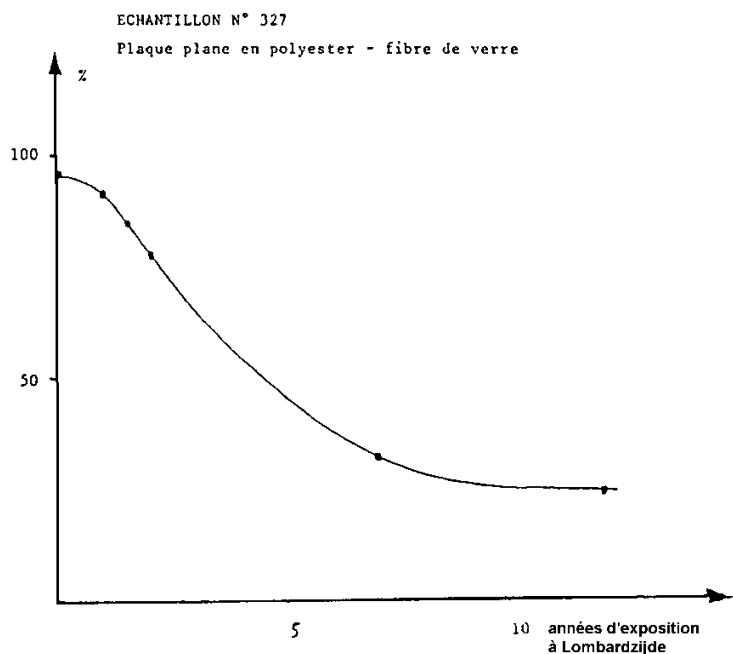


Figure II-26 : évolution du facteur de transmission lumineuse d'une plaque plane en polyester armé de fibres de verre

II.5.3.4 Corrélation entre les résultats des diverses procédures d'examen des effets du vieillissement

Si, pour un matériau, on examine l'effet d'un vieillissement au moyen de plusieurs types de procédures décrites en II.5.3.1 à 3, on obtiendra soit de bonnes corrélations entre les résultats, soit des divergences importantes.

On peut obtenir des évolutions parallèles entre la teneur en groupes ($C = O$) et la perte d'allongement à la rupture d'un polyéthylène soumis à un vieillissement donné. Au contraire, comme cela est illustré à la Figure II-27, des évolutions différentes peuvent être observées. Dans ce cas, la composante trichromatique (Y) évolue rapidement alors que l'allongement à la rupture reste stable.

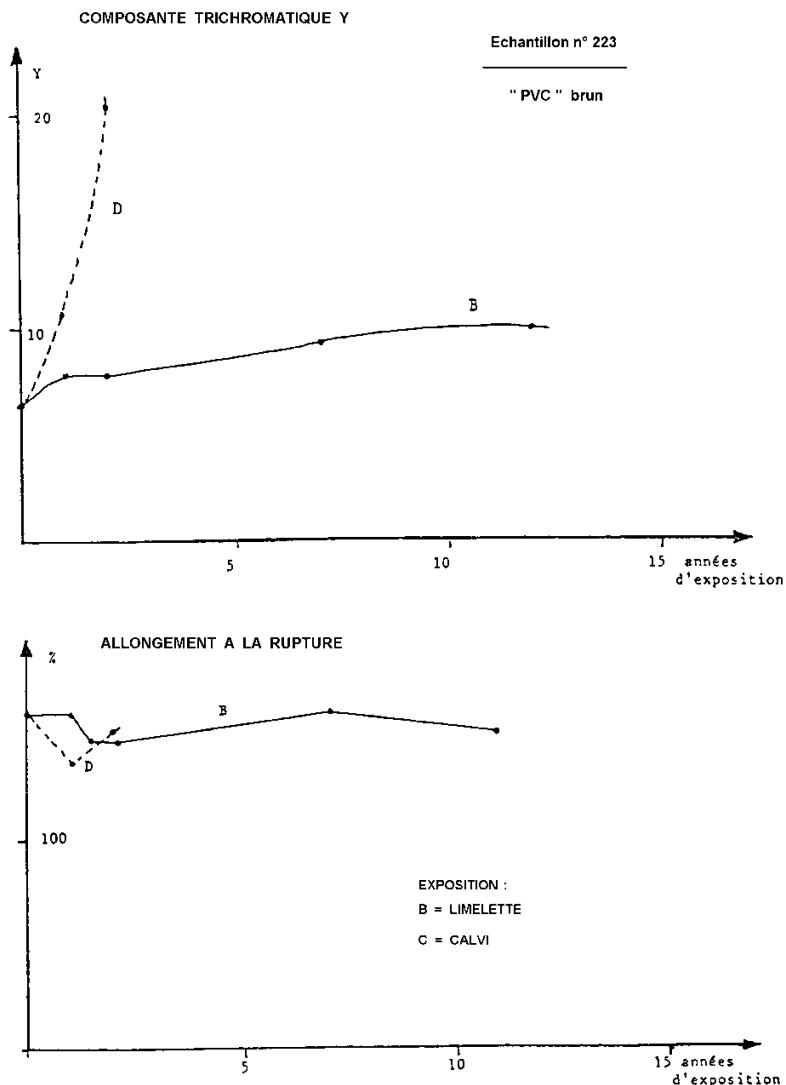


Figure II-27 : évolution de la composante trichromatique Y et de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition

II.5.4 Exploitation des essais de vieillissement accéléré – corrélation

Il a été montré que l'évolution des propriétés en fonction de la durée de vieillissement présente en général trois allures possibles :

- si l'évolution de la propriété est linéaire en fonction du temps (Figure II-28 (a)) quel que soit le mode de vieillissement considéré, on peut alors définir un coefficient d'accélération pour chaque paire de conditions de vieillissement. Ce coefficient reste valable quelle que soit la durée du vieillissement prise en considération;
- la deuxième possibilité est illustrée à la Figure II-28 (b). Les évolutions de la propriété envisagée présentent une durée d'inhibition ou de stabilité, suivie d'une évolution rapide. Dans ce cas, il n'existe pas un coefficient d'accélération unique, mais celui-ci varie plus ou moins avec la durée de vieillissement ou la propriété considérée;

- dans le troisième cas (Figure II-28 (c)), les variations de la propriété retenue ne suivent pas une loi mathématique simple et toute corrélation entre plusieurs vieillissements est impossible à déterminer. Ce dernier cas est fréquent pour les mesures de l'évolution de la teinte en fonction de la durée d'exposition aux paramètres du vieillissement (Figure II-24).

II.5.5 Conclusions

L'examen de plusieurs procédures et résultats d'essais révèle que le deuxième cas est le plus fréquent et qu'il existe un facteur de corrélation, mais que celui-ci n'est pas toujours précis (évolution avec le niveau de propriété, le type de propriété, le type de vieillissement et le type de matériau). Cependant, dans de nombreux cas, sa précision est jugée suffisante.

La précision du facteur de corrélation, et donc la fiabilité des résultats des essais de vieillissements accélérés, dépendent de plusieurs paramètres. En général, la fiabilité diminue lorsque :

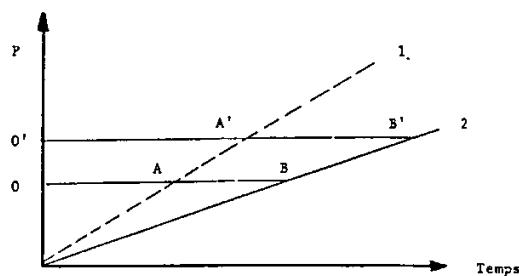
- le niveau des paramètres du vieillissement est trop élevé (p.e.: rayonnement, température, concentration d'un réactif, etc.);
- on utilise des dispositifs dont les paramètres sont trop différents des paramètres du vieillissement naturel (source de rayonnement doté d'un spectre différent du spectre du rayonnement solaire);
- la durée des essais est restreinte (aussi bien en vieillissement naturel et artificiel).

Enfin, la fiabilité est différente pour les essais dans l'absolu ou les essais comparatifs et de contrôle de qualité dans lesquels on compare le vieillissement d'un matériau connu au vieillissement d'un autre matériau du même type ou de même composition.

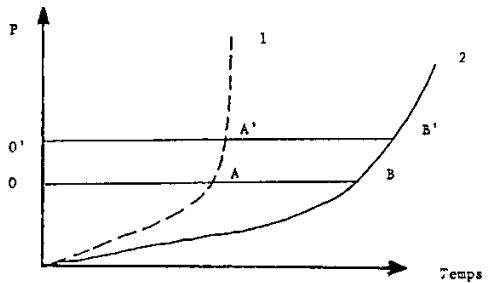
Il y a donc lieu de choisir la ou les méthodes de vieillissement et la ou les méthodes d'évaluation adaptées au matériau. En ce qui concerne les articles finis ou les systèmes, il y a éventuellement lieu de les exposer en entier plutôt que sous forme de petits échantillons, afin de tenir compte des effets particuliers du vieillissement sous tension (tension provenant par exemple du moulage ou des dilatations différentielles).

Il faut néanmoins toujours poursuivre les essais jusqu'au moment où l'on a établi le type de courbes (propriétés - temps, Figure II-28) permettant d'extrapoler le comportement dans le temps et de rechercher des corrélations entre plusieurs types de vieillissement.

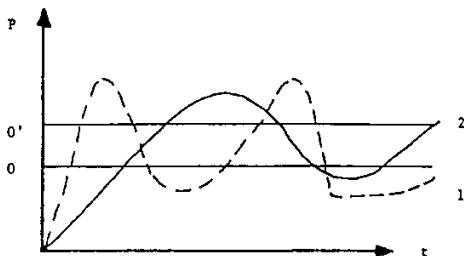
TYPES DE COURBES (Propriétés - Durée du vieillissement)
en fonction de 2 types de vieillissements 1 et 2



a) Facteur accélération = $\frac{OB}{OA} = \frac{OB'}{OA'}$



b) Facteur accélération : $\frac{OB}{OA} \approx \frac{OB'}{OA'}$



c) Pas de facteur d'accélération.

Figure II-28 : évolutions typiques de l'évaluation d'une propriété d'un matériau soumis à vieillissement

CHAPITRE III : MATERIAUX A LIANTS BITUMINEUX

III.1 Origine, composition et structure

III.1.1 Origine

Les bitumes sont les résidus des distillations des pétroles bruts. Le pétrole brut est introduit dans une colonne à distiller (Figure III-1); les composants légers (présents ou formés) s'échappent au sommet de la colonne; les composants moyens (liquides) s'échappent à mi-hauteur tandis que les fractions lourdes s'accumulent à la base de la colonne.

Généralement, ce résidu est à nouveau introduit dans une colonne de distillation travaillant sous pression réduite pour extraire de nouveaux produits légers. Finalement, au fond de cette deuxième colonne, on retrouve un résidu désigné sous le nom de "*bitume de distillation directe*" (ou bitume ordinaire).

Il existe néanmoins des *gisements* de bitumes, qui sortent directement du sol (bitume de Trinidad) ou mélangés à des sables (sables bitumineux de l'Alberta, Canada).

Pour améliorer ce produit, on peut lui appliquer un traitement thermique par soufflage d'air chaud; on obtient un autre type de bitume : du "*bitume oxydé*" ou "*bitume de soufflage*".

III.1.2 Composition générale

La composition d'un bitume n'est pas aisée à déterminer car un bitume se compose d'un grand nombre de molécules différentes en taille (poids moléculaire) et en forme chimique (molécule linéaire, ramifiée, anneau aromatique,...).

La composition générale diffère peu de la composition des polymères si ce n'est que dans un polymère les poids moléculaires sont plus élevés et leur répartition est plus serrée. Il n'y a donc pas de macromolécules à faible poids moléculaire comme on les trouve dans les bitumes.

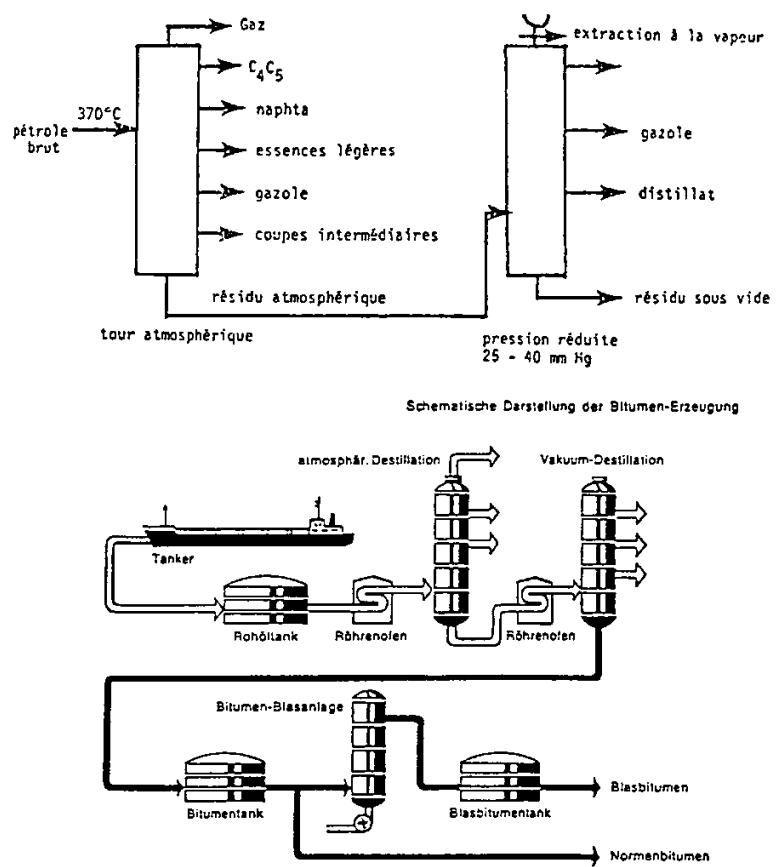


Figure III-1 : distillation fractionnée du pétrole et obtention des bitumes

III.1.3 Structure

Un bitume est un produit colloïdal, c'est-à-dire composé d'une phase continue dans laquelle se trouvent des agglomérats d'autres molécules. La taille de ces agglomérats, les forces qui les maintiennent écartés les uns des autres et leur entre-distance, dépendent de l'origine du pétrole brut, de la conduite de la distillation (et éventuellement de l'application d'un traitement de soufflage) et de la température. La Figure III-2 donne un schéma des agglomérats et de la phase continue.

LES BITUMES : SYSTEME COMPLEXE COLLOIDAL

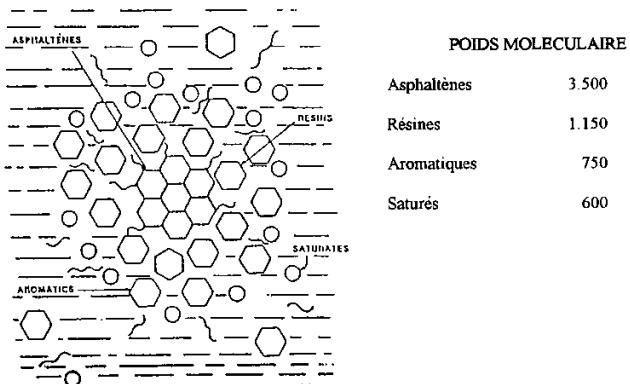


Figure III-2 : structure colloïdale des bitumes

III.1.4 Maltènes et asphaltènes

Vu que la composition précise d'un bitume n'est pas possible à définir, on a tenté de définir au moyen de résultats d'essais conventionnels et on a attribué des noms à des produits qui sont séparés par ces essais.

La première séparation conventionnelle est obtenue par dissolution du bitume dans l'heptane normal. Les produits qui passent en solution sont désignés sous le nom de "**maltène**"; le résidu insoluble dans ces conditions est défini sous le nom d"**asphaltène**".

La Figure III-3 présente deux traitements successifs du bitume dans lesquels les produits solubles sont encore traités par d'autres solvants qui dissolvent ou ne dissolvent pas certains types de molécules. Par cette opération, les maltènes sont encore divisés en trois types qui, conventionnellement, sont appelés : saturé, aromatique et résine.

Comme ces déterminations ne donnent pas d'informations précises sur le comportement des bitumes, d'autres essais physiques ont été définis.

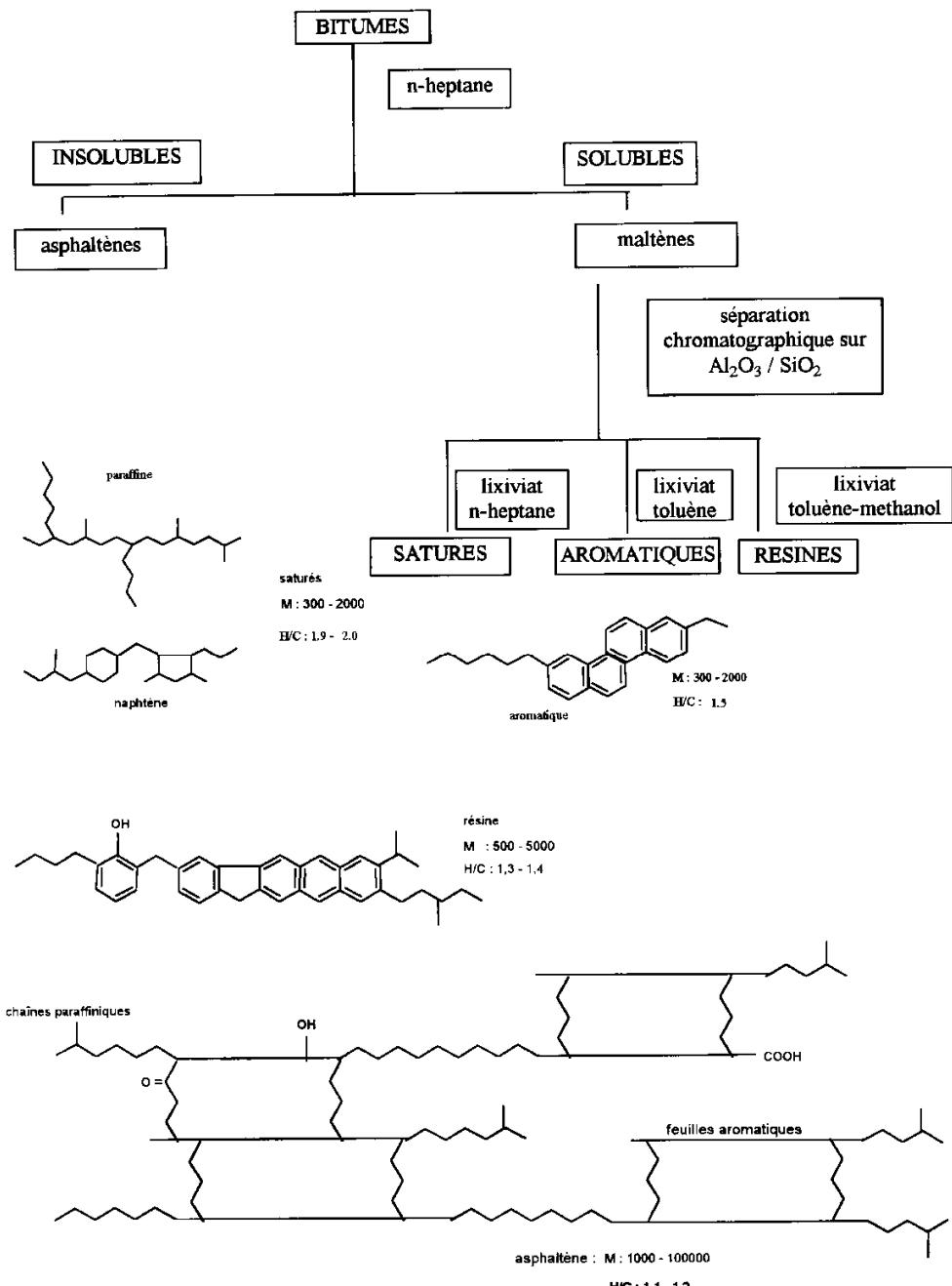


Figure III-3 : composition chimique des bitumes

III.2 Spécification des bitumes

III.2.1 Généralités

Pour une application donnée, il n'est pas possible de spécifier ou de contrôler une livraison au moyen d'essais chimiques. Dès lors, on a recourt à des essais physiques conventionnels :

- pénétration à l'aiguille;
- température de ramollissement bille-anneau;
- température de fragilité (Fraas).

III.2.2 Essais conventionnels

Ces trois essais sont destinés à mettre en évidence la caractéristique essentielle des bitumes, à savoir : la thermosensibilité (ou susceptibilité thermique). Cette thermosensibilité des bitumes rappelle celle des polymères à chaînes libres mais à un degré plus prononcé vu le faible poids moléculaire de certaines molécules du bitume.

III.2.2.1 Pénétration à l'aiguille

Dans l'essai de pénétration à l'aiguille, on mesure l'enfoncement d'une aiguille dans le bitume conditionné à 25°C. Le poids de l'aiguille (aiguille + poids additionnel) est de 100 g. L'enfoncement, mesuré après 5 secondes, est exprimé en 1/10 de mm (Figure III-4).

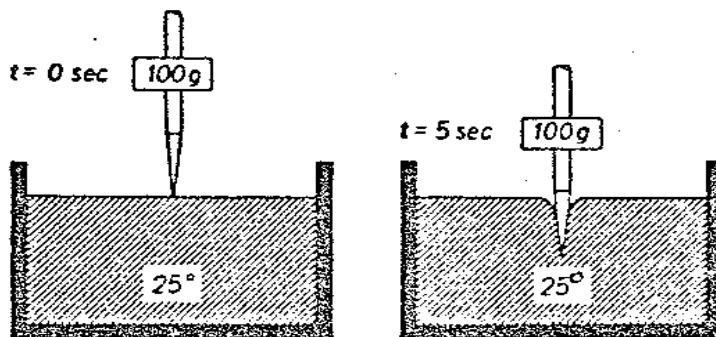


Figure III-4: essai de pénétration à l'aiguille

III.2.2.2 Température Bille-Anneau

Dans l'essai de ramollissement ("bille - anneau" ou "Ring and Ball"), le bitume coulé dans un anneau normalisé est mis en charge au moyen d'une bille en acier (Figure III-5). L'échantillon est plongé dans un liquide dont la température est progressivement augmentée. Sous l'effet de cette température, le bitume se ramollit et se déforme. Lorsque la déformation atteint 25,4 mm, on note la température et on arrête l'essai. Cette température est définie comme température "bille - anneau" ($T_{B.A.}$ ou $T_{R.B.}$).

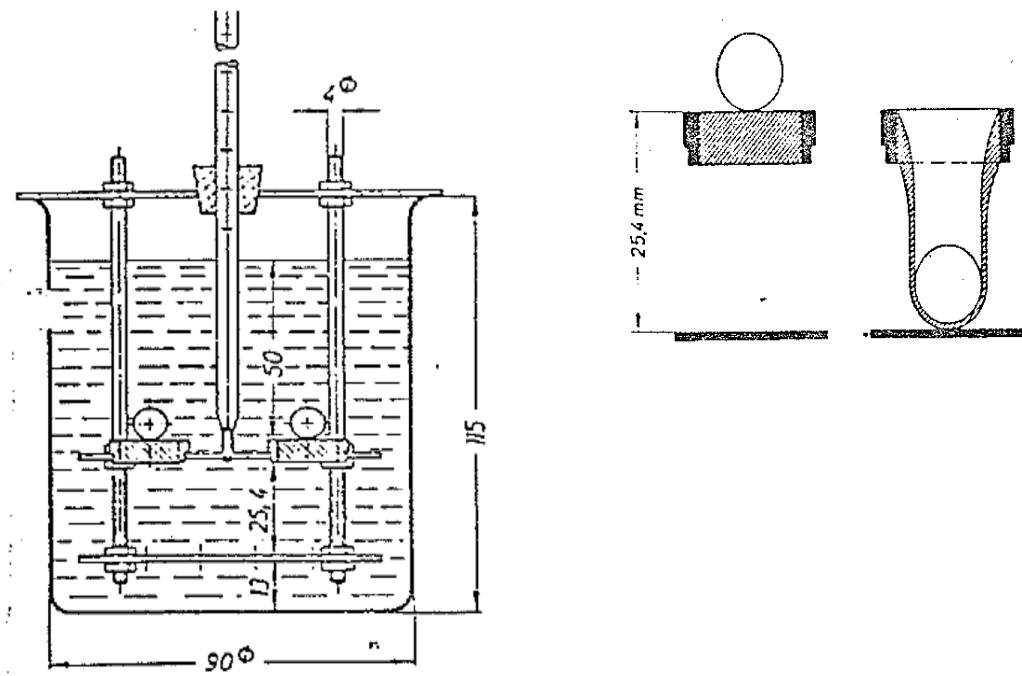


Figure III-5 : dispositif d'essai pour la mesure de la température de ramollissement

III.2.2.3 Température Fraass

Dans l'essai de Fraass, le bitume est appliqué en fine couche sur une lame métallique fléchie dont la longueur entre points d'appui passe de 40 mm à 35,5 mm, ce qui a pour effet d'accentuer la flèche. L'ensemble (lame + bitume) est positionné dans un fluide dont la température est progressivement diminuée; à chaque palier, on effectue une flexion de la lame. On note la température pour laquelle la couche de bitume appliquée sur la lame métallique présente une fissure. Cette température conventionnelle est définie comme "température Fraass" (Figure III-6).

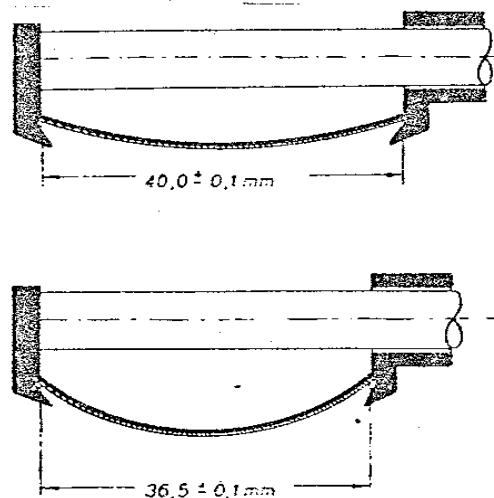


Figure III-6 : dispositif d'essai pour la mesure de la température Fraass

III.2.3 Autres essais non spécifiques aux bitumes

On peut effectuer d'autres essais physiques plus classiques (non conventionnels et non spécifiques) sur les bitumes : viscosité en fonction de la température, teneur en cendres, solubilité dans le tétrachlorure de carbone.

III.2.4 Spécifications minimales des bitumes

Pour spécifier un bitume, on doit utiliser un ou deux essais conventionnels :

- les bitumes de distillation directe sont spécifiés par un domaine de valeur de pénétration.
Exemple : bitume 80/100 désigne :
 - un bitume de distillation directe;
 - le résultat d'un essai de pénétration doit se situer entre 80 et 100 (en 1/10 de mm);
- les bitumes oxydés sont spécifiés par deux valeurs (résultats de 2 essais différents).
Exemple : bitume 85/25 désigne :
 - un bitume oxydé;
 - dont la température (bille - anneau) = 85°C;
 - dont la pénétration = 25 (en 1/10 de mm).

Le Tableau III-1 et le Tableau III-2 reprennent l'ensemble des résultats d'essais spécifiques et non spécifiques pour des bitumes de distillation directe et des bitumes oxydés.

Tableau III-1 : bitumes de distillation directe

	28/320	180/210	80/100	60/70	50/60	20/30
Pénétration	310	192	91	64	57	27
Point de ramollissement (bille-anneau) (°C)	35.2	39	46.2	51	54	63
Point de goutte Ubbelohde (°C)	44.5	48	56	57	62.5	
Température de fragilité (Fraas) (°C)	- 25	- 24	- 20	- 13	- 19	- 7
Teneur en cendres (%)	0.147	0.044	0.11	0.093	0.101	0.129
Viscosité à 135°C	170	240	375	402	540	1250
Viscosité à 150°C	93	130	190	210	265	560
Viscosité à 170°C	-	-	-	-	115	215
Densité spécifique 25°C	1.011	1.014	1.0181	1.024	1.0205	1.028
Point d'éclair coupe ouverte Cleveland (°C)	230	282	310	307	301	313
Perte à la chaleur 163°/5h (% en poids)	0.018	0.009	0.0032	0.003	0.003	0.007
Solubilité dans CCl ₄ (% en poids)	99.9	99.9	99.9	99.8	99.9	99.9

Tableau III-2 : bitumes oxydés

	85/25	85/40	110/30	95/15	115/15	135/10
Pénétration à 25°C	27	41	26	16	17	8
Point de ramollissement (bille-anneau) (°C)	87.5	84	110	95	118	136
Ramollissement Kraemer-Sarnow (°C)	68	64	91	75	98	117

Point de goutte Ubbelohde (°C)	98	95	121	106	130	151
Température de fragilité (Fraas) (°C)	- 11	- 22	- 14	- 12	- 3	-
Teneur en cendres (%)	0.158	0.148	0.145	0.160	0.320	0.480
Viscosité à 135°C	8200	12800	178000	40000	575000	
Viscosité à 150°C	2800	3700	32000	9500	85000	
Viscosité à 170°C	760	910	4850	3000	11065	
Densité spécifique 25°C	1.026	1.013	1.014	1.015	1.022	1.029
Point d'éclair coupe ouverte Cleveland (°C)	288	270	290	248	284	286
Perte à la chaleur 163°C/5 h (°C en poids)	0.15	0.20	0.12	0.26	0.14	0.12
Solubilité dans CCl ₄ (% en poids))	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8

III.3 Susceptibilité thermique et propriétés mécaniques

III.3.1 Introduction

Vu sa structure particulière (système colloïdal qui évolue en fonction de la température et de la présence de molécules de tailles très variées), le bitume présente une susceptibilité thermique importante. Cette situation entraîne des comportements particuliers, par exemple pour les routes en béton asphaltique qui présentent de l'orniérage en été et des fissurations en hiver.

III.3.2 Susceptibilité thermique et indice de pénétration

La susceptibilité thermique peut être mise en évidence en effectuant l'essai de pénétration à l'aiguille à deux températures (T₁) et (T₂). Si on porte en diagramme le logarithme des pénétrations obtenues (log Pen₁; log Pen₂) en fonction de la température, on observe que l'on obtient une droite dont la pente est désignée sous le nom de **susceptibilité thermique**:

$$S_T = \frac{\log \text{Pen}_2 - \log \text{Pen}_1}{T_2 - T_1}$$

Si S_T = 0, le bitume n'est pas susceptible thermiquement ; à l'inverse, si S_T = ∞, le bitume est très susceptible.

L'avantage recherché est d'avoir S_T le plus faible possible. Si on ne tient pas compte du temps (mesures après 5 secondes), on peut exprimer log Pen = AT + cste (Figure III-7). Conventionnellement, la sensibilité thermique est plutôt représentée par **l'indice de pénétration IP**, conventionnellement défini par :

$$S_T = \frac{1}{50} \frac{20 - \text{IP}}{10 + \text{IP}}$$

L'avantage recherché est d'avoir IP le plus grand possible. On a observé que pour la plupart des bitumes (non modifiés), si $T_2 = T_{BA}$ alors $\text{Pen}_2 = 800$. Dès lors, si $T_1 = 25^\circ\text{C}$, on peut écrire :

$$S_T = \frac{\log 800 - \log \text{Pen}}{T_{BA} - 25^\circ}$$

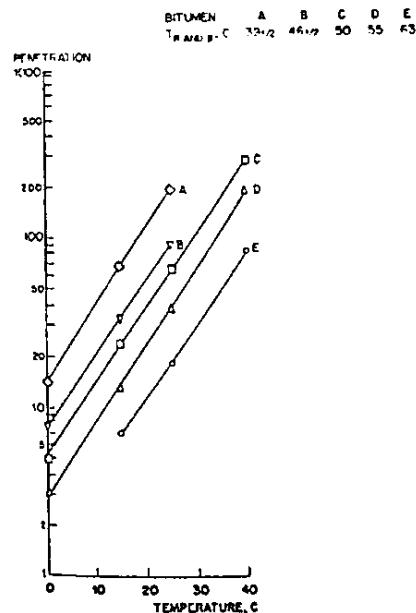


Figure III-7 : évolution de la pénétration des bitumes en fonction de la température

Les relations précédentes peuvent être rapportées sur un diagramme reprenant les zones caractéristiques (pénétration/ramollissement BA) pour les bitumes de distillation directe et les bitumes oxydés (Figure III-8). En joignant le point ($T_{BA} = 25^\circ$ - Pen) et le point "caractéristique du bitume" ($T_{BA} - \text{Pen } 800$), on coupe la courbe IP en un point qui donne la valeur de IP pour le bitume considéré (bitume 85/25 → IP = 3,4).

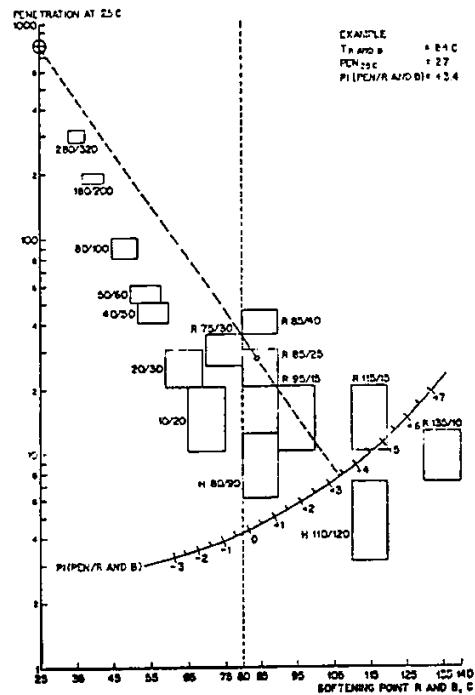


Figure III-8 : indice de pénétration des bitumes

III.3.3 Effet de la durée de mise en charge

Si l'essai conventionnel de pénétration à l'aiguille est effectué en mesurant l'enfoncement en fonction du temps t (au lieu de le mesurer à 5 secondes), on obtient des résultats qui sont repris à la Figure III-9. On observe que, pour les bitumes non modifiés, on obtient une expression du type: $\log \text{Pen} = B \log t + c$.

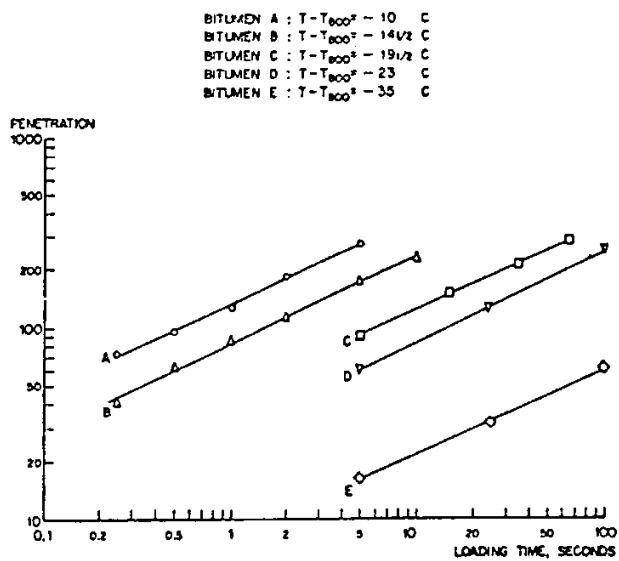


Figure III-9 : relation entre la pénétration et le temps

III.3.4 Effet de la température et de la durée de l'essai

On peut exprimer l'évolution de la pénétration ($\log \text{Pen}$) en fonction de la température (T) et du temps (t) à partir de la relation :

$$\log \text{Pen} = A \cdot T^\circ + B \log t + c$$

On observe (Figure III-10) que, pour la plupart des bitumes non modifiés, $A / B \approx 0,1$.

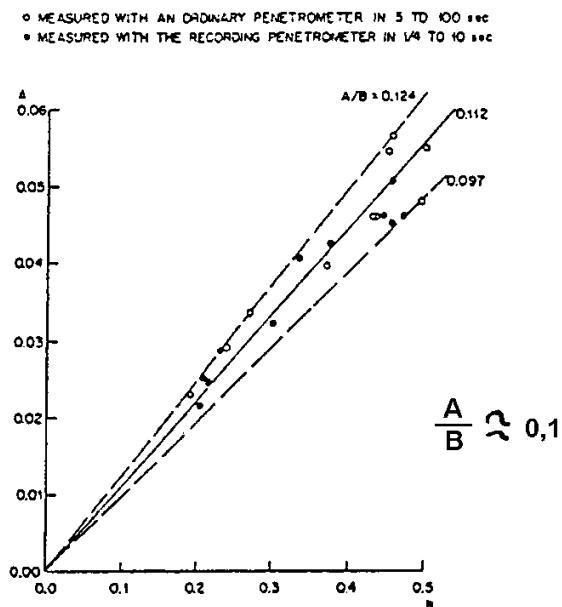


Figure III-10 : valeur relative des coefficients A et B dans la relation exprimant la pénétration en fonction du temps et de la température

III.3.5 Evolution de la viscosité en fonction de la température

L'effet de la température a été étudié jusqu'au point de ramollissement et concernait l'étude du comportement du bitume dans ses applications ordinaires (revêtement routier, membrane d'étanchéité).

Ces matériaux sont obtenus par incorporation de divers composants dans le liant bitumineux porté à une température telle qu'il soit liquéfié. Idéalement, la viscosité doit être suffisamment basse pour incorporer facilement des charges, des fibres, etc. Il est important de connaître l'évolution de la viscosité en fonction de la température.

Comme pour les polymères à chaînes libres à l'état fondu, on peut utiliser l'équation de W.L.F. (Williams, Landel et Ferry) :

$$\log \frac{\eta}{\eta_{\text{ref}}} = \frac{-X(T - T_{\text{ref}})}{Y + (T - T_{\text{ref}})}$$

X et Y sont des constantes pour le liquide considéré. Originellement, T_{ref} est lié à la température de transition vitreuse par la relation $T_{\text{ref}} = T_g + X \text{ } ^\circ\text{C}$ et l'équation exprime que l'évolution de viscosité dépend de l'écart de température entre la température considérée et T_{ref} . Cet écart de température

est lié à la valeur du volume libre correspondant à ces 2 températures : plus le volume libre augmente, plus la mobilité des chaînes augmente et plus la viscosité diminue. L'équation peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\frac{-\log n / n_{ref}}{X + \log n / n_{ref}} = \frac{1}{Y} (T - T_{ref})$$

III.3.6 Relation entre viscosité et pénétration

Si on adopte la formule de W.L.F. pour les bitumes ordinaires, en prenant $T_{ref} = T_{BA}$ et donc à $T_{ref} \rightarrow Pen = 800$, l'essai de pénétration est une mesure de la viscosité, qui peut aussi être évaluée par des mesures classiques de viscosité (viscosimétrie par cisaillement). Pour T_{BA} , on observe que la plupart des bitumes non modifiés présentent une viscosité de 13.000 Poises. D'autre part, pour les mêmes bitumes, on observe que les deux constantes de l'équation de W.L.F. valent : $X = 8,5$ et $Y = 5,42$. Finalement, on a :

$$\log \frac{\eta (\text{poises})}{13.000} = \frac{-8,5 (T - T_{Pen 800})}{5,42 + (T - T_{Pen 800})}$$

L'équation écrite sous l'autre forme devient :

$$\frac{-5,42 \log \eta / 13000}{8,5 + \log \eta / 13000} = (T - T_{800})$$

et

$$\frac{1}{A} \log \frac{Pen}{800} = (T - T_{800})$$

Les deux caractéristiques η et Pen peuvent donc être réunies sur un diagramme en fonction de la différence $(T - T_{800})$ qui est négative pour les mesures de pénétration, et positive pour les mesures de viscosité (Figure III-11 et Figure III-12).

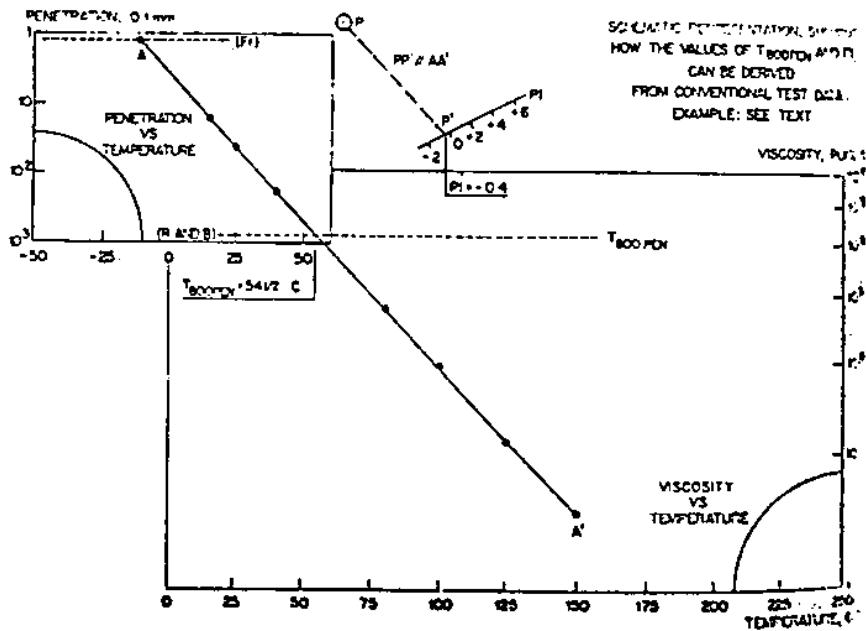


Figure III-11 : relation entre la pénétration et la viscosité

La Figure III-12 représente le BTDC (Bitumen Test Data Chart). On observe que, pour un bitume de distillation directe (80/100):

- la pénétration à la température bille-anneau est de 80°C. A cette température, la viscosité est de 13.000 Poises ; la mise en œuvre doit être effectuée entre 140 et 160°C pour obtenir une viscosité inférieure à 5 Poises;
- l'indice de pénétration est d'environ 0 (matériau assez susceptible thermiquement).

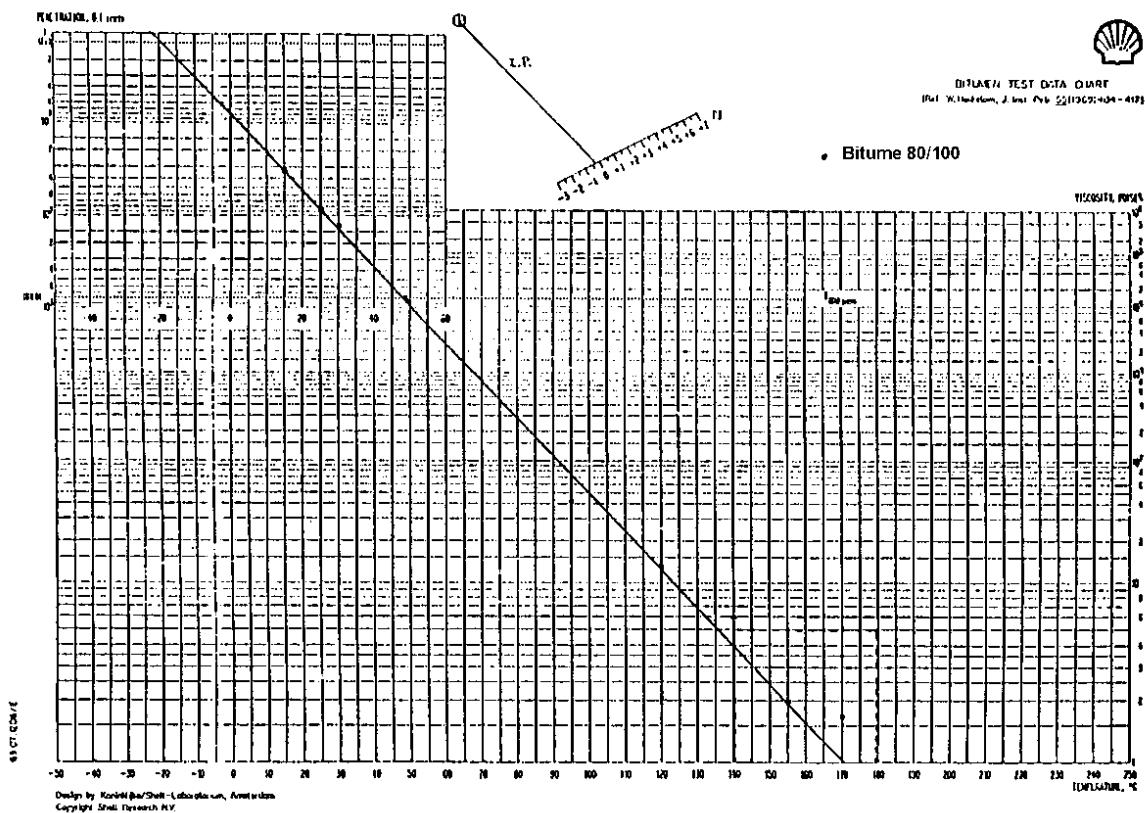


Figure III-12 : Bitumen Test Data Chart (pour un bitume 80/100)

Sur la Figure III-13, on a repris les courbes (BTDC) de divers bitumes :

- les bitumes de classe S (Straight bitumen), qui présentent un IP situé aux environs de 0 (bitumes de distillation directe);
- les bitumes oxydés de classe B (Blown bitumen), qui présentent des IP entre + 3 et + 5, mais dont la courbe dans le domaine de la viscosité présente une cassure. L'opération de soufflage a provoqué une augmentation des poids moléculaires. Cette augmentation se traduit par une augmentation de la viscosité et une susceptibilité thermique plus faible;
- les bitumes modifiés au moyen de cire qui, vu la fusion de celle-ci aux environs de 100°C, fluidifie le bitume pour des températures plus élevées que 100°C. Cette opération a pour objectif de diminuer la température de fusion du bitume.

(N.B. : au chapitre III.6, seront examinées d'autres possibilités de modifications des bitumes dans le but d'augmenter IP tout en gardant une viscosité suffisamment basse à température élevée et en gardant les avantages des bitumes B et W sans en avoir les inconvénients).

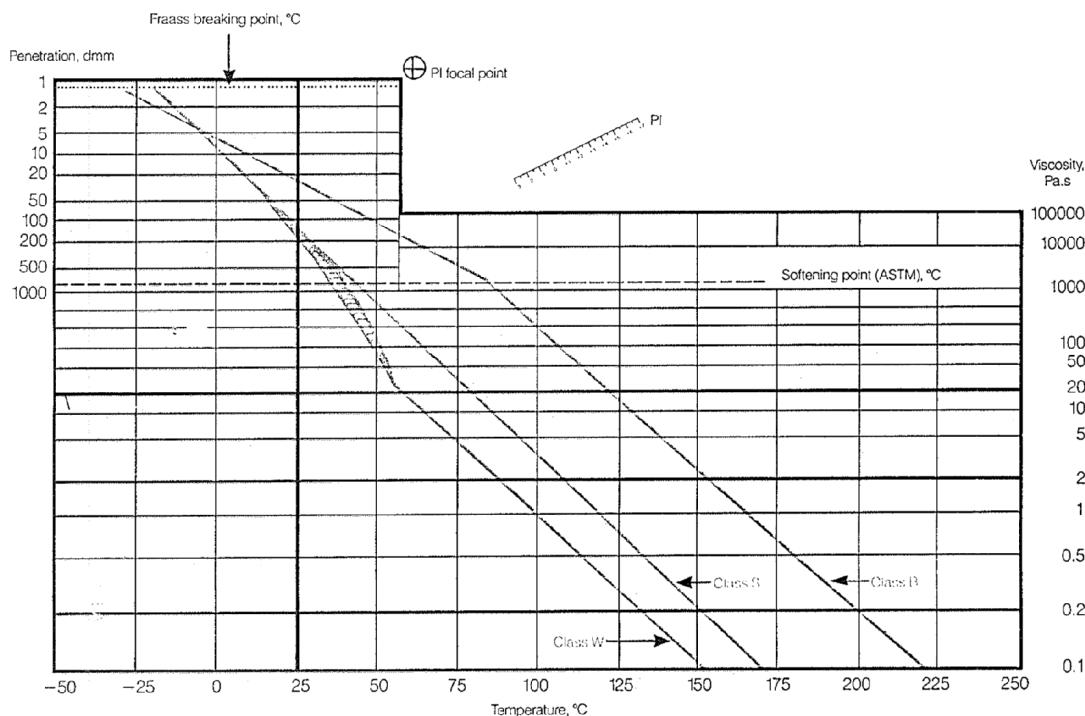


Figure III-13 : Bitume Test Data Chart pour différents types de bitumes

III.4 Propriétés rhéomécaniques

Vu la nature des matériaux et les liaisons secondaires qui unissent les diverses molécules, le bitume a un caractère viscoélastique prononcé. Le modèle rhéologique de comportement retenu est celui de Boltzmann. Les caractéristiques rhéologiques dépendent de la composition et de la température.

On peut évaluer ses caractéristiques rhéomécaniques en mesurant la déformation en fonction du temps lorsque le matériau est soumis à une contrainte constante. On exprime ce comportement par le module de rigidité. La Figure III-14 illustre l'effet de la durée d'application de la charge, de la température et de la composition (bitume de distillation directe et bitume soufflé) sur le module de rigidité.

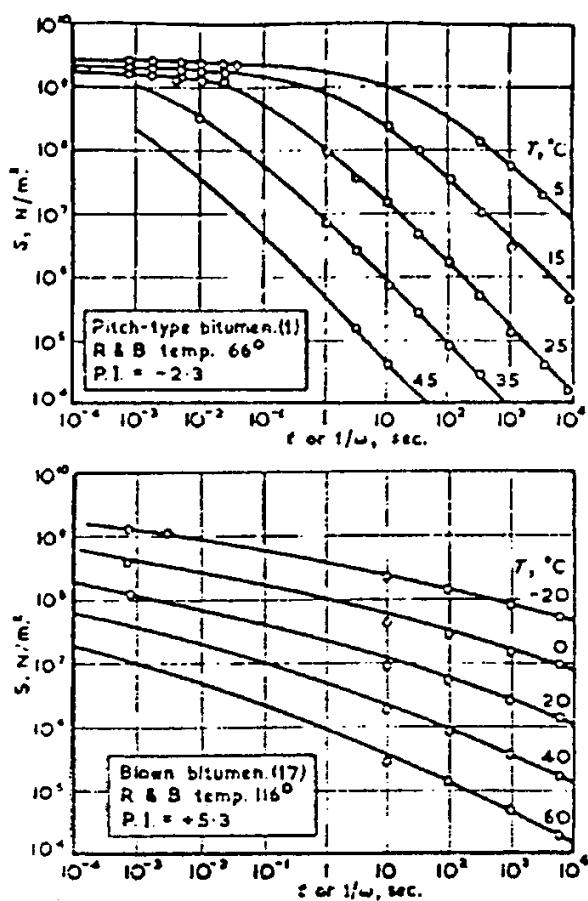


Figure III-14 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et de la durée d'application de la charge

La Figure III-15 présente l'évolution du module de rigidité sous une sollicitation à 200 cycles/seconde en fonction de la différence $T_{ref} - T$ et du type de bitume (caractérisé par son indice de pénétration). Ces courbes mettent en évidence l'équivalence du facteur "temps de sollicitation" et du facteur "température" (ou de la différence entre la température et une température de référence).

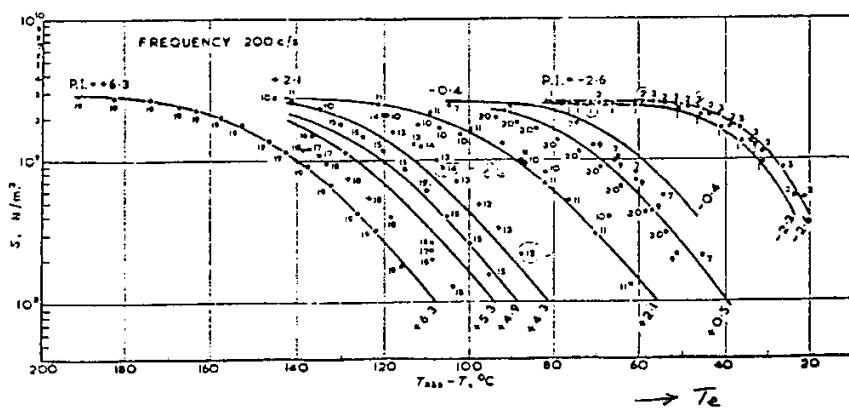


Figure III-15 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et du type de bitume
(sollicitation de 200 cycles/seconde)

La Figure III-16 (diagramme de Van der Poel) permet de définir le module de rigidité correspondant à une mise en charge déterminée à une température définie, connaissant :

- le type de bitume (IP, $T_{pen\ 800}$ ou T_{BA});
- la température;
- la fréquence ou la durée d'application de la sollicitation.

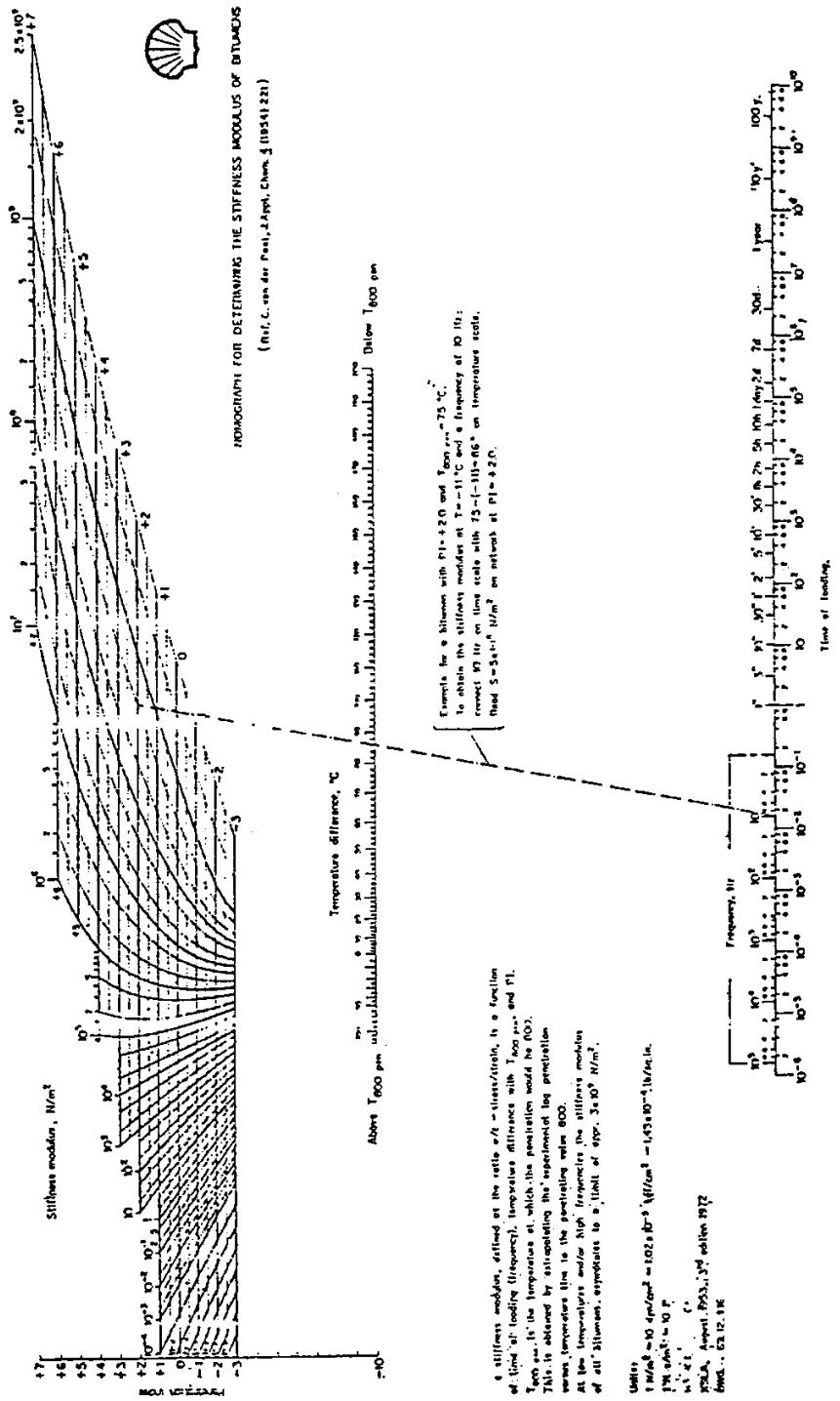


Figure III-16 : diagramme de Van der Poel

III.5 Durabilité des bitumes

Comme les bitumes sont des matériaux non poreux, non réactifs et non solubles dans l'eau, ils trouvent des applications importantes dans le domaine de l'étanchéité.

Les bitumes présentent une inertie vis-à-vis de nombreux produits minéraux. Les bitumes sont attaqués et/ou mis en solution par des nombreux produits organiques y compris les carburants (essence, mazout).

Le comportement vis-à-vis des microorganismes est relativement bon. Dans certains cas, le bitume peut être perforé par des racines de plantes.

III.6 Bitumes modifiés

Les bitumes sont des matériaux qui présentent de nombreux avantages (prix, inertie chimique, étanchéité,...). Malheureusement, leur sensibilité thermique peut limiter leurs utilisations. Cette sensibilité thermique s'exprime sur un diagramme (BTDC) par la pente de la courbe (Pénétration - Température) et par l'indice de pénétration. Idéalement, il y a lieu de diminuer la pente, et d'augmenter IP. Il faut cependant que la viscosité des mélanges aux températures de mise en œuvre (150 - 220°C) ne soit pas trop modifiée (augmentée).

Il faut par conséquent que l'agent modifiant:

- soit compatible avec le bitume, qui a lui-même une structure colloïdale;
- diminue la susceptibilité thermique dans la gamme des températures d'utilisation;
- diminue, ou n'augmente pas trop, la viscosité du mélange dans la gamme des températures de mise en œuvre.

Actuellement, si on excepte le domaine routier, la plupart des bitumes sont modifiés, principalement au moyen de polymères à chaînes libres ou d'élastomères thermoplastiques. Mais il existe d'autres possibilités de modifier les bitumes par des élastomères, vulcanisables mais non vulcanisés, par du soufre, ...etc.

III.6.1 Bitumes modifiés par des élastomères thermoplastiques

La

Figure III-17 montre les courbes caractéristiques de mélanges de bitume (80/100) avec divers pourcentages d'un élastomère thermoplastique du type SBS (CARIFLEX TR-101) et avec un élastomère vulcanisable (polybutadiène). Le mélange "bitume / polybutadiène" n'est pas utilisable vu l'augmentation de viscosité à haute température (à 160°C, la viscosité passe de 1 à 60 poises).

Le mélange (bitume + 20 % de TR-101) présente une susceptibilité thermique très faible (la température Fraass passe de - 20°C à - 60°C) mais est difficile à mettre en œuvre (à 160°C, la viscosité passe de 1 à 500 poises).

Les mélanges (bitume + 5 ou 10 % de TR-101) engendrent une amélioration de la susceptibilité thermique tout en garantissant une viscosité à haute température compatible avec la mise en œuvre.

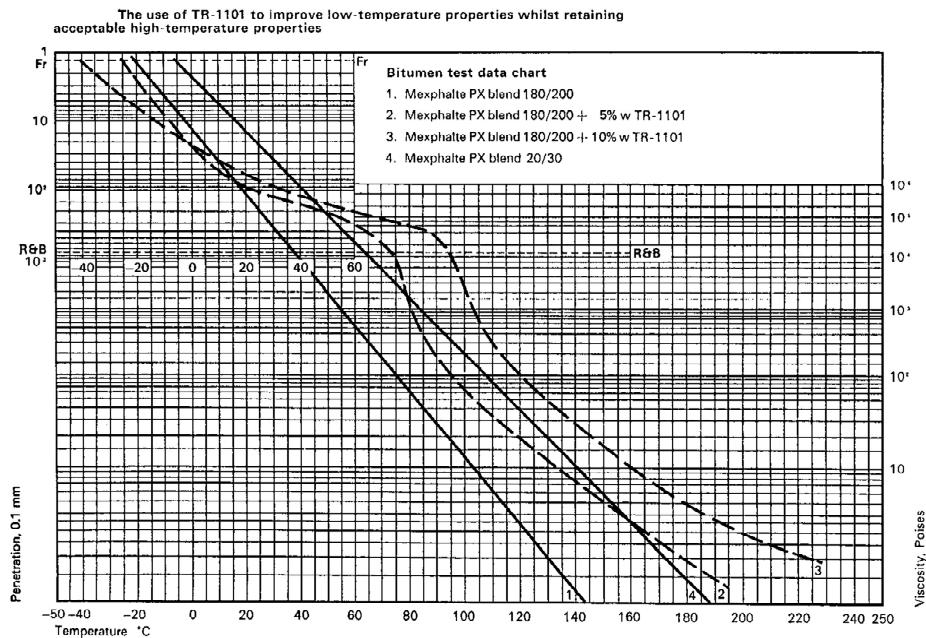


Figure III-17 : évolution de la susceptibilité thermique des bitumes modifiés avec la température

Cette figure n'est pas transposable à tous les bitumes. Pour assurer la compatibilité du mélange, les fournisseurs de CARIFLEX TR-101 recommandent de vérifier le rapport entre la fraction asphaltène du bitume et sa teneur en aromatique dans la fraction maltène (Figure III-18). Selon le cas, on aura des mélanges compatibles ou non compatibles.

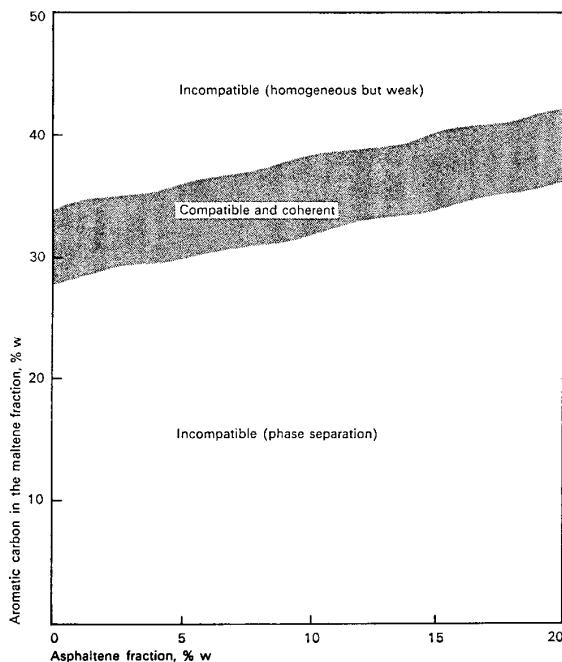


Figure III-18 : compatibilité entre les élastomères et les bitumes, en fonction du rapport asphaltènes/maltènes

III.6.2 Bitumes modifiés par des polymères à chaînes libres

Il y a lieu de choisir des polymères dont la température de fusion ne soit pas trop élevée et dont la tendance à la cristallisation soit faible ou nulle. Si le modifiant subissait une cristallisation, il perdrat son efficacité car l'homogénéité du mélange disparaîtrait.

Au début des années 1970, la fabrication du polypropylène donnait un déchet : le polypropylène atactique [(APP) pour Atactic PolyPropylene]. De nombreux fabricants de membranes d'étanchéité ont utilisé ce matériau pour modifier la susceptibilité thermique du bitume et, en particulier, sa tendance à fondre à des températures de 80-100°C. Si on modifie un bitume oxydé par de l'APP, on peut augmenter son indice de pénétration de + 3 à + 8.

Le Tableau III-3 ci-après reprend une comparaison entre un bitume oxydé non modifié, modifié par 30 % d'APP et modifié par 12 % de CARIFLEX TR-101.

Tableau III-3 : effets de la modification des bitumes oxydé par un polymère à chaînes libres et un élastomère

Propriété	Bitume oxydé	APP	Elastomère TR-1184
Pourcentage de modifiant		30	12
Viscosité à 180°C (mPoises/sec)	1500	1500	1000
Température "bille - anneau"	100	150	100
Température de pliage à froid (°C)	- 5	- 7	- 25

On remarque que le polypropylène améliore les propriétés à haute température (augmentation de la température "bille - anneau") tandis que les élastomères thermoplastiques sont plus efficaces pour améliorer les propriétés à basse température (température Fraass ou essais similaires)

III.6.3 Bitumes modifiés par le soufre

La courbe "viscosité / température du soufre" présente une chute brusque entre 120°C et 160°C (Figure III-19). Dès lors, si on introduit du soufre dans un bitume, on améliore la facilité de mise en œuvre dans cette gamme de températures.

Malheureusement, le soufre a tendance à cristalliser au cours du temps, ce qui introduit des hétérogénéités dans le mélange et affecte défavorablement son comportement.

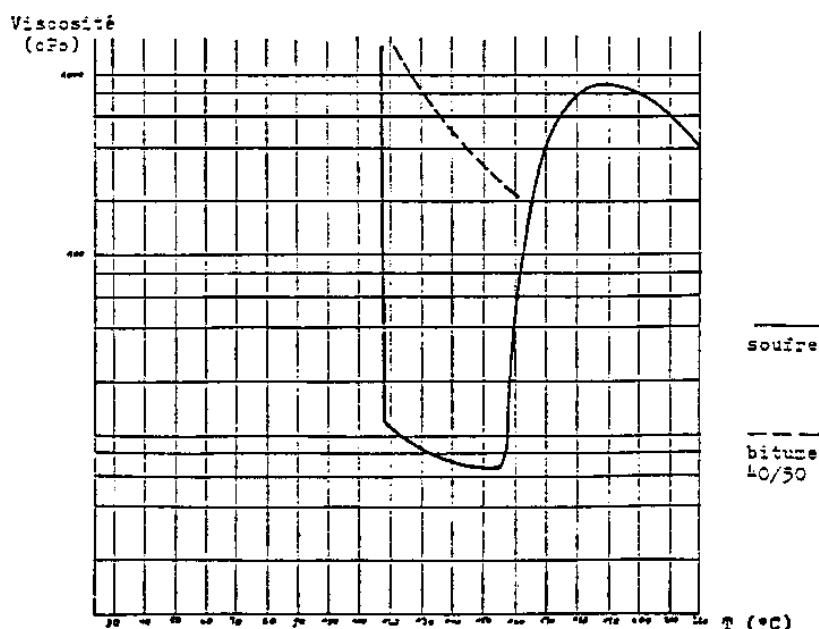


Figure III-19 : effet du soufre sur la viscosité des bitumes (en fonction de la température)

III.6.4 Bitumes modifiés par des élastomères

Avant l'utilisation de l'APP et du SBS, des tentatives avaient été effectuées pour modifier le bitume par du caoutchouc naturel non vulcanisé (latex de caoutchouc naturel). La

Figure III-20 montre que l'efficacité du caoutchouc naturel est faible.

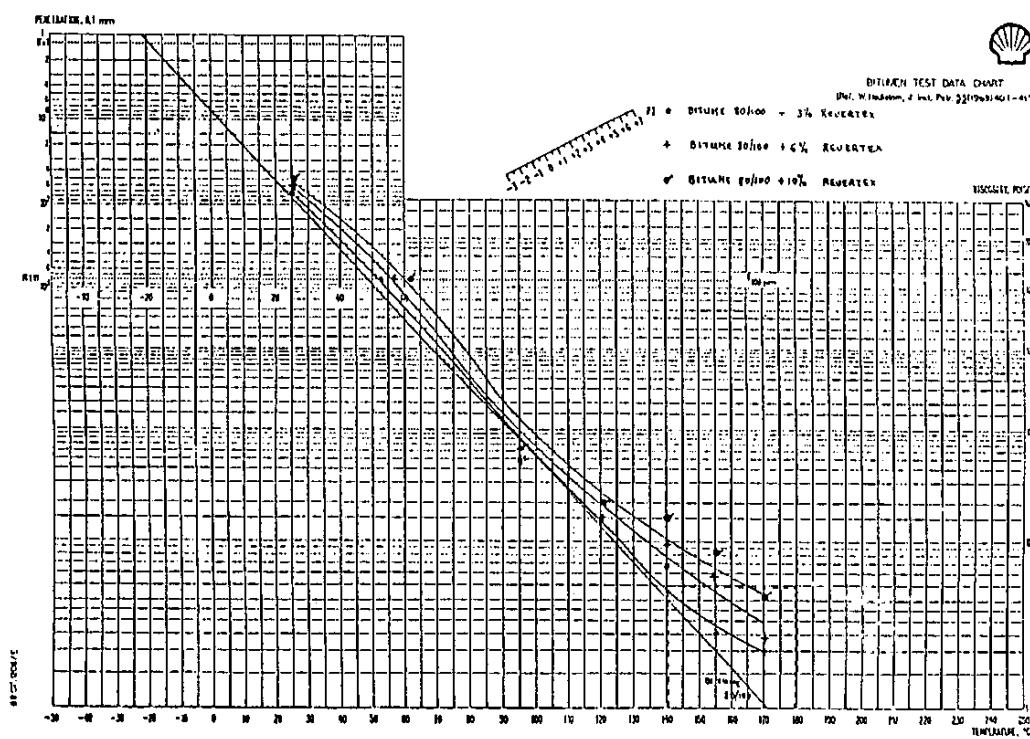


Figure III-20 : effet de la modification des bitumes par du caoutchouc naturel (non vulcanisé)

Actuellement, des compositions de bitumes sont basées sur l'utilisation de caoutchouc vulcanisé, spécialement traité. Il s'agit de traitement thermique destiné à "dévulcaniser" le caoutchouc (déchet de pneus). Une huile spéciale est ajoutée pour assurer une certaine compatibilité entre le caoutchouc et le bitume.

III.6.5 Evaluation de la compatibilité bitume-modifiant

III.6.5.1 Compatibilité à court terme

On peut vérifier la compatibilité lors des opérations de mélange en observant le mélange au moyen d'un microscope à lumière ultraviolette (

Figure III-21). Sous cet éclairement, le bitume reste noir, tandis que le polymère est fluorescent et a une teinte jaunâtre. La

Figure III-21 montre trois stades du mélange (SBS + bitume) :

- au début de l'opération, le bitume représente la phase continue;
- après un certain temps, les huiles du bitume gonflent le SBS;
- à la fin, la phase SBS constitue la phase continue tandis que l'asphalte du bitume forme la phase dispersée.

L'opération de mélange est arrêtée lorsqu'on atteint ce stade.

III.6.5.2 Compatibilité à long terme

Il y a lieu de vérifier la compatibilité à long terme du mélange (bitume/modifiant). L'essai consiste à couler une éprouvette (par exemple cylindrique) et à maintenir verticalement ce cylindre dans une étuve à 80°C pendant quelques semaines. Après cette période, on prélève des tranches de cylindre

à la base et au sommet. Ces prélèvements sont soumis à des analyses (microscope, U.V., bille-anneau,...) pour déceler les éventuelles différences.

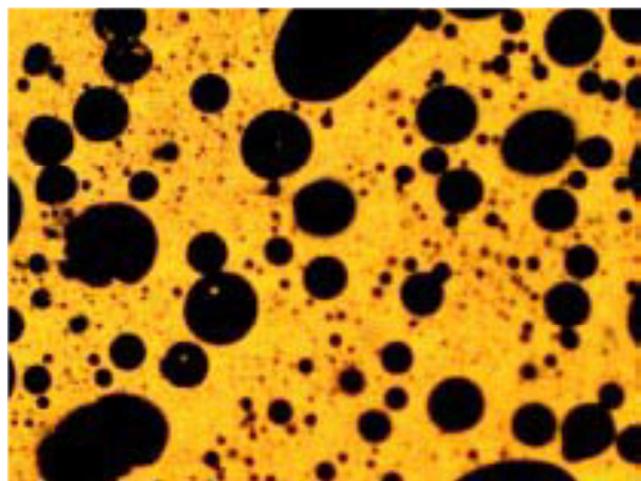


Figure III-21 : dispersion du bitume dans un élastomère de type SBS (microscope en lumière UV) – bitume vénézuélien modifié avec 7% EVA (source *The Structure of Polymer Modified Binders and Corresponding Asphalt Mixtures*, Danish Road Institute, Report 92, 1999)

CHAPITRE IV : MATERIAUX A LIANTS HYDRAULIQUES

IV.1 Historique

Les **liants minéraux** ont été utilisés depuis la plus haute antiquité et principalement à l'époque romaine (Figure IV-1) durant laquelle de véritables bétons à base de **liants naturels** (pouzzolane en mélange avec la chaux) ont été mis en œuvre et subsistent encore de nos jours (Tableau IV-1).

Jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, la cuisson plus ou moins poussée de la chaux avec des quantités variables d'argile, donne lieu à des chaux plus ou moins hydrauliques, mais de liant ne servit qu'à la confection de mortiers de maçonnerie.



Figure IV-1 : aqueduc de Segovie (ciment romain)



Figure IV-2 : utilisation de ciments modernes pour la fabrication de bétons apparents

C'est au 19^{ème} siècle que la relation de cause à effet entre la présence d'argile dans les chaux et l'hydraulicité de ces dernières est découverte et exploitée dans la fabrication de divers liants qui aboutirent au ciment Portland. A la fin de ce même siècle, l'hydraulicité du laitier de haut-fourneau granulé par trempe sera mise en lumière et exploitée. Le 20^{ème} siècle verra surtout la naissance et la croissance d'une véritable industrie cimentière dont la production ne cessera de croître tant en quantité qu'en qualité (Figure IV-2).

L'évolution de l'industrie cimentière belge au 20^{ème} siècle peut être divisée en trois phases :

- jusqu'en 1945, les progrès réalisés ont surtout porté sur l'amélioration des techniques de fabrication en vue d'obtenir un produit de qualité valable et constante;

- de 1945 à 1960, la productivité s'est accrue notablement. La rationalisation de la production a requis la fermeture de multiples usines et le remplacement de nombreuses unités de production par d'autres de plus en plus grandes;
- de 1960 à nos jours, certaines unités de production ont encore été remplacées par de véritables géants mais c'est surtout l'automatisation et la centralisation des commandes et du contrôle de production qui ont caractérisé cette époque.

La Belgique est, en matière d'industrie cimentière, un des pays de pointe au niveau mondial pour sa haute technicité et son bilan énergétique.

Tableau IV-1 : composition des liants hydrauliques anciens et modernes

APPELATION	Matières premières			Fabrication		GACHÉE ET HYDRATATION	
	Nature	Proportions en % des oxydes contenus dans ces matières			Opérations principales		
		CaO	SiO ₂	+ Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃			
CHAUX HYDRAULIQUES	Calcaires argilo-siliceux	de 90 à 67	de 10 à 33		<ul style="list-style-type: none"> - Cuisson avec formation vers 1.000-1.100°C, d'une certaine quantité de constituants hydrauliques (silicates et aluminaux de calcium). - Extinction à l'eau transformant le CaO non combiné, en Ca(OH)₂ avec foisonnement amenant la pulvérisation. - Broyage pulvérifiant les constituants hydrauliques. 	<p>Mélange en poudre de chaux hydratée (min. 15 % titré en CaO) et de silicates et aluminaux de calcium.</p> <p>Plus ce mélange est riche en constituants hydrauliques, plus la chaux est "hydraulique".</p> <p>A la gâchée, il y a formation d'une pâte où l'eau joue le rôle actif d'agent d'hydratation vis-à-vis des constituants hydrauliques.</p> <p>Après hydration il s'en suit une structure mixte formée par le réseau micro cristallin des constituants hydrauliques hydratés et par les grains de Ca(OH)₂ qui assouplissent la raideur du réseau cristallin mais en réduisent la résistance.</p>	
CIMENTS ANCIENS	Pouzzolane + Chaux grasse	Mélange utilisé par les Romains pour la fabrication de leurs bétons. En présence d'eau, la silice active de la pouzzolane et la chaux hydratée se combinent pour donner des silicates de calcium hydratés (voir ciment portland).					
	Ciment Romain ou ciment prompt ou ciment naturel à prise rapide	Liant obtenu par cuisson modérée de "septaria", concrétions calcaires dont la teneur en argile est supérieure à celle des matières premières intervenant dans la fabrication du clinker portland. A été abandonné car tributaire de gisements très rares et donnant lieu à des prises trop rapides.					
	Ciment naturel à prise lente	Ciment quasi identique au ciment portland quant à la composition et les caractéristiques mais obtenu au départ d'une seule matière première, à savoir des calcaires argilo-siliceux. A été abandonné au profit du mélange artificiel plus précis qui caractérise le clinker portland.					
CIMENTS MODERNES	A base de clinker portland seul (1)	Mélange de craies ou de pierres calcaires et d'argile ou de schiste	~65	~30	<ul style="list-style-type: none"> - Cuisson avec formation entre 1.000 et 1.500°C des constituants hydrauliques : silicates et aluminaux de calcium. - Broyage amenant la pulvérisation. 	<p>Poudre constituée de silicates et aluminaux de calcium. Il ne reste plus de chaux à l'état libre au-delà d'une fraction de %.</p> <p>A la gâchée il y a formation d'une pâte où l'eau joue le rôle actif d'agent d'hydratation vis-à-vis des constituants hydrauliques.</p>	
	A base de clinker portland et de laitier (1)	Mélange de clinker portland et de laitier en diverses proportions	Clinker portland ~65 ~30		<ul style="list-style-type: none"> - Broyage pulvérifiant et homogénéisant le mélange. 	<p>Poudre faite d'un mélange de silicates et aluminaux de calcium et de chaux, silice, alumine et magnésie réactives.</p> <p>Après hydration, il s'en suit une structure micro cristalline (gel) faite essentiellement de silicates de calcium hydratés, constellée de cristaux de chaux hydratée en proportion d'autant plus grande que le mélange est riche en clinker portland.</p>	
	A base de laitier et de sulfate de calcium	Mélange de laitier et de sulfate de calcium (10 à 15 % en poids)	~50 (2)	~50	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage pulvérifiant et homogénéisant le mélange. 	<p>Poudre constituée de chaux, silice, alumine et magnésie réactives et de sulfate de calcium.</p>	

(1) En fait, une petite addition de sulfate de calcium est prévue pour réguler la prise du clinker portland.

(2) CaO + MgO.

IV.2 Ciments modernes

IV.2.1 Généralités

Le **ciment** est un **liant hydraulique** se présentant sous la forme d'une poudre très fine. C'est un liant, c'est-à-dire qu'il possède la propriété de lier, d'agglomérer des matières inertes solides. C'est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il durcit et adhère aux matières inertes après avoir été mélangé avec l'eau : il durcit sous eau aussi bien qu'à l'air.

Aux termes de la norme européenne EN197, le ciment est une "*matière finement broyée formant, par addition d'eau en quantité convenable, une pâte plus ou moins fluide, susceptible de durcir tant sous eau que dans l'air, et d'agglomérer les substances adéquates*".

La même norme définit la propriété d'hydraulicité d'une matière comme étant : "*l'aptitude d'un produit à faire prise et à durcir en présence d'eau avec formation de composés stables*".

Sur un plan plus technique, le ciment est constitué d'oxydes minéraux dont les principaux sont la chaux (CaO) à fonction basique et la silice (SiO_2) à caractère acide.

Tels quels, ces oxydes n'ont aucune propriété hydraulique. Ils sont rendus aptes à réagir entre eux et avec l'eau par traitement thermique à des températures comprises entre 1300 et 1500°C. En présence d'eau, a lieu la réaction d'hydratation consistant en la formation d'un réseau constitué principalement de microcristaux de silicate de calcium hydratés.

Dans la suite du texte, nous emploierons un certain nombre de formules abrégées et certaines appellations chimiques (Tableau IV-2). Cette simplification de présentation est généralement employée dans le monde des cimentiers.

Tableau IV-2 : nomenclature des constituants chimiques et hydrauliques des ciments

Matériaux	Formule complète	Formule abrégée	Appellation courante	
Eau	H ₂ O	H	eau	
Constituants chimiques	CaO	C	chaux	
	SiO ₂	S	silice	
Constituants hydrauliques	Al ₂ O ₃	A	alumine	
	Fe ₂ O ₃	F	oxyde ferrique	
Constituants chimiques	Na ₂ O - K ₂ O	N-K	alcalis	
	MgO	M	magnésie	
Constituants hydrauliques	CaSO ₄	CS	anhydride	
	CaSO ₄ .2 H ₂ O	CSH ₂	gypse	sulfate de calcium
Constituants hydratés	3 CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	aluminat tricalcique	
	4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	alumino-ferrite tetracalcique	aluminat de calcium
Constituants hydratés	3 CaO.SiO ₂	C ₃ S	silicate tricalcique	
	2 CaO.SiO ₂	C ₂ S	silicate bicalcique	silicate de calcium
Constituants hydratés	3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃	silicates de calcium hydratés (Tobermorite)	
	4CaO.Al ₂ O ₃ .13H ₂ O	C ₄ AH ₁₃	aluminates de calcium hydratés	
Constituants hydratés	3CaO.Al ₂ O ₃ .6H ₂ O	C ₃ AH ₆		
	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .31 H ₂ O	C ₂ ACS ₃ H ₃₁	sulfoaluminat de calcium hydraté	
Constituants hydratés	Ca(OH) ₂	-	chaux hydratée (éteinte - grasse)	

IV.2.2 Composition du ciment

Les ciments résultent du mélange homogène en proportions diverses et de la mouture fine de minimum deux composants : le clinker et le sulfate de calcium. De nombreux ciments contiennent en plus un ou deux éléments complémentaires : la pouzzolane et le laitier de haut-fourneau.

Le **clinker Portland** est un produit constitué en majeure partie des silicates de calcium, obtenu par la cuisson jusqu'à fusion partielle (*clinkérisation*) d'un mélange défini et homogénéisé de matières renfermant principalement de la chaux (CaO), de la silice (SiO₂) et, en moindre proportion, de l'alumine (Al₂O₃) et de l'oxyde de fer (Fe₂O₃).

Le **laitier** est un produit granulé obtenu par refroidissement brusque (*trempe*) de la gangue de fusion de composition convenable, provenant de la fusion des minéraux de fer en haut-fourneau.

Le **sulfate de calcium** comprend le gypse et ses dérivés ainsi que l'anhydride et d'autres produits à base de sulfate de calcium.

La **pouzzolane** est un produit naturel ou artificiel présentant des propriétés pouzzolaniques, par exemple les cendres volcaniques, les cendres volantes des centrales thermiques et certaines argiles cuites. La propriété pouzzolanaque est *l'aptitude d'un produit à fixer la chaux à la température ambiante et en présence d'eau pour former des composés ayant des propriétés hydrauliques*.

Le ciment se présente en fait comme une poudre minérale très fine dont plus de 80 % de grains ont des dimensions inférieures à 60 µm (Figure IV-3). Cette poudre est constituée principalement de clinker Portland et de laitier. Ces deux composants sont eux-mêmes constitués de chaux, de silice, d'alumine, de magnésie et d'oxyde de fer en proportion et sous une forme telle qu'ils réagissent à température ordinaire, avec l'eau (propriété hydraulique) pour former essentiellement des composés de calcium hydratés, substances insolubles formant la pierre artificielle qu'est le ciment hydraté.

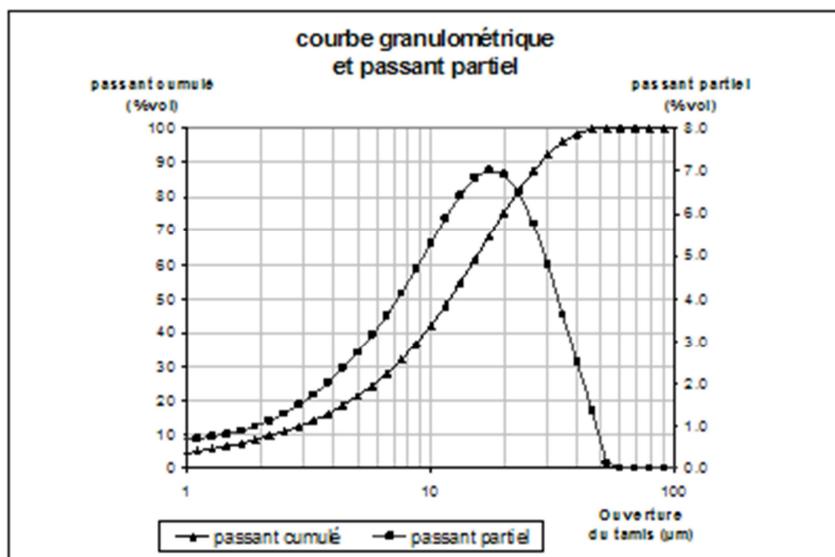


Figure IV-3 : courbe granulométrique d'un ciment à base de clinker Portland (type CEM I 52,5)

Les oxydes précités sont extraits essentiellement de matières minérales communes à la surface terrestre (Tableau IV-3). Ceci explique que les cimenteries soient installées préférentiellement à proximité des gisements permettant d'extraire l'oxyde de calcium. Il arrive cependant que des compositions soient corrigées par des apports enrichissants en oxyde de fer, en alumine ou autres, au départ de minerais ou de résidus de la métallurgie.

Tableau IV-3 : matières minérales à la base de la composition des clinkers

Catégorie de matière de base	Composition pondérale [%]		Origine
Calcaires (calcaires durs, craies,...)	carbonate de calcium donnant de la chaux 80	20	issus de dépôts marins ou lacustres provenant de précipitations chimiques ou de l'intervention d'organismes mixants (mollusques, algues)
Argilo-calcaires (calschistes, marnes)	40	60	proviennent de la désagrégation de roches naturelles par agents chimiques et/ou physiques
Argiles et schistes	silicates hydratés d'alumine, fournisseurs principaux de silice et d'alumine		

Certes, le caractère alcalin de la chaux et celui plutôt acide de la silice laissent déjà présager d'une certaine affinité entre ces deux constituants chimiques. Toutefois, en mélangeant et en broyant ensemble ces constituants, ne s'obtiendront ni le clinker Portland, ni le laitier. Il faut que ces constituants subissent ensemble un traitement thermique à haute température (plus de 1000°C) pour acquérir un pouvoir hydraulique.

Dans le cas du clinker Portland, ce traitement thermique se fera dans le four de cimenterie; dans le cas du laitier, dans le haut-fourneau. Ces interventions thermiques modifient profondément les caractéristiques de ces oxydes qui se retrouvent à l'état de constituants hydrauliques. L'*aptitude hydraulique* du clinker Portland et du laitier est le fait des constituants hydrauliques suivants :

- pour le clinker Portland, les oxydes sont combinés vers 1500°C dans le four de cimenterie, principalement sous forme de silicates et d'aluminates de calcium. L'aptitude hydraulique provient du potentiel énergétique élevé découlant de la nature artificielle de ses composés chimiquement instables à la température ordinaire. Cette réactivité est spontanée;
- pour le laitier, les oxydes sont portés vers 1300°C dans le haut-fourneau et ainsi mobilisés puis ils sont figés par la trempe lors de la granulation du laitier. L'aptitude hydraulique du laitier provient essentiellement du potentiel énergétique de réaction silice-chaux conservé à l'état latent par l'effet de trempe. Cette réactivité est plus "paresseuse".

IV.2.2.1 Clinker Portland

Ce composant est véritablement le produit par excellence de la cimenterie, en ce sens que le cimentier maîtrise la proportion des constituants et le processus de cuisson en vue d'obtenir un liant aux caractéristiques assez bien déterminées. Le clinker Portland se caractérise :

- sur le plan chimique, par une forte proportion de chaux : 65 %. C'est la raison pour laquelle les usines s'implantent auprès des sources d'approvisionnement en chaux. Ce sont les carrières de calcaire tendre (Visé, Mons) ou dur (Tournaisis) qui interviennent comme fournisseurs de chaux. La silice, l'alumine et l'oxyde de fer sont principalement fournis par des argiles ou des schistes;
- sur le plan des constituants hydrauliques, par la formation, suite au traitement thermique, de silicates aluminaux et alumino-ferrites de calcium, constituants nettement élaborés et aux caractéristiques connues.

IV.2.2.1.1 Constituants chimiques

L'obtention du clinker Portland requiert une proportion judicieuse de divers oxydes. Le critère principal conduisant à cette proportion est le facteur de saturation en chaux dont la signification est la suivante : pour saturer S (sous sa forme la plus riche C₃S), A et F en chaux C, on doit avoir :

$$\frac{C}{2,85 \text{ S} + 1,65 \text{ A} + 0,7 \text{ F}} = 1$$

En pratique, pour éviter la présence dans le clinker de chaux non épuisée par une réaction complète dans le four, on limite le facteur de saturation à une valeur en deçà de l'unité et on admet en conséquence la présence dans le clinker de constituants hydrauliques moins riches en calcium tel le C₂S. Toutefois, étant donné la précision actuelle des dosages et de leur contrôle, le facteur de saturation se rapproche fortement de cette valeur limite et varie entre 0,95 et 1 (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : constituants chimiques du clinker

Oxydes		Teneurs pondérales [%]		Matières premières
Formule	Appellation	Limites	Moyenne	
C	chaux	62 à 68	65	Pierre calcaire CaCO ₃
S	silice	19 à 25	22	Argiles et schistes (ASxHY)
A	alumine	2 à 9	5	dans les matières précitées
F	oxyde de fer	1 à 5	3	
M	magnésie	0 à 2	1	
K (K ₂ O) N (Na ₂ O)	alcalis	0,5 à 1,5	1	

Rapportées à la somme C + S + A = 100 %, les teneurs pondérales respectives des oxydes principaux sont :

- C = 65 à 72 %
- S = 20 à 26 %
- A = 2 à 10 %

Si l'on reporte ces valeurs sur un diagramme ternaire (C, S, A), on obtient des zones représentatives des clinkers Portland (Figure IV-4).

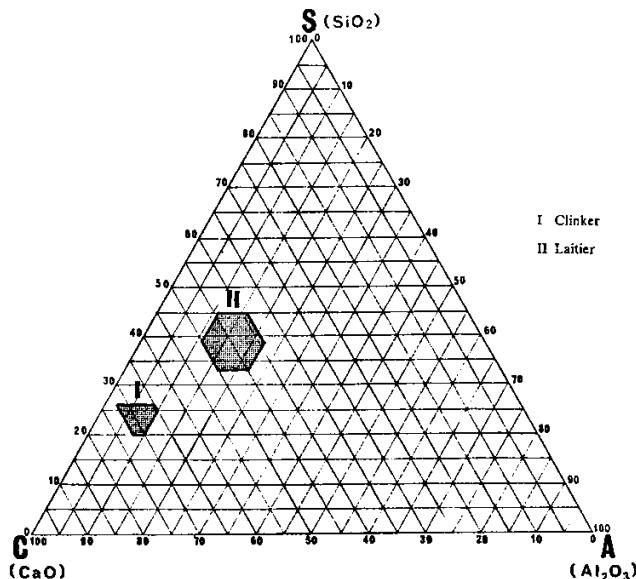
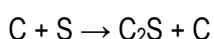


Figure IV-4 : diagramme ternaire C, S, A pour le clinker Portland (I) et le laitier (II)

IV.2.2.1.2 Constituants hydrauliques

Au cours du traitement thermique, les divers oxydes mentionnés au paragraphe précédent vont réagir entre eux pour former des composés de calcium dont les propriétés sont hydrauliques. L'existence du silicate tricalcique (C_3S) dans le clinker Portland résulte d'une circonstance heureuse car ce composé particulièrement instable à température ordinaire, comme en témoigne sa réactivité en présence d'eau, n'est pas facile à élaborer en laboratoire.

En effet, si on chauffe à 1250°C un mélange de 74 % de CaO et de 26 % de SiO_2 (correspondant à la composition du C_3S), on obtient du C_2S et un excès de chaux :



Si on continue à chauffer ce mélange en phase solide, le C_3S se forme incomplètement et, à 2200°C, il se redissocie. Il faut donc rester en-deçà de cette température, laisser refroidir le mélange, le moudre et recommencer pour que chaque particule ait sa chance de se saturer en chaux. Il n'est pas question de procéder de la sorte en production industrielle et c'est le rôle de l'alumine et de l'oxyde de fer, de créer, dans le four de cimenterie, une phase liquide (celle des aluminates et aluminoferrites de calcium) qui facilite par la faible viscosité du milieu les réactions silice-chaux sans fusion vers 1450°C.

La composition hydraulique potentielle peut se déterminer au départ de la teneur en oxyde (composition chimique). Le Tableau IV-5 donne la proportion pondérale que chaque oxyde occupe au sein de chaque constituant hydraulique.

Tableau IV-5 : constituants hydrauliques du clinker

Constituants chimiques	Constituants hydrauliques			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
C	0,7369	0,6512	0,6227	0,4616
S	0,2631	0,3488	-	-

A	-	-	0,3773	0,2098
F	-	-	-	0,3286
<i>Total</i>	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Sachant que :

- les masses moléculaires des composants chimiques sont respectivement C = 56, S = 60, A = 102 et F = 159,
 - $C + S + A + F = 1$
 - C, S, A et F sont liés par les rapports précités,
- la proportion des divers constituants hydrauliques s'obtient comme suit :
- $C_4AF = 3,04 F$
 - $C_3A = 2,65 A - 1,69 F$
 - $C_3S = 4,07 C - 7,60 S - 1,43 F - 6,72 A$
 - $C_2S = 2,87 S - 0,754 C_3S$

Pour les teneurs moyennes reprises au Tableau IV-5, il vient :

$$\begin{aligned}C_4AF &\approx 10 \% \\C_3A &\approx 10 \% \\C_3S &\approx 60 \% \\C_2S &\approx 20 \%\end{aligned}$$

Vu les coefficients obtenus en (23), de faibles variations dans la composition chimique ont une grande incidence sur la composition hydraulique. C'est ainsi que des ciments ayant des compositions chimiques très voisines peuvent présenter des compositions hydrauliques complètement différentes. Ces constituants principaux vont agir, à des titres divers et surtout des vitesses variées, sur l'hydratation du clinker (Tableau IV-6), ainsi que la chaleur dégagée au cours de la réaction chimique.

Tableau IV-6 : comportement des constituants hydrauliques du clinker

Constituant hydraulique	Teneur pondérale [%]	Influence sur la résistance mécanique	Chaleur d'hydratation [cal/g]		
			7 jours	28 jours	Total
C ₃ S	40 à 65	Résistances initiales et finales élevées	100	110	120
C ₂ S	10 à 35	Résistance élevée à long terme	20	40	60
C ₃ A	5 à 15	Résistance initiale très élevée	190	200	210
C ₄ AF	5 à 20	Ne participe pas aux résistances	30	40	100

Le clinker Portland est donc constitué de 75 % de silicates de calcium (C₃S + C₂S). La chaleur développée en cours d'hydratation par le fait du C₃S et du C₂S témoigne en faveur de la réactivité remarquable du C₃S, dont la proportion dépend de deux facteurs principaux :

1. la composition chimique traitée plus haut,
2. la vitesse de refroidissement.

Un refroidissement exagérément rapide voit le C₃S se décomposer en C₂S et en chaux. A ce moment, le clinker perd le bénéfice d'une fraction du C₃S, constituant le plus réactif, et comprend de la chaux secondaire, dont la présence n'est pas spécialement souhaitée.

IV.2.2.2 Laitier de haut-fourneau

Le laitier de haut-fourneau, en abrégé *laitier*, est un sous-produit de l'élaboration de la fonte en haut-fourneau (Figure IV-5). Le minerai de fer se compose essentiellement d'oxydes de fer, accompagnés de matières minérales, principalement de la silice et de l'alumine, formant ce que l'on appelle la *gangue du minerai*. Dans le haut-fourneau, le métallurgiste introduit, outre le minerai et le combustible, un fondant (à base de chaux et/ou de magnésie) qui abaisse le point de fusion de la gangue et permet ainsi au minerai de s'extraire à une température plus raisonnable. Le mélange chaux-magnésie-silice-alumine est porté dans le haut-fourneau à une température de l'ordre de 1300°C, à laquelle il entre en fusion.

L'addition d'un fondant calcaire ou magnésien enrichit le laitier en éléments basiques mais insuffisamment que pour lui donner une composition chimique proche de celle du clinker Portland. Si une telle composition devait être recherchée, le complexe silice-chaux (magnésie) - alumine n'entrerait en fusion que vers 2000°C. Il faut se rappeler que, dans le four de cimenterie, les réactions silice-chaux se passent à 1450°C mais à l'état solide au sein de la phase liquide des aluminates.

De plus, à sa sortie du haut-fourneau, le laitier est brusquement refroidi à l'eau (trempe) et se fragmente en granules d'environ 1 à 5mm. Le laitier ainsi granulé est séché dans un petit four rotatif ou dans un four vertical. Dans le second cas, le laitier descend par gravité, à contre-courant des gaz chauds insufflés avec force sous une sole perforée.

Etapes du processus	
	Introduction de charges successivement composées de :
100 °c	<ul style="list-style-type: none"> Mineraï de fer Coke métallurgique (1/3 en poids du mineraï) Fondant calcaire ou magnésien <u>Additions diverses</u>
300 °c	<u>Déshydratation</u>
700 °c	<u>Eclatement du mineraï $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2 \uparrow$</u>
1300 °c	<u>Décarbonatation : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ ($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$)</u>
1500 °c	<u>Réduction des oxydes de fer : $\text{Fe}_m\text{O}_n + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ et $\text{CO}_2 \uparrow$</u>
1200 °c	<u>Fusion du laitier et mobilisation des oxydes dans cette phase liquide sans qu'il y ait pour autant formation de composés complexes</u>
	<u>Coulée du laitier</u>
	<u>Coulée de la fonte</u>

Figure IV-5 : opérations successives de fabrication de la fonte dans le haut-fourneau

Bien que tous deux constitués au départ des mêmes oxydes et obtenus à haute température, le clinker Portland et le laitier sont toutefois très différents.

Dans le cas du clinker, le cimentier maîtrise la proportion de chaux, de silice, d'alumine et d'oxyde de fer pour obtenir un produit aux caractéristiques bien spécifiques. Par contre, le laitier reste un sous-produit de l'industrie sidérurgique. A ce titre, sa composition est dictée par les besoins de cette industrie bien plus que par ceux de la cimenterie. Cette remarque est importante car l'évolution des techniques et du matériel du sidérurgiste peut conduire à des modifications quantitatives et qualitatives du laitier.

Du point de vue composition, le laitier se différencie nettement du clinker Portland. Alors que ce dernier titre dans les 65 % de chaux, le laitier n'en contient que 40 %. Quant à la composition hydraulique, les oxydes ne sont pas combinés, comme dans le cas du clinker Portland, en composés du calcium.

La structure d'un laitier hydraulique doit être vitreuse. Cette caractéristique est essentielle car, vu la pauvreté du laitier en chaux, les composés qui se formeraient sont différents de ceux qui naissent au sein du clinker et n'ont d'ailleurs aucune aptitude hydraulique. Dans le haut-fourneau, la viscosité du milieu en fusion, très riche en silice, qui est élevée, freine la mobilité des molécules et réduit leurs chances de réaction. En outre, le refroidissement très brusque (trempe à l'eau) que subit le laitier à sa sortie du haut-fourneau, fige les molécules avant qu'elles n'aient pu réagir.

Enfin, dernière remarque : alors que le clinker Portland s'hydrate rapidement, le laitier a besoin d'un activant.

IV.2.2.2.1 Composition chimique

Cette dernière évolue dans le temps. C'est ainsi qu'il y a trente ans, les laitiers titraient en moyenne 45 % de chaux, 30 % de silice, 15 % d'alumine et 5 % de magnésie, alors qu'actuellement la teneur en chaux régresse tandis que celle en magnésie augmente.

Cette évolution est due au fait que les sidérurgistes trouvent plus intéressant d'ajouter de la dolomie comme fondant plutôt que des matériaux calcaires. Le critère optimal permettant d'estimer cette caractéristique est le coefficient t de TETMEYER, défini comme étant le rapport entre le nombre de molécules d'éléments estimés basiques à savoir : la chaux, la magnésie et l'alumine, et celui de l'élément considéré comme acide, à savoir la silice.

$$t = \frac{\frac{\text{CaO}}{56} + \frac{\text{MgO}}{40} + \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{102}}{\frac{\text{SiO}_2}{60}} \geq 1,6 \quad (25)$$

Plus ce coefficient est élevé, plus le laitier est basique. A titre indicatif, une valeur $t = 1,8$ caractérise un laitier excellent et les laitiers actuellement élaborés en usine moderne présentent un coefficient variant entre 1,6 et 1,9. Le Tableau IV-7 ci-après fournit quelques valeurs indicatives de la composition chimique des laitiers.

Tableau IV-7 : composition chimique des laitiers

Constituants				Teneur pondérale [%]	
Groupe	Formule complète	Formule abrégée	Appellation courante	Valeurs limites	Moyenne fréquente
Oxydes principaux	CaO	C	Chaux	35 à 45	38
	SiO ₂	S	Silice	30 à 40	37
	Al ₂ O ₃	A	Alumine	10 à 20	15
	MgO	M	Magnésie	5 à 15	10
Oxydes secondaires	MnO	-	Oxyde de manganèse	fraction de %	
	FeO	F	Oxydes de fer	fraction de %	
	Fe ₂ O ₃				
Sulfures	CaS		Sulfures de calcium et de manganèse	fraction de %	
	MnS	-			

Rapportées à la somme $C + S + A = 100 \%$, les teneurs respectives des oxydes principaux deviennent :

- $C = 39 \text{ à } 50 \%$
- $S = 33 \text{ à } 45 \%$
- $A = 11 \text{ à } 22 \%$.

La Figure IV-4 donne la position du laitier sur le diagramme ternaire C - S - A.

IV.2.2.2.2 Composition hydraulique

En plus d'une composition chimique adéquate, un laitier doit, pour se prévaloir d'aptitudes hydrauliques, présenter une structure minéralogique vitreuse, c'est-à-dire exempte de composés cristallisés.

Le potentiel énergétique des composés complexes cristallisés qui se formeraient est insuffisant au point qu'un laitier refroidi très lentement donne naissance à quelques-uns de ces composés mais ses propriétés hydrauliques deviennent nulles. La trempe est essentielle et l'état vitreux (solution solide), artificiellement obtenu par ce traitement, assure la réactivité du laitier.

En d'autres termes, les molécules d'oxyde se trouvent figées côté à côté, prêtes à réagir et cette énergie potentielle sera libérée au contact de l'eau qui rendra aux molécules leur mobilité. Le degré de trempe d'un laitier est donc chose importante et de nombreux essais ont été imaginés pour l'apprécier. Parmi ceux-ci, il y a lieu de distinguer entre les tests globaux portent sur l'hydratation du laitier et les essais sur laitier sec.

En gâchant un laitier avec de l'eau et en activant son hydratation par addition de composés alcalins (ou de sulfates) et par chauffage, il est possible, soit d'observer optiquement la vitesse de formation des constituants hydratés, soit de mesurer les résistances développées sur mortier. Ces essais sont lents mais les seuls probants.

Sur laitier sec, divers essais permettent d'apprécier le degré de trempe et d'estimer la proportion et/ou la nature des composés cristallisés éventuels. Parmi ceux-ci, l'examen par diffraction aux rayons X constitue le contrôle le plus efficace. Le principe en est le suivant : l'échantillon de laitier est séché, réduit en poudre puis exposé à un faisceau monochromatique de rayons X.

Si le laitier contient une fraction cristallisée, le faisceau incident est partiellement diffracté sous des angles caractéristiques des familles cristallines présentes. En outre, l'intensité des raies de diffraction est proportionnelle à la concentration de ces cristaux dans l'échantillon. Il est évident que le laitier vitreux ne donne pas de raies de diffraction. Par conséquent, l'examen d'un spectre de diffraction de laitier immédiatement après prise, montre si celui-ci contient une fraction cristalline, quelle est la nature de cette diffraction et quelle est son importance.

Sur les laitiers actuels, issus d'usines sidérurgiques modernes et correctement trempés, l'examen par diffraction aux rayons X révèle la présence de 0 à 10-15 % de composés cristallisés.

IV.2.2.3 Sulfate de calcium

Le sulfate de calcium se présente à l'état hydraté ou anhydre et est utilisé sous deux formes dans la fabrication du ciment :

- la forme hydratée (gypse) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- la forme anhydre (anhydrite) CaSO_4 , naturelle ou obtenue par déshydratation complète du gypse dans un four rotatif.

Il existe également à l'état d'hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) - le plâtre - mais ne peut intervenir sous cette forme comme composant du ciment. En effet, le plâtre a la propriété de s'hydrater très rapidement et de figer ainsi la pâte qui le contient. Il arrive que le gypse introduit à la mouture s'échauffe lorsque cette opération est prolongée (cas des ciments très fins) et se transforme partiellement en plâtre.

A la gâchée, survient alors un raidissement dû à l'hydratation de ce plâtre, raidissement baptisé *fausse prise* et qu'un remalaxage ou une mise en œuvre vigoureuse font disparaître.

Le sulfate de calcium est un composant en ce sens que son rôle est d'activer dans le cas du laitier ($\approx 15\%$ CaSO₄ en poids de ciment) ou de freiner dans le cas du clinker Portland ($\approx 8\%$ CaSO₄ en poids de ciment), les réactions d'hydratation. Cette intervention est assez complexe et ne peut se comprendre qu'en considérant le processus d'hydratation qui sera traité plus loin.

Le sulfate de calcium est extrait en carrière et séché dans un four à cylindre rotatif pour former le CaSO₄ anhydre. Il est stocké dans l'attente de son introduction dans le mélange final.

IV.2.2.4 Pouzzolanes

Ce terme couvre une série de matières naturelles ou de produits artificiels caractérisés par une forte teneur en silice ($> 50\%$) et par l'aptitude, la pouzzolanité, à fixer la chaux en présence d'eau et à la température ambiante, pour former des silicates (et aluminates de calcium hydratés).

Il existe des pouzzolanes naturelles d'origine volcanique (pouzzolanes d'Italie ou de Grèce, trass de Rhénanie ou de Roumanie, pences de l'Eifel,...) ou en provenance de sédiments animaux ou végétaux tel le Kieselguhr (terre à diatomées).

Par traitement thermique de certaines matières contenant de la silice, des matières pouzzolaniques artificielles peuvent être élaborées. C'est le cas de certaines argiles chauffées entre 600 et 900°C puis finement broyées et les cendres volantes : résidus schisteux de la combustion du charbon pulvérisé en centrale thermique et retenus par les procédés de dépoussiérage des fumées.

La composition chimique d'une pouzzolane n'est pas tellement indicative de sa pouzzolanité. Certes, la silice doit être présente en quantité suffisante (50 à 60 %) mais cette silice doit surtout être active. Cette réactivité dépend essentiellement :

- de la surface spécifique des grains de silice, qui doit être grande. Les pouzzolanes naturelles et les cendres volantes ont des finesse voisinnes de celles des ciments;
- surtout du potentiel énergétique de la silice qui doit être suffisamment élevé et qui découle le plus souvent d'une forme minéralogique instable à la température ordinaire. Un quartz (variété morphologique stable à la température ordinaire) finement broyé ne se combinera pas à la chaux. C'est presque toujours par un traitement thermique naturel (volcanique) ou artificiel que la réactivité de la silice est assurée.

Les domaines d'emploi des pouzzolanes sont :

- le mélange de chaux hydratée et de pouzzolane qui est une sorte de liant hydraulique à l'instar du laitier où la silice et la chaux ne sont pas non plus combinées. Mais ce liant est "paresseux" et ses propriétés hydrauliques ne se manifestent rapidement qu'à la suite d'un traitement thermique énergique. Ce principe est à la base de la fabrication de matériaux silico-calcaires;
- en association avec le ciment Portland (ciment dégageant beaucoup de chaux hydratée lors du processus d'hydratation), la pouzzolane agit en fixant progressivement cette chaux. Ce faisant, elle accroît à long terme la résistance mécanique par formation d'un réseau additionnel de résistance et améliore le comportement aux agents agressifs par réduction de la teneur en chaux libre. En outre, la poudre très fine que constitue la pouzzolane, améliore l'imperméabilité en colmatant les capillaires et freine ainsi, aux âges jeunes des bétons et mortiers, la migration de chaux vers la surface qui blanchit (phénomène d'exsudation);

- les matières fines que sont les pouzzolanes jouent de plus dans la rhéologie des mortiers et des bétons frais, le rôle de "poudre minérale fine plastifiante". En complétant la granulométrie globale de ces mélanges, elles accroissent la cohésion interne et réduisent ainsi les phénomènes toujours nocifs du ressauage et de la ségrégation.

IV.2.3 Fabrication des ciments

La Figure IV-6 **Figure IV-6 : description du processus de fabrication des ciments** donne un aperçu général du processus de fabrication des ciments.

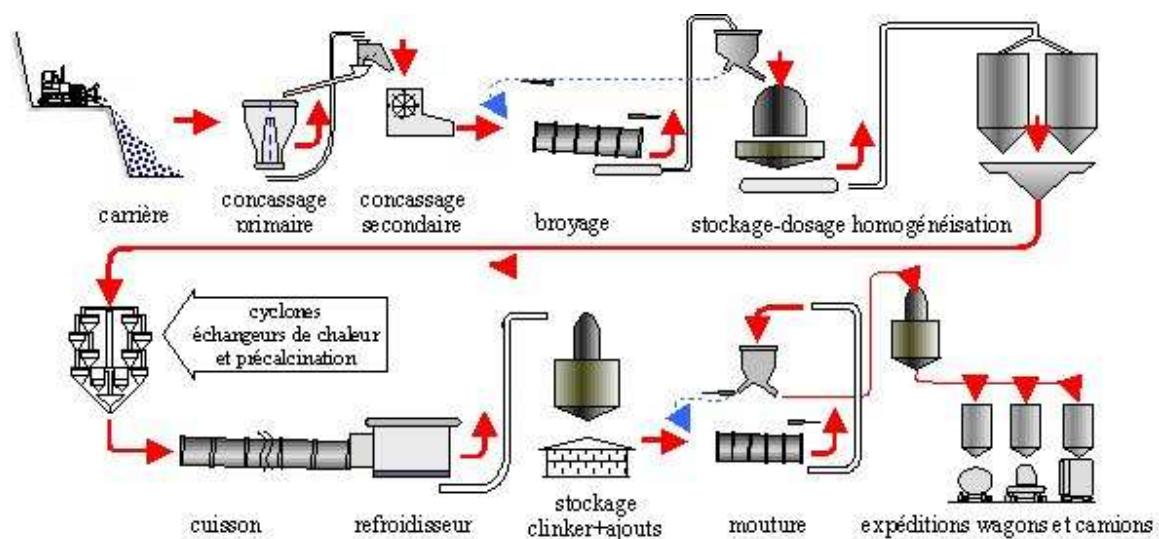


Figure IV-6 : description du processus de fabrication des ciments
(source : http://www.la.refer.org/materiaux/chapitre_deux_deux.html)

IV.2.3.1 Fabrication du clinker Portland

La fabrication de ce composant comprend 3 stades :

- l'extraction des matières premières;
- la préparation de ces matières premières;
- la cuisson de la pâte (voie humide) ou de la poudre (voie sèche).

IV.2.3.1.1 Extraction et préparation des matières premières

La nature chimique des matières premières est importante car le coût du traitement dépend, entre autres, du nombre de mélanges auquel il faut procéder. Par ailleurs, la forme sous laquelle se présentent les matières premières, principalement celle intervenant le plus quantitativement, le carbonate de calcium, conditionne le processus de traitement et détermine le choix de la méthode la plus adéquate de cuisson. C'est essentiellement la teneur naturelle en eau de ces matières et l'extraction de cette eau par voie économique, autrement dit l'aptitude au séchage, qui constitue le critère déterminant le choix de la voie de fabrication dont il est question au Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : voies de fabrication du ciment

Processus	Matières premières	Traitement	Cuisson
Voie humide	Tendres, riches en eau,	Obtention d'une pâte bien	Dans un four rotatif assez

	facilement délayables et peu aptes au séchage	dosée, homogène et de fluidité désirée	long, vu la quantité d'eau à évaporer
Voie sèche (et semi-sèche)	Dures, pauvres en eau, aptes au broyage et au séchage	Obtention d'une poudre sèche, bien dosée, homogène et de finesse désirée. Eventuellement réhumidifiée pour former des granules	Dans un four rotatif, plus court précédé d'un dispositif de préchauffage des matières par les gaz chauds issus du four rotatif

Dans le cas de la préparation par voie humide (Tableau IV-9), le transport de la pâte entre les différents bassins, puis du bassin de stockage au four, se fait dans des canalisations sous pulsion de pompes centrifuges. Pour ce faire dans des conditions économiques, la pâte doit avoir une certaine fluidité que lui confère l'eau d'addition. Cette quantité d'eau, qui devra s'évaporer dans le four (consommation de calories) se doit d'être aussi réduite que possible; c'est pourquoi, l'addition de certains agents fluidifiants peut s'avérer rentable.

Dans le cas du processus par voie sèche (Tableau IV-10), les poudres sont transportées du broyeur aux silos, de silo à silo et des silos au four par divers moyens tels que :

- la pulsion par pompe;
- le transport par air comprimé;
- l'écoulement sur plaques poreuses traversées de bas en haut par de l'air comprimé, fluidifiant la poudre (airslide ou aérogliissière).

Tableau IV-9 : processus de fabrication du clinker par voie humide

Phases principales	Opérations	But des opérations
Apport des matières premières	<p>Extraction :</p> <ul style="list-style-type: none"> • en carrière sèche par excavatrice à godets et/ou pelles mécaniques; • en carrière noyée par dragues à godets 	Alimenter l'usine en matières premières
Préparation des matières premières	<p>Délavage (précédé éventuellement d'un concassage) par addition de 35 à 40 % d'eau et fragmentation</p> <ul style="list-style-type: none"> • soit en cuve par herse rotative garnie de chaînes, • soit dans un "trommel délayeur" qui est un cylindre rotatif <p>Filtration de la pâte au travers de tamis vibrants</p> <p>Broyage du refus dans un cylindre rotatif contenant des corps broyants ou recyclage dans les cuves à herses</p> <p>Entreposage dans des cuves ou alimentation directe du dispositif doseur</p>	<p>Réduire les matières à l'état de fines particules dans le but de les rendre chimiquement réactives.</p> <p>Finesse obtenue : quelques % de refus sur le tamis de 4900 mailles par cm² (ouverture des jours de 88/90µm).</p> <p>Obtenir une composition correcte. Eviter la décantation, parfaire l'homogénéisation et préparer ainsi l'alimentation des fours</p>
Dosage et stockage de la pâte	<p>Dosage par mélange des matières et addition éventuelle de correctifs, dans les cuves à pâte ou via un dispositif doseur "en continu"</p> <p>Stockage (et homogénéisation) dans de grandes cuves (plusieurs milliers de m³) où la pâte subit :</p> <ul style="list-style-type: none"> • une agitation mécanique par herses rotatives; • un brassage pneumatique par insufflation d'air comprimé 	

Tableau IV-10 : processus de fabrication du clinker par voie sèche

Phases principales	Opérations	But des opérations
Apport et pré-traitement des matières premières	<p>Extraction par pelles mécaniques après dislocation à l'explosif</p> <p>Transport aux concasseurs par camions bennes de grande capacité</p> <p>Concassage :</p> <ul style="list-style-type: none"> • concassage primaire par concasseur giratoire; • concassage secondaire, voire tertiaire, par concasseur giratoire, à cylindre, à marteaux, à mâchoires, ou autre <p>Transport de la carrière à l'usine par convoyeur à bande</p>	<p>Fragmenter la roche naturelle en blocs manutentionnables par les engins</p> <p>Fragmenter les blocs en éléments de 80 à 100 cm</p> <p>Fragmenter en grains plus petits: 5 à 10 mm</p> <p>Amener la matière première prétraitée à pied d'œuvre</p>
Préparation de la poudre	<p>Broyage et séchage dans des broyeurs à boulets traversés par l'air réchauffé par récupération des calories de la phase "cuisson" et travaillant :</p> <ul style="list-style-type: none"> • en circuit ouvert : la matière traverse simplement le broyeur et une ventilation étudiée évacue la vapeur d'eau éventuelle • en circuit fermé : la poudre produite passe dans un turbo-séparateur. Dans le courant d'air ascendant produit par cet appareil, les particules les plus fines sont entraînées et sortent tandis que les grains plus gros retournent au broyeur. 	<p>Fragmenter la matière en particules très fines, chimiquement réactives.</p> <p>Finesse obtenue : quelques % de refus sur le tamis de 4900 mailles par cm² (ouverture des jours de 88-90 µm)</p>
Dosage et stockage de la poudre	<p>Stockage dans des silos-tours.</p> <p>Dosage par prélèvement dans divers silos de compositions différentes.</p> <p>Homogénéisation par malaxage pneumatique, fluidisation par air insufflé à la partie basse des silos et conférant à la poudre les propriétés d'écoulement d'un fluide</p>	Doser le mélange, parfaire l'homogénéisation et préparer ainsi l'alimentation des fours

IV.2.3.2 Cuisson de la poudre ou de la pâte

Fine et bien homogène, la matière va être progressivement portée à 1450°C au contact des gaz provenant de la combustion de charbon, de gaz ou plus souvent de fuel. L'opération de cuisson consiste en fait en un échange de calories entre la matière crue et les gaz.

Dans le four rotatif, la matière crue circule à contre-courant des gaz de combustion. Parfois, la partie amont du four rotatif est remplacée par un échangeur d'un autre type. Mais l'opération essentielle de clinkérisation, c'est-à-dire de fusion partielle, s'effectue toujours dans le four lui-même. En fin de parcours de la matière, près de la flamme, on atteint des températures de l'ordre de 1200 à 1500°C. Le traitement thermique comporte quatre stades (

Figure IV-7) :

1. Evaporation de l'eau ;
2. Préchauffage ;
3. Décarbonatation et calcination : libération de CO₂ et volatilisation des alcalis entre 900 et 1000°C ;
4. Clinkérisation :
 - a. vers 1340°C, en phase liquide, C s'associe à A et F pour composer C₄AF et C₃A;

- b. vers 1450°C , au sein de la phase liquide des aluminates, C s'associe à S, sans fusion, pour former C_2S qui lui-même se transforme plus ou moins complètement en C_3S .

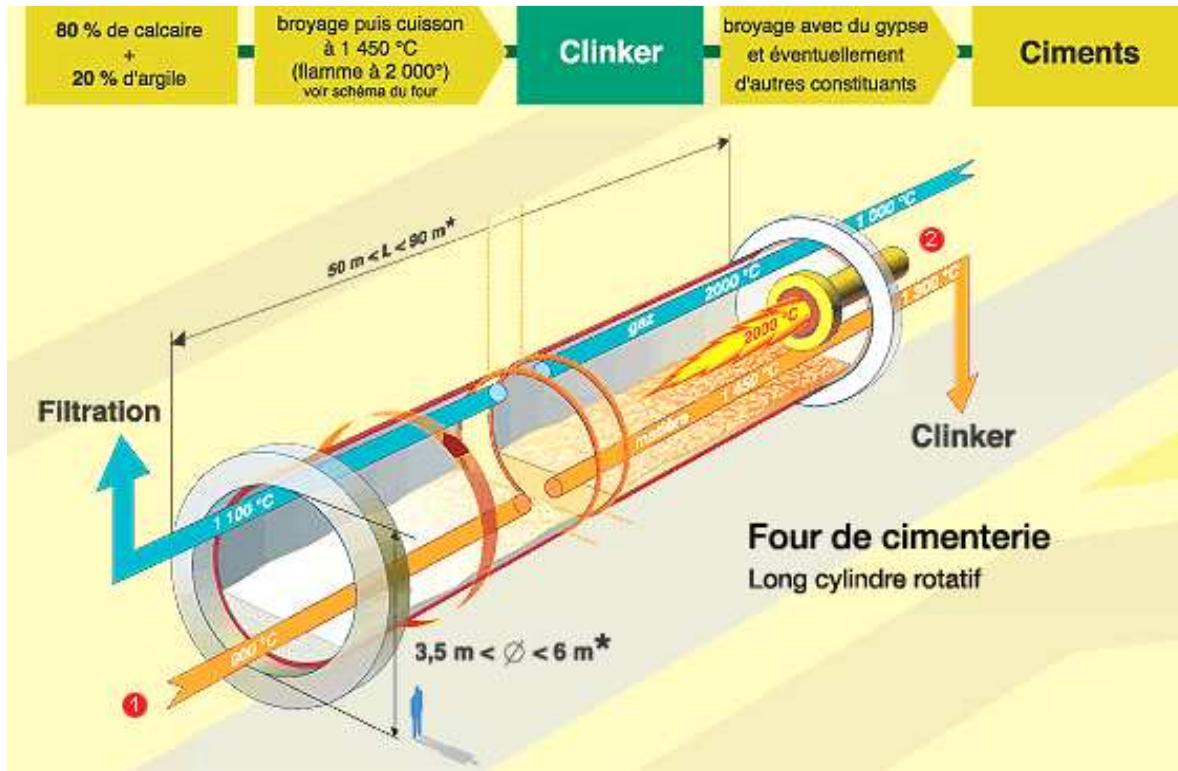


Figure IV-7 : clinkérisation dans le four rotatif (source Holcim – processus par voie sèche)

Les combustibles employés sont le charbon, que l'on divise finement, l'huile lourde que l'on doit réchauffer vers 100°C pour des questions de viscosités, avant combustion et, de plus en plus des combustibles de substitution tels les pneus ou des sciures de bois imprégnées de déchets huileux.

L'appareil essentiel de la cuisson est bien sûr le four rotatif. C'est un cylindre métallique de 75 à 200 m de longueur et d'un diamètre de 2,5 à 5 m. Il est légèrement incliné sur l'horizontale. La matière crue est introduite en partie haute. Par suite de la rotation lente du four, elle descend le long de ce dernier en progressant vers la flamme, c'est-à-dire à contre-courant du gaz de combustion.

La production de ce type de four est de 1000 à 3000 tonnes par jour. Ces données sont propres à la cuisson par voie humide.

Pour la voie sèche ou semi-sèche, les phases de séchage, de réchauffage et partiellement de décarbonatation de la poudre ont lieu en-dehors du four rotatif, dans un appareil qui précède le four (Figure IV-6).

Dans la voie semi-sèche, la poudre est préalablement granulée avec un ajout d'environ 10 % d'eau. Les granules sont ensuite étalés sur une grille métallique où elles sont séchées et réchauffées par les gaz de combustion. Dans la voie sèche, la poudre n'est pas granulée mais est réchauffée par les

gaz de combustion dans une série de cyclones. Ces fours ont une longueur de 50 à 75 m et une capacité de 1000 à 2000 tonnes/jour (Figure IV-7).

IV.2.3.3 Fabrication des ciments

Suite aux opérations de préparation des divers composants, il reste à doser, moudre, stocker et expédier le produit fini : le ciment.

IV.2.3.3.1 Dosage et mouture

Les différents composants sont extraits de leur lieu de stockage par des procédés mécaniques de manutention. Ils sont transportés vers les installations de dosage en vue de réaliser un mélange dans les proportions voulues pour chaque type de ciment. Le mélange est ensuite broyé dans les broyeurs à boulets ou à cylindres (

Figure IV-8). Cette opération pourrait paraître comme secondaire. Elle est en fait très importante car elle va doter le ciment d'une caractéristique essentielle : la finesse ou la dimension des particules. La finesse influence directement la réactivité d'ensemble et les résistances mécaniques à obtenir.

Sur le plan économique, c'est une opération consommatrice d'énergie. Le prix de revient du ciment est donc proportionnel à sa finesse.



Figure IV-8 : concasseur à boulets

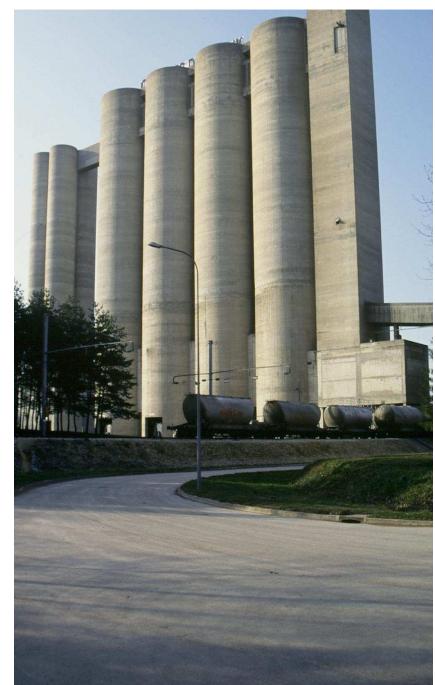


Figure IV-9 : entreposage du ciment dans les silos

IV.2.3.3.2 Entreposage et expédition

Le ciment est entreposé, type par type, dans de grands silos (Figure IV-9) puis expédié, soit en vrac, soit en sacs. S'il est expédié en vrac, il est pulsé directement des silos dans les réservoirs sur wagons, camions ou bateaux. S'il est expédié en sacs, ces derniers sont remplis dans une installation automatique d'ensachage.

Ces opérations, apparemment simples, soulèvent de sérieux problèmes d'ordre économique. En effet, il ne faut pas perdre de vue que le ciment est une matière :

- pondéreuse et d'un coût peu élevé : il s'agit donc de trouver un conditionnement et des moyens de transport économiques;
- se présentant sous forme d'une poudre très fine : le ciment en vrac ne se transporte, ne se transvase ni ne se stocke comme un granulat pierreux;
- craignant l'humidité : il n'est donc pas question de la stocker n'importe comment.

IV.2.4 Classification des ciments

La classification et les spécifications des ciments belges sont régies et codifiées par des normes européennes. La norme EN 196:

- définit les ciments et leurs composants (Tableau IV-11);
- fixe la classification, la dénomination et la désignation complète des ciments;
- spécifie, pour chaque ciment, les critères auxquels il doit satisfaire;

D'autres normes permettent de décrire de manière précise les modes opératoires des essais relatifs à ces critères. Conformément à ces prescriptions, les ciments sont classés suivant leur composition (Tableau IV-11) et leur classe de résistance (Tableau IV-12).

Tableau IV-11 : dénomination et composition des ciments normalisés (pourcentages en masse¹⁾

	Dénomination	Notation abrégée	Constituants principaux				Constituants secondaires ²⁾
			Clinker K	Laitier de haut-fourneau S	Cendres volantes siliceuses V	Calcaire L	
I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	0-5
II	Ciment Portland composé ⁴⁾	CEM II/A-M	80-94	6 – 20 ³⁾			
		CEM II/B-M	65-79	21 – 35 ³⁾			
III	Ciment de haut-fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	0-5
	Ciment de haut-fourneau	CEM III/B	20-34	66-80	-	-	0-5
	Ciment de haut-fourneau	CEM III/C	5-19	81-95	-	-	0-5
IV	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30	18-30	-	0-5

1) Les valeurs indiquées se réfèrent au noyau du ciment, à l'exclusion des sulfates de calcium et additifs.

2) Les constituants secondaires peuvent être du filler ou bien un ou plusieurs des constituants principaux, sauf lorsque ceux-ci sont incorporés en tant que constituants principaux du ciment.

3) Outre le clinker, les ciments de type II contiennent de 1 à 4 constituants complémentaires. La proportion de filler est limitée à 5%.

4) La nature et les pourcentages des composants principaux contenus dans un ciment Portland composé de type II doivent être communiqués par le producteur sur simple demande de l'utilisateur.

Trois classes de résistance sont définies dans la norme. Ces résistances sont mesurées en compression sur des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm faites de mortier normalisé : 1 partie de ciment, 3 parties de sable normal, ½ partie d'eau en masse (E/C = 0,5) (Figure IV-10).

<p>Résistance à la flexion</p> <p>L'essai a pour but de déterminer la contrainte de rupture par traction, par essai de flexion aux âges de 1 - 3 - 7 - 28 jours suivant le cas.</p> $\sigma_{br} \text{ kg/cm}^2 = 0.25 P \text{ kg}$	<p>Résistance à la compression</p> <p>L'essai permet la détermination de la contrainte de rupture par compression simple aux âges de 1 - 3 - 7 - 28 jours suivant le cas, sur les 2 demi-prismes obtenus par l'essai de traction par flexion.</p> $\sigma_{br} \text{ kg/cm}^2 = 1/16 P \text{ kg}$
--	--

Figure IV-10 : évaluation de la classe de résistance des ciments

Des sous-classes sont également prévues et sont relatives à la vitesse d'hydratation au jeune âge (R = rapide et N = normale). Le temps de prise se mesure par enfoncement, dans un échantillon de mortier normalisé de 40 mm de hauteur et sous son poids propre, d'une aiguille (1000g) de 1 mm² de section. Un enfoncement arrêté à 3 ou 5 mm du fond indique le début de prise (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

L'essai de stabilité se fait par mesure de l'écartement de deux aiguilles serties dans un anneau fendu, rempli de mortier normalisé. Il permet d'apprécier l'absence de produits expansifs éventuels. Cet écartement est mesuré :

- après 24 h à 20°C;
- après 24 h à 20°C suivies de 5 h à 100°C.

La différence (b - a) doit être inférieure à 3 mm (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

<p>Stabilité</p> <p>L'essai a lieu sur mortier normal et a pour but de s'assurer par voie empirique (voir voie d'analyse dans le paragraphe précédent) que le ciment ne contient pas de matières susceptibles de s'expander dangereusement en cours d'hydratation (chaux vive, magnésie).</p> <p>Aiguilles Le Châtelier</p> <table border="1"> <tr> <td>24 h à 20°C</td> <td>24 h à 20°C + 5 h à 100°C</td> </tr> </table> <p>a → b → b-a ≤ 3 mm</p>	24 h à 20°C	24 h à 20°C + 5 h à 100°C	<p>Prise</p> <p>L'essai a pour but de déterminer le temps que prend le mortier normal pour se figer.</p> <p>Aiguille de Vicat</p> <p>L'arrêt à 3 à 5 mm indique le début de prise, qui doit avoir lieu entre 90° et 10 h.</p>
24 h à 20°C	24 h à 20°C + 5 h à 100°C		

Figure IV-11 : essais sur mortier frais

Tableau IV-12 : exigences mécaniques et physiques sur les ciments

	Résistance à la compression [N/mm ²]				Temps de début de prise [min]	Expansion [mm]		
	Résistance au jeune âge		Résistance normale					
	2 jours	7 jours	28 jours					
32.5	-	≥ 16	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 60	≤ 10		
32.5 R	≥ 10	-						
42.5	≥ 10	-	≥ 42.5	≤ 62.5				
42.5 R	≥ 20	-	≥ 52.5	-	≥ 45	≤ 10		
52.5	≥ 20	-						
52.5 R	≥ 30	-						

D'autres exigences de nature chimiques viennent compléter les caractéristiques des ciments (Tableau IV-13).

Tableau IV-13 : exigences chimiques sur les ciments

Propriétés	Essai de référence	Type de ciment	Classe de résistance	Exigence ¹⁾
Perte au feu	NBN EN 196-2	CEM I et III	toutes classes	≤ 5,0 %
Résidu insoluble	NBN EN 196-2	CEM I et III	toutes classes	≤ 5,0 %
Sulfate (SO ₃)	NBN EN 196-2	CEM I, II et V	32.5	≤ 3.5 %
			32.5 R	
			42.5	
		CEM III ²⁾	42.5 R 52.5 52.5 R	≤ 4.0 %
Chlorures	NBN EN 196-21	tous types ³⁾	toutes classes	≤ 0,10 %

1) Les exigences sont données en pourcentages en masse.
 2) Le ciment de haut-fourneau (CEM III/C) peut contenir un maximum de 4,5 % de SO₃.
 3) Les ciments de haut-fourneau de type III (CEM III/A, B et C) peuvent contenir plus de 0,10 % de chlorures mais, dans ce cas, la teneur réelle en chlorures doit être déclarée.

L'essai de perte au feu a pour but d'évaluer par élimination (T° = 1050°C) :

- l'eau de stockage et du gypse;
- le CO₂ provenant de la présence éventuelle de CaCO₃.

Cela permet d'avoir une bonne idée de la qualité de la combustion et de la cuisson des composants. La teneur en SO₃ présent se détermine par la mise en suspension de 1 g de ciment dans une solution légèrement acidulée, avec addition de chlorure de baryum et mesure de la quantité de sulfate de baryum précipité.

Les résidus insolubles sont décelés par traitements successifs à l'HCL et au NaOH, suivis de calcination. Les composés argileux des matières premières étant insolubles dans les acides, cet essai renseigne sur la teneur du ciment en matières non clinkérisées (argiles, impuretés accompagnant le gypse,...).

Enfin, les dénominations des ciments peuvent être complétées par la mention d'une qualification complémentaire, donnant lieu à des *ciments spéciaux* tels que : blanc, résistant aux sulfates (HSR), à faible chaleur d'hydratation (LH), à faible teneur en alcalins (LA) ou à résistance initiale très élevée (HES).

IV.3 Processus d'hydratation du ciment

IV.3.1 Introduction

Au contact de l'eau, le ciment réagit en s'hydratant et les réactions internes qui se produisent se manifestent extérieurement par deux phénomènes principaux :

- la **prise** qui consiste en la perte progressive de la consistance du ciment gâché d'eau. La prise renseigne sur le laps de temps théoriquement disponible entre le moment de l'addition d'eau et la mise en place du béton. En d'autres termes, c'est le temps ouvrable;
- le **durcissement** est le phénomène qui prolonge la prise. Après s'être figée, la pâte à ciment va durcir au fil du temps. Le durcissement intéresse le développement même de toutes les caractéristiques requises pour le rôle final dévolu au matériau.

L'hydratation du ciment consiste essentiellement en la formation de silicates de calcium hydratés se présentant sous forme de lamelles dont la longueur est de l'ordre de 1/100 µm et dont l'épaisseur n'excède guère celle de quelques molécules. Ces lamelles se regroupent en feuillets, rouleaux ou gerbes et forment le *gel de tobermorite*, considéré comme responsable des propriétés essentielles de la pâte de ciment durcie.

En fait, l'hydratation comporte une série de réactions chimiques plus ou moins bien connues et fort variables suivant la nature du ciment et les conditions de gâchage et de durcissement.

IV.3.2 Réactions chimiques

IV.3.2.1 Description des réactions dans le clinker et le laitier

La réaction essentielle ayant lieu au sein de la pâte à ciment fraîchement gâchée, consiste en la formation de silicate de calcium hydraté de formule générale $C_3 S_2 H_3$. Cette réaction principale s'accompagne de réactions secondaires différentes suivant qu'il s'agit de clinker ou de laitier.

Dans le clinker

Les aluminoferites (et aluminoferrites de calcium) entrent très rapidement en solution et saturent le milieu en chaux. Le pH monte à 12 et cette alcalinité est favorable au déclenchement des réactions d'hydratation des silicates. Les aluminoferites s'hydratent rapidement (C_3AH_6 et C_4AH_{13}) et cette réaction est prompte au point qu'elle doit être freinée par l'intervention du sulfate de calcium qui réagit avec l'alumine mobilisée et la chaux pour former le sulfoaluminato de calcium hydraté ($C_{3-6}AS_3H_{32}$). Ce dernier forme membrane qui entoure les aluminoferites et freine la progression de l'hydratation de ce constituant. Le mono sulfoaluminato de calcium (C_4ASH_{12}) est formé en particulier dans le cas du travail à haute température (préfabrication).

L'addition de sulfate de calcium doit toutefois être limitée car l'excès non épousé lors de la réaction d'amorce peut former, avec les aluminoferites déjà hydratés et la chaux, le sulfoaluminato de calcium hydraté expansif, encore appelé *sel de Candlot*.

Simultanément, les silicates de calcium s'hydratent en libérant de la chaux hydratée à raison de 0,2 (pour le C₂S) ou 0,5 (pour le C₃S) part en poids pour une part de silicate de calcium. Cette libération de chaux hydratée est caractéristique du clinker Portland (Figure IV-12).

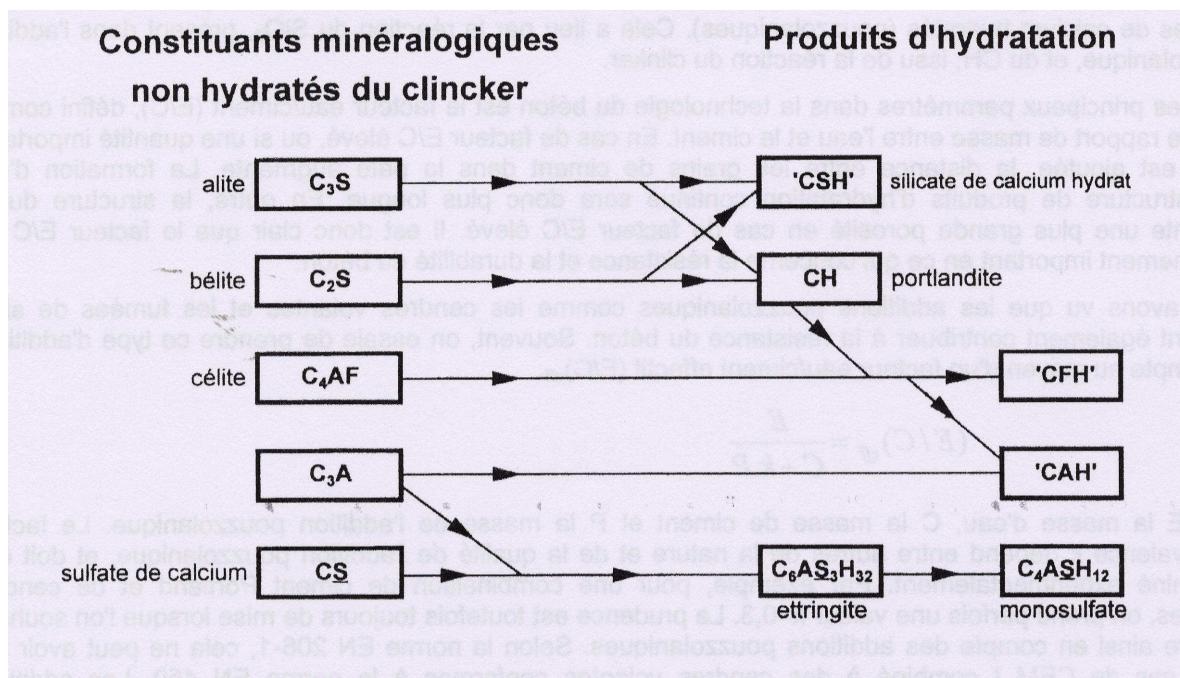


Figure IV-12 : produits de l'hydratation du clincker Portland

Dans le cas du laitier

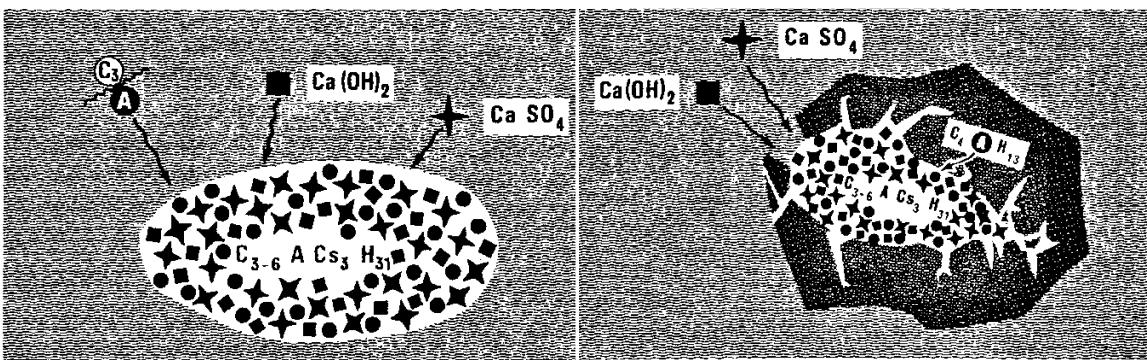
Si on broie un laitier et qu'on le gâche avec de l'eau, les réactions d'hydratation ne s'amorcent pas. La mobilité de la silice étant fonction de l'alcalinité du milieu, la faible teneur en chaux du laitier conduit à la précipitation rapide autour de grains d'un gel riche en silice qui arrête la progression des réactions. Le laitier a besoin d'un activant dont le rôle est d'éviter la formation de ce gel et de permettre ainsi à l'eau de pénétrer dans les grains afin que progressent les réactions.

L'activation du laitier se fait donc logiquement par des composés alcalins qui peuvent être de la soude ou de la potasse caustique, soit de la chaux grasse ou du clinker de Portland libérateur de chaux. Cette action peut être complétée par celle du sulfate de calcium réagissant rapidement avec la chaux et l'alumine mobilisée pour former le sulfoaluminat de calcium hydraté et stable.

Dans le cas des ciments à base de laitier seul, l'activant sera constitué d'une petite quantité de chaux grasse ou de clinker Portland accroissant l'alcalinité du milieu et de sulfate de calcium amorçant les premières réactions par formation de sulfo-aluminat de calcium hydraté.

Dans le cas de ciments à base de laitier et de clinker, l'activation se fera via la chaux libérée par l'hydratation du clinker.

Comme on peut le voir, l'intervention de sulfate de calcium conduit, suivant les cas, à la formation d'un composé hydraté stable ou expansif de même composition chimique (Figure IV-13).



par réaction avec l'alumine mobilisée des alumates et la chaux hydratée, le sulfoaluminate se forme dans un milieu plastique qui admet des formes expansives et participera à la structure résistante du ciment.

par réaction avec la chaux hydratée (ce qui nécessite une certaine concentration en chaux du milieu) et l'alumine des alumates déjà hydratés, le même sulfoaluminate se forme dans un réseau rigide qu'il est susceptible de rompre (sel de Candlot).

Figure IV-13 : effets du sulfate de calcium sur l'hydratation du clinker

IV.3.2.2 Evolution des réactions chimiques dans le temps

Les diverses réactions d'hydratation ont certes lieu simultanément mais avec des intensités variables d'un constituant hydraulique à l'autre. L'examen de la Figure IV-14, relative au ciment Portland, et relevé par voie expérimentale, montre que :

- le sulfate de calcium agit très rapidement mais est transformé en quelques heures;
- le C₃A agit également très rapidement et est complètement hydraté après 28 jours;
- les silicates, constituants essentiels, poursuivent leur réaction longtemps après 28 jours, durant quelques mois à quelques années. Il faut remarquer que le C₃S agit toutefois plus rapidement que le C₂S et se trouve donc être un agent de durcissement rapide.

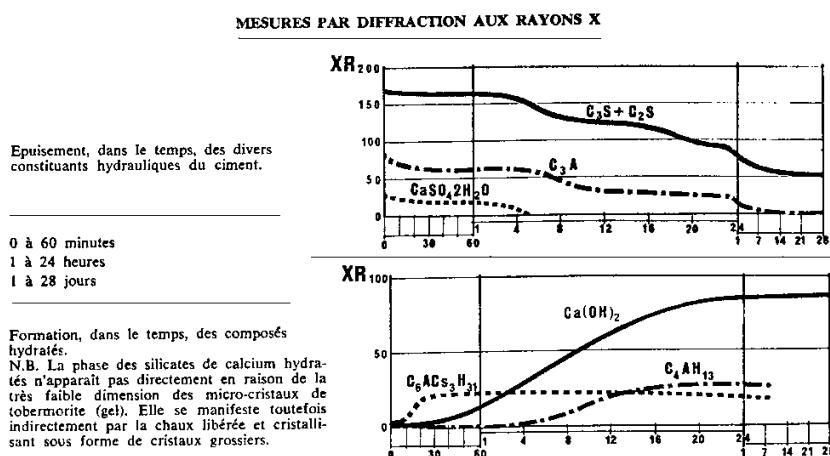


Figure IV-14 : évolution des constituants d'un ciment Portland en fonction du temps

IV.3.2.3 Quantité d'eau fixée par hydratation chimique

Suivant examen théorique des réactions et essais expérimentaux, la quantité d'eau fixée chimiquement par le ciment hydraté varie entre 20 et 30 % en poids de ciment suivant la nature du ciment et le degré d'hydratation des grains le constituant. Mais ce qui est important, c'est que cette eau subit une transformation morphologique qui conduit à une réduction de 25 % de son volume. Les vides résultant de cette contraction sont très petits, disséminés dans la masse du gel et portent le nom de pores de gel.

IV.3.3 Structure et évolution physico-chimique de la pâte de ciment

Avant de traiter de ces aspects de l'hydratation, il est bon de visualiser l'échelle à laquelle se situent les phénomènes d'hydratation (Figure IV-15).

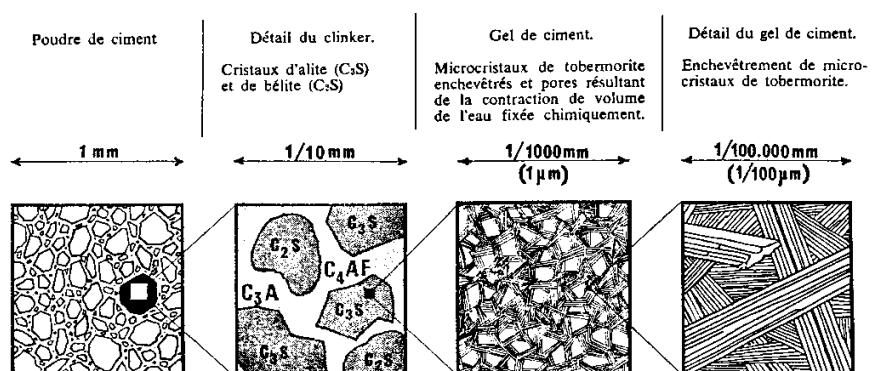


Figure IV-15 : vue microscopique du ciment (de la poudre au gel)

IV.3.3.1 Structure physico-chimique de la pâte de ciment

Les réactions dont il vient d'être question varient fortement de ciment à ciment et d'une condition d'hydratation à l'autre. Elles sont donc relativement mal connues et, en tout état de cause, ne peuvent expliquer seules les phénomènes essentiels qui vont transformer la pâte de ciment fraîchement gâchée en une pierre aux caractéristiques étonnantes.

La connaissance de la structure du gel de tobermorite, constituant principal de la pâte de ciment durcie, est importante car susceptible d'éclairer les principaux phénomènes par lesquels l'hydratation se manifeste :

- la naissance et la progression de la résistance mécanique;
- l'origine des mouvements hydrauliques (gonflement, retrait), et d'expliquer l'influence prépondérante du rapport E/C.

La pâte de ciment durcie se présente sous la forme d'un gel rigide (par opposition au gel plastique que constitue une argile par exemple), développant une surface spécifique énorme: 3.000.000 à 4.000.000 cm²/g. La cohésion interne d'une matière composée de petites particules, même inertes, entourées d'une fine lame d'eau, est déjà importante lorsque ces particules développent des surfaces spécifiques de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de cm²/g et que l'épaisseur des lames d'eau est réduite par une voie ou l'autre.

A titre d'exemple, un cylindre fait une pâte à base de sable finement broyé ($20.000 \text{ cm}^2/\text{g}$), moulé sous pression, peut supporter plusieurs kg sans se rompre.

Le gel de ciment dont la surface spécifique passe au cours du durcissement de quelques centaines de milliers à quelques millions de cm^2/g , doit forcément être le siège de forces cohésives importantes, d'autant plus que cette évolution se fait sans modification de volume extérieur, autrement dit avec amincissement continual des lames d'eau entourant les grains. Mais la seule intervention de la cohésion interne ne suffit pas à expliquer les résistances énormes développées par le ciment hydraté. C'est au cœur même du gel que l'explication se trouve, mais cette dernière n'est pas limpide étant donné que les phénomènes essentiels se passent à une échelle quasi moléculaire et échappent, de ce fait, à l'examen visuel même au moyen des appareils optiques les plus puissants.

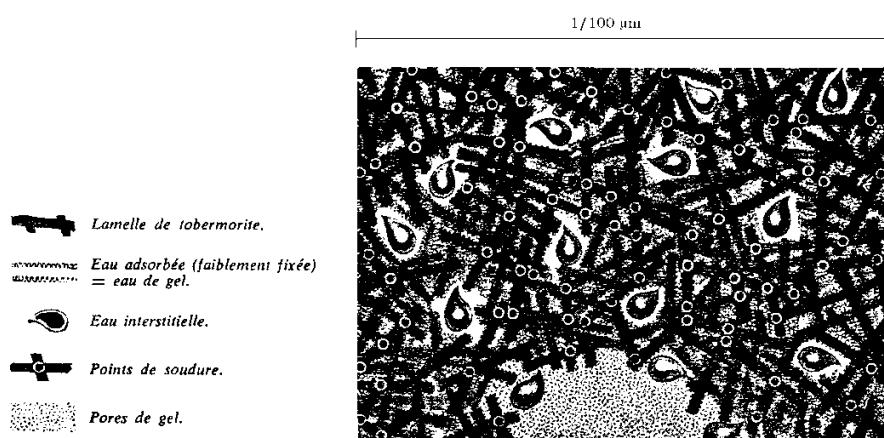


Figure IV-16 : examen microscopique du gel de tobermorite

Certains auteurs s'accordent à donner au gel de tobermorite (Figure IV-16) la forme de lamelles (ou feuillets) élémentaires ayant pour dimensions :

- longueur : de l'ordre du $1/100 \mu\text{m}$;
- épaisseur : quelques molécules.

En surface des lamelles, seraient faiblement fixées (adsorbées) des molécules d'eau. Cette eau, éliminée par chauffage à 105°C et/ou par traitement sous vide, fait partie intégrante du gel et porte le nom d'**eau de gel**. Ces lamelles élémentaires dont la forme exacte n'est pas connue sont groupées en faisceaux, enroulées en cornets, entassées en gerbes, etc.

Quelle que soit la forme présumée de l'assemblage des lamelles, sont acquises comme fort probables :

- l'existence de points de soudure entre lamelles ou groupes de lamelles élémentaires. Ces soudures apportent une contribution nouvelle à la résistance déjà développée par la cohésion interne d'un gel développant de très grandes surfaces spécifiques;
- la présence d'espaces clos (appelés "pores de gel") entre groupes et lamelles, provenant de la contraction (25 %) du volume d'eau fixée chimiquement. Cette contraction conduit à un volume global des pores de gel très important, valant près de 10 % du volume extérieur occupé par la pâte de ciment durcie;

- l'existence d'interstices entre lamelles dans lesquels l'eau peut circuler. Les mouvements hydrauliques qui conduisent aux modifications du volume extérieur sont engendrés par les cheminements de cette eau interstitielle; cette dernière est soit de l'eau d'hydratation, consommée progressivement par l'hydratation, soit de l'eau excédentaire de gâchage, soit enfin de l'eau en provenance de l'extérieur. Le retrait hydraulique et le fluage seraient dus au rapprochement des lamelles suite respectivement à la dessiccation ou la sollicitation mécanique.

La progression des résistances s'expliquerait par l'accroissement de la densité du gel de tobermorite. La structure étant trop rigide pour que le gel puisse se développer avec expansion du volume extérieur, il s'en suivrait :

- un accroissement de la cohésion interne par rétrécissement des interstices;
- une multiplication des points de soudure entre lamelles et/ou groupes de lamelles de tobermorite.

Comme on peut le remarquer, cette structure fait intervenir l'eau autrement que sous forme d'eau de cristallisation. Or, il faut une quantité égale à 25 % du poids de ciment pour que ce dernier s'hydrate chimiquement. Toutefois, si l'on gâche un ciment avec en E/C de 0,25, les microcristaux en formation continue adsorbent une fraction de cette eau qui se trouve être ainsi soustraite aux réactions d'hydratation. L'expérience montre que le gel complet adsorbe 15 % d'eau (en poids du ciment sec). La quantité totale d'eau requise pour l'hydratation complète du ciment vaut ainsi : 25% + 15% = 40% soit E/C = 0,4.

Sur la base du rapport : $\frac{\text{masse volumique absolue du ciment}}{\text{masse volumique absolue de l'eau}} = 3$ (en réalité plutôt 3,15)

le rapport des volumes absolus V_E/V_C vaut $(E/C) \times 3$ et l'intervention massique et volumétrique de l'eau a lieu comme indiqué au Tableau IV-14 ci-dessous.

Tableau IV-14 : état de l'eau dans la réaction d'hydratation du ciment

Etat de l'eau	E/C en masse	V _E /V _C en volume	
Fixée chimiquement, donne lieu à une contraction de 25 % de son volume	0,25 (0,20 suivant certains auteurs)	0,75	0,55 eau fixée chimiquement 0,20 pores du gel
Absorbée (s'en va à 105°C) et appelée "eau de gel"	0,15 (0,20 suivant certains auteurs)	0,45	
TOTAL = eau d'hydratation	TOTAL : 0,40	TOTAL : 1,2	

Dans le cas d'un rapport E/C = 0,40, V_E/V_C vaut 1,2 et la ventilation des volumes occupés par l'eau et le ciment se présente comme suit (Tableau IV-15):

Tableau IV-15 : structure et répartition de l'eau après hydratation du ciment ($E/C = 0,4$)

$E/C = 0,40; \frac{V_E}{V_C} = 1,2$		
$V_E + V_C = 100$ $V_E + \frac{V_E}{1,5} = 100$ $1,72 V_E = 100$ eau = 60 %	100% volume absolu	eau de gel = $0,45 \times 45 \% = 21 \%$
		pores de gel $0,20 \times 45 \% = 9 \%$
		eau fixée chimiquement $0,55 \times 45 \% = 25 \%$
		Ciment = 40 %

Il est intéressant de connaître maintenant comment se présente la pâte de ciment durcie lorsque le rapport E/C est différent de 0,40. Le Tableau IV-16 suivant fait état des diverses structures pouvant se présenter.

Tableau IV-16 : évolution de la structure de la pâte de ciment durcie en fonction de E/C

Rapport E/C	Structure de la pâte de ciment durcie		Illustration
0,40	Hydratation complète: seuls subsistent les pores de gel dispersés dans la masse du gel		
< 0,40	<< 0,40	Hydratation incomplète d'où affaiblissement de la résistance par interruption de la continuité du réseau hydraté	
	< 0,40	Hydratation incomplète mais les résistances ne sont pas amoindries pour peu que le serrage ait été extrêmement vigoureux. Il semblerait que le ciment non (ou imparfaitement) hydraté se comporte comme un granulat à affinité naturelle très forte vis-à-vis du gel de ciment (affinité supérieure à celle de n'importe quel autre granulat)	
> 0,40	0,40 à 0,70	Excès d'eau : des capillaires se forment et se groupent en poches fermées. Ces capillaires ont des dimensions beaucoup plus grandes que celles des pores de gel (100 à 1000 fois plus)	
	> 0,70	Excès d'eau : les capillaires communiquent entre eux. Le volume global de ces capillaires peut valoir 1/3 du volume global	

Ces capillaires déforcent fortement le réseau hydraté et sont donc responsables des chutes de résistance observées lorsque croît le rapport E/C

A titre d'exemple, le Tableau IV-17 présente la ventilation des volumes absolus des divers constituants d'une pâte de ciment pour deux cas de $E/C \neq 0,40$.

Tableau IV-17 : structure et répartition de l'eau après hydration du ciment ($E/C \neq 0,4$)

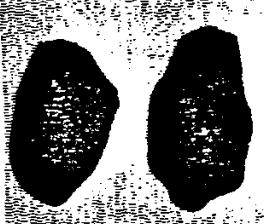
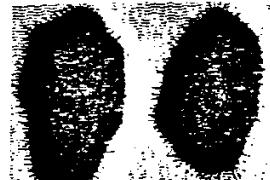
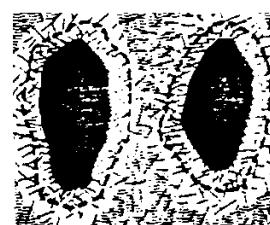
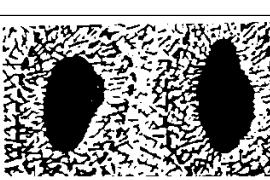
$E/C = 0,50; \frac{V_E}{V_C} = 1,5$	
$V_E + V_C = 100$	eau résiduelle capillaire = 12 %
$V_E + \frac{V_E}{1,5} = 100$	pores de gel $0,45 \times 40\% = 18\%$
$1,72 V_E = 100$	eau fixée chimiquement $0,55 \times 40\% = 22\%$
eau = 60 %	
Ciment = 40 %	Ciment = 40 %

$E/C = 0,50; \frac{V_E}{V_C} = 0,9$	
$V_E + V_C = 100$	pores de gel $0,2 \times 40\% = 8\%$
$V_E + \frac{V_E}{0,9} = 100$	eau de gel $0,45 \times 40\% = 18\%$
$2,1 V_E = 100$	eau fixée chimiquement $0,55 \times 40\% = 22\%$
eau = 48 %	
Ciment = 52 %	Ciment hydraté = 40 %
	Ciment non hydraté = 12 %

IV.3.3.2 Evolution physico-chimique de la pâte de ciment

Les grains de ciment trempés dans l'eau vont progressivement se transformer suivant le processus décrit dans le Tableau IV-18 suivant.

Tableau IV-18 : progression des grains de ciment trempés dans l'eau

Temps	Illustration	Phénomènes
Gâchage		L'eau entoure chaque grain de ciment. Soit 1 g de ciment ayant une surface spécifique de 5000 cm^2 et gâché avec 0,5 g d'eau ($E/C = 0,5$). Chaque grain de ciment se trouverait entouré d'une pellicule d'eau de $500 \text{ mm}^3/500000 \text{ mm}^2$, soit $1/100 \text{ mm}$, soit 1 m d'épaisseur. Cette eau forme un réseau de capillaires.
Entre le gâchage et la prise		L'eau pénètre dans les grains et libère des molécules qui se regroupent en surface sous forme de microcristaux de silicates de calcium hydraté qui s'enchevêtrent et forment le gel de tobermorite (voir 5.6.3.1.).
Prise : quelques heures après gâchage		La formation de gel se poursuit et les capillaires se rétrécissent. La pâte devient ainsi moins ouvrable mais cette raideur peut être détruite mécaniquement. Cet état, appelé "thixotropique", caractérise le raidissement observé dans les systèmes colloïdaux lorsque l'élément colloïdal n'est présent qu'en petite proportion. En fin de prise, la surface spécifique développée par le gel est d'environ $50000 \text{ cm}^2/\text{g}$.
24 h après gâchage		Les capillaires entre grains sont plus ou moins comblés par le gel suivant la valeur du rapport E/C , conditions de durcissement, etc.
Ultérieurement		Le gel continue à se développer; les joints de soudure se multiplient et la densité du gel s'accroît. Ces deux évolutions expliquent le durcissement. Toutefois, par l'accroissement de compacité du gel, l'eau a de plus en plus de difficultés pour pénétrer dans le grain et transporter vers l'extérieur les molécules pour les rassembler en tobermorite. Ce phénomène explique le ralentissement de la progression des résistances mécaniques.

IV.4 Domaines d'application des ciments

Les applications des ciments sont nombreuses mais il faut être capable de sélectionner le plus adapté en fonction de l'utilisation et de la destination de l'ouvrage. Le Tableau IV-19 fait état de domaines d'emploi couverts par les ciments réellement fabriqués.

Tableau IV-19 : domaines d'utilisations des ciments

Domaines d'utilisation		Catégories et classes de ciments recommandées	
Domaines d'utilisation courants	Bétons et mortiers prévus pour des conditions normales, à savoir : <ul style="list-style-type: none"> • temps normal de décoffrage, démoulage et/ou mise en service; • température ambiante moyenne ; • absence d'agents agressifs. 	CEM I 42,5 ou CEM III/A 42,5	
Domaines d'utilisation particuliers	Vitesse de durcissement réduite. Cas des mortiers et bétons pouvant ou devant durcir lentement.	CEM I 32,5 ou CE III/A 32,5 CEM III/B 32,5	
	Vitesse de durcissement accélérée. Cas des bétons devant être très rapidement décoffrés, démoulés et/ou mis en service.	CEM I 52,5 R ou CEM III/A 52,5	
	Température basse (période hivernale)	CEM I 52,5	
Ambiance ou contacts anormaux	Présence d'agents agressifs	Sulfates	CEM III/C 32,5 HSR ou Ciment HSR
		Sels de magnésium	CEM III/C 32,5 HSR
	Ouvrages de grande masse (1)		Ciments spéciaux

Les réactions chimiques liées à l'hydratation et au durcissement du béton provoquent immanquablement un échauffement de la masse du béton frais, suivi d'un refroidissement progressif avec diminution de volume appelée *retrait thermique*.

Les ouvrages de grande masse sont fréquemment sujets à une fissuration résultant de ces mouvements thermiques empêchés. En effet, la dilatation thermique qui accompagne l'échauffement au cours du premier durcissement est absorbée par fluage, tandis que la contraction provoquée par le refroidissement engendre des contraintes internes que le ferraillage, relativement peu important de ces ouvrages, ne peut répartir. Ce problème affecte particulièrement les ouvrages épais et de grands développements tels que les radiers d'écluse, les murs de quai, les barrages, certains tunnels et

ponts,...

Il existe divers moyens pour réduire ce phénomène par des mesures de composition, de conception ou d'exécution. Une précaution indispensable consiste à recourir à un ciment à *faible chaleur d'hydratation*, c'est-à-dire s'hydratant plus lentement et, ce faisant, dégageant plus progressivement sa chaleur. Bien entendu, de tels ciments développent plus lentement leur résistance, spécialement aux jeunes âges.

Parmi les multiples agents agressifs auxquels le béton peut se trouver confronté, il s'en trouve trois particulièrement répandus : les sulfates (

Tableau IV-20), les sels de magnésium (Tableau IV-22) et les produits acides (Tableau IV-21). Ces agents sont généralement véhiculés par l'eau et attaquent forcément les bétons en contact avec cette eau. En général, il est rare qu'une eau ne contienne que l'agent agressif; ce dernier s'y trouve presque toujours en compagnie d'autres produits dissous qui, suivant leur nature et leur concentration, peuvent modifier singulièrement (accroître ou réduire) le caractère agressif de cette eau.

Il faut en outre souligner que la résistance du béton aux agents agressifs ne dépend pas seulement de l'incompatibilité chimique entre le ciment et le milieu agressif mais également de :

- la qualité du béton, notamment sa compacité qui le met à l'abri d'attaques profondes;
- les conditions mêmes de l'attaque: l'action répétée par à-coups ou en continu de l'agent agressif accroît le caractère destructeur de cet agent; les états sec/mouillé alternés provoquent des migrations susceptibles de drainer l'agent agressif en profondeur.

En conclusion, la compacité s'avère le facteur essentiel de protection des bétons vis-à-vis des agents agressifs.

Tableau IV-20 : comportement vis-à-vis des sulfates

Teneur en SO ₃ ou SO ₄ [mg/l]	Degré de nocivité	Ciment recommandé
200 < - < 600	peu nocif	indifférent
600 < - < 3000	nocif	ciment aussi riche que possible en laitier ou ciment résistant aux sulfates
3000 < -	très nocif	ciment résistant aux sulfates plus éventuellement protection supplémentaire pour les fortes concentrations

Tableau IV-21 : comportement vis-à-vis des acides

pH de l'eau	Degré de nocivité	Ciment recommandé
5 < - 6	≈ nocif	ciment aussi riche que possible en laitier
< 4	très nocif	aucun ciment ne résiste; la protection doit être assurée par une couverture résistant aux acides

Tableau IV-22 : comportement vis-à-vis des sels de magnésium

Teneur en Mg [mg/l]	Degré de nocivité	Ciment recommandé

100 < - < 300	peu nocif	indifférent
300 < - < 1500	nocif	ciment riche en laitier
1500 < -	très nocif	ciment à plus de 80 % de laitier + éventuellement protection supplémentaire pour les fortes concentrations

IV.5 Composites à base de ciments

La pâte à ciment est rarement employée seule. On la rencontre surtout en association avec du sable, auquel cas on forme un **mortier**, ou avec du sable et du gravier, le **béton**.

Les mortiers et bétons font prise et durcissent dans des conditions similaires à celles des pâtes pures de ciment. C'est d'ailleurs la prise du liant qui est la cause de l'évolution des mélanges d'agrégats inertes et de pâtes actives, les grains d'agrégats étant liés à cette pâte. Il est nécessaire, pour avoir un produit irréprochable, que tous les grains inertes, des plus petits aux plus gros, soient non seulement enveloppés de pâte de ciment, mais qu'ils adhèrent à cette dernière.

Cette adhérence, ou adhésivité, parfois difficile à réaliser pour les liants hydrocarbonés (en raison du contact entre un liant hydrophobe, le bitume, et un agrégat généralement hydrophile), est au contraire beaucoup plus aisée à obtenir avec les mortiers et bétons hydrauliques. Ceci ne signifie nullement qu'il ne faille pas attacher le plus grand soin à sa réalisation.

Plusieurs conditions sont indispensables à l'adhérence liant-agrégat :

- il faut que les grains d'agrégats soient hydrophiles, ce qui élimine les charbons de terre et la plupart des lipophiles,
- il faut que les grains soient mouillés par l'eau, soit directement, soit par l'eau de gâchage, de manière à permettre les relations d'adhérence entre les grains de ciment faisant prise et les grains inertes. L'eau, par sa tension superficielle, "véhicule" ces ponts d'adhérence. Il faut donc tenir compte de cette eau de mouillage dans la quantité totale d'eau de gâchage,
- la relation d'adhérence entre le liant et les grains inertes doit être une relation d'affinité,
- l'adhérence du liant au grain inerte rend indispensable la propreté de ces derniers. Les interpositions sous forme de pellicule de colloïdes, d'argile, de matières organiques,... rendent aléatoire ou illusoire le contact réel des grains inertes et des éléments actifs du liant,
- l'enrobage parfait des grains par des fils d'une pâte à ciment douée d'une viscosité nécessairement élevée, comporte des grains inertes. La dépense d'énergie de malaxage est rarement suffisante, dans ces cas, pour obtenir une dispersion homogène et régulière des grains les plus fins dans la pâte de ciment. La répartition des grains de ciment dans l'eau de contact ne se fait plus d'une manière homogène si la teneur en grains fins est trop importante. En fait, les mortiers et bétons hydrauliques ne doivent pas comprendre des grains de diamètre inférieur à 200 microns autres que les grains de ciment eux-mêmes ($\varnothing \approx 80$ microns).

Toutes ces considérations sont également valables pour des formes moins usitées de composites à liants hydrauliques, comme le **sol-ciment**.

En mélange avec des sols sablonneux et limoneux à raison de 5 à 10 % en poids, le ciment améliore notablement, au point de les transformer, les propriétés des sols. Par compactage approprié d'un mélange intime de sol, de ciment et d'une quantité déterminée d'eau (souvent déjà contenue dans le sol), on obtient un matériau dit "sol stabilisé" dont la résistance à la compression à 7 jours peut atteindre 2 à 2,5 N/mm². Ainsi traité, un sol constitue un matériau économique de fondation pour revêtement routier.

Dans certains cas, la phase solide inerte peut se présenter sous forme filiforme. C'est selon ce principe que sont élaborés les produits en **fibro-ciment**.

En raison de la faible résistance à la traction de la pâte à ciment durcie, des éléments faits de ce matériau et se présentant sous forme de plaques minces seraient fragiles au point de ne pouvoir être manipulées. En armant la pâte à ciment par 10 à 15 % en poids de courtes fibres de cellulose ou de polytéthylène (autrefois des fibres d'asbeste), on obtient un produit plus résistant en traction. Bien que réparties dans la masse de la pâte à ciment, elles constituent une micro-armature très efficace conférant à l'asbeste-ciment une résistance à la traction de 10 à 20 N/mm².

CHAPITRE V : LIANTS AUTRES QUE LE CIMENT

V.1 Chaux

La chaux est un des plus anciens matériaux de construction : elle était déjà utilisée, en combinaison avec la pouzzolane naturelle, dans les ciments romains. Il y a lieu de distinguer les **chaux aériennes** et les **chaux hydrauliques**.

V.1.1 Chaux aériennes

Les chaux aériennes durcissent en réagissant avec le CO₂ de l'air : c'est un processus lent et progressif.

V.1.1.1 *Fabrication*

Les chaux aériennes sont obtenues par calcination du calcaire vers 850°C dans des fours verticaux ou des fours à tambours (

Figure V-1). Selon la pureté du calcaire (CaCO₃), on obtient de la chaux grasse (CaCO₃ pratiquement pur) ou des chaux maigres (calcaire contenant moins de 5 % d'argile). La réaction générale est la suivante :



Le calcaire est introduit dans le four sous la forme de bloc de granulométrie (100 à 200 mm) afin d'obtenir une bonne circulation des gaz chauds autour des blocs. A la fin de la cuisson, on obtient des blocs de chaux vive.

La masse volumique apparente de toutes les pierres utilisées industriellement pour la fabrication de chaux se caractérise par une densité inférieure à celle de la calcite (Tableau V-1). Les pierres présentent en effet une porosité pouvant atteindre 30 %.

Tableau V-1 : calcination du calcaire et obtention de la chaux vive

Caractéristique	CaCO ₃	→ CaO	+ CO ₂
Poids moléculaire	100,09	56,08	44,01
Masse volumique apparente (g/cm ³)	1,5 - 2,7	1,4 - 1,9	
Masse volumique réelle (g/cm ³)	2,71	3,33	
Porosité (%)	0 - 40	40- 60	

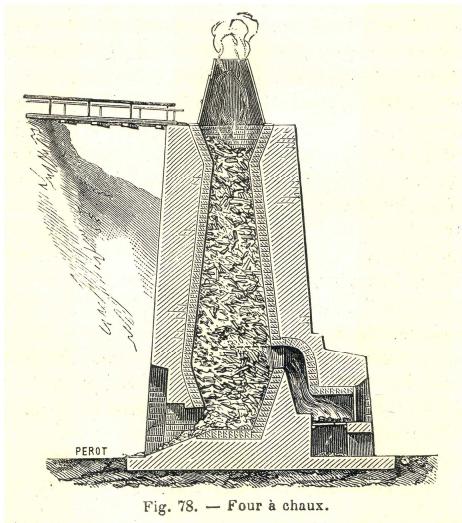


Fig. 78. — Four à chaux.

Four à chaux ancien (avec enfournement du calcaire et du combustible)



Four à chaux sur le site de Moha (photo T. Japin, 2008)

Figure V-1 : fours à chaux

Si la chaux est destinée à être utilisée comme chaux vive, elle est broyée aux dimensions souhaitées. Si la chaux est destinée à être utilisée comme chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les blocs de chaux vive sont aspergés d'eau ou immergés dans un bac rempli d'eau. Si on veut obtenir une poudre sèche, on adapte la quantité d'eau pulvérisée sur la chaux vive. La réaction d'extinction



est fortement exothermique et a pour effet de pulvériser les blocs en une poudre fine (Figure V-2 - dimension moyenne des grains: $5\mu\text{m}$). Il y a lieu de prendre des précautions pour que la chaux éteinte ne se recarbonate pas en contact avec le CO_2 de l'air. Elle doit être emballée hermétiquement ou maintenue sous eau (lait de chaux).



Figure V-2 : hydratation d'un bloc de chaux vive à l'air libre

L'hydratation de la chaux vive en chaux hydratée s'accompagne d'un foisonnement important (Tableau V-2).

Tableau V-2 : hydratation de la chaux vive en chaux hydratée [Dumont 1999 et OATES 1998]

Caractéristique	CaO	+ H ₂ O	→ Ca(OH) ₂
Poids moléculaire	56,08	18,01	74,09
Masse volumique apparente (g/cm ³)	1,4 -1,9		0,45 -0,65
Masse volumique réelle (g/cm ³)	3,33	1	2,24
Volume molaire (cm ³ /mole)	56,0/3,33=16,8		74,0/2,24 = 33,1

Le doublement du volume molaire (de 16,8 à 33,1 cm³/mole) est responsable de l'effet de foisonnement lors de l'hydratation.

V.1.1.2 Caractéristiques des chaux

Les principales caractéristiques de la chaux aérienne sont données au Tableau V-3.

Tableau V-3 : caractéristiques physiques de la chaux

Caractéristiques	Chaux vive ⁽¹⁾	Chaux éteinte ⁽²⁾
Aspect	fine poudre blanche	fine poudre cristalline incolore
Structure cristalline	cubique	hexagonale
Poids moléculaire	56,8	74,09
Poids spécifique	3,40 g/ml	2,342 g/ml
Densité apparente tassée (ISO 787-11)	1,100 g/ml	0,650 g/ml
Densité apparente non tassée	0,900 g/ml	0,350 g/ml

La densité apparente de la chaux aérienne est de 0,7 et que sa densité réelle est de 2,75.

Chaux vive⁽¹⁾

- finesse (tamisage sec – ISO 565)
 - passant à 200 µm : 99,9 %
 - passant à 90 µm : 96 %
- réactivité T 60°C (EN 459-2) : 1min
- CaO total : 96 %

Chaux éteinte⁽²⁾

- finesse (tamisage sec – ISO 567) : 98 % < 75 µm
- diamètre moyen des particules (tamisage laser) : 5 µm
- surface spécifique (BET) : 17 m²/g
- Ca(OH)₂ total : 97,70 %

⁽¹⁾ : chaux vive moulu 0/90 µm BTS – "Supervicat" Carmeuse S.A.

⁽²⁾ : chaux hydratée – "Supercalco 95" Carmeuse S.A.

La chaux est relativement soluble (1,3 g/litre à 20°C), ce qui limite son utilisation plutôt en zone protégée de l'eau.

V.1.1.3 Chaux aériennes grasses et maigres

Les chaux aériennes grasses sont des chaux aériennes obtenues au départ de calcaires quasi purs, tandis que les chaux aériennes maigres sont obtenues au départ de calcaires qui peuvent contenir jusqu'à 5 % d'argile.

V.1.1.4 Modes de réaction

Les liants à base de chaux aériennes réagissent à température ambiante avec le CO₂ de l'air pour reformer le CaCO₃. Cette réaction est lente, et lorsque l'épaisseur du mortier ou du béton est très épaisse, le temps pour durcir l'élément à cœur peut prendre des dizaines d'années ou des siècles (diffusion du CO₂). Lorsque le liant est utilisé comme revêtement en couche mince, la réaction est suffisamment rapide pour obtenir rapidement une bonne cohésion et une bonne adhésion au support.

V.1.2 Chaux hydrauliques naturelles

V.1.2.1 Fabrication

Les chaux hydrauliques naturelles sont obtenues par calcination de roches calcaires contenant un pourcentage d'argile supérieur à 5 % (généralement 15 – 20 %). Elles contiennent 6,5 à 7 % au moins (et souvent nettement plus) d'argile dans leurs composés crus. Elles sont par conséquent faites de mélanges de calcaires et de marnes, soit de calcaires argileux. La cuisson est réalisée vers 1000°C, ce qui provoque quelques réactions entre les éléments CaO et SiO₂ et Al₂O₃ (voir fabrication du clinker). On n'obtient pas de C₃S vu que la température est trop basse pour former ce composé hydraulique.

A la sortie du four, on obtient la chaux "pure" et le grappier (grains durs de couleur grisâtre). Le grappier est formé des principaux produits de réactions de CaO + argiles : C₂S, C₃A, ...etc. Les différentes catégories de chaux hydrauliques naturelles s'obtiennent par broyage en proportions variées de grappiers et de chaux pures.

Selon ce dosage, l'indice d'hydraulicité (*i*) varie de 0 à 0,5 (Tableau V-4):

$$i = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO + MgO}$$

Tableau V-4 : indice d'hydraulicité et prise de différentes chaux hydrauliques

Types de chaux	% d'argile	<i>i</i>	Durée de prise sous eau
Grasse	≈ 0	0 à 0,1	6 mois
Faiblement hydraulique	5 – 8	0,1 – 0,16	15 à 30 jours
Moyennement hydraulique	8 – 14	0,16 – 0,30	10 – 15 jours
Hydraulique	14 – 19	0,3 – 0,4	2 à 4 jours
Eminemment hydraulique	19 – 22	0,4 – 0,5	< 2 jours

En définitive, ce qui différencie les chaux hydrauliques des ciments, c'est, d'une part, que les chaux hydrauliques contiennent de la chaux à l'état libre en quantité assez notable (parfois 70 %) et, d'autre part, que la pulvérulence des chaux hydrauliques est obtenue non par broyage comme pour les ciments, mais par simple extinction comme pour les chaux aériennes. Une part notable de cet oxyde de calcium est à l'état combiné mais 10 % se trouvent à l'état libre (Tableau V-5).

Tableau V-5 : composition type de chaux hydraulique

Composant minéral	Teneur [%]
SiO ₂	5 - 23
Al ₂ O ₃	1 - 10
CaO	60 - 85
MgO	0 - 5
SO ₃	0 - 3
Insolubles	1 - 7

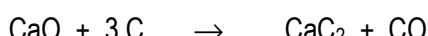
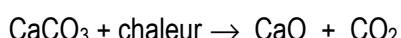
V.1.2.2 Mode de réaction

Les chaux hydrauliques réagissent à la fois à l'air et sous eau. Les chaux hydrauliques réagissent sous eau par réaction des composants hydrauliques (C₂S, C₃A, C₄AF) tandis qu'elles réagissent à l'air par réaction de carbonatation du Ca(OH)₂ avec le CO₂ de l'air. Ce qui distingue les chaux hydrauliques naturelles des ciments est la présence d'une quantité importante de chaux libre.

La résistance d'un mortier au sable (1:3) est de l'ordre de 2 N/mm² à la traction et de 6 N/mm² en compression, après conservation de 28 jours à l'air. La résistance augmente avec le temps lors de la conservation à l'air, suite à la carbonatation, ce qui produit un retrait et éventuellement une fissuration.

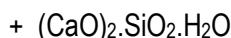
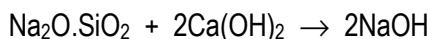
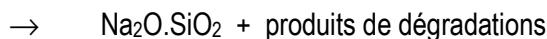
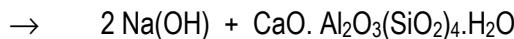
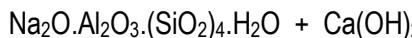
V.1.3 Chaux hydrauliques artificielles

La **chaux industrielle** provient du traitement de la betterave dans l'industrie du sucre. La chaux permet de précipiter les impuretés du jus de betteraves (utilisation de 32 kg de CaO/tonne de betteraves). Les résidus de ce traitement sont utilisables après calcination. Le calcaire est introduit dans le processus de fabrication :



La chaux résiduaire est utilisée comme chaux aérienne. La chaux est employée dans la stabilisation des sols à la manière des ciments. Elle est pourtant plus adaptée que le ciment au travail des sols argileux. De plus, on l'emploie le plus souvent comme expédient pour stabiliser momentanément un sol qui recevra des traitements ultérieurs.

La chaux réagit avec les argiles minérales du sol ou avec les éléments fins à caractère pouzzolanique comme les silicates hydratés, pour former des gels de silicate de calcium insolubles dans l'eau et qui cimentent les particules du sol. La réaction qui se produit est la suivante :



Ce dernier produit précipite et forme un gel, un cimentage dans le sol.

V.1.4 Utilisation des chaux

V.1.4.1 Mortiers de maçonneries et d'enduits

V.1.4.1.1 Buts de l'utilisation des chaux

A l'état frais, les chaux grasses hydratées, de par la finesse de leurs grains, assurent aux mortiers de maçonnerie et d'enduits une bonne ouvrabilité au sens large (mortiers plus onctueux qui ont une meilleure rétention d'eau, un moindre ressauage et un meilleur "collant" vis-à-vis du support). A l'état durci, en fonction de la proportion de chaux grasse hydratée dans le mélange (ciment + chaux grasse hydratée), on constate une diminution de la résistance en compression, tandis que la déformabilité augmente (double pour chaque remplacement de 50 kg de ciment par 50 kg de chaux grasse hydratée).

V.1.4.1.2 Mortiers de maçonnerie

Un mortier de maçonnerie contient traditionnellement (NBN B 14-001) 300 kg de liant (ciment et chaux grasse) pour 1 m³ de sable sec (sable moyen). Un mortier **bâtarde** est un mortier contenant un mélange de ciment et de chaux. Pour les maçonneries de fondation à plus haute résistance, le dosage est porté à 400 kg de ciment (pas de chaux). Pour les maçonneries à l'extérieur, le dosage en ciment ne descend pas en-dessous de 200 kg/m³ de sable. La résistance en compression s'étend de 2 à 2,5 MPa.

Exemples : mortiers C 300; C 250 – G 50; C 200 - X 100)

C = ciment; G = chaux grasse hydratée; X = chaux hydraulique artificielle.

V.1.4.1.3 Mortiers d'enduits

Un mortier d'enduit est dosé à 300 à 600 kg de liant par m³ de sable sec. La formulation et les conditions d'application dépendent du support et de l'environnement (intérieur ou extérieur). En général, plus le support est compact (peu poreux), plus le dosage en ciment de la première couche mince sera élevé [on dose la première couche (gobetis) à environ 600 kg de ciment par m³ de sable]. Cette haute teneur en ciment conduirait, si la couche était épaisse, à un retrait et à un décollement de l'enduit. Les couches suivantes (2 x 7 à 10 mm) sont constituées de liants composés de (C 250 –

G ou X 250) ou (C 150 – G ou X 150) selon l'environnement et le support. Le dosage le plus élevé est donné pour des supports en maçonneries de moellons ou de briques.

V.1.4.2 Mortiers pour restauration de maçonneries anciennes

Avant la production du ciment, les mortiers de maçonneries étaient réalisés avec des mélanges de chaux grasses et de pouzzolanes diverses.

Si la restauration de tels ouvrages est entreprise avec des mortiers uniquement à base de ciment, on constate, après quelque temps, l'apparition de dégâts importants à la maçonnerie : les mortiers à base de ciment moderne sont trop résistants, trop peu déformables et trop imperméables. Les déformations des ouvrages conduisent à la fissuration et à l'éclatement des éléments maçonnés tandis que l'humidité située dans l'épaisseur de l'élément ne peut plus s'échapper normalement.

Les artisans restaurateurs adoptent des formulations pour répondre à ces défis (utilisation de mélanges de chaux grasses ou hydrauliques naturelles avec divers pouzzolanes et sables adaptés).

V.1.4.3 Mortiers de plafonnage

Comme le mélange (ciment + plâtre) est interdit vu le danger de formation d'ettringite secondaire, les mortiers de plafonnage peuvent être constitués de chaux et de plâtre.

Exemple de formulation (en volume) pour un enduit intérieur:

- couche de fond
 - sur brique ou béton cellulaire: 1 plâtre + 3 chaux + 5 sable
 - sur béton: 2 plâtre + 4 chaux + 5 sable
- finition: 1 plâtre + 6 chaux en pâte + ½ de sable.

V.1.4.4 Briques silico-calcaires

Les briques silico-calcaires sont fabriquées au départ d'un mélange de chaux vive (CaO), de sables fins et d'eau. Ce mélange étant très réactif, une élévation brusque de la température, due à l'extinction de la chaux vive, de produit dans le mélange. Le Ca(OH)₂ formé réagit avec le SiO₂ pour former des combinaisons dotées d'une cohésion suffisante pour pouvoir être moulées (par compression) sous forme d'éléments (briques ou blocs de formes diverses). Les éléments moulés sont ensuite placés en autoclave pour compléter la formation des silicates [en autoclave, les réactions sont accélérées, tout en empêchant l'eau de s'échapper du mélange réactif (200°C, 14 atmosphères, 8 heures)]. A la sortie de l'autoclave, les éléments sont prêts à être emballés.

Les principales propriétés des briques silico-calcaires sont (normes NBN B 24-2001 et B 21-003) :

- résistance caractéristique à la compression : > 15 ou > 25 MPa (selon la norme choisie)
- coefficient de dilatation : 10×10^{-6} m/m °C
- conductibilité thermique (maçonnerie) : 0,97 ou 0,75 W/m °K
- comportement vis-à-vis de l'eau
 - perméabilité à la vapeur d'eau : $\mu = 4$ à 21
 - absorption d'eau (en volume après 48 h d'immersion) : 24 %
 - remontée capillaire à long terme : 400 mm
 - stabilité dimensionnelle : 0,4 mm/m
 - coefficient de perméabilité à l'eau : 1×10^{-9} m/sec.

V.1.4.5 Utilisation des chaux techniques routières

V.1.4.5.1 Stabilisation des sols

Lorsque certains sols ne présentent pas les caractéristiques géotechniques nécessaires, ils peuvent éventuellement être traités à la chaux. Ces sols présentent généralement un excès d'eau. Le principe consiste à "travailler" le sol avec un engin de génie civil qui permet de mélanger l'argile ou le limon avec une certaine quantité de chaux (2 à 4 %). Cette technique permet, d'une part, de diminuer la quantité d'eau et, d'autre part, de modifier le comportement mécanique du sol.

Le traitement à la chaux vive permet de diminuer la quantité d'eau car :

- le mélange permet l'aération du sol et donc l'évaporation de l'eau;
- l'extinction de la chaux vive produit de la chaleur qui permet aussi une évaporation supplémentaire d'eau;
- une partie de l'eau du sol se combine chimiquement à la chaux ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$)

D'autre part, l'incorporation de chaux va produire des ions Ca^{++} qui vont modifier physiquement et chimiquement l'argile :

- polarisation électrique des feuillets d'argile et diminution de la quantité d'eau liée chimiquement à ces feuillets;
- formation de composés types CSH et ASH à plus long terme.

V.1.4.5.2 Constitution de couches de fondation

Il est possible de constituer des fondations par des "bétons" constitués de graviers et de liants adaptés. On distingue :

- les liants binaires (laitier – chaux) : la chaux a comme objectif d'enclencher l'hydratation du laitier de haut-fourneau (liant hydraulique latent).
Exemple de composition : CaO (1 – 2 %) – laitier (15 – 20 %) – sable + gravier.
- les liants ternaires (chaux – cendres volantes – CaCl_2) : la réaction chaux – cendres volantes est activée par un accélérateur (CaCl_2). A ce liant, il y a lieu d'adoindre le squelette granulaire (sable + gravier).

V.1.4.5.3 Modification des enrobés bitumineux

L'adjonction de 1 à 2 % de Ca(OH)_2 améliore les enrobés bitumineux.

V.1.4.6 Utilisations diverses

L'industrie de la construction n'est pas le principal utilisateur de chaux. On en retrouve dans les domaines d'activité suivants :

- sidérurgie (37 %) : la chaux est ajoutée dans les convertisseurs pour diminuer la teneur en Si, P, S, Mn (60 à 70 kg de CaO par tonne d'acier);
- construction routière (17 %) : stabilisation et assèchement des sols;
- construction (80. 10^3 T) : surtout chaux hydraulique;
- traitement des eaux (265. 10^3 T) : station d'épuration;
- traitement des effluents gazeux (116. 10^3 T) :
 - fixation du SO_2 (ou HCl ou HF)
$$\text{Ca(OH)} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$$
 (sulfogypse : voir chapitre "Plâtre");
 - fixation HCl (incinération des ordures ménagères)
$$\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
- amendement agricole (261. 10^3 T) (y compris les chaux magnésiennes);

- chimie ($52 \cdot 10^3$ T) – CaC_2 , CaCO_3 précipité;
- pâte à papier ($68 \cdot 10^3$ T) (270 kg/tonne de papier).

V.2 Plâtre

Le plâtre est un liant hydraulique obtenu par cuisson du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vers 250°C . Il comprend surtout, sous sa forme commune, un hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ qui, réduit en poudre et gâché avec l'eau, fait prise et reconstitue l'hydrate à deux molécules d'eau.

Le plâtre appartient à la famille des évaporites et résulte de l'évaporation des eaux sursaturées des lagunes marines. L'eau de mer contient du calcium, du sodium, du potassium, des ions négatifs tels le chlore, CO_3 et SO_4 . L'évaporation ne se débarrasse que de l'eau, ce qui fait qu'au fur et à mesure de l'évaporation, les sels se concentrent de plus en plus (Figure V-3).

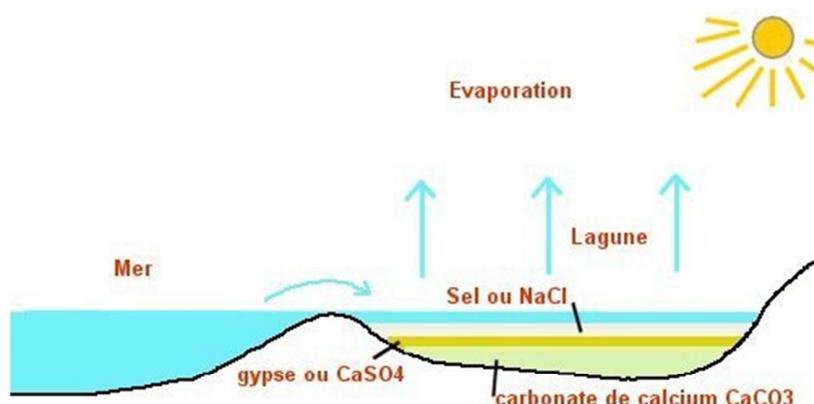


Figure V-3 : formation du gypse (ou du CaSO_4)

Il peut également être d'origine artificielle : le *phosphogypse* se forme lors de la fabrication de l'acide phosphorique, par procédé humide, à partie de phosphate. Les minéraux pulvérisés sont traités à l'acide sulfurique, procédé qui entraîne la formation d'acide phosphorique.

Beaucoup moins résistant mécaniquement que le ciment, très sensible à l'action de l'humidité, il n'est pas utilisé dans le gros œuvre soumis à de fortes contraintes, ni pour des travaux extérieurs. On l'emploie généralement pour les enduits, les cloisons, les lambris, les ravalements, ...etc. On dispose dans la pratique de plusieurs catégories de plâtre, en fonction du degré d'hydratation du sulfate et de la finesse de mouture :

- les **plâtres à prise rapide, à faible résistance**: ils proviennent du gypse calciné à 200°C et sont composés principalement de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. On les emploie comme plâtre de bâtiment (parois verticales et plafonds). Les temps de prises sont de l'ordre de 8 à 15 minutes, voire moins;

- les **plâtres à prise normale** : ils proviennent du gypse calciné à 500°C et sont constitués principalement d'anhydrite CaSO_4 . On les emploie pour la réalisation de planchers ou de produits spéciaux. Les temps de prise sont de l'ordre de 10 à 45 minutes.

A l'intérieur de chacune de ces catégories, en fonction du degré de finesse de la poudre, on aura les **plâtres fins** ou les **plâtres gros**. L'**hydratation** du plâtre se produit de la manière suivante :

- l'hémihydrate ou l'anhydrite sont très solubles dans l'eau (10 g par litre à température ambiante). Il passe donc en solution jusqu'à saturation de l'eau présente;
- il se transforme en biphosphate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), qui est beaucoup moins soluble dans l'eau (2 g/litre). Il y a donc excès et précipitation du $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ avec formation de longues aiguilles qui s'enchevêtrent et donnent à l'ensemble ses caractéristiques mécaniques.

L'**eau de gâchage** a une influence très sensible sur le durcissement de la prise et sur le durcissement et la résistance : la rapidité de prise est d'autant plus grande que la quantité d'eau se rapproche davantage de la quantité strictement nécessaire à l'hydratation. La finesse de mouture du plâtre joue dans le même sens. La quantité d'eau strictement nécessaire pour hydrater :

- le $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ est théoriquement de 25 % en poids, et
- le CaSO_4 , de 26,5 %.

On constate de faibles variations autour de ces valeurs moyennes par suite des impuretés (calcaire), des incuits (gypse) ou des surcuits (anhydride soluble).

Pratiquement, on gâche le plâtre avec un large excès d'eau pour éviter une prise trop brutale et pour rendre la pâte maniable durant un temps suffisant. On emploie couramment 75 % d'eau pour les plâtres fins et 65 % pour les plâtres gros. Une fois la prise réalisée, l'eau présente dans la structure peut jouer un rôle néfaste. Comme la solubilité des cristaux formés est appréciable, l'enchevêtrement de ces cristaux et, partant, la cohésion de l'édifice s'effondrent en présence d'eau :

- une éprouvette de plâtre conservée pendant 7 jours en atmosphère sèche peut développer 7N/mm² en compression;
- dans les mêmes conditions, mais avec conservation sous eau, on obtient 2 N/mm².

Le plâtre est un bon régulateur d'hygrothermique dans le bâtiment.

V.3 Ciments alumineux

V.3.1 Définition

Le ciment alumineux fondu est un liant hydraulique qui résulte de la mouture, après cuisson et fusion, d'un mélange composé principalement d'alumine, de chaux, d'oxyde de fer et de silice, dans des proportions telles que le ciment obtenu renferme au moins 30% d'alumine en masse. Il est obtenu en remplaçant l'argile par de la bauxite et en portant la cuisson jusqu'à la fusion.

La valeur du rapport teneur en alumina/teneur en chaux est déterminée de façon à ce que le constituant minéralogique principal soit de l'aluminate monocalcique (CA); cette valeur est habituellement comprise entre 0,85 et 1,4.

V.3.2 Caractéristiques et performances

Les principales caractéristiques de ce type de ciment sont:

- Temps de prise sur mortier: au moins 1h30,
- Resistances mécaniques inférieures nominales

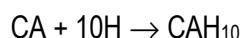
Temps	à 6h	à 24h	à 28jours*
Compression	34	53	65
Traction	4,4	5,8	6,5

* cette valeur ne peut être retenue pour le dimensionnement

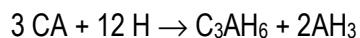
Il est important de retenir la valeur minimale qui survient **après** passage par une résistance maximale. La valeur minimale correspond à la conversion presque totale du CAH₁₀ en C₃AH₆. Au delà de ce minimum, les resistances remontent grâce à l'hydratation de CA résiduel et de phases secondaires.

V.3.3 Hydratation

A basse température (<15°C), l'hydratation du ciment alumineux entraîne la formation d'hydrates métastables



A plus haute température (>50°C), on observe la formation d'hydrates stables, soit directement:



soit indirectement



Cette réaction libère de l'eau, ce qui contribue à l'augmentation de la porosité et donc, à une diminution de la résistance.

Il est possible de mesurer l'évolution de la conversion de l'hydrate métastable :

$$\text{degré de conversion (\%)} = \frac{\text{masse du } C_3AH_6 \times 100}{(\text{masse du } C_3AH_6 + \text{masse du } CAH_{10})}$$

La conversion est favorisée par une température et une humidité plus élevées. Dans la pratique, celle-ci est rapidement atteinte, soit à cause de l'échauffement de l'ouvrage, soit à cause des conditions de cure ou d'étuvage éventuel. On observe que le temps pour atteindre le minimum de résistance est divisé par un facteur 10 chaque fois que la température augmente de 20°C.

V.3.4 Propriétés des bétons à base de ciments alumineux

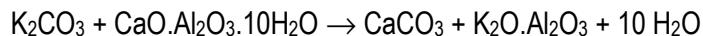
Ces bétons peuvent supporter des sollicitations jusqu'à 1250°C. Ils présentent également une bonne résistance aux chocs thermiques. Ils sont également très performants – car très durs – pour résister aux effluents chargés de matières solides. Ils durcissent même par temps froid (jusqu'à -10°C et moins sous certaines conditions).

D'un point de vue chimique, ils se comportent très bien en présence d'acides car ils ne contiennent pas de Portlandite et les hydrates formés sont stables vis-à-vis des agents chimiques. Lorsque certains hydrates sont attaqués, plusieurs produits de réaction, insolubles et non gonflants, forment une couche protectrice et peu poreuse. Ils résistent très bien à la corrosion biogénique (réseaux

d'assainissement). En général, un béton compact à base de ciment alumineux et $E/C < 0,35$ résistera à une solution acide de pH supérieur à 3,5.

La résistance à l'eau de mer est excellente : les chlorures conduisent à la formation de monochloroaluminates. Le béton résiste bien aux sulfates pour $E/C \leq 0,40$ et une teneur en ciment alumineux $> 400\text{kg/m}^3$

Les bases fortes attaquent les ciments alumineux, plus particulièrement en présence de CO_2 : c'est le phénomène d'hydrolyse alcaline. En présence de KOH ou NaOH, il se forme du K_2CO_3 ou du Na_2CO_3 , qui sont agressifs pour le béton à base de ciment alumineux



Le carbonate de potassium est régénéré par la réaction avec le CO_2 de l'air



Le carbonate régénéré peut à son tour provoquer l'hydrolyse d'autres hydrates. Ces réactions nécessitent des alcalins, du CO_2 , de l'humidité et une structure poreuse.

Les alcalins peuvent exsuder d'un béton à base de ciment Portland ou provenir d'agrégats à l'intérieur du béton à base de ciment alumineux.

V.3.5 Applications

V.3.5.1 Bétons de protection

Lorsque les conditions d'exploitation mettent les infrastructures à rude épreuve - notamment dans les industries lourdes comme la sidérurgie, la pétrochimie ou les alumineries - les bétons de CAC (ciment alumineux) permettent de constituer une couche de protection augmentant la durabilité des ouvrages :

- Béton de protection contre la chaleur élevée et les chocs thermiques,
- Béton de protection contre l'usure mécanique par abrasion et par impact,
- Béton de protection des ouvrages hydrauliques soumis à l'abrasion, l'érosion et l'impact,
- Béton de protection contre la corrosion par les acides dilués ($\text{pH} > 4$) en milieu industriel,
- Béton de protection contre la corrosion biogénique dans les réseaux d'assainissement.

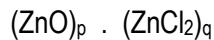
V.3.5.2 Bétons rapides

Que ce soit pour une construction neuve ou pour une réparation, le délai de remise en service est souvent un élément important, voire critique dans certains cas. Le développement très rapide de résistance par les bétons de CAC permet de planifier des remises en service quelques heures seulement après la mise en place :

- Réparation de nuit de dalles d'autoroutes avec remise en service seulement 3 h après la mise en œuvre du béton,
- Réparation de pistes et d'aires de stationnement dans les aéroports,
- Réparations d'infrastructures industrielles avec impact minimal sur l'exploitation,
- Réparation de clavage de ponts,
- Remise en service ultra-rapide dans les tunnels et les mines.

V.4 Ciments magnésiens

Les ciments magnésiens ne sont pas des ciments au sens courant du mot: ce sont des **oxychlorures**. On connaît le ciment des dentistes qui l'utilisent pour les obturations : c'est une pâte pure, obtenue en mélangeant intimement de l'oxyde de zinc ZnO avec du chlorure de zinc ZnCl₂ :



On peut obtenir un oxychlorure du même type avec la magnésie MgO et le chlorure de magnésium MgCl₂. Il se forme une combinaison plastique insoluble qui dure très vite en demeurant insoluble. **L'oxychlorure de magnésium** ou ciment magnésien :



a toutes les propriétés d'un ciment avec lequel on peut faire des agglomérés ou des bétons.

On appelle parfois les oxychlorures de zinc ou de magnésium "**ciments métalliques**", expression qu'il convient de ne pas confondre avec l'expression "ciments métallurgiques". L'élément actif est le MgO résultant de la décarbonatation de MgCO₃ entre 600 et 800°C. Ce ciment gâché à l'eau activée de MgCl₂ donne, après prise rapide, un liant dont la résistance en compression peut atteindre jusqu'à 100 N/mm². Les oxychlorures sont blancs et peuvent être teintés.

Avec les oxychlorures magnésiens en particulier, on peut faire des dallages sans joints, en couches de 15 mm d'épaisseur environ. La sous-couche peut être un béton à base de ciment Portland, des vieux carrelages, des vieux planchers en bois, mais il ne faut pas les appliquer sur des supports humides, ni sur du plâtre, ni sur de la chaux.

CHAPITRE VI : PIERRES ARTIFICIELLES

VI.1 Pierres artificielles et pierres reconstituées

L'absence de matériaux durs dans certaines régions, ou la difficulté des tailles, le prix et la rareté de la main d'œuvre spécialisée, les défauts d'homogénéité ou d'isotropie des roches naturelles, ont conduit peu à peu à l'emploi de pierres artificielles.

Ces *pierres artificielles* sont généralement constituées d'éléments fins concassés, assemblés le plus souvent à froid, au moyen d'un liant tel que le ciment, et en utilisant des procédés de moulage par pression, vibration au choc.

Parmi les pierres artificielles de choix, il faut d'abord citer les pierres reconstituées. Elles sont fabriquées en béton compact, avec parement en béton fin spécial ou en mortier. Si elles ne sont pas de dimensions trop importantes, elles sont reconstituées uniquement en béton fin. On emploie des calcaires durs ou du basalte et parfois du granite inaltéré et aussi résistant que possible. Les granulométries sont souvent discontinues : un granulat et un ou deux sables, mais pas d'éléments intermédiaires.

Les dosages en ciment sont dès lors souvent assez riches. Par exemple, pour la fabrication des pierres reconstituées utilisées dans la façade de la gare Montparnasse à Paris, le mélange suivant a été employé:

- calcaire très dur (1/3 mm) : 1.200 litres;
- ciment : 270 kg ;
- chaux : 30 kg.

La dureté et la résistance à l'abrasion de ce genre de composé sont exceptionnelles.

On peut remplacer le sable de ce type de matériau par des billes en acier, ce qui confère une résistance à l'abrasion très importante.

Le granulat peut être constitué de marbre concassé, de calibre 3/20 mm : associé à un ciment de type CEM I, on obtient un marbre artificiel dur et décoratif. Le fini de surface est obtenu par polissage à la meule puis à l'émeri.

VI.2 Agglomérés ou blocs

Les agglomérés sont obtenus par compression de petits éléments (sable) et d'un liant, généralement hydraulique. Le liant peut être de la chaux, du ciment, du plâtre et de l'argile. Il s'agit en fait des blocs

dont l'emploi s'est généralisé sur les chantiers. Leurs dimensions sont habituellement de 39 x 19 x 25 ou 39 x 19 x 19 cm. Il existe toute une gamme de qualités pour ces agglomérés.

VI.2.1 Agglomérés pleins à base de ciment

Il s'agit des agglomérés pleins, ou parpaings : on désigne d'une manière générale, sous ce vocable, tous les éléments de construction fabriqués en usine, avec un béton à base de ciment ou de chaux. Lorsqu'ils sont fabriqués dans des conditions rationnelles, les agglomérés présentent une bonne régularité de composition, de l'homogénéité, une résistance et une imperméabilité suffisantes.

Les règles générales à suivre sont celles concernant les bétons, mais avec quelques précautions supplémentaires. Il est important, en effet, de soigner plus que jamais le dosage en eau. Ce qui domine, c'est la nécessité d'avoir un démoulage rapide pour avoir un bon rendement en quantité. Pour arriver à ce but, on réduit la proportion d'eau à la limite strictement nécessaire pour avoir la résistance maximale. Toute quantité d'eau supplémentaire retarde le démoulage et diminue d'ailleurs la résistance finale en augmentant la porosité. Le dosage en eau est lié à la puissance et au mode de compactage.

La porosité ne doit pas dépasser 15 % pour les agglomérés au sable et leur résistance moyenne en compression est de 8 N/mm². Les granulats utilisés doivent être, autant que possible, à faible porosité, non gélifs, dépourvus de matières organiques argileuses ou charbonneuses.

Les parpaings, pour rester manipulables, ne doivent pas dépasser 25 kg. C'est à peu près le poids d'un élément de 39 x 19 x 15. Ils peuvent être mis en place par une main d'œuvre non spécialisée et, grâce à leurs dimensions, ils permettent une cadence et un rendement du travail plus importants.

VI.2.2 Agglomérés évidés – blocs

Les qualités isolantes de ces agglomérés sont supérieures à celles des parpaings. Les agglomérés de ce type qui rejoignent sensiblement les pierres reconstituées par le choix des granulométries et le soin apporté à la fabrication, sont toujours de grandes dimensions (39 x 19 x 15) ou (39 x 19 x 19). Ces blocs comportent deux ou trois évidements parallèles entre eux, qui les percent de part en part. Grâce à ces évidements, le poids des blocs est inférieur à celui des parpaings et la consommation de matériaux par mètre cube du produit obtenu est diminuée d'un tiers à un demi.

La pose sur chantier est plus rapide que celle des briques mais la pose des blocs est moins facile que celle des parpaings, étant donné l'épaisseur assez faible des surfaces à enduire de mortier. La consommation de ciment est de l'ordre de 100 à 150 kg de ciment par mètre cube de produits fabriqués de bonne qualité. Elle varie avec la nature et le calibre des agrégats.

Les résistances obtenues peuvent varier de 3 N/mm² pour des bétons extra-légers, à 18 N/mm² pour des bétons extra-lourds (ces valeurs sont rapportées à la section totale du bloc).

VI.2.3 Agglomérés extra-creux – blocs

Il est possible de réaliser, à grand renfort de vibration, des agglomérés ou blocs à cloisons minces de 1 à 1,5 cm, comportant plusieurs rangées d'évidements. L'avantage essentiel de ces agglomérés est

d'être à trous borgnes. La pose de ces agglomérés est donc très facile, car le mortier d'assemblage ne risque plus de tomber dans les évidements.

Bien entendu, il faut utiliser un béton d'excellente qualité et bien dosé. La consommation de ciment est comprise entre 100 et 150 kg par mètre cube de produits finis. La capacité d'isolation thermique est excellente.

VI.3 Béton cellulaire

Le béton cellulaire a été conçu en 1924 par J.A. Eriksson, un architecte suédois. Celui-ci recherchait un matériau de construction possédant les mêmes caractéristiques que le bois (isolation, résistance et facilité de mise en oeuvre), sans ses inconvénients (combustibilité et durabilité). Connu commercialement sous le nom de bloc YTONG (une dénomination provenant de la contraction de « YXHULT », le lieu de la conception, et de « betong », le mot suédois signifiant béton) le béton cellulaire est rangé dans la catégorie des bétons très légers et extra légers selon la norme NBN B21-002 (Figure VI-1).

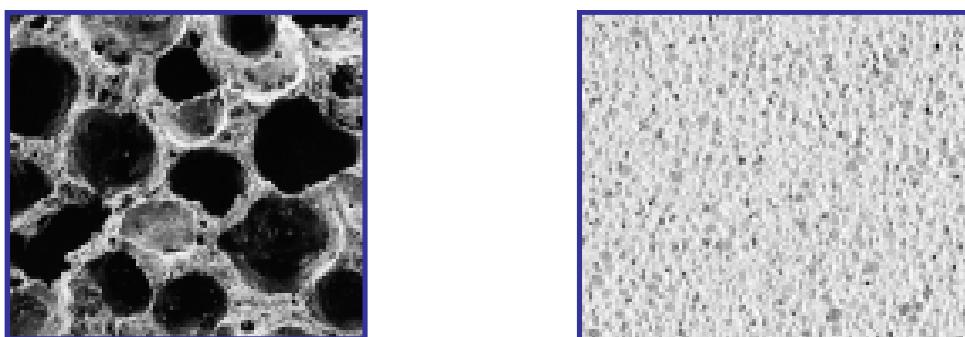


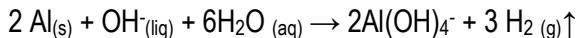
Figure VI-2 : vue des macrocellules (0,5 – 2mm) formées lors du dégagement d'hydrogène

Les matières premières sont utilisées pour la fabrication sont (proportions courantes):

- 65 % de sable de quartz siliceux,
- 20 % de ciment (CEM I 32,5)
- 15 % de chaux
- 0,05 % de pâte ou poudre d'aluminium
- 1 % de gypse
- eau

Avec 1 m³ de matière première, on fabrique environ 5 m³ de produit fini, soit un bloc composé de 20 % de matière et 80 % d'air (valable pour un bloc en masse volumique de 400 kg/m³).

Les matières premières – ciment et chaux - sont dosées et soigneusement mélangées. L'eau, les additifs et les déchets de fabrication sont ensuite ajoutées, après quoi le mélange est coulé dans de grands moules. Une réaction chimique provoque un dégagement gazeux, base de la structure cellulaire.



Arrivée à consistance suffisante, la pâte ainsi formée est débitée en blocs aux dimensions requises, ne présentant que de faibles tolérances. La croûte, excédent de matériau, est récupérée et entre à nouveau dans le cycle de production. Les produits ainsi obtenus passent ensuite pendant 10 à 12h dans l'autoclave où, baignés d'une vapeur d'eau à 180 °C et sous 10 bars de pression, ils acquièrent leur dureté et leur stabilité (Tableau VI-1).

Tableau VI-1 : caractéristiques moyennes des bétons cellulaires

Propriétés	Valeurs
Masse volumique [kg/m ³]	300 à 700
Coefficient conductibilité thermique λ [W/m.°K]	0,10 – 0,18
Coefficient dilatation thermique α [m/m.°K]	8.10 ⁻⁶
Résistance en compression [N/mm ²]	2-5 N
Module de rigidité E	1250 – 2650
Résistance en traction [N/mm ²]	0,55 – 1,3

La classification des matériaux se fait sur base de la résistance mécanique et de la densité.

Par exemple : **C3/450 (source : www.xella.com)**

Le type C3/500 correspond à la densité courante pour les blocs de 15, 30 et 36,5 cm d'épaisseur.

Masse volumique apparente ρ à l'état sec: $400 \leq \rho < 450$ (kg/m³).

Coefficient de conductivité thermique de calcul λ_{Uf} est égal à 0,125 W/m.K

Résistance à la compression: $f_{bk} \geq 3$ N/mm² (valeur caractéristique).

VI.4 Briques de laitier

Les briques de laitier sont obtenues par agglomération dans des moules à la presse mécanique sous 300 bars. Un autoclavage (température et pression) permet d'accélérer la vitesse de réaction du liant.

Le matériau comprend le laitier granulé¹ et environ 150 kg de liant par mètre cube. Le liant est soit de la chaux grasse, soit un mélange de chaux et de laitier vitrifié, soit un ciment à base de laitier (type CEM III).

Ces briques ont une densité de 2 environ : c'est la densité des briques d'argile de bonne qualité. Elles ont une bonne résistance à la compression comprise entre 15 et 18 N/mm² et une grande dureté. Leur faible porosité leur permet de bien résister au gel. Elles sont particulièrement adaptées aux ouvrages en contact avec des eaux séléniteuses ou des eaux usées.

¹ Le laitier granulé n'est pas un laitier réactif et se comporte comme un sable

Les briques de laitier ont les dimensions des briques ordinaires. Le seul inconvénient de ces briques est le même que celui des briques céramiques : c'est leur petite dimension : pour un mètre carré de mur de 22 cm d'épaisseur, il faut employer en moyenne 145 briques contre 16 blocs.

VI.5 Briques silico-calcaires

La chaux et la silice, même finement divisées, ne réagissent pratiquement pas à froid. En 1880, MICHAELIS, mélangeant de la silice en poudre SiO_2 avec 5 à 15 % de chaux hydratée, et comprimant le tout à la presse, remarquait la formation d'un composé silico-calcaire s'il soumettait le mélange comprimé à l'action de la vapeur d'eau à haute pression (8 à 10 bars). Il se forme du silicate de chaux $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (=CSH). Le silicate monocalcique est très stable chimiquement.

Les briques silico-calcaires sont blanches, mais on peut les colorer avec des ocres (terres argiles jaunes, rouges ou brunes). Leur aspect est plus net que celui des briques céramiques.

On reproche aux briques silico-calcaires d'être très poreuses et de moins bien résister à l'air marin que les briques de céramique. Faites au départ de sable fin, à granulométrie très étroite, telle que le sable éolien 160/250 μm , les briques silico-calcaires sont effectivement poreuses. Leur porosité est de l'ordre de 30%. Avec un sable à granulométrie plus étalée, on peut arriver à une porosité plus faible.

La porosité importante dessert ce type de matériau du point de vue gélitivité. Il faut de plus que ces briques ne contiennent pas de gros grains de chaux non éteinte, qui les feraient éclater ou se fissurer à l'humidité.

Enfin, d'un point de vue consommation d'énergie lors de la fabrication, les briques silico-calcaires coûtent moins cher que leurs homologues en terre cuite (60 kg d'équivalent-charbon pour une tonne de briques silico-calcaire contre 110 kg pour les briques céramiques).

VI.6 Bétons légers de pouzzolane

Il s'agit de bétons de ciment dont l'agrégat est constitué par de la pouzzolane, cendre volcanique, qui possède des propriétés pouzzolaniques. La pouzzolane est composée en moyenne de :

- 45 % de silice, dont 30 % active ;
- 22 % Al_2O_3 ;
- 13 % Fe_2O_3 ;
- 9 % CaO ;
- 5 % MgO ;
- 6 % de CO_2 , alcalis, SO_3 , P, ...

L'activité de la silice est, rappelons-le, la capacité de se combiner à la chaux à la température ambiante.

On fabrique principalement deux types de bétons de pouzzolanes:

- un béton léger, sans sable, avec gravillons de pouzzolane concassée ;
- un béton avec sable et gravier de pouzzolane.

On peut utiliser, soit du sable 0/5 mm (mortier), soit un granulat 5/15, soit du 15/25 mm (béton de gravillon), soit encore du gravillon 25/30 (gros béton sans sable), soit enfin du tout-venant 0/30 mm. Aucune addition de sable étranger n'est nécessaire. Le liant employé est du ciment de type CEM I, dosé à 200 kg par mètre cube d'agrégat à mettre en œuvre.

C'est un béton qui doit être confectionné d'une manière spéciale : on constitue d'abord, dans la bétonnière, la pâte pure avec son eau d'hydratation (20 %). A cette pâte, on ajoute ensuite la pouzzolane mouillée et égouttée jusqu'à enrobage de l'agrégat.

Le béton est mis en place par piquage, sans damage important ni vibration directe excessive, en raison de la fragilité des grains de pouzzolane. En outre, la pâte et les grains ségrègeraient sous l'effet d'une vibration trop forte et trop poussée et la pâte migrerait vers le fond du moule. Les quantités habituellement mises en œuvre sont les suivantes:

- 1.250 litres de pouzzolane ;
- 250 kg de ciment ;
- 125 litres d'eau en moyenne (variable en fonction de la surface spécifique du sable).

Les résistances mécaniques varient en fonction de la proportion des constituants et du calibre des granulats (Tableau VI-2).

Tableau VI-2: résistance en compression à 28 jours et densité de bétons légers de pouzzolane

Graviers (calibre)	Résistance en compression à 28 jours [N/mm ²]	Densité
0/5	3,2	1,06
5/15	4,0	1,12
15/25	2,8	1,07
25/30	3,0	1,24
Tout-venant	3,9	1,27

Vu leur grande porosité, ces bétons sont assez gélifs, ce qui oblige à les protéger par des enduits étanches s'ils sont soumis à des intempéries. Ils sont par contre très isolants thermiquement ($\lambda = 0,23 \text{ W/m.s.}^\circ\text{K}$). Les bétons de pouzzolane ne peuvent être armés.

VI.7 Fibres-ciment

VI.7.1 Amiante-ciment

Ce produit a été inventé par l'allemand KUHLEWEIN, en 1892, en utilisant des fibres naturelles d'amiante pour fabriquer soit des feuilles comprimées, soit des éléments à formes plus complexes comme les tôles ondulées pour toitures, des tuyaux dont les diamètres peuvent dépasser deux mètres.

L'amiante-ciment est un mélange de fibres d'amiante et de pâte pure de ciment. Les fibres se trouvent dans deux sortes de roches :

- le *chrysotile*, qui est un silicate de magnésie et d'alumine, le plus utilisé ;
- l'*amphibole*, qui un silicate anhydre de chaux et de magnésie, ou encore un silicate de fer et de soude.

Les fibres représentent 4 à 6 % de la roche ; elles proviennent principalement de l'Oural, du Canada et du Botswana. Elles ont un diamètre de l'ordre du micron et de plusieurs millimètres à quelques centimètres de longueur. Elles sont difficilement fusibles (au-delà de 1.550°C) et présentent une forte résistance en traction : $R_t = 300$ à 2.000 N/mm^2 . On réalise, dès lors, en associant ce matériau au ciment, un béton armé très résistant en traction et en flexion car l'amiante adhère parfaitement à la pâte de ciment.

Les liants servant à la fabrication de l'amiante-ciment ne sont pas des pâtes pures mais sont souvent des mortiers au sable fin à raison de 25 % de ciment et de 75 % de sable. Les mortiers, après incorporation de l'amiante et mise en compression de la plaque, atteignent une résistance de 8 N/mm^2 ou davantage en compression. Pour des taux de compression élevés comme dans le cas des tuyaux, des résistances en compression de l'ordre de 25 N/mm^2 peuvent être atteintes.

La densité de l'amiante-ciment est de 2; c'est un produit anisotrope par suite du dépôt en couche et de l'orientation des fibres d'amiante. Sur des tuyaux, par exemple, on peut relever les résistances suivantes en traction :

- dans le sens radial : 2 N/mm^2
- dans le sens circonférentiel : 3 N/mm^2
- dans le sens de l'axe du tuyau : 3 N/mm^2

La résistance en compression est quasi indépendante de la direction de la sollicitation et vaut environ 60 N/mm^2 . Le module d'élasticité est de l'ordre de 18.000 à 18.500 N/mm^2 . La porosité est de l'ordre de 12 à 15 % en volume et 6 % en masse. Mais la perméabilité est à peu près nulle en raison du faible calibre des capillaires. Enfin, l'amiante-ciment a une conductibilité calorifique très faible.

Ce produit est néanmoins interdit sur le marché en raison des risques pour la santé liés à la manipulation de l'amiante, en particulier sous forme de fibres. Il subsiste néanmoins de nombreux ouvrages ou éléments dans lesquels l'amiante-ciment est présent : il s'agit, dans chaque cas, de prendre les précautions d'usage et de consulter les réglementations en vigueur.

VI.7.2 Fibres-ciment

Suite à l'interdiction d'utilisation des fibres d'amiante, en particulier en Europe, des investigations ont été réalisées en vue de trouver un produit de substitution. Des fibres de type PVA (polyvinyl alcohol) et de cellulose sont aujourd'hui couramment utilisées.

Les différents composants sont mélangés avec de l'eau et minutieusement dosés de manière à obtenir les caractéristiques finales des produits. Le mélange est centrifugé dans un bac cylindrique; chaque bac rempli du mélange contient un cylindre qui fait office de filtre. L'eau traverse le filtre et le mélange s'accumule sur le filtre. Ce traitement est répété plusieurs fois, jusqu'à ce que l'on obtienne au bout du compte la couche de fibrociment définitive. Les couches de fibrociment sont ensuite enroulées autour du cylindre calibreur, puis découpées aux dimensions voulues. Enfin, pour que les

panneaux deviennent suffisamment durs, ils sont placés dans un autoclave pendant 8 heures environ, à une température de l'air de 60°C, laquelle est essentiellement obtenue par réaction exothermique du ciment.

Les panneaux de fibrociment présentent de nombreux avantages, parmi lesquels:

- résistance à l'eau,
- excellente réaction au feu (ne s'enflamme pas, ne propagent pas l'incendie),
- imputrescibilité (résistants aux moisissures, insectes, etc.),
- résistance et rigidité (en fonction du type de panneau),
- isolation acoustique,
- résistance au gel.

CHAPITRE VII : PIERRES NATURELLES

VII.1 Généralités

Les pierres naturelles constituent, avec le bois, l'un des plus anciens matériaux de construction. On peut classer les roches en fonction de leurs caractéristiques minéralogiques et géologiques. On distingue (

Figure VII-1):

- les roches éruptives;
- les roches sédimentaires;
- les roches métamorphiques.

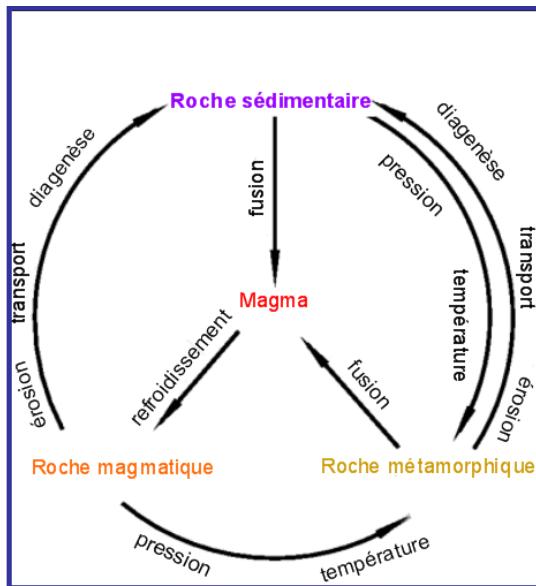


Figure VII-1: cycle géologique

Les roches *éruptives* sont généralement pures et compactes. Elles sont, en outre, du moins à une certaine échelle, homogènes et isotropes.

Les roches *sédimentaires* sont stratifiées. Les plans de stratification suivent la direction des bancs de pierres. Ces pierres sont anisotropes et, de ce fait, leurs propriétés sont différentes suivant qu'on les observe dans le sens du lit (appelé également « délit ») ou dans le sens perpendiculaire. Les résistances, module d'élasticité, porosité, fragilité et capillarité sont parmi les caractéristiques qui diffèrent le plus dans les deux sens.

Les roches *métamorphiques* sont des roches sédimentaires transformées sous haute pression et haute température, en allant parfois jusqu'au ramollissement. Elles présentent des caractéristiques

intermédiaires entre les deux précédentes. Ce sont les roches dites schisteuses. Elles sont clivables et fissiles, suivant le plan de schistosité. Le feuilletage des roches métamorphiques ne se confond pas avec la direction des lignes de sédiment, laquelle peut être plus ou moins conservée ou effacée dans la roche transformée en raison des modifications ou de la recristallisation partielle ou totale subie par la roche au cours du cycle de transformation métamorphique.

Les roches métamorphiques ne sont pas uniquement dues à d'anciens sédiments mais aussi quelquefois à d'anciennes roches volcaniques qui ont subi une transformation profonde, telles les quartzites, les gneiss, ...etc. La plupart des roches métamorphiques sont cristallines mais à des degrés divers.

Il ne faut pas confondre leurs plans de schistosité avec les plans de stratification. Les plans de schistosité sont des plans de cisaillement dus aux pressions résultant de l'action de plissement et qui sont exercées suivant un schéma bi- ou triaxial.

La composition chimique est généralement conservée mais la composition minéralogique et la structure sont profondément modifiées. La composition chimique peut toutefois être modifiée par insertion d'alcalis, de silice, de fluor, ...etc pendant le cycle de transformation.

Il y a plusieurs types de métamorphisme : le plus fréquent est le métamorphisme de contact où les roches sédimentaires ont été traversées par des roches éruptives à l'état fluide ou pâteux. Le métamorphisme touche surtout les roches sédimentaires traversées mais les roches qui ont fait l'intrusion peuvent elles-mêmes subir le métamorphisme : c'est le cas de certains granites.

VII.2 Natures de roches

VII.2.1 Roches éruptives

Les roches éruptives (

Figure VII-2) sont largement utilisées en Belgique sous forme de granulats concassés entrant dans la composition des bétons. C'est en particulier pour les bétons bitumineux que la constitution des roches éruptives est importante car leur adhésivité aux bitumes dépend avant tout du degré d'acidité de la roche et de ses caractéristiques chimiques.

Les roches éruptives sont constituées par des masses cristallines et, parfois, des masses amorphes ; on peut les considérer comme isotropes à l'échelle de leur utilisation. On distingue trois grandes classes de roches : les granites, les porphyres et les basaltes, avec des sous-divisions dans chaque classe.

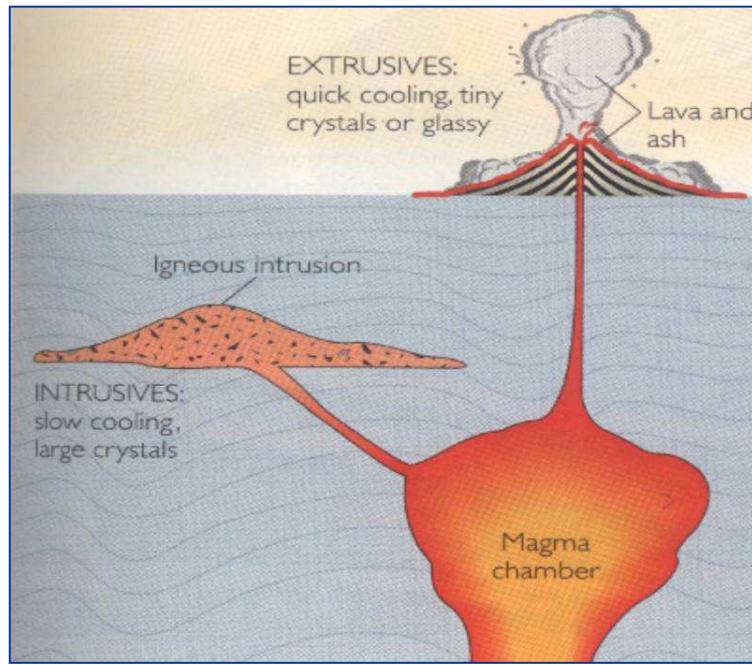


Figure VII-2 : formation des roches éruptives

VII.2.1.1 Granites

Les granites sont formés de quartz, de feldspath et de mica. Il en existe de nombreuses espèces qui se différencient par l'absence ou le remplacement d'un de ces trois éléments. Toutes ces espèces se subdivisent en plusieurs variétés caractérisées par la grosseur des grains, leurs proportions respectives et la couleur. Les proportions moyennes des éléments d'un granite sont :

- Quartz : 35 %
- Feldspath : 40 %
- Mica : 25 %

Il y a des granites de toutes les qualités. Les uns sont d'excellents matériaux de construction et d'autres ont plus ou moins tendance à se décomposer. Les granites à trop forte teneur en mica sont à rejeter pour la construction. Il faut se méfier en particulier des granites qui se décomposent rapidement à l'humidité. Le granulat fabriqué avec de tels granites, s'il est stocké trop longtemps, surtout en hiver, se recouvre d'une mince pellicule de kaolin ; cette pellicule argileuse nuit à l'adhérence vis-à-vis de tous les liants, hydrauliques ou bitumineux.

Le quartz est composé de silice SiO_2 cristallisée, à réaction faiblement acide. Le feldspath est composé de minéraux de type $(\text{Na}_2\text{O})_i (\text{CaO})_j (\text{Al}_2\text{O}_3)_m (\text{SiO}_2)_n$: les divers indices valent 0 ou 1 pour i et j, 2, 3, 4, 6 pour m. Les cristaux de feldspath sont en général plus petits que ceux de quartz. Pour le mica, il existe deux variétés principales de formulations assez complexes : ce sont des silicates complexes de manganèse de potassium, de sodium, d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de fer. En pratique, on distingue surtout les micas noirs, qui contiennent de la magnésie (MgO), des micas blancs qui n'en contiennent pas.

VII.2.1.2 Porphyres

Les porphyres sont des roches essentiellement feldspathiques, soit à pâtes, soit à cristaux. Elles sont très dures, compactes et résistantes, susceptibles d'un beau poli et utilisées en architecture. Dans le porphyre, les cristaux de feldspath sont eux-mêmes enrobés d'une pâte fine dont la composition est variable et dont la nature définit des sous-groupes de porphyres.

Les feldspaths contenus dans les porphyres ont plus ou moins tendance se *kaoliniser*, c'est-à-dire à donner des silicates d'alumine hydratés de type $2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kaolinite). Cette décomposition correspond donc à l'hydratation du feldspath et à l'élimination des silicates alcalins ou alcalino-terreux qui sont contenus dans le minéral d'origine.

Les granulats tirés de roches feldspathiques de bonnes carrières ne risquent pas de kaolinisation.

En Belgique, les porphyres (de Quenast) ont été largement utilisés pour la fabrication de pavés de rue.

VII.2.1.3 Basaltes

Les basaltes sont des roches volcaniques à base de feldspath, de pyroxène et de fer. Ils sont de couleur presque noire. Le pyroxène est un silicate de chaux et de magnésie, dans lequel la magnésie prédomine.

Le basalte est un minéral qui est caractérisé par un poids spécifique élevé (2,85 à 2,90). Il a souvent tendance à devenir glissant et c'est pourquoi on ne l'utilise pas pour les pavages. Au point de vue de l'adhérence aux liants hydrocarbonés, il est utile de noter qu'il existe trois sortes de basaltes :

- les basaltes acides, à excès de silice ;
- les basaltes réels, où la silice est entièrement combinée aux bases ;
- les basaltes basiques, où la teneur en silice n'est pas assez élevée pour former uniquement des feldspaths.

Les basaltes, en s'altérant, donnent des terres rouges à cause du fer. Enfin, aux basaltes, on peut rattacher les laves, qui ont sensiblement la même composition chimique que les basaltes mais dont la texture est cellulaire.

VII.2.2 Roches sédimentaires

Les roches sédimentaires proviennent de la désagrégation des roches éruptives et sont, en général, formées par des dépôts stratifiés (

Figure VII-3). De cette formation particulière, résulte l'anisotropie des pierres extraites de ces roches. La résistance en compression est meilleure dans le sens normal au lit de carrière qu'en délit.

Certaines de ces roches doivent leur résistance à une action chimique ; ce sont les silex, les quartzites, les grès, les gaizes, les pierres sulfatées, les calcaires.

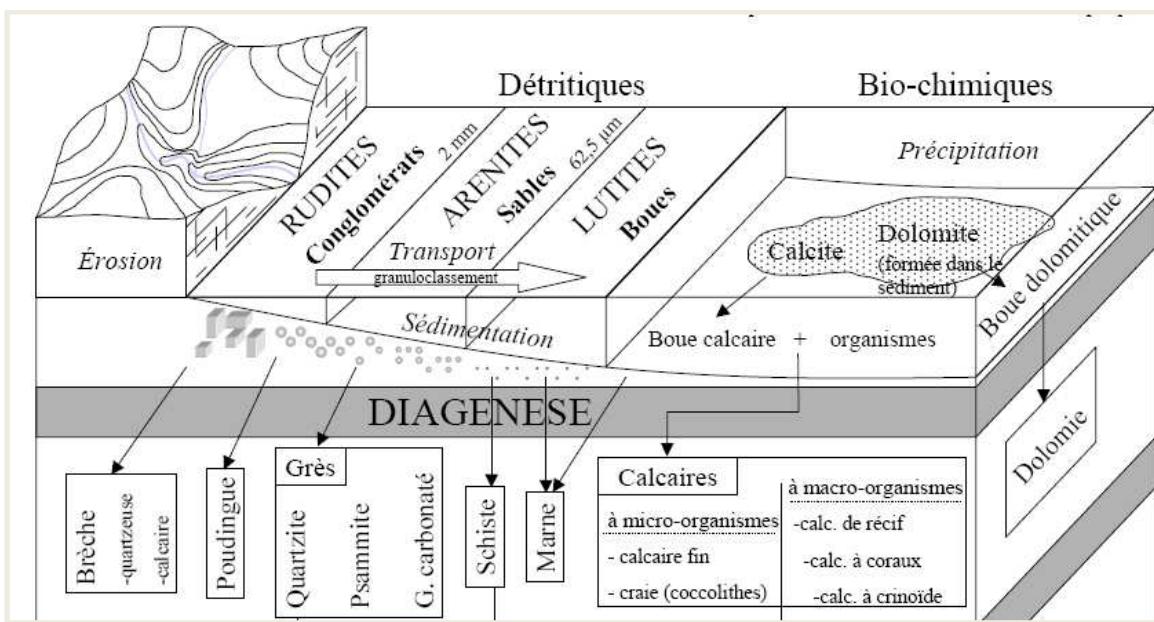


Figure VII-3: diagénèse des roches sédimentaires

VII.2.2.1 Silex

Les silex, composés de quartz amorphe, presque pur, et dont une variété caverneuse, la *meulière*, constitue une excellente pierre à bâtir, légère et résistante. Dans la catégorie des silex, il existe quelques variétés donnant d'assez bons agrégats, du moins pour les bétons hydrauliques.

VII.2.2.2 Grès-quartzites et quartzites

Les grès-quartzites et les quartzites sont composés de grains de silice très fondus et cohérents. Ce sont d'excellents matériaux, de grande dureté. Les granulats de quartzite sont appréciés, bien que la nature « acide » rende l'adhérence difficile au bitume.

Les quartzites sont en réalité des roches métamorphiques, parce qu'elles proviennent du grès à pâte siliceuse qui a subi une métamorphose. En fait, les quartzites sont à ranger dans la variété des grès métamorphisés.

VII.2.2.3 Grès

Les grès sont formés de grains siliceux agglomérés par un ciment, soit siliceux, soit argileux, soit calcaire, soit mixte (grès quartzeux argilifères, grès quartzeux argilo-calcarifères ...). Certains grès, les grès arkoses, sont formés de grains siliceux reliés par un ciment feldspathique. Ce sont des pierres très dures qui s'apparentent, comme qualité, au quartz feldspathique. Les grès de bonne qualité sont utilisés dans la construction. On les a notamment employés comme pavés dans les routes ou pierres taillées pour l'élévation des murs.

VII.2.2.4 Pierres sulfatées

Ce sont des pierres formées par précipitation chimique et qui se rencontrent, tantôt sous forme d'anhydrite, tantôt sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En s'hydratant, l'anhydride (CaSO_4) se

transforme en gypse. Le gypse est utilisé comme pierre à plâtre. Son grand défaut est sa solubilité. L'anhydrite (CaSO_4) est tantôt compact, tantôt très poreux.

VII.2.2.5 Calcaires

Les calcaires sont de loin les plus importantes des roches sédimentaires, au point de vue de la construction. Les calcaires sont formés surtout de carbonates de chaux (CaCO_3) et offrent une grande variété de résistance et de texture. Ils sont effervescents avec les acides :



La dureté des calcaires est très variable et il a été nécessaire de créer une échelle des duretés pour pouvoir arriver à un classement des calcaires : six classes sont proposées, allant du très tendre au très dur (Tableau VII-1: échelle de dureté du calcaire).

Tableau VII-1: échelle de dureté du calcaire

Appellation du calcaire	Densités correspondantes
Très tendres	1,50
Tendres	1,5 à 1,8
mi-tendres	1,8 à 2,1
mi-durs	2,1 à 2,3
Durs	2,4 à 2,5
Très durs	2,6 à 2,7

Les calcaires sont très utilisés sous forme de moellons et de pierres de taille, grâce à leur facilité de préparation, à leur abondance et à leur aspect clair. Les calcaires peu compacts sont souvent gélifs.

Les *tufs* se sont formés par des dépôts calcaires sur les végétaux : il en résulte une structure spongieuse ou caverneuse.

Les calcaires peuvent être siliceux (silico-calcaire), argileux ou marneux. Quand ils sont magnésiens, ils sont souvent plus anciens : ils sont alors plus durs et plus résistants et on les désigne sous le nom de dolomie.

L'aspect et la cassure des calcaires renseignent sur la manière de les utiliser : lorsque la cassure est plane et nette, on les taille facilement. Au contraire, la cassure conchoïdale (en forme de coquille) correspond à une taille plus difficile.

Le débitage se fait, soit à la scie à dents quand le calcaire se laisse entailler par le couteau, soit à la scie droite avec poudre d'émeri lorsque la lame n'entaille pas le calcaire.

VII.2.3 Roches métamorphiques

Les roches métamorphiques sont très nombreuses. Nous n'examinons que les phyllades, les schistes, les gneiss, les marbres et les quartzites.

VII.2.3.1 Phyllades

Les phyllades sont des pierres fissibles, de texture très régulière et que l'on peut diviser en plaques très minces appelées ardoises. Les ardoises résultent d'une série de transformations métamorphiques de l'argile, dont les schistes ordinaires sont des intermédiaires.

Les ardoises taillées sont de bonne qualité lorsqu'elles possèdent une élasticité suffisante pour prendre une flèche de l'ordre de 1/100. La texture doit être pleine et homogène, bien que non isotrope.

Une bonne homogénéité et une absence de fissure se constatent à la sonorité. Les bonnes ardoises doivent résister indéfiniment à la corrosion dans une atmosphère de gaz sulfureux. Elles doivent enfin n'être que très faiblement poreuses et hygroscopiques.

VII.2.3.2 Schistes

Les schistes sont en variétés considérables. Les plus durs sont utilisés en construction, tantôt comme moellons, tantôt comme couvertures. Toutefois, il faut être très prudent dans l'emploi de la plupart des schistes comme granulats pour béton de ciment. Les schistes sont des argiles qui ont été fortement comprimées lors des mouvements de terrain, au moment de la formation de la croûte terrestre, et qui ont donné naissance, à la longue, à des matériaux durcis mais à texture feuillettée.

VII.2.3.3 Gneiss

Les gneiss sont des roches métamorphiques dont la composition est la même que celle du granite mais dont la structure est différente. Les gneiss constituent d'excellentes pierres de construction.

VII.2.3.4 Marbres

Les marbres sont des calcaires, c'est-à-dire des roches sédimentaires qui ont subi un accroissement de dureté et de compacité, et souvent une cristallisation importante, par suite de transformations métamorphiques prolongées.

VII.2.3.5 Quartzites

Les quartzites sont des roches cristallo-phylliennes, siliceuses, dont la surface est anionique en phase aqueuse. Ils adhèrent parfaitement au bitume des émulsions cationiques alors que l'adhérence au bitume des émulsions anioniques est difficile à réaliser.

VII.3 Conditions d'utilisation et d'extraction des pierres

Pour qu'une pierre, de qualité intrinsèque convenable, puisse être normalement utilisée comme pierre à bâtir, il faut que les blocs soient réguliers, faciles à exploiter et que leur préparation et leur taille ne présentent pas de difficultés excessives.

C'est pourquoi, les porphyres, qui comptent parmi les meilleurs matériaux, sont plus employés dans l'empierrement que dans la construction, leur façonnage étant très coûteux en raison de leur dureté.

En ce qui concerne les difficultés d'extraction, il faut distinguer les carrières à ciel ouvert d'où sont extraites, en général, les pierres dures, et les carrières souterraines d'où sont extraites les pierres plus tendres.

Dans les carrières à ciel ouvert, on exploite la pierre dans des bancs souvent à flanc de coteau, parfois en terrain plat. La partie exploitée est généralement recouverte de terre, et surtout de bancs de pierres altérées qui ne sont pas utilisables. Parfois la « découverte » a une hauteur de 10 mètres. La masse à exploiter se trouve naturellement divisée en bancs par des plans parallèles qui ne sont pas toujours horizontaux. Verticalement, on rencontre des fissures appelées failles, de largeur variable (du millimètre jusqu'à plusieurs centimètres). Les failles sont dues à des mouvements de l'écorce terrestre. L'exploitation est habituellement délimitée entre deux failles et commence par la partie supérieure.

On débite, par différents procédés, la pierre en blocs en évitant autant que possible l'emploi d'explosifs qui risquent de microfissurer la pierre. Ces microfissures sont néfastes pour le débitage.

L'exploitation de la carrière ne se fait pas au même niveau sur tout le front de carrière. Elle se fait en gradins, d'où l'on extrait des pierres de qualités différentes.

En ce qui concerne les carrières souterraines, il y a deux cas à distinguer :

- le banc affleure à flanc de coteau ;
- le banc se trouve en couche profonde sous un plateau étendu.

Dans le premier cas, on perce une galerie de grande dimension, jusqu'au banc sain. Dans le second cas, on établit une rampe si la profondeur n'est pas trop importante ou un puits, dans le cas contraire.

VII.4 Caractères distinctifs et propriétés physiques des pierres

VII.4.1 Structure et cassure des pierres

Les pierres, en raison de leur origine et de leur mode de formation très divers, présentent entre elles de nombreuses différences de structures.

Pour l'ingénieur, l'important est de se rappeler que la structure d'une roche peut être compacte ou non, à grains très fins, moyens ou gros, depuis les grains visibles seulement avec un fort grossissement, jusqu'à ceux atteignant la dimension d'un petit pois. Les grains peuvent apparaître joints ou, au contraire, être disséminés dans une pâte homogène. Au lieu de grains de formes ramassées, on peut trouver des aiguilles ou des lamelles. Certaines structures présentent des vides comme une éponge et peuvent même être caverneuses.

La structure des pierres aide à les reconnaître. Elle influe beaucoup sur leurs qualités de résistance, leur homogénéité, leur porosité, leur possibilité de clivage, ...etc. L'aspect de la cassure des pierres est un caractère lié étroitement à la structure.

VII.4.2 Homogénéité des pierres

C'est une qualité essentielle du point de vue de la construction : mieux vaut une pierre moyenne et homogène qu'une pierre de très bonne qualité et hétérogène. Une pierre homogène doit être « pleine », c'est-à-dire ne pas comporter de:

- fils : ce sont des fissures remplies de matière plus tendre ;
- moyes : ce sont des cavités remplies de matière plus tendre ;
- bousin : c'est une matière tendre limitant les lits de carrières ;

- clous : ce sont des rognons durs qui compliquent la taille et la rendent défectueuse.
- L'homogénéité d'une pierre se vérifie par le son rendu au choc du marteau : un son clair témoigne d'une roche saine ; dans le cas contraire, on obtient un son sourd. Sous les coups répétés du marteau, la pierre doit se rompre en éclats et non s'écraser en grains sableux.

VII.4.3 Dureté de la pierre

La dureté se mesure par comparaison à des pierres étalons classées les unes par rapport aux autres. Les minéraux types sont, dans l'ordre croissant de dureté, les suivants :

1. talc
2. gypse
3. calcite
4. spath-fluor
5. apatite
6. feldspath
7. quartz
8. topaze
9. corindon
10. diamant

Si un corps raye le quartz et se trouve rayé par le topaze, on dit qu'il a une dureté de 7,5 (quartz 7 – topaze 8). Pour les calcaires, une échelle particulière a été établie en fonction de la densité (Tableau VII-1).

VII.4.4 Adhérence des pierres aux liants

L'adhérence n'est pas une caractéristique intrinsèque car elle dépend à la fois de la nature du liant et de la nature de la pierre. Le grain de la surface de contact a une influence sur la qualité de l'adhérence mais ce n'est pas la seule cause déterminante. Cette caractéristique essentielle est différente selon qu'il s'agit de liants hydrauliques (ciment), de liants hydrocarbonés (bitumes) ou de liants polymériques (époxy, polyester).

En ce qui concerne les mortiers hydrauliques, l'adhérence est à la base de la bonne tenue des bétons et de la maçonnerie. Il est possible de classer les pierres en 5 catégories, du point de vue de l'adhérence aux liants hydrauliques (étude LCPC) :

1. les calcaires tendres qui, imbibés par l'application du mortier, se brisent dans leur masse avant le décollement du ciment. On ne peut donc juger de la valeur de l'adhérence dont on a simplement une limite inférieure ;
2. les calcaires durs et demi-durs : à cassure grenue, de résistance à l'écrasement supérieure à 25 N/mm². L'adhérence, excellente, ne dépasse jamais 50 % de la résistance à la traction en pâte pure ;
3. les pierres calcaires compactes à pâte fine : l'adhérence n'atteint jamais qu'une fraction de celle relative au cas n° 2 ci-dessus ;
4. les granites et les grès tendres ou demi-durs : l'adhérence est du même ordre que celle des calcaires durs à grains apparents ;
5. les grès durs, les quartzites et les verres : l'adhérence au ciment est faible. Elle est inférieure à celle du cas n° 3.

Pour les liants hydrocarbonés, l'adhérence dépend à la fois du liant et de la pierre, mais surtout de cette dernière. Les pierres sont d'autant plus adhérentes aux liants hydrocarbonés qu'elles sont d'une composition moins siliceuse. Les pierres siliceuses adhèrent généralement mal.

Les pierres calcaires et silico-calcaires, les laitiers basiques de haut-fourneau et les basaltes non acides adhèrent bien. Le grain de la surface joue, dans ce cas, un rôle qui est tout aussi important que la fraîcheur de la cassure. L'adhérence est une question de rugosité mais également une question de propreté de paroi.

Pour les liants hydrocarbonés, comme pour les liants polymériques, les parois mouillées empêchent l'adhérence, à moins que les liants n'aient été dopés. Au contraire, pour les liants hydrauliques, l'humidité sur les parois de la pierre, si elle n'est pas excessive, favorise l'adhérence. Le ciment et la pierre sont tous deux hydrophiles. Les liants polymériques, de par les types de groupes chimiques qu'ils portent, principalement le groupe hydroxyle, adhèrent naturellement à la plupart des agrégats. Enfin, et cela est vrai pour tous les liants, les impuretés de type argileuses, limoneuses ou les matières organiques, sont un obstacle à l'adhérence. On veillera donc à toujours employer des agrégats et sables propres.

VII.4.5 Densité apparente et compacité

La densité varie comme suit :

- de 1,8 à 2,8 : pour les calcaires ;
- de 2,0 à 2,5 : pour les grès ;
- de 2,4 à 2,9 : pour les granites ;
- de 2,0 à 2,8 : pour les porphyres ;
- de 2,8 à 3,0 : pour les basaltes ;
- de 2,6 à 2,8 : pour les silex.

Les roches éruptives sont donc en général plus denses que les roches sédimentaires.

VII.4.6 Gélivité et résistance aux agents extérieurs

La g l vit  d'une pierre est une d f ci nce qui la conduit   clater sous l'effet du gel. Une pierre g l ve répond   deux conditions : elle absorbe l'eau et elle ne résiste pas   l'accroissement de volume d    la congélation. Elle est donc   la fois poreuse², hygroscopique³ et de faible résistance. Les pierres g l ves se rencontrent surtout parmi les calcaires et parfois les grès. Les calcaires g l fs se fragmentent. Les lamelles se décollent souvent des parois. Les grès s' paufrent ; on dit qu'ils se moulinent. Des pierres de qualité acceptable peuvent se montrer g l ves si on n'a pas pris la précaution de leur faire rendre les eaux de carrière durant un hiver, après l'extraction et avant la taille.

L'altération des pierres peut  g alement résulter d'un processus continu, par effet hygroscopique, d'eau souterraine chargée en chlorures et en sulfates (eaux s l n t uses). L'action des pluies chargées de gaz carbonique peut entraîner la formation de bicarbonate de chaux soluble

² La porosité est le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un matériaux.

³ L'hygroscopicité d'une roche, ou sa capillarité, est la faculté d'absorber et de retenir les liquides sous l'effet de la pression capillaire.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; en présence de fumée de charbon (présence de gaz sulfureux), l'altération se marquera par la formation d'une couche de couleur noire, riche en sulfate de calcium, appelée *calcin*.

Les silex éclatent au feu car ils contiennent de l'eau d'hydratation de la silice. Cette eau s'évapore. Citons enfin d'autres altérations possibles des pierres :

- la kaolinisation de certains granites et porphyres à l'air humide (décomposition du feldspath). Le gaz carbonique joue un rôle dans ce type de décomposition ;
- la rouille de certains granites à l'air humide ;
- l'attaque du calcaire tendre à l'eau de mer.

VII.5 Propriétés mécaniques

VII.5.1 Résistance en compression

Les résistances en compression des pierres naturelles varient de quelques unités à quelques centaines de MPa (Tableau VII-2 Tableau VII-2et Tableau VII-3).

Tableau VII-2: résistance en compression sur pierres naturelles

Qualité	Résistance en compression [N/mm ²]	
	minima	maxima
Roches éruptives		
- granites	150 à 260	200 à 280
- basaltes	100 à 250	110 à 290
- porphyres	150 à 180	220 à 320
Roches sédimentaires		
- quartzite	200 à 220	260 à 320
- grès	60 à 140	180 à 290
- calcaires	3 à 167	6 à 190

Tableau VII-3 : résistance en compression en regard de la densité des pierres

Qualité	Densité	Résistance en compression [N/mm ²]	R/D
Basalte	2,86	250	0,86
Porphyre	2,63	230	0,86
Granite	2,64	185	0,70
Quartz	2,64	288	1,08
Calcaire			
- ferme	2,20	40	0,18
- dur	2,50	92	0,37
- très dur	2,67	160	0,59

VII.5.2 Module d'élasticité

L'estimation du module de rigidité est réalisée sur base de formules empiriques:

- pour les calcaires : $E = 4750 \sqrt{R}$ (N/mm²),
- pour les granites, les porphyres : $E = 3500 \sqrt{R}$ (N/mm²),
- pour les grès : $E = 1500 \sqrt{R}$ (N/mm²)

VII.5.3 Résistance en traction

La résistance réelle en traction des pierres est comprise entre 1/6 et 1/10 de la résistance en compression.

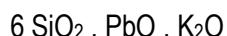
CHAPITRE VIII : MATERIAUX SILICATES – LES VERRES

VIII.1 Introduction

Les verres sont des matériaux très complexes et très variés, aux compositions multiples, mais qui, en première analyse, peuvent être considérés comme des solutions solides de silicates alcalino-terreux à molécules condensées dans des silicates alcalins plus simples et plus fusibles. La silice SiO_2 peut d'ailleurs partiellement être remplacée par B_2O_3 ou d'autres anhydrites. Ils peuvent également contenir une certaine quantité de silicates de métaux lourds (généralement le plomb). On attribue généralement au verre ordinaire la formule simple suivante :



bien que ce ne soit qu'une simplification ne tenant pas compte de la réalité physico-chimique. Il en est de même pour le cristal qui correspond approximativement à la composition :



L'origine des verres remonte à la plus haute antiquité mais les vitreries proprement dites ne remontent qu'au troisième siècle de notre ère. Le cristal artificiel est d'invention anglaise, plus récente (17^{ème} siècle).

Les éléments qui peuvent entrer dans la fabrication des différents verres sont, outre les SiO_2 , Na_2O , K_2O et CaO , les PbO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , MgO , ZnO , CuO , As_2O_5 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et encore B_2O_3 qui remplace partiellement SiO_2 dans certains verres. Le Tableau VIII-1 donne les compositions de quelques types de verres.

On peut, en première analyse, considérer les verres comme des liquides en surfusion, isotropes et, s'ils ne sont pas le siège de tensions, de très grande viscosité. Le verre est donc un composé inorganique, obtenu par fusion de matières premières adéquates, suivi d'un refroidissement de la masse avec obtention d'un ensemble rigide, dans lequel il n'y a pas la moindre trace de cristallisation. La Figure VIII-1 schématisé la différence de structure entre le quartz (SiO_2 cristallisé) et le verre de silice (SiO_2 non cristallisé). Les verres ne présentent donc pas de spectre de diffraction des RX mais présentent une température caractéristique (T_g).

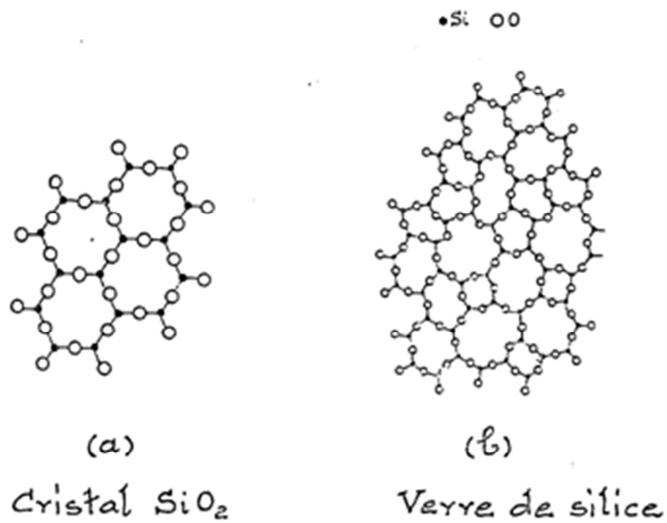


Figure VIII-1: matériau cristallin et matériau amorphe

Les verres ont pour principaux caractères d'être généralement transparents quoiqu'il en existe des opaques, d'être à peu près inaltérables avec le temps ou au contact des acides et des bases, d'être imperméables aux gaz et aux liquides les plus mobiles (exception faite de quelques produits fluorés).

Les verres sont plus ou moins perméables aux radiations du spectre solaire (ultraviolet, visible et infrarouge).

Tableau VIII-1 : composition de quelques types de verres

Type de verre	SiO_2	B_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	PbO	ZnO	BaO	Mn_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	As_2O_5
Verre ordinaire et verre à vitre	0,715			0,150	0,135							
Verre à thermomètre	0,715		0,004	0,108	0,146					0,016		
Glaces Saint-Gobain	0,720			0,110	0,160					0,010		
Cristal	0,535		0,110			0,535						
Verre à bouteilles	0,613		0,020	0,028	0,267					0,037	0,055	
Flint léger	0,543	0,015	0,080	0,030		0,330						0,002
Flint lourd	0,293		0,030			0,675						0,002
Flint extra lourd	0,118					0,820						
Crown au bore	0,680	0,100	0,100	0,100			0,020		traces			traces
Crown au baryum	0,490	0,120	alcalis				0,100	0,290				
Crown au zinc	0,650	0,205	0,150	0,050			0,020	0,100	traces			traces
Pyrex	0,805	0,118	0,002	0,044	0,002		0,006			0,020	0,003	
Verre sans alcalis	0,680	0,130					0,037	0,120		0,037		
Verre de silice	1,000											

La transparence semble en relation avec l'état amorphe. Si, en effet, on maintient le verre un temps suffisant à une température de ramollissement assez élevée pour que la viscosité ne fasse pas obstacle au déplacement et au groupement des molécules, on obtient une cristallisation au sein de la masse. Le nombre et la grosseur des cristaux peuvent devenir suffisants pour rendre le verre opalescent, puis analogue à la porcelaine. On dit que le verre est **dévitriifié**.

L'état amorphe apparaît donc comme une condition de la transparence mais ce n'en est évidemment pas la cause.

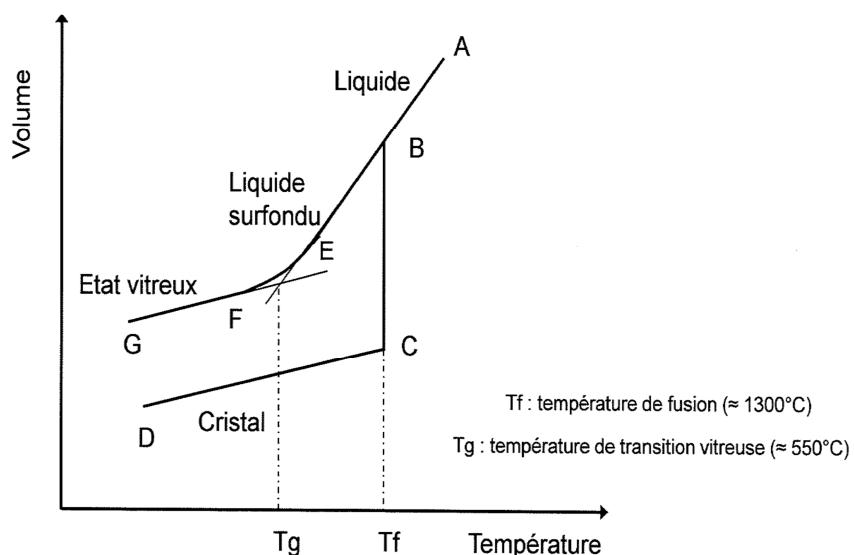


Figure VIII-2 : diagramme de refroidissement du verre

Le verre passe progressivement de l'état solide à la température ambiante à l'état pâteux, puis à la consistance d'un liquide visqueux au-delà de 500°C , sans qu'il y ait de point de fusion net pour les cristalloïdes (Figure VIII-2). On distingue les étapes suivantes :

- graphe ABCD dans le cas où la cristallisation se produit;
- graphe ABEFG lors de la formation d'un verre :
 - la position de E (T_g) dépend de la vitesse de refroidissement;
 - la position de EFG dépend de la vitesse de refroidissement;
 - la stabilité de la structure :
 - zone à risque de cristallisation;
 - instabilité dans l'état vitreux;
- zone AB :
 - le matériau se trouve dans l'état liquide (selon la définition de la température de fusion, il ne peut exister de cristaux au-delà de B (T_f)) ;
 - la viscosité s'élève à environ 100 à 1000 poises;
- zone BE :
 - le liquide est surfondu mais la viscosité (10^4 Poises) est telle que les cristaux ont des difficultés à se former à cause du manque de mobilité des molécules;
 - vu le risque de cristallisation dans cette zone, il faut diminuer rapidement la température (augmentation rapide de η) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**);
- zone EFG :

- la viscosité augmente rapidement (10^{13} Poises);
- le point E et la position de la droite EFG dépendent de la vitesse de refroidissement. Plus le refroidissement est rapide, plus haute est la valeur du volume spécifique au point E et plus haute est la valeur de Tg du verre obtenu;
- en G, le matériau possède la rigidité d'un solide ($\eta \approx 10^{20}$ Poise) mais la structure est identique à celle d'un liquide, juste sous Tf.

La zone autour de Tg est appelée *zone de transformation* ou *domaine de figeage*. Entre Tf et Tg, il existe une zone dangereuse où la viscosité n'est pas suffisante pour freiner la formation de cristaux. Il faut donc franchir cette zone assez rapidement.

Si on refroidit progressivement le verre ramolli, les phénomènes suivants sont observés:

- la partie extérieure en contact avec le milieu ambiant se solidifie progressivement mais la contraction due à ce refroidissement est gênée par la masse de verre intérieure, qui demeure à une température supérieure en raison de la faible conductivité thermique du verre. La couche supérieure est donc initialement mise en tension mais son pouvoir de relaxation étant notable, par suite de l'aptitude à la déformation visqueuse, les tensions se relâchent progressivement. La mise en tension de la couche extérieure n'est donc que temporaire;
- quand la partie externe est refroidie à la température ambiante, la couche extérieure, encore chaude, continue à se refroidir, et elle se contracte de fait progressivement, en se mouvant sur le cadre rigide formé par les couches externes refroidies. Si ces dernières étaient encore tendues, les contraintes de traction ne tarderaient pas à s'effacer puis à changer de signe;
- lorsque la partie intérieure est refroidie à son tour, elle se trouve mise en traction par la couche externe, laquelle est corrélativement soumise à des contraintes de compression (Figure VIII-3). Cette mise en tension est préjudiciable pour la bonne tenue du verre car elle le rend fragile. Aussi est-on amené à corriger cet état par un recuit du verre à une température bien choisie et durant un temps étudié, de manière à faire disparaître les tensions internes par la relaxation à chaud (§VIII.2.4).

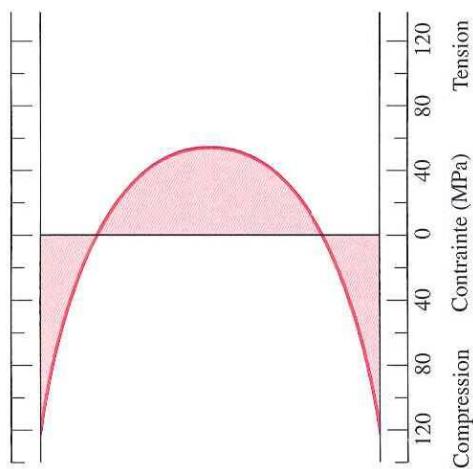


Figure VIII-3 : état des tensions dans le verre à vitre suite au processus de refroidissement

On peut ensuite tremper le verre, soit dans l'huile à chaud, soit par un courant d'air correctement appliqué, ce qui accroît la résistance mécanique, en uniformisant les contraintes internes.

VIII.2 Fabrication des verres

La fabrication des verres doit s'envisager sous l'angle des matières premières, qui varient suivant la nature du verre désiré (verre à vitre, verre à glace, cristal...) mais aussi sous l'angle du procédé de fabrication, qui dépend de la nature de l'objet et aussi de l'équipement de l'usine.

VIII.2.1 Composants

Les principales matières premières employées sont les suivantes:

- la **silice**, qui est l'élément de base. C'est à la silice que le verre doit sa haute viscosité et son état vitreux, c'est-à-dire sa faculté de demeurer en surfusion sous l'effet d'un refroidissement progressif, sans donner lieu à cristallisation. La silice fond à 1.740°C et on y ajoute généralement des fondants. Le sable de verrerie est un sable très fin présentant une grande surface spécifique, ce qui est favorable aux réactions. Lorsque le sable renferme des impuretés d'origine ferrique, le verre se colore en jaune ou en vert ; si l'on désire obtenir du verre blanc, on y ajoute MnO₂, qui donne une teinte légèrement violacée qui combat la couleur jaune complémentaire;
- la **soude** et, pour certains verres, la potasse, que l'on introduit généralement sous la forme de carbonate ou de sulfate. Les silicates alcalins qui se forment sont des silicates très fusibles. Aussi, les oxydes alcalins facilitent-ils beaucoup la réaction parce qu'ils permettent d'opérer en milieu liquide, à plusieurs centaines de degrés en-dessous du point de fusion de la silice;
- la **chaux**, qui réduit l'intervalle de plasticité de la pâte de verre mais intervient dans la réaction de fabrication du verre pour en accroître l'inaltérabilité;
- le **groisil**, qui est composé de débris de verre cassé, constituant un fondant facilitant l'entrée en réaction des autres constituants.

Outre ces produits de base, on y ajoute, pour certains verres, des corps tels que :

- l'**anhydride borique**, qui augmente la fusibilité des verres;
- l'**oxyde de zinc**, qui augmente la résistance à la corrosion;
- l'**oxyde de baryum**, qui est surtout employé en verrerie optique en raison de sa forte densité: l'indice de réfraction varie dans le même sens que la densité du verre et on obtient ainsi des verres très réfringents;
- l'**oxyde de plomb**, qui entre dans la composition du cristal ce qui lui confère son éclat particulier.

VIII.2.2 Fabrication du verre - les fours

La fabrication et la mise à forme du verre a bien sûr fortement évolué avec le temps. Les verres se sont longtemps fabriqués dans des fours alimentés au bois, ce qui a valu aux verreries de s'installer près des forêts. La houille a remplacé le bois, ce qui a engendré une nouvelle migration et, finalement, depuis quelques dizaines d'années, l'énergie est fournie par le gaz ou l'électricité.

Divers types de fours sont employés. Le premier type de four est le four à pots, qui est un four à marche discontinue :

- mélange des composants : silice, carbonate de soude, carbonates de chaux et autres constituants ;
- calcination pour chasser l'eau. Cette opération porte le nom de fritte ;
- ajout du groisil (débris de verre).

La mise en pots ou en creusets s'effectue à raison de 500 à 800 g de matière par élément. Le mélange est placé dans un four dont la température est progressivement élevée jusqu'à 1.200°C. La masse fond et la réaction s'opère. On brasse et on écume le mélange en retirant les impuretés qui surnagent. C'est alors que l'on ajoute, soit le bioxyde de manganèse (MnO_2) pour décolorer, soit des oxydes de chrome ou de cobalt pour colorer. On abaisse ensuite la température à 800°C. A cette température, la masse de verre formée est encore très fluide, suffisamment pour pouvoir être travaillée et mise à forme.

Les fours sont pourvus d'ouvertures appelées *ouvreaux*, par où les verriers prélèvent une petite masse de verre (paraison) à l'aide d'une longue canne creuse dans laquelle ils soufflent en imprimant à celle-ci des mouvements de rotation ou de balancement suivant la forme à donner à la matière.

Les fours à bassins sont à marche continue. Les composants sont introduits à une extrémité par une ouverture et le verre est récupéré à l'autre extrémité.

VIII.2.3 Fabrication du verre - les étapes de fabrication

Les différentes étapes de la fabrication du verre sont:

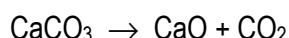
- la préparation, le broyage et le dosage des matières premières;
- la fabrication du verre proprement dite, par fusion suivie d'un façonnage;
- le façonnage, qui peut comprendre selon les cas : le soufflage, le coulage ou l'étirage;
- le recuit;
- le refroidissement lent ou la trempe dans certains cas.

VIII.2.3.1 Dosage

Le dosage s'effectue avec précision, surtout pour certains verres d'optique car l'indice de réfraction varie avec la densité elle-même fonction des proportions des divers constituants.

VIII.2.3.2 Fusion

Dans la fusion des matières premières, il se produit des réactions entre la silice et les bases. Si ces bases ont été introduites sous forme de carbonates de soude et de calcium, du CO_2 peut se dégager:



L'*affinage* consiste en une opération de brassage. L'agitation de la masse de verre en formation est nécessaire pour éliminer les bulles de gaz, qui le rendraient défectueux.

VIII.2.3.3 Façonnage

Le façonnage est la troisième opération de fabrication. Il dépend de la nature des objets désirés. Pour le verre à vitre, on a longtemps opéré par soufflage à la bouche. En soufflant et en agitant la canne selon une technique séculaire, les ouvriers créent un cylindre terminé par deux hémisphères. On sépare ces deux dernières du cylindre puis on fend celui-ci selon une génératrice. On réchauffe le verre dans des "fours à étendre" et on applique ensuite la vitre sur une surface plane. Le soufflage de l'homme a été remplacé par le soufflage à l'air comprimé. Ce procédé est malgré tout tombé en désuétude.

Le verre à vitre se fabrique à présent mécaniquement selon différents procédés. Un procédé assez répandu est le procédé FOURCAULT (Figure VIII-4).

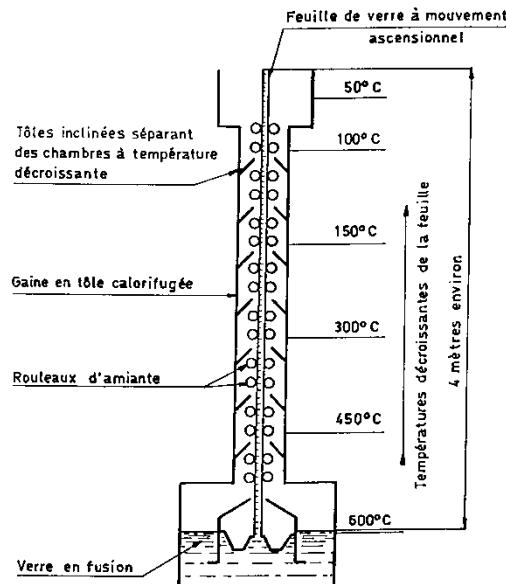


Figure VIII-4 : schéma de fabrication du verre par étirage à plat (procédé FOURCAULT)

On étire verticalement une masse de verre sous forme d'une feuille qui refroidit lentement. On enferme d'abord, dans la masse de verre en fusion, un flotteur pourvu d'une fente médiane au travers de laquelle le verre en fusion vient affleurer. On y soude une pièce d'amorçage que l'on soulève lentement et qui étire derrière elle une lame de verre qui progresse dans une gaine d'étirage calorifugée de 4 m de hauteur. La feuille est entraînée par des rouleaux d'amiante tournant deux à deux en sens contraire.

Il existe d'autres procédés comme le procédé américain WINDOW-GLASS. Dans ce procédé, on est amené à constituer un cylindre qui est animé d'un mouvement d'ascension continu. Ce cylindre peut avoir 80 cm de diamètre et atteindre plus de 10 m de haut. Son épaisseur dépend à la fois de la viscosité du verre, de sa tension superficielle et de la vitesse d'étirage. On sectionne ensuite ce cylindre en deux semi-cylindres que l'on soumet à l'étendage.

Plus récemment, on a mis au point la technique du verre flotté (procédé PILKINGTON) (Figure VIII-5).

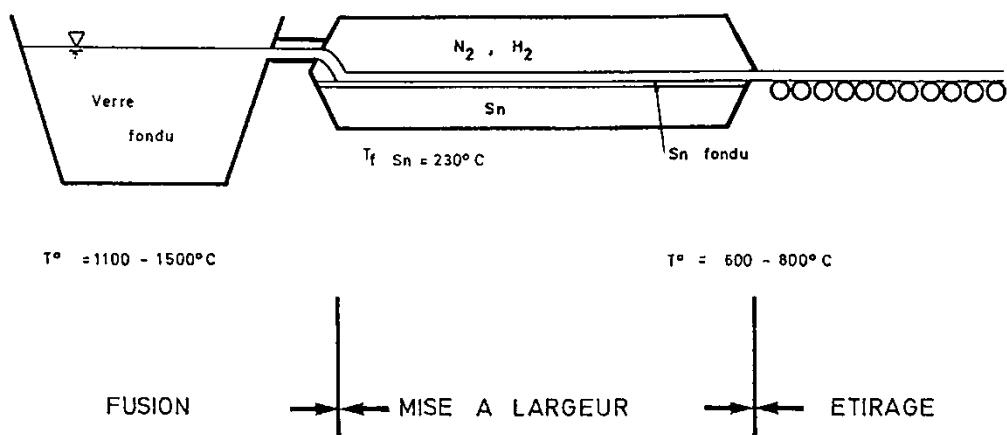


Figure VIII-5 : schéma de fabrication du verre par flottation

Les bouteilles sont fabriquées par soufflage et moulage combinés et s'obtiennent aujourd'hui au moyen de machines automatiques.

Les **pavés de verre** sont fabriqués par moulage à 1.300°C au moyen de moules en fonte. Le verre utilisé est généralement formé de déchets de verre préalablement triés et lavés avant d'être chauffés.

Le **verre coulé** est un verre coulé sur table et travaillé de manière à réaliser des cannelures ou des stries (verre strié pour les toitures).

Les **verres d'optique** sont fabriqués en utilisant des matières extrêmement pures ; la technique consiste à obtenir avant tout un verre homogène et isotrope, sans tensions internes. Les constantes physiques doivent être rigoureusement respectées. Pour les obtenir, on doit réaliser des dosages qui engendrent des difficultés de fusion, de vitrification et parfois la corrosion des creusets. La stratification doit aussi être évitée. Les verres d'optique les plus connus sont ceux de la verrerie JENA (Zeiss) en Allemagne. On distingue deux verres d'optique principaux :

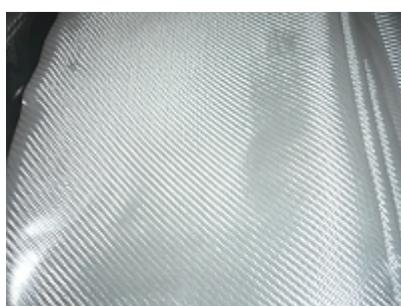
- le **crown** dont les constituants sont un peu analogues à ceux du verre à vitre,
- le **flint** ou verre lourd, très réfringent, dont les constituants riches en oxyde de plomb ressemblent à ceux du cristal.

Les **verres de silice** et les **verres à haute teneur en silice** sont des verres spéciaux qui ont pour principale caractéristique d'avoir un coefficient de dilatation extrêmement faible et d'être inattaquables aux acides.

Ils sont très perméables aux rayons X et sont sensibles aux bases, surtout à haute température. Leur fabrication se fait au four électrique à 1.900 ou 2.000°C, avec du sable très pur ou encore des quartzites très purs (0,999 de SiO₂). Leur coefficient de dilatation thermique est d'environ 50×10^{-8} m/m°C.

Citons encore quelques fabrications spéciales comme le **verre armé** qui est un verre de sécurité et qui s'obtient en pressant deux feuilles de verre à l'état pâteux, après avoir interposé entre elles un treillis en fil de fer. Les feuilles sont ensuite laminées. Le verre adhère parfaitement à l'acier. Le verre armé ne peut être coupé au diamant et ne projette pas d'éclats sous le choc des pierres.

On fabrique aussi des **verres filés**, dont il existe deux types. L'un est composé de fibres longues obtenues par étirage à la filière : elles servent d'armature tissée dans les polyesters armés. L'autre type est constitué de fibres courtes, obtenues par coupure des précédentes. Elles se présentent sous forme de tapis ou mat qui servent également au renforcement du polyester (Figure VIII-6).



(a)



(b)

Figure VIII-6: fibres de verre sous forme de tissu (a) et de mat (b)

VIII.2.4 Recuit et trempe du verre

Nous avons vu que le verre refroidi en cours de façonnage est le siège de tensions internes avec mise en compression des parties refroidies en premier lieu et mise en traction des autres. En raison de l'inégale répartition des actions de refroidissement sur les parois externes des pièces fabriquées et en raison du fait que ce refroidissement ne peut être dirigé comme il le devrait, les tensions internes se répartissent d'une manière assez désordonnée. Le verre, dans cet état, possède toujours des points de fragilité exceptionnelle qui provoquent sa rupture, parfois même sous sollicitations extérieures très faible (ΔT par exemple). Le verre non traité est à sa limite de résistance. Quand le verre a commencé à se fissurer, la rupture se propage instantanément par accumulation de contraintes.

On diminue de beaucoup la fragilité des verres ayant subi un façonnage en soumettant celui-ci à un recuit. Le **recuit**, en effet, efface les tensions internes. La température de recuit, sa durée et la vitesse de refroidissement sont très importantes. Un refroidissement trop rapide conduirait de nouvelles tensions internes (Figure VIII-7).

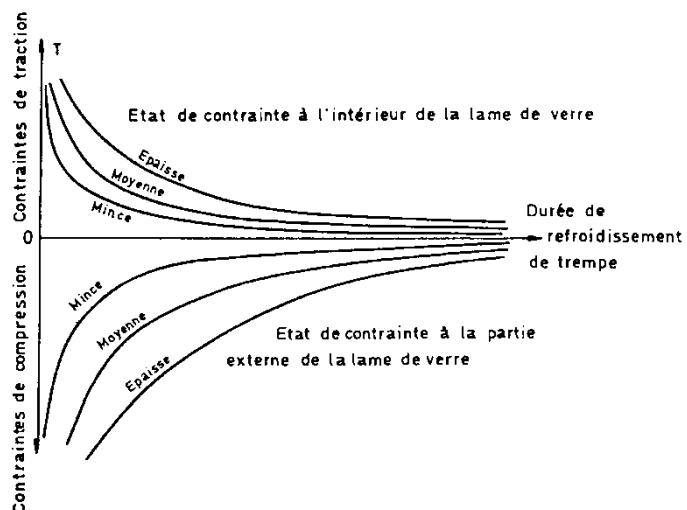


Figure VIII-7 : influence de la durée du refroidissement et de l'épaisseur des feuilles de verre sur les contraintes internes

Toutefois, si le refroidissement est conduit d'une certaine manière, le verre acquiert une résistance supplémentaire, parfois dans une proportion de 4 à 1 par rapport au verre recuit, grâce à la formation d'une peau très dure due à la compression régulière que subit l'enveloppe sous l'action du retrait provoqué par le refroidissement de la masse intérieure (Figure VIII-8). C'est la **trempe**.

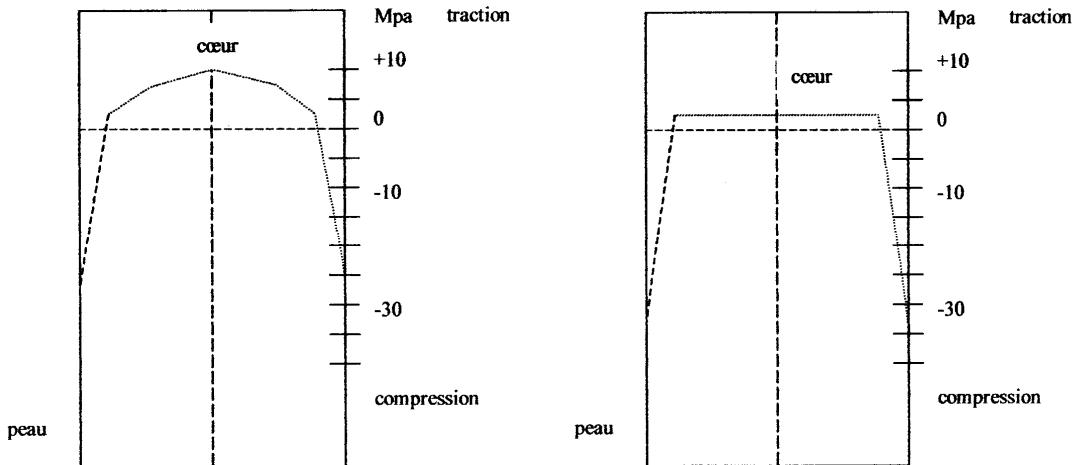


Figure VIII-8: tensions internes dans un verre après refroidissement et après un traitement de trempe

La trempe doit être faite à une température d'autant plus élevée que le point de fusion est lui-même élevé. Le verre se trempe dans l'huile et non à l'eau. La température de trempe est de l'ordre de 60 à 120°C pour le cristal et de 150 à 300°C pour le verre.

Alors qu'avec un refroidissement mal conduit, on peut obtenir des fragilités extrêmes, avec une trempe convenable, on obtient un verre qui, sous sollicitation importante, se fragmente en petits morceaux qui restent enchevêtrés et qui ne sont pas très coupants; c'est le cas du **verre "sécurit"**.

Le verre trempé a une densité légèrement plus faible que celle du verre recuit. Le coefficient de dilatation thermique a un grand effet sur l'importance des contraintes internes : elles seront d'autant plus importantes qu'il sera grand. C'est pour cette raison que le verre pyrex et le verre de silice, qui ont de très faibles coefficients de dilatation, résistent très bien à de brusques variations de température : le pyrex et le verre de silice ne prennent pas des tensions internes très élevées.

Un autre facteur ayant une influence sur l'importance des tensions internes est l'épaisseur du verre (Figure VIII-7) : plus cette épaisseur est grande et plus les tensions sont fortes. Un verre mince est rarement fragile. Un verre épais est, par contre, très difficile à recuire convenablement. Un verre refroidi à l'air ambiant n'est pas fragile s'il a moins de 1 mm d'épaisseur.

Enfin, les tensions seront d'autant plus fortes que le refroidissement a lieu sur une plus grande étendue de température, c'est-à-dire que la température de recuit est plus importante.

Lorsque l'on procède à un essai de dilatométrie sur du verre trempé, on voit que le coefficient de dilatation n'est pas constant en fonction de la température (Figure VIII-9) : un peu au-dessus de 500°C, la dilatation croît plus vite que précédemment.

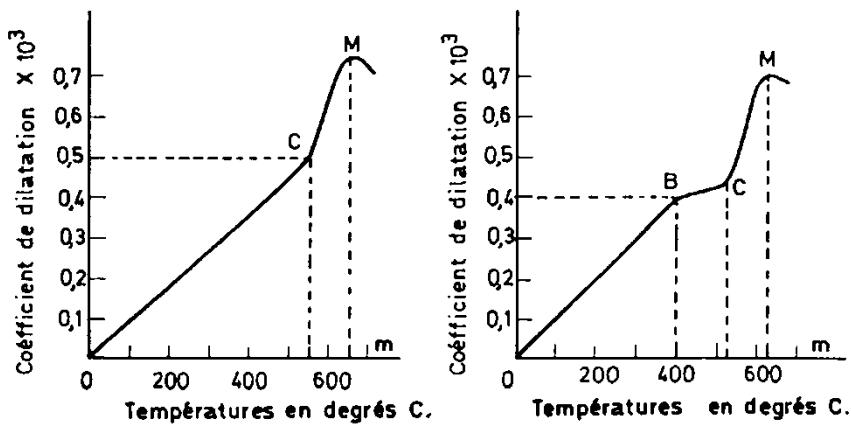


Figure VIII-9 : courbe de dilatation du verre et avec recuit

Quand il s'agit d'un verre sans recuit, la courbe obtenue présente une cassure (point c) vers 550°C. Si l'on a affaire à un verre trempé, la dilatation diminue d'abord vers 400°C et, vers 550°C, on constate un relèvement assez brutal de la dilatation et un abaissement rapide de la viscosité.

L'abaissement préliminaire de la dilatation du verre trempé est dû à une modification de structure interne qui s'opère avec le début du ramollissement et qui libère l'expansion due à la trempe, de telle sorte que la dilatation normale est partiellement compensée par la relaxation des contraintes internes du verre trempé.

Durant le refroidissement, le verre traverse une zone critique qui est comprise entre 400 et 500°C. De l'allure du refroidissement durant cette traversée dépend la qualité ultérieure de la matière.

Mais le relâchement des tensions s'opère surtout à allure vive pour des températures supérieures au point critique (entre 500 et 550°C).

Pour recuire le verre, on ne doit porter la température au-delà du point que le temps strictement nécessaire. Si on l'y maintient trop longtemps, le verre s'affaisserait et se déformerait. D'autre part, le maintien prolongé à une température très élevée après que les tensions se soient relâchées, conduit à abaisser fortement la température à laquelle cesse la zone critique de refroidissement. Cette température est celle à laquelle le verre trempé a son enveloppe extérieure suffisamment rigide pour que la contraction sous l'effet de l'abaissement de température redevienne normale et linéaire.

La recuisson du verre s'opère dans des fours spéciaux qui sont, soit à marche intermittente, soit à marche continue.

VIII.3 Propriétés physiques et mécaniques du verre

VIII.3.1 Transparency du verre

Selon les constituants, le verre peut être transparent sur une très large bande de radiations. On sait que le spectre visible à l'œil ne comprend qu'une bande étroite de radiations, depuis 0,4μm de longueur d'onde pour le violet jusqu'à 0,8μm pour le rouge. Le spectre solaire comprend une petite partie de rayons ultraviolets et une bande plus large d'infrarouge (de 0,8 à 2,5μm au total). Cette bande est très sensiblement celle qui peut filtrer au travers des verres ordinaires mais avec des facteurs d'absorption.

Il est possible de déborder très largement la perméabilité aux radiations du spectre solaire visible et invisible en utilisant des verres spéciaux.

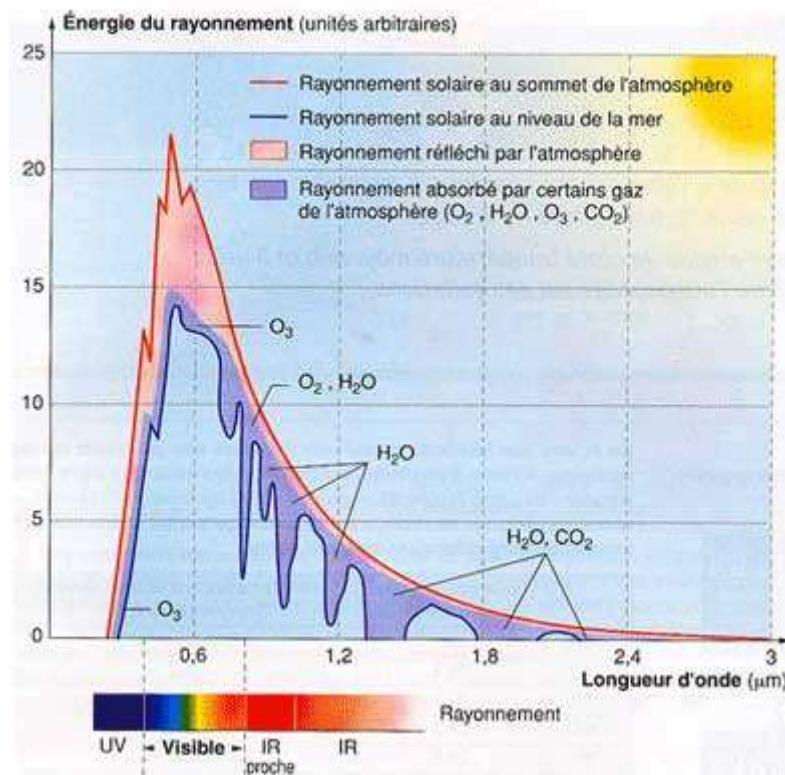


Figure VIII-10 : spectre solaire

Le verre incolore, ou verre blanc, laisse filtrer à peu près toute l'énergie solaire car les rayons U.V. qui pourraient être arrêtés représentent une faible partie de cette énergie. On compte qu'une vitre de 5mm d'épaisseur n'arrête qu'environ 15 % au maximum de l'énergie solaire. On fait actuellement des verres qui peuvent être perméables aux rayons allant de 0,28 à 5 μm et qui s'étendent donc fortement dans la bande des infrarouges. En colorant correctement les verres, on peut arrêter certaines radiations du spectre.

Les verres à vitre ordinaires, qui arrêtent les radiations infrarouges au-delà de 2,5 μm sont très intéressants pour les intérieurs, s'ils laissent filtrer l'énergie solaire lumineuse. Ils sont au contraire opaques à la plupart des infrarouges qui auraient tendance à rayonner de l'intérieur vers l'extérieur. C'est sur ce principe que sont établies les serres chaudes dont les vitres laissent filtrer les rayons visibles et les ultraviolets, lesquels se transforment en rayons infrarouges après avoir frappé les parois situées à l'intérieur de la serre, ainsi que le sol.

Il existe une variété de verres dénommés "**verres athermanes**" qui ont une teinte bleu vert très pâle et qui sont d'une bonne transparence pour la lumière visible, tout en absorbant les rayons infrarouges, même ceux de courte longueur d'onde situés immédiatement au-delà de 0,8 μm .

On peut donc avoir des verres qui n'arrêtent que 30 % des rayons lumineux tout en arrêtant 70 % des rayons calorifiques. Cette solution est précieuse, par exemple en ce qui concerne l'éclairage pour lampe à incandescence, qui rayonne peu de rayons U.V. mais des quantités parfois très gênantes de rayons calorifiques : une lampe 40 W rayonne 4 W de rayons visibles et 36 W de rayons infrarouges.

VIII.3.2 Réfringence et biréfringence

La réfringence d'un verre est d'autant plus forte que sa densité est importante. Le verre le plus réfringent est le flint et ses qualités sont obtenues par l'oxyde de plomb ou bien l'oxyde de baryum.

Une autre caractéristique du verre est la biréfringence lorsqu'on le soumet à des contraintes. Une lumière polarisée dans un plan au moyen d'un polaroïd est déviée de ce plan par une plaque de verre soumise à sollicitation. L'analyse des directions de déviation permet d'étudier l'état de contrainte de la pièce. C'est le principe de la photoélasticité.

La biréfringence est temporaire car elle cesse dès que cesse la sollicitation.

VIII.3.3 Densité du verre

La densité du verre varie avec la nature et le titre des divers produits qui entrent dans sa composition. Pour les verres ordinaires, elle varie de 2,5 à 2,7. Elle atteint 3,4 pour le cristal et dépasse 6 pour les flints très lourds (Tableau VIII-2).

Tableau VIII-2 : densité de différentes catégories de verres

Type de verre	Densité
Cristal ordinaire	3,33
Verre à vitre	2,53
Verre à glace	2,46
Verre à bouteille	2,64 à 2,70
Crown ordinaire	2,54
Flint léger	3,16
Flint lourd	3,87
Flint extra-lourd	6,01

VIII.3.4 Porosité du verre

La porosité du verre est nulle pour les gaz et les liquides.

VIII.3.5 Conductivités électrique et thermique

Le verre est mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur.

La conductibilité électrique est de nature électrolytique (déplacement de masse chargée électriquement) mais l'on conçoit que le déplacement des ions soit fortement gêné par l'énorme viscosité du verre à la température ambiante.

A la conductivité massique du verre s'ajoute souvent la conductivité superficielle due à l'eau absorbée ou condensée à la surface, laquelle est ionisée par la présence des silicates alcalins légèrement solubles. Le coefficient de conductivité thermique du verre est de $140 \cdot 10^{-5}$ (cal/cm³.sec) et de $180 \cdot 10^{-5}$ pour le crown alors qu'il est de $350 \cdot 10^{-5}$ pour le marbre et de 0,1 pour l'acier.

VIII.3.6 Résistance chimique

Le verre est pratiquement inaltérable. Toutefois, l'eau dissout en quantité extrêmement faible les alcalis du verre. Les verres sont attaqués par l'acide fluorhydrique.

Il existe une autre modification d'ordre physico-chimique: c'est la **dévitrification**. La dévitrification correspond à une cristallisation très lente à l'intérieur du verre, qui se produit surtout à chaud et d'autant plus vite que la température est élevée. Il prend peu à peu un aspect de porcelaine translucide (opaline) et peut même devenir opaque.

VIII.3.7 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique du verre à la température ambiante est variable en fonction de la composition. Il varie en général entre 4 et $11 \cdot 10^{-6}$ m/m. °C. Il est peu différent de celui du béton et de l'acier (Tableau VIII-3).

Tableau VIII-3 : dilatation thermique des verres

Type de verre	Coefficient de dilatation thermique [m/m. °C]
Verre ordinaire blanc	$940 \cdot 10^{-8}$
Cristal	$760 \cdot 10^{-8}$
Pyrex	$340 \cdot 10^{-8}$
Verre de silice	$50 \cdot 10^{-8}$

On peut également le calculer d'après la composition (Tableau VIII-1) au moyen de la formule de WINKELMAN et SCHOOT. Si a (SiO_2), b (B_2O_3) ...etc, sont les titres des composants du verre, de telle sorte que :

$$a (\text{SiO}_2) + b (\text{B}_2\text{O}_3) + \dots = 1$$

on a :

$$\alpha = 2,7 \times a (\text{SiO}_2) + 0,3 \times b (\text{B}_2\text{O}_3) + 6,7 \times c (\text{Pb}_2\text{O}_5) \dots$$

Les coefficients de pondération des titres sont donnés au Tableau VIII-4.

Tableau VIII-4 : pondérations des titres des constituants des verres - calcul du coefficient de dilatation thermique

Constituant	Coefficient	Constituant	Coefficient
SiO_2	2,7	BaO	10,0
B_2O_3	0,3	CaO	16,7
P_2O_5	6,7	PbO	10,0
As_2O_5	6,7	ZnO	6,0
K_2O	28,3	MgO	0,3
Na_2O	33,3	Al_2O_3	16,7
Li_2O_3	6,7		

La fragilité aux chocs thermiques résulte à la fois de la valeur du coefficient de dilatation, de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique d'une part, du module d'élasticité d'autre part. Les verres fragiles se brisent lorsqu'ils subissent un refroidissement brusque de l'ordre de 80°C et les meilleurs verres supportent un ΔT de 150°C en refroidissement. Le verre de silice quant à lui peut être chauffé au rouge et ensuite plongé dans l'eau froide sans se briser.

VIII.3.8 Résistance mécanique et module d'élasticité

La résistance en compression du verre ordinaire est de l'ordre de 200N/mm² et en traction, 20N/mm². Actuellement, des verres spéciaux peuvent présenter des caractéristiques assez exceptionnelles (traction $\approx 100\text{N/mm}^2$ et compression $\approx 1.000\text{N/mm}^2$).

SAMSOEN a montré que la rupture survient par dépassement de déformation limite plutôt que par contrainte limite. Enfin, le module d'élasticité du verre varie entre 60.000 et 80.000 N/mm². Il est donc de 3 à 4 fois supérieur à celui du béton.

VIII.4 Principales applications du verre

En dehors des différences de composition chimique, il existe diverses sortes de verres, selon l'état de tension intérieure. Ces différences physiques ou physico-chimiques conduisent à des emplois divers :

- briques de verre pour cloisons translucides;
- tuiles de verre pour halls industriels;
- pavé, marches, dalles de verre;
- béton de verre (ou béton translucide);
- isolateurs;
- verre filé : laine de verre en tissus de verre;
- verres d'optique.

Pour le **verre filé**, précisons que l'on fabrique deux sortes de fibres : les fibres longues qui peuvent être tissées et qui ont de 4 à 6 µm de diamètre et, d'autre part, les fibres courtes, non textiles, qui présentent un diamètre de 10 à 20 µm.

Les fibres textiles sont utilisées en fils tordus et câblés. Ils peuvent ensuite être tissés. Ils ont une résistance et une élasticité exceptionnelles, jointes à des qualités d'isolation et d'incombustibilité. La résistance à la rupture en traction est de 2.500 N/mm², alors que l'on a 100 N/mm² pour la laine, 200 N/mm² pour la rayonne, 300 pour le coton, 400 pour la soie naturelle et le nylon et 1.200 pour les aciers à haute résistance. Toutefois, les **allongements à la rupture sont beaucoup plus faibles pour le verre**. On peut citer les valeurs suivantes :

- verre : 1 %
- coton : 10 %
- soie naturelle : 30 %
- laine : 40 %
- nylon : 30 %

Une application importante de la **laine de verre non textile** réside dans la possibilité de former des masses isolantes thermiquement très efficaces. Il en est de même pour l'isolation acoustique. Ainsi, la laine de verre est-elle très employée pour le calorifugeage des chaudières, des tuyauteries transportant les liquides chauds, etc.

Avec la laine de verre, on fait encore des isolants dans l'industrie du froid ou des **filtres à air** dans l'industrie, les hôpitaux, salles de spectacle ou encore comme filtres dans les liquides très corrosifs.

En résumé, la laine de verre est un isolant électrique, phonique et thermique. Elle est incombustible, comme l'amiante, résiste aux hautes températures, n'est pas hygroscopique ; elle résiste à la corrosion, à la dissolution et à l'action des huiles.

Grâce à son adhérence à diverses résines synthétiques, les **polyesters renforcés de fibres de verre** se sont largement développés. Ces composites très résistants sont employés couramment dans la construction automobile, aérospatiale, navale... et le génie civil. Dans ce

dernier domaine, on peut citer les cuves de stockage de produits agressifs, les coques pour barrages de faible retenue, les tuyauteries pour canalisations sous pression transportant des fluides corrosifs, etc.

Le verre est également soudé à lui-même ou à des métaux. Le verre adhère parfaitement à l'aluminium "atomisé".

Le principe de cette soudure est le suivant : on projette un jet d'air comprimé et chargé de gouttelettes d'aluminium fondu. L'aluminium se recouvre d'une fine pellicule d'alumine qui a une grande affinité pour le verre. On utilise l'adhérence de l'aluminium, qui a servi à métalliser le verre trempé, pour réaliser la soudure entre deux surfaces de verre ayant subi chacune un dépôt de métal. Pour cela, on recouvre l'aluminium fixé au verre d'une couche de matériau facilement soudable, comme le cuivre. Il sera dès lors facile de souder le cuivre à lui-même au moyen d'une soudure ordinaire à l'étain ou au plomb.

Les résines synthétiques sont également employées comme élément de soudure entre deux feuilles de verre, notamment les résines époxydes. Il faut veiller à dégraisser les surfaces à encoller au moyen d'un solvant volatile comme l'acétone. Les résines époxydes sont, rappelons-le, des thermodurcissables présentant une adhésivité spécifique élevée (groupe - OH), un retrait de prise faible (2,5 %), une faible prise d'eau, une résistance chimique importante et une grande stabilité dimensionnelle, toutes caractéristiques exigibles d'un adhésif du verre. On en trouve dans le commerce sous le nom d'**araldite**.

CHAPITRE IX : MATERIAUX SILICATES – LES CERAMIQUES

IX.1 Introduction

Nous désignerons sous le nom de "céramiques" des produits auxquels les deux critères suivants sont simultanément applicables :

1. le ou les matériaux constitutifs ne sont ni des métaux ni des composés organiques. Il peut s'agir de matériaux d'origine naturelle (kaolin, sable, silicates...) ou obtenu artificiellement (Al_2O_3 de haute pureté, MgO , titanés, borures, carbures, nitrures...);
2. après une mise à forme provisoire, le produit est soumis à un traitement thermique qui lui confère sa forme définitive en même temps que ses propriétés d'usage.

La présente définition exclut les ciments et les verres qui ne répondent pas à la deuxième condition.

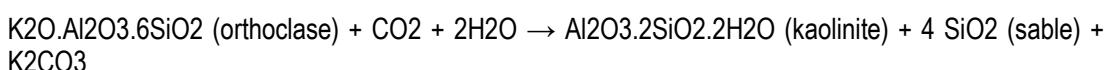
On distingue souvent les **céramiques traditionnelles** (surtout à base d'argiles et de silicates) telles que poteries, réfractaires classiques et porcelaine, des **néocéramiques**. Ce vocable recouvre de nombreux produits plus ou moins récents tels que les céramiques isolantes d'oxydes purs, les céramiques magnétiques, ferroélectriques, les combustibles nucléaires (UO_2 fritté), les nitrures réfractaires, ... etc.

Ces matériaux, qui offrent des propriétés très variées, trouvent de très nombreux emplois aussi bien dans la vie domestique (vaisselle, matériel sanitaire) et dans la construction (briques, tuiles, grès vernissé) que dans l'industrie (réfractaires des fours, porcelaines isolantes, pièces mécaniques résistant à haute température, supports de microcircuits, mémoires d'ordinateurs...).

IX.2 Céramiques traditionnelles

IX.2.1 Matières premières

Les matières premières pour céramiques traditionnelles (La composition chimique de l'argile et ses propriétés physiques varient fortement selon sa provenance mais le composé de base reste toujours la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ou des silicates alumineux analogues. L'argile est formée par la décomposition des roches feldspathiques soumises aux intempéries :



Le carbonate de potassium soluble est lixivié; le sable et les autres minéraux insolubles subsistent avec la kaolinite et ce mélange est appelé "argile".

On parle d'argile primaire lorsqu'elle reste sur place après formation et recouvre la roche-mère; cette argile garde toutes les impuretés présentes dans la roche-mère.

L'argile secondaire est une argile déplacée par l'eau, le vent ou les glaciers; elle a une texture plus fine que l'argile primaire car les grains les plus lourds se sont déposés en chemin. Il se

peut donc que l'argile secondaire soit plus pure que l'argile primaire. Le plus souvent pourtant, elle a entraîné d'autres sédiments en cours de route et le résultat en est une argile relativement impure.

L'argile pure se compose donc uniquement de kaolinite, de quartz et de feldspath: on lui donne le nom de *kaolin*.

Chaque constituant joue un rôle bien défini: la kaolinite est plastique et réfractaire, le feldspath n'est pas plastique et fond facilement, tandis que le sable n'est pas plastique, est réfractaire et ne se contracte pas si fort au chauffage que les deux autres constituants.

Une qualité très pure de kaolin est obtenue artificiellement (parfois naturellement) par lavage suivi de sédimentation: les grains les plus lourds comme le sable se déposent et l'argile restante est appelée *argile chinoise*. Ces deux variétés d'argile, le kaolin et l'argile chinoise, sont souvent classées ensemble sous le nom de *terre à porcelaine* étant donné qu'elles sont les matières premières de la porcelaine.

Les impuretés les plus courantes sont les oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3), la chaux (CaO), la magnésie (MgO) et les oxydes alcalins (Na_2O , K_2O); toutes, mais surtout les oxydes alcalins, sont des fondants. Les *argiles réfractaires*, qui doivent résister au moins à une température de 1600°C , ne peuvent donc contenir que peu de ces oxydes (au maximum 4%) et pratiquement pas de feldspath, qui est composé d'oxydes alcalins.

Les oxydes de fer colorent l'argile. Elle reste blanche après cuisson pour une teneur inférieure à 1%; elle devient jaune-rouge pour une teneur comprise entre 0,5-5% et rouge entre 4 et 7%.

La chaux n'est pas seulement gênante comme fondant mais elle donne une très courte durée de vitrification à l'argile, de sorte qu'un pourcentage important du produit cuit devrait éventuellement être jeté. Si la chaux est présente sous forme de carbonate, elle se transforme au four en oxyde, lequel pourra être éteint en cours de fabrication du produit céramique, qui pourrait ainsi se crevasser. La magnésie n'est pas aussi gênante que la chaux et elle donne un produit plus uniforme et plus dur, de sorte qu'elle est parfois ajoutée volontairement pour la fabrication de carreaux.

Dans l'industrie céramique, on utilise aussi des argiles moins pures comme :

- la terre à briques, qui est riche en oxydes de fer, en silice libre et en calcaire. Elle est utilisée surtout pour la fabrication des briques, des tuiles et des poteries,...
- les marnes très riches en calcaire sont utilisées pour certaines faïences.

Des caractéristiques de quelques argiles sont reprises au Tableau IX-1.

Tableau IX-1: composition typique en céramique fine

Application	(Ball clay) Argile	Kaolin	Feldspath Potassique Néphéline Syenite	Quartz	Autres
Revêtements muraux	30	20	-	40	10 calcaire
Faïence	25	25	15	35	-
Porcelaine	10	60	15	15	
Porcelaine (isolateurs)	30	20	25	25	
Sanitaire	20 - 30	20 - 30	15 - 25	30 - 40	0 - 3 talc
Couverte pour sanitaire	5 - 15	30 - 50	20 - 35	15 - 30	

IX.2.2 Propriétés

On sait que les argiles font pâte avec l'eau. La propriété la plus importante de ces pâtes est leur plasticité, qui permet de leur donner la forme voulue. Ce phénomène est lié à la structure feuilletée des argiles: deux feuillets se comportent comme deux plaques de verre entre lesquelles se trouve une pellicule d'eau; elles glissent librement l'une sur l'autre mais leur adhérence (force dans le sens perpendiculaire) est forte. Certaines catégories d'argile comme le kaolin sont relativement peu plastiques (maigre) tandis que d'autres sont très plastiques (grasse).

Si une variété d'argile est trop grasse pour une utilisation déterminée dans l'industrie céramique, on ajoutera des substances dites dégraissantes comme le sable,... Les argiles plastiques prennent plus d'eau et sont dès lors plus sujettes au retrait et au fendillement au séchage.

D'autres propriétés physiques importantes sont la texture (finesse du grain et répartition granulométrique), la fusibilité, la porosité et le retrait au séchage et à la cuisson.

L'argile abandonne l'eau d'adsorption entre 80 et 160°C et l'eau de constitution vers 500-550°C. Cette température varie non seulement avec les variétés d'argile mais aussi avec le mode de chauffage. La perte en eau est un phénomène endothermique qui s'accompagne d'une perte en poids ($\pm 12\%$): après déshydratation, l'argile présente un maximum de porosité. Il est possible qu'il se forme, par cette déshydratation, un *métakaolin* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, qui ne se décompose exothermiquement que vers 800-900°C en SiO_2 et en Al_2O_3 amorphes.

A des températures plus élevées, le Al_2O_3 amorphe se transforme en Al_2O_3 y qui réagit ensuite pour donner la *mullite* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

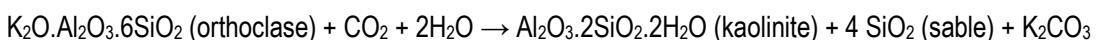
La température idéale pour cette formation est d'environ 1600°C mais, en pratique, elle s'effectue déjà vers 1000°C étant donné la présence de fondants. Toutes ces réactions sont exothermiques.

Entre-temps, la masse argileuse fond et, lors du refroidissement subséquent, une vitrification se produit; elle sera d'autant plus complète que la température atteinte par la masse argileuse aura été plus élevée. Le critère principal à la base de la classification des produits céramiques est donc la température de cuisson: la limite inférieure est de 1000°C pour la *faïence*, qui est un produit formé de cristaux de mullite soudés par une phase vitreuse. Les bulles de gaz ne sont pas éliminées et la masse reste poreuse. La limite supérieure est de 1500°C: le produit obtenu est dans ce cas la *porcelaine*, laquelle étant complètement vitrifiée est imperméable et translucide.

Tableau IX-2) sont principalement:

- l'argile, grâce à ses propriétés plastiques;
- la silice, sous différentes formes : sable, quartzite, etc;
- les feldspaths;
- la bauxite, la magnésie, la dolomie,...

La composition chimique de l'argile et ses propriétés physiques varient fortement selon sa provenance mais le composé de base reste toujours la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou des silicates alumineux analogues. L'argile est formée par la décomposition des roches feldspathiques soumises aux intempéries :



Le carbonate de potassium soluble est lixivié; le sable et les autres minéraux insolubles subsistent avec la kaolinite et ce mélange est appelé "argile".

On parle d'argile primaire lorsqu'elle reste sur place après formation et recouvre la roche-mère; cette argile garde toutes les impuretés présentes dans la roche-mère.

L'argile secondaire est une argile déplacée par l'eau, le vent ou les glaciers; elle a une texture plus fine que l'argile primaire car les grains les plus lourds se sont déposés en chemin. Il se peut donc que l'argile secondaire soit plus pure que l'argile primaire. Le plus souvent pourtant, elle a entraîné d'autres sédiments en cours de route et le résultat en est une argile relativement impure.

L'argile pure se compose donc uniquement de kaolinite, de quartz et de feldspath: on lui donne le nom de *kaolin*.

Chaque constituant joue un rôle bien défini: la kaolinite est plastique et réfractaire, le feldspath n'est pas plastique et fond facilement, tandis que le sable n'est pas plastique, est réfractaire et ne se contracte pas si fort au chauffage que les deux autres constituants.

Une qualité très pure de kaolin est obtenue artificiellement (parfois naturellement) par lavage suivi de sédimentation: les grains les plus lourds comme le sable se déposent et l'argile restante est appelée *argile chinoise*. Ces deux variétés d'argile, le kaolin et l'argile chinoise, sont souvent classées ensemble sous le nom de *terre à porcelaine* étant donné qu'elles sont les matières premières de la porcelaine.

Les impuretés les plus courantes sont les oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3), la chaux (CaO), la magnésie (MgO) et les oxydes alcalins (Na_2O , K_2O); toutes, mais surtout les oxydes alcalins, sont des fondants. Les *argiles réfractaires*, qui doivent résister au moins à une température de 1600°C , ne peuvent donc contenir que peu de ces oxydes (au maximum 4%) et pratiquement pas de feldspath, qui est composé d'oxydes alcalins.

Les oxydes de fer colorent l'argile. Elle reste blanche après cuisson pour une teneur inférieure à 1%; elle devient jaune-rouge pour une teneur comprise entre 0,5-5% et rouge entre 4 et 7%.

La chaux n'est pas seulement gênante comme fondant mais elle donne une très courte durée de vitrification à l'argile, de sorte qu'un pourcentage important du produit cuit devrait éventuellement être jeté. Si la chaux est présente sous forme de carbonate, elle se transforme au four en oxyde, lequel pourra être éteint en cours de fabrication du produit céramique, qui pourrait ainsi se crevasser. La magnésie n'est pas aussi gênante que la chaux et elle donne un produit plus uniforme et plus dur, de sorte qu'elle est parfois ajoutée volontairement pour la fabrication de carreaux.

Dans l'industrie céramique, on utilise aussi des argiles moins pures comme :

- la terre à briques, qui est riche en oxydes de fer, en silice libre et en calcaire. Elle est utilisée surtout pour la fabrication des briques, des tuiles et des poteries,....
- les marnes très riches en calcaire sont utilisées pour certaines faïences.

Des caractéristiques de quelques argiles sont reprises au Tableau Tableau IX-1.

Tableau IX-1: composition typique en céramique fine

Application	(Ball clay) Argile	Kaolin	Feldspath Potassique Néphéline Syenite	Quartz	Autres
Revêtements muraux	30	20	-	40	10 calcaire
Faïence	25	25	15	35	-

Porcelaine	10	60	15	15	
Porcelaine (isolateurs)	30	20	25	25	
Sanitaire	20 - 30	20 - 30	15 - 25	30 - 40	0 - 3 talc
Couverte pour sanitaire	5 - 15	30 - 50	20 - 35	15 - 30	

IX.2.3 Propriétés

On sait que les argiles font pâte avec l'eau. La propriété la plus importante de ces pâtes est leur plasticité, qui permet de leur donner la forme voulue. Ce phénomène est lié à la structure feuillettée des argiles: deux feuillets se comportent comme deux plaques de verre entre lesquelles se trouve une pellicule d'eau; elles glissent librement l'une sur l'autre mais leur adhérence (force dans le sens perpendiculaire) est forte. Certaines catégories d'argile comme le kaolin sont relativement peu plastiques (maigre) tandis que d'autres sont très plastiques (grasse).

Si une variété d'argile est trop grasse pour une utilisation déterminée dans l'industrie céramique, on ajoutera des substances dites dégraissantes comme le sable,... Les argiles plastiques prennent plus d'eau et sont dès lors plus sujettes au retrait et au fendillement au séchage.

D'autres propriétés physiques importantes sont la texture (finesse du grain et répartition granulométrique), la fusibilité, la porosité et le retrait au séchage et à la cuisson.

L'argile abandonne l'eau d'adsorption entre 80 et 160°C et l'eau de constitution vers 500-550°C. Cette température varie non seulement avec les variétés d'argile mais aussi avec le mode de chauffage. La perte en eau est un phénomène endothermique qui s'accompagne d'une perte en poids ($\pm 12\%$): après déshydratation, l'argile présente un maximum de porosité. Il est possible qu'il se forme, par cette déshydratation, un métakaolin $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, qui ne se décompose exothermiquement que vers 800-900°C en SiO_2 et en Al_2O_3 amorphes. A des températures plus élevées, le Al_2O_3 amorphe se transforme en Al_2O_3 γ qui réagit ensuite pour donner la mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

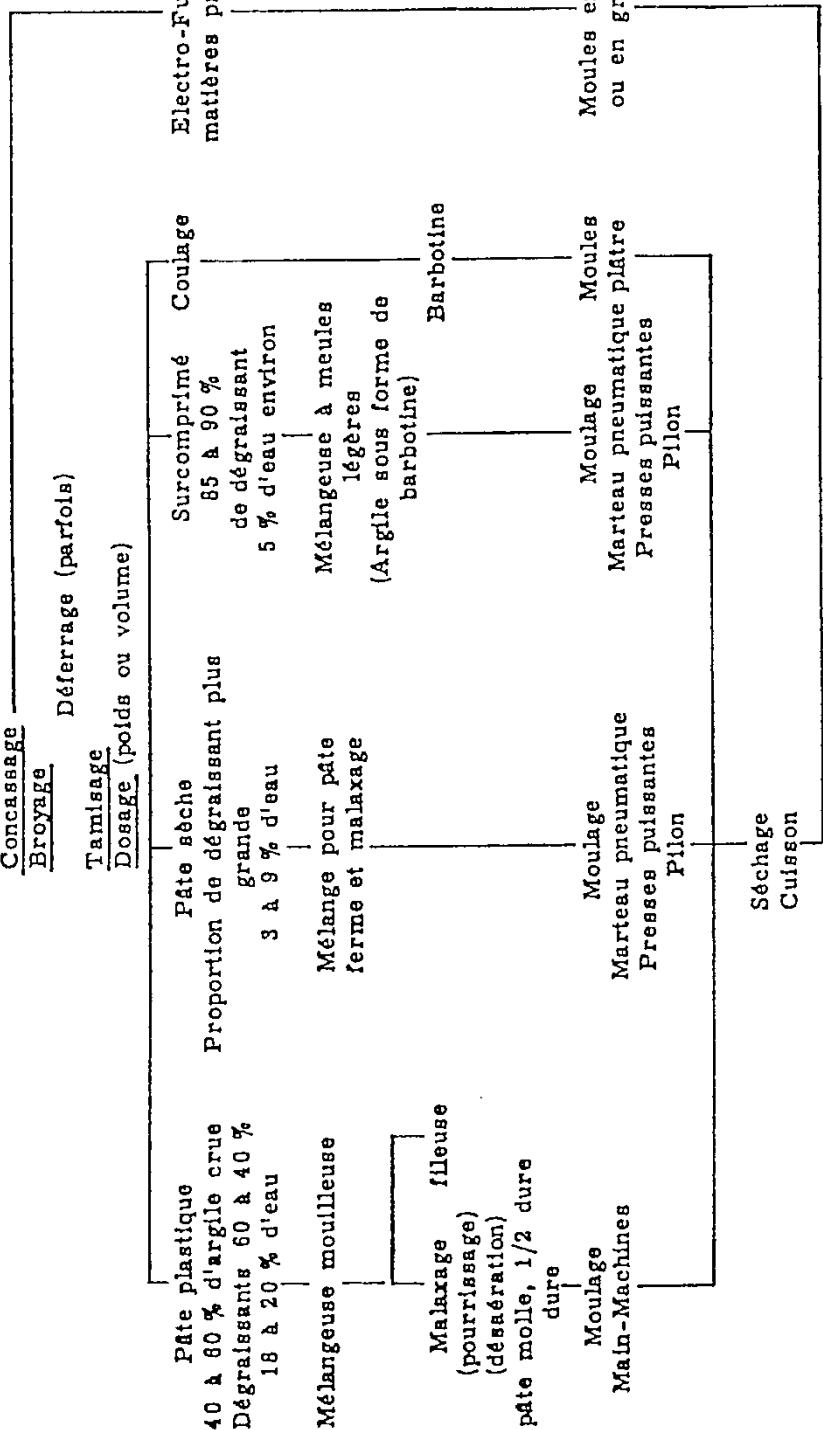
La température idéale pour cette formation est d'environ 1600°C mais, en pratique, elle s'effectue déjà vers 1000°C étant donné la présence de fondants. Toutes ces réactions sont exothermiques.

Entre-temps, la masse argileuse fond et, lors du refroidissement subséquent, une vitrification se produit ; elle sera d'autant plus complète que la température atteinte par la masse argileuse aura été plus élevée. Le critère principal à la base de la classification des produits céramiques est donc la température de cuisson: la limite inférieure est de 1000°C pour la faïence, qui est un produit formé de cristaux de mullite soudés par une phase vitreuse. Les bulles de gaz ne sont pas éliminées et la masse reste poreuse. La limite supérieure est de 1500°C: le produit obtenu est dans ce cas la porcelaine, laquelle étant complètement vitrifiée est imperméable et translucide.

Tableau IX-2 : résumé de la fabrication des réfractaires silico-alumineux et alumineux

STOCKAGE des matières PREMIERES

Séchage ou lavage pour certaines matières premières



Triage, stockage et expédition

IX.2.4 Préparation du mélange

IX.2.4.1 Séchage des matières

L'argile prise à la carrière est abandonnée aux intempéries pendant un hiver (pourrissement). Grâce à la pénétration par l'eau et à l'effet de la gelée, l'argile devient parfaitement plastique et ductile; en même temps, aura lieu une lixiviation des sels solubles présents qui précipiteraient par l'évaporation de l'eau au séchage en donnant des efflorescences. Le séchage permet un dosage correct (basé sur un état bien déterminé) et dans certains cas de faciliter le broyage.

IX.2.4.2 Concassage et broyage

De nombreux appareils sont disponibles (broyeurs à marteaux, à mâchoires, à meules, à boulets, à barres,...). Le choix de ces appareils dépend, d'une part, des objectifs poursuivis (p.ex. la finesse de grains) et, d'autre part, des matières premières disponibles.

La répartition granulométrique a beaucoup d'influence sur la porosité ultérieure du produit. Si tous les grains ont la même dimension (indépendamment de la valeur de celle-ci), la porosité d'une masse comprimée est grande (26% dans le cas de sphères en empilement compact). Pour diminuer la porosité, il suffit de mélanger deux fractions granulométriques distinctes: l'une de plus grandes dimensions l'autre de beaucoup plus petites dimensions qui comble les vides laissés par la première.

Dans la mesure où l'opération de broyage fournit une répartition granulométrique et non une dimension bien déterminée, l'objectif peut alors être atteint au moyen d'une suite d'opérations de broyage entrecoupées de tamisages, avec repassage éventuel des refus.

L'opération de broyage se réalise le mieux à sec, les matières premières étant débarrassées de l'humidité.

IX.2.4.3 Mélange

Il est indispensable, à ce stade, constituer une masse homogène et susceptible d'être mise en forme, le produit obtenu étant capable de subir, sans déformation, l'ensemble des manipulations jusqu'à et y compris la cuisson. Par conséquent, il faut :

- mélanger, lorsqu'il y a plusieurs matières premières ou une seule matière et plusieurs granulométries;
- introduire d'éventuels additifs.

Il faut maintenant considérer 3 cas :

1. lorsque des matériaux argileux sont présents (et c'est un cas pratiquement fréquent), on humidifie le mélange avec de l'eau de telle sorte que l'argile donne de la plasticité à l'ensemble. La teneur en eau dépend de la proportion d'argile. On a ici le choix entre deux techniques :
 - a. soit un mélange en phase franchement liquide suivi d'une filtration,
 - b. soit un mélange dans des malaxeurs avec additions soigneusement dosées.
Dans ce dernier cas, on ajoute également des liants organiques tels que sulfite de cellulose, mélasses, ... etc qui jouent le rôle de "colles". Leur utilisation se justifie d'autant plus qu'il y a moins d'argile.
2. lorsqu'il n'y a pas de matériau argileux, il y a 3 techniques possibles:
 - a. l'addition de "colles" organiques comme ci-dessus;
 - b. l'addition de substances organiques comme l'alcool de polyvinyle, produits naturels (gomme de tragacanthe) mais ceci est plutôt le cas pour les néocéramiques;

- c. l'addition de liants inorganiques en solution aqueuse tels que l'acide phosphorique et les phosphates qui réagissent à basse température pour créer une liaison entre les grains.
- 3. La formation d'une barbotine avec coulage, qui sera examinée plus loin.

IX.2.5 Mise à forme

A part le cas de la barbotine, la mise à forme est effectuée au moyen d'un effort mécanique : tournage, extrusion, pressage, ... etc. Le type et les conditions d'exécution des produits utilisés dans la construction dépendent de la nature ou du mélange. Le moulage varie évidemment suivant le produit que l'on veut obtenir.

IX.2.5.1 Briques

On distingue à nouveau 3 types de procédés :

1. Procédé à pâte molle: l'argile est mélangée avec 20-30% d'eau et est comprimée ensuite dans le moule sous faible pression. La paroi intérieure du moule est tapissée avec du sable pour que la brique n'adhère pas au moule; ce sable se retrouvera à la surface de la brique cuite. C'est le procédé le plus ancien qui remonte jusqu'à l'Antiquité.
2. Procédé à pâte ferme : l'argile est mélangée avec 12-15% d'eau. La pâte est suffisamment molle pour être extrudée à travers une filière, mais aussi suffisamment ferme pour conserver la forme qu'on lui a donnée. L'argile homogénéisée sort de la filière sous forme d'un boudin dont la section est égale à celle des briques à fabriquer. Le boudin est ensuite découpé automatiquement aux dimensions voulues par les fils d'acier d'un appareil coupeur. Ce procédé possède le grand avantage de travailler en continu.
3. Moulage à sec : on n'emploie que 5-7% d'eau; l'argile est comprimée dans le moule sous des pressions de 50-100 atm par le dessus et le dessous, simultanément par la descente du piston supérieur et l'ascension du piston inférieur. Ces briques sont très compactes et possèdent des surfaces lisses.

IX.2.5.2 Tubes et objets creux

Les tubes creux sont façonnés dans des presses spéciales par le procédé à pâte ferme. Ces presses sont constituées de deux cylindres à arbre vertical : le cylindre supérieur (cylindre de force) extrude l'argile à travers le fond du cylindre inférieur (cylindre d'argile) dans lequel on a ménagé une filière annulaire. Il s'agit donc d'un procédé discontinu. En adaptant la forme de la filière, on peut fabriquer n'importe quel objet à l'aide de ces presses.

IX.2.5.3 Objets moulés

Le façonnage de ces objets peut se faire selon quatre méthodes :

1. A la main au tour du potier ("throwing"). Le tour est essentiellement composé d'un plateau horizontal qui tourne autour d'un axe vertical. Le potier jette sur le plateau la masse d'argile et il ébauche la forme par pression de la main. Cette méthode est encore appliquée pour la fabrication d'objets d'art de forme spéciale, comme des cruches, des vases, ... ;
2. Au pochoir ("jigging"). Cette méthode est surtout appliquée pour la fabrication d'articles de ménage. On jette l'argile sur un moule horizontal en plâtre, tournant et possédant la forme intérieure de l'objet plat ou extérieure de l'objet creux. On abaisse au-dessus du moule un levier ayant le profil extérieur dans le premier cas et inférieur dans le second cas. Ce levier enlève l'excès d'argile. Le moule est ôté après séchage,

3. Par pressage ("pressing"). Ce procédé est beaucoup employé pour la fabrication de récipients de forme ovale. Le moule en plâtre est exécuté en différentes sections, de sorte que la paroi intérieure du moule correspond à la paroi extérieure de l'objet. Après pressage de l'argile, on assemble les différentes sections et on aplatis les soudures à l'aide d'une éponge humide. Après séchage, on enlève le moule ;
4. Par coulage ("casting"). Les matières premières sont gardées sous eau, de sorte que l'on obtient une pâte fluide et homogène; celle-ci est déversée dans un moule de terre qui absorbe une partie de l'eau en se recouvrant ainsi d'une mince couche solide d'argile qui épouse la forme du moule. L'excès de *barbotine* est versé. Lors du séchage, l'argile se sépare du moule et l'objet en est retiré aisément. Le moule en plâtre peut être fait en plusieurs parties pour favoriser le démoulage des objets à formes complexes.

IX.2.5.4 Céramiques pour l'industrie

IX.2.5.4.1 Les mélanges plastiques

La plasticité d'un mélange dépend de nombreux facteurs et, entre autres, de la nature de la mouture, de sa finesse, de la teneur en eau, et de la présence d'additifs, ... etc : c'est le cas quand la proportion d'argile est importante et quand la proportion de matériaux organiques est suffisante. La pression exercée ne doit pas être élevée car la fraction liquide qui est incompressible (eau ou matière organique) est dans ce cas relativement grande.

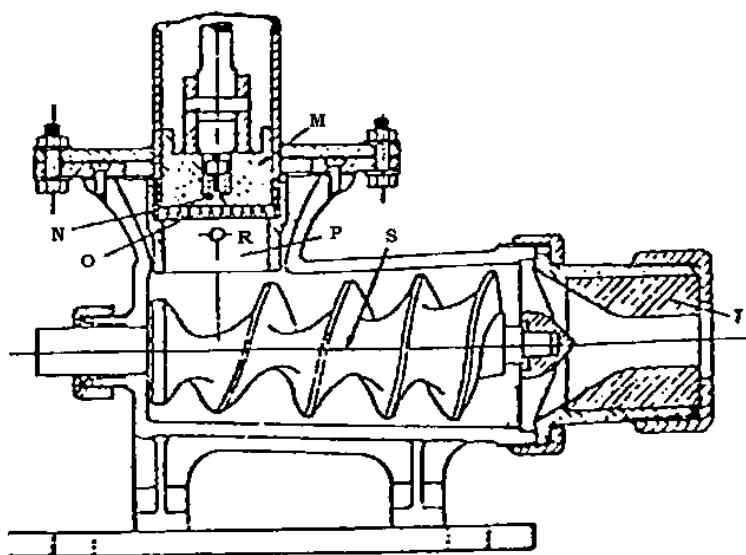


Figure IX-1 : extrudeuse de laboratoire :

M. piston - N. valve de pression - O. disque tamiseur - P. chambre de désaérateur - R. zone de vide - S. vis sans fin - T. filière

En général, la pâte plastique peut être mise en forme suivant différentes techniques :

1. ***l'extrusion (filage)*** : la pâte est forcée (piston ou vis sans fin) de passer à travers une buse ou filière qui donnent la forme désirée dans deux dimensions (Figure IX-1). Un mandrin peut être prévu pour la réalisation de pièces creuses. Le pain de pâte est reçu sur des rouleaux à la sortie. Un cadre muni de fils permet de découper la masse suivant la troisième dimension. Un des problèmes est l'état de surface qui peut être détérioré par le frottement contre la filière ou par le fil coupeur. L'effet de la dilatance

(durcissement) peut être important. Différentes mesures sont prises pour remédier à ces défauts : lubrification à l'eau, buses à section variable, etc.

L'extrusion peut également entraîner l'alignement des particules en forme de disques, ce qui donnera lieu à une anisotropie des propriétés mécaniques du produit fini. Le bon fonctionnement est lié à l'obtention d'une plasticité maintenue constante.

L'opération ci-dessus constitue une fin en soi ou peut être suivie d'une opération de pressage des blocs découpés à la sortie.

L'élimination de l'air occlus pose un problème particulier. En effet, la présence d'air crée des solutions de discontinuité qui détermineront des criques et des fentes dans le produit final. De plus, cet air se dilatera lors de la cuisson et déformerà la masse. C'est pourquoi, on procède souvent à une opération supplémentaire : la désaération. Celle-ci est réalisée en faisant tomber la matière en petits fragments dans une chambre à vide. Le mélange est alors refoulé à travers la filière.

2. Le **pressage** : la matière est écrasée par la pression exercée par une ou plusieurs parois mobiles. Le progrès est lié à la mécanisation, d'où la régularité de l'opération et sa rapidité. La matière peut être en même temps vibrée, la vibration seule ne donnant pas de bons résultats. Les moules peuvent être alimentés au moyen d'ébauches ou de matières préparées et pesées. Le démoulage doit être exécuté de telle façon que la pièce ne se déforme pas.
3. Le **moulage manuel** : le tournage sur le tour du potier est encore utilisé comme mise à forme primaire pour des pièces de révolution (exemple : isolateurs électriques).

IX.2.5.4.2 Pâtes faiblement plastiques

On utilise une technique de pressage conventionnelle ou isostatique; la pression exercée étant d'autant plus grande que le mélange est moins plastique.

Pour de nombreuses fabrications, on s'oriente dans cette voie car le séchage est d'autant plus facile à réaliser que la proportion de matières volatiles (eau, substances organiques) est faible. Cette méthode permet d'automatiser la production et de diminuer les tolérances. Par contre, elle ne s'applique pas à des formes compliquées et lorsque la hauteur relative est importante car la compression n'est pas régulière; de plus, lorsque les pièces sont trop fines, le remplissage du moule présente des difficultés.

Les problèmes technologiques sont principalement la réalisation du moule, la conception et le bon fonctionnement des presses, la régularité du remplissage, ... etc. Les pressions exercées peuvent atteindre 1 tonne/cm². Il s'agit de façon générale d'un pressage conventionnel, c'est-à-dire suivant une seule direction.

Actuellement, pour un certain nombre de cas, le pressage isostatique a été développé : il consiste à placer la matière à comprimer dans un "moule souple" qui, à son tour, est placé dans un liquide ou un gaz. Une certaine pression est appliquée sur ce liquide ou ce gaz, qui répartit les efforts également sur toute la surface du moule. De ce fait, la matière est comprimée dans toutes les directions et donne une pièce dont la forme est semblable à celle du moule, mais dont les dimensions sont réduites dans une proportion qui dépend de la compressibilité de la matière et de la pression appliquée (Figure IX-2).

Différentes techniques existent suivant le type de l'outil, le mode de transfert de la pression et la température requise. Les liquides utilisés sont l'eau avec des additifs anti-corrosion et lubrifiants, des huiles spéciales et même de la poudre.

Pour le pressage à chaud, on utilise des gaz inertes tels l'argon et l'hélium.

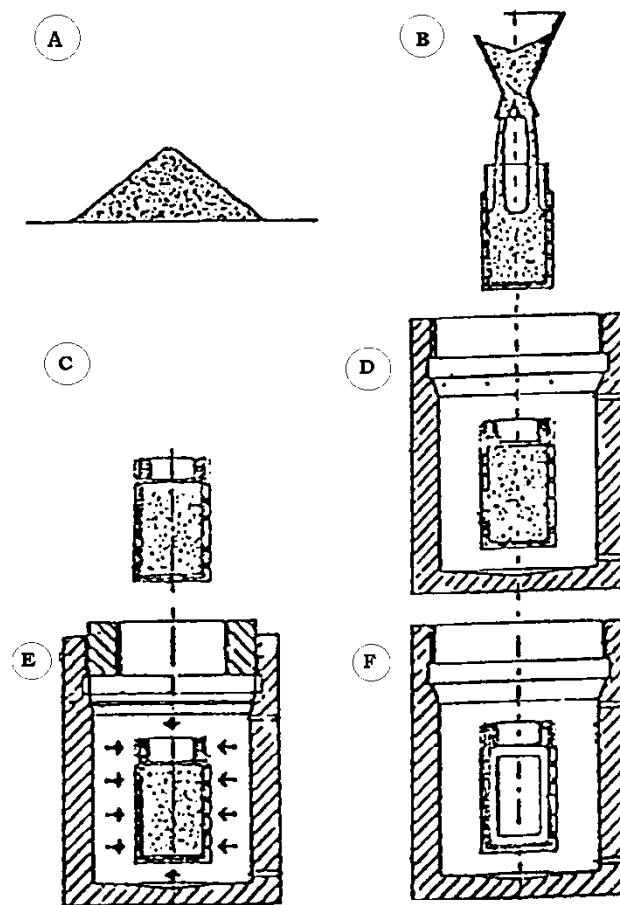


Figure IX-2 : pressage isostatique par moule souple :
 a : dosage - b : mise en place de la pâte - c : moule rempli - d : mise en place dans la chambre de mise en pression - e : mise en pression - f : fin de l'opération

IX.2.5.4.3 Mise à forme par coulage

Il s'agit ici de couler une suspension aqueuse de très fines particules (barbotine) dans un moule en plâtre dont l'intérieur a exactement la forme extérieure de l'objet à fabriquer. Le plâtre吸水 l'eau de la barbotine. Lorsque la couche a l'épaisseur voulue, on laisse s'écouler la barbotine en excès. En séchant, la couche de pâte prend du retrait et le démoulage s'opère facilement (Figure IX-3).

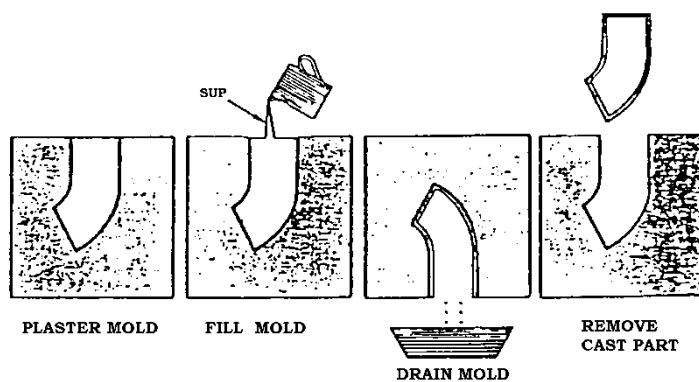


Figure IX-3 : coulage en barbotine

La barbotine est une *suspension colloïdale* qui doit présenter une série de qualités :

- densité compatible avec une teneur minimale en eau, afin de réduire le temps de prise et soulager le travail des moules;
- fluidité pour atteindre rapidement toutes les parties du moule et rendre toutes les finesse du modèle;
- stabilité dans le temps, afin de conserver son homogénéité, de réaliser ainsi un dépôt de composition constante et d'assurer un vidage facile sans formation de gouttes, cordes ou bavures.

Ces diverses qualités dépendent des propriétés rhéologiques de la suspension. La stabilité de la barbotine dépend de nombreux facteurs : pH, présence de déflocons (silicate de soude, carboxymethylcellulose, etc), nature de l'eau et présence d'ions divers, présence de matières organiques, température, dimension des particules, ... etc. Dans la pratique courante des ateliers, on mesure la *viscosité apparente* de la suspension, correspondant à un gradient de vitesse donné : c'est la viscosité que présenterait un fluide newtonien sous le même gradient de vitesse. Elle caractérise la *consistance* de la barbotine.

L'existence d'une limite d'écoulement est intéressante parce qu'elle permet le maintien en suspension de grains inertes d'une certaine dimension au sein d'une barbotine (présence d'éléments *dégraissants*).

Les barbotines de coulage plus ou moins thixotropes voient leur écoulement facilité par une agitation préalable, mais elles se gélifient plus ou moins au repos. C'est le phénomène de la *fige*.

Dans le coulage de pièces épaisses, qui nécessitent un temps de prise pour que la barbotine puisse gélifier dans le moule, la fige entraîne des difficultés de vidange, d'où il peut résulter des surépaisseurs locales. Dans le coulage de pièces pleines, on constate, dans le cas d'une telle suspension, que l'objet présente une enveloppe extérieure coulée normalement, à l'intérieur de laquelle la barbotine s'est simplement figée par action thixotrope, en conservant entièrement son eau. Cette zone est par conséquent moins dense et prendra au séchage et à la cuisson plus de retrait que l'enveloppe extérieure. Il en résulte, au séchage et après cuisson, des fissures ou des tensions internes pouvant occasionner la rupture de la pièce.

IX.2.6 Séchage

Le séchage est une opération qui a pour but d'éliminer une partie de l'humidité, préalablement à l'opération de cuisson. Il peut également s'agir de l'évaporation du solvant organique dans le cas du pressage à sec.

Le séchage est une opération extrêmement délicate car il est toujours accompagné d'un retrait plus ou moins important, dû à l'évaporation de l'eau, qui provoque une contraction de la pâte. Lors du séchage, l'eau interstitielle partira en premier lieu, les particules se rapprocheront, provoquant un retrait qui sera fonction de la quantité d'eau évaporée. Ensuite, c'est l'eau absorbée qui va disparaître, amenant un nouveau rapprochement, donc un nouveau retrait, mais qui sera beaucoup moins important que le premier. Le retrait linéaire varie d'habitude entre 12 % et un pourcentage minime. En atteignant le maximum de retrait, l'eau libre encore présente dans les pores de l'argile s'élimine en poussant l'évaporation plus loin, mais l'objet ne se contracte plus. On peut donc distinguer deux périodes pendant l'évaporation de l'eau :

- d'abord l'élimination de "l'eau de retrait";
- puis l'élimination de "l'eau libre des pores".

Il est à noter que les éléments inertes n'introduisent pas de retrait, même s'ils ont un peu absorbé d'eau par suite de leur porosité : une argile sableuse se contracte moins qu'une argile grasse composée de très fines particules.

L'opération de séchage doit être effectuée suivant un schéma précis : un chauffage trop rapide pourrait en effet entraîner une évaporation dont la rapidité pourrait détruire le produit mis en forme. Il faut procéder de telle sorte que le gradient d'humidité reste le plus faible possible au sein de la masse. L'opération peut durer plusieurs semaines lorsqu'elle est effectuée à température peu élevée.

L'humidité résiduelle doit être suffisante pour que la forme réalisée reste suffisamment rigide pour supporter les manipulations ultérieures ainsi que d'éventuelles opérations de parachèvement.

Pour éviter tout gauchissement de l'objet, le séchage doit être uniforme dans toutes les parties : il est évident que, dans une forme de brique, les parties minces sécheront plus vite que les parties épaisses et que la face sur laquelle est posée la brique séchera moins vite, même si cette face est posée sur une partie chauffée. Les retraits vont donc être différents et il se produira inévitablement des déformations. De plus, pour les grosses briques, le frottement de la surface de pose gêne le retrait; pour toutes ces raisons, il se crée des tensions internes, cause de fissures immédiates ou apparaissant au moment de la cuisson. Le séchage d'objets épais devra donc être plus soigné que le séchage d'objets de faible épaisseur. En effet, il faut considérer deux facteurs essentiels (Figure IX-4) :

- la vitesse d'évaporation à la surface, qui est déterminée par la température, l'humidité et la vitesse de l'air séchant;
- la vitesse de diffusion de l'eau à travers les pores vers la surface, qui dépend du gradient de l'humidité, de l'ouverture des pores et de la température de l'objet.

Ces deux vitesses doivent être les mêmes si l'on veut obtenir un séchage uniforme. Si la température ne dépasse pas $\pm 90^{\circ}\text{C}$, la vitesse d'évaporation ne sera pas prépondérante.

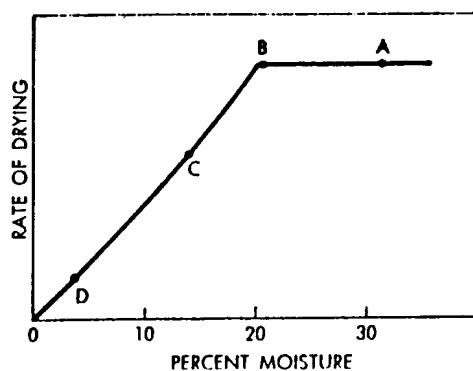
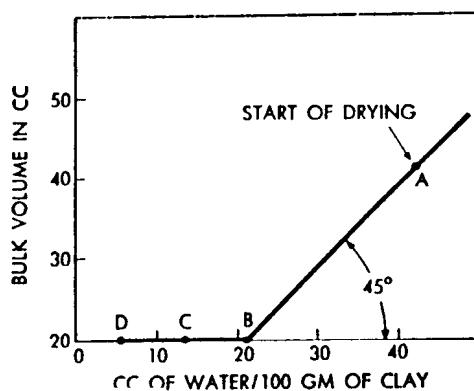
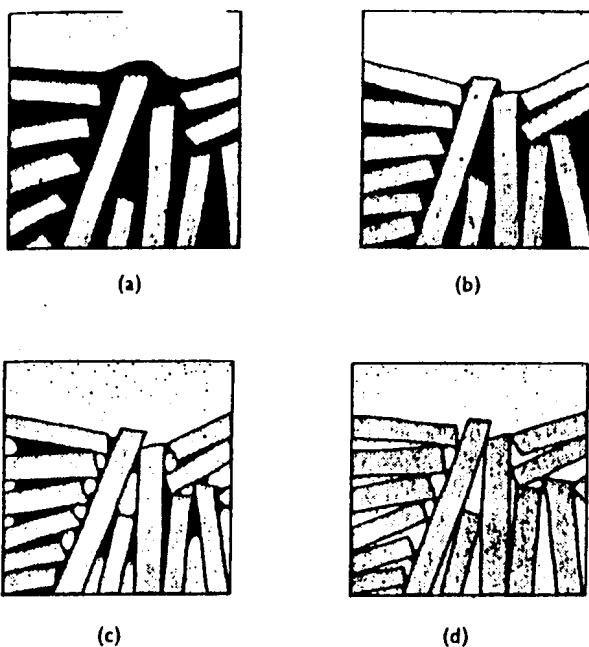


Figure IX-4 : opération de séchage de la terre cuite

Il est également intéressant de noter que la rapidité de vaporisation ne dépend pas uniquement de la température à laquelle les produits ont été portés, mais il faut que l'air soit suffisamment mobile pour pouvoir évacuer l'humidité, c'est-à-dire permettre un départ rapide de l'air saturé et son remplacement par de l'air non saturé; plus cet échange est rapide, plus le séchage est intense.

Dans le procédé de séchage, on distingue trois stades :

1. préchauffage : toute la masse de l'objet est portée à la température adéquate par de l'air chaud possédant une humidité relative assez élevée de 80-90 % et une vitesse faible pour éviter une évaporation rapide à la surface;
2. élimination de "l'eau de retrait" : on augmente la température de l'air et on diminue l'humidité relative, de sorte que la vitesse de diffusion peut encore aller de pair avec la vitesse d'évaporation ;
3. élimination de "l'eau libre des pores" : on accentue les deux propriétés dans le même sens : l'évaporation peut devenir plus rapide étant donné qu'aucun retrait ne peut plus avoir lieu.

Auparavant, on séchait au soleil; cette méthode est encore parfois appliquée mais uniquement au séchage des briques. Actuellement, on se sert souvent de séchoirs-tunnels: les objets entrent à l'extrémité froide et passent à travers le tunnel en contre-courant avec de l'air chaud introduit à l'autre extrémité où les objets sont déchargés.

IX.2.7 Traitement thermique (cuisson, céramisation)

La mise à forme a amené des particules de formes, de dimensions et parfois de natures très diverses (oxydes différents) à venir irrégulièrement au contact les unes des autres. Ceci entraîne deux conséquences :

1. les particules sont jointives et non pas soudées, d'où la création d'un ensemble qui n'a aucune résistance mécanique convenable;
2. l'existence d'une porosité (ouverte) très importante.

Le fait de porter le produit à température élevée (environ 1000 - 1500°C) a pour conséquence de corriger ces deux inconvénients au moyen de divers mécanismes. Il convient de distinguer deux cas :

- une phase liquide apparaît (grésage);
- il n'y a pas de phase liquide ou elle est en proportion insignifiante (frittage).

IX.2.7.1 Formation d'une phase liquide

Lorsque plusieurs constituants sont en présence, certains d'entre eux peuvent posséder un point de fusion moins élevé ou donner lieu, avec d'autres, à la formation d'eutectiques ou de solutions solides à plus bas point de fusion : une certaine fraction de la masse peut donc passer à l'état liquide.

Le liquide qui se forme peut envahir les pores dans la mesure où la tension interfaciale (inverse de la mouillabilité) et sa viscosité sont suffisamment faibles. L'effet de capillarité se marque d'autant mieux que la granulométrie est fine. Plus la température est élevée, plus la proportion de phase liquide augmente; pour obtenir l'effet optimum, il faut que la quantité de liquide soit suffisante pour envahir tous les pores mais que la proportion de phase liquide ne soit pas trop élevée pour conduire à un effondrement de la pièce.

La température augmente également la diffusivité dans le liquide et en diminue la viscosité.

Par ailleurs, la solubilité d'une particule solide plongée dans un liquide augmente lorsque son diamètre décroît (surface spécifique). Une solution peut donc être saturée pour des particules d'une dimension donnée et permettre en même temps la dissolution de particules de plus petites dimensions et de même nature. C'est ainsi que des particules plus grosses peuvent croître au détriment de plus petites.

Il peut également se faire qu'une forme cristallographique d'une substance soit plus soluble qu'une autre forme de la même substance. C'est ainsi que des cristaux d'une forme pourront précipiter et donc se former aux dépends des cristaux d'une autre forme allotropique.

Une proportion liquide/solide plus faible facilite le transport de matières. De même, plus la solution est mouillante vis-à-vis des particules solides, plus la vitesse de croissance des grains sera élevée.

Ces différents effets permettent une élimination rapide de la porosité et la formation d'une masse compacte qui subsistera après refroidissement. L'élimination de la porosité implique l'existence d'un retrait après le refroidissement; en d'autres termes, les dimensions extérieures du produit vont diminuer. Dans le cas des matériaux réfractaires, le terme de la cuisson se situe en-deçà de la disparition totale de la porosité.

Dans de nombreux cas, les changements de phase et les réactions chimiques sont accélérés, ou même rendus possibles par la présence, en petites quantités, de certaines substances: on les appelle souvent "**minéralisateurs**". Les minéralisateurs sont essentiels à l'industrie des céramiques pour catalyser des réactions qui, sinon, seraient trop lentes pour être économiques. Leur mode d'action est assez varié :

- l'introduction de germes peut faire démarrer les réactions;
- un minéralisateur peut modifier la viscosité d'un liquide. Dans beaucoup de cas, un fondant agit en tant que minéralisateur très actif en permettant la formation d'une fine couche liquide entre les particules, ce qui facilite le transport de la matière;
- un minéralisateur idéal serait celui qui s'éliminerait complètement après avoir produit le résultat souhaité. L'eau remplit ces conditions et il est bien connu que des traces d'eau ou vapeur d'eau ont un effet catalytique dans beaucoup de cas. D'autres gaz, spécialement quand ils sont dégagés au cours de la réaction, ont également une action accélératrice, tels que CO_2 , SO_2 , H_2 et O_2 .

La forme cristalline produite en présence de minéralisateurs n'est pas toujours la forme stable pour cette température. A titre d'exemple, le verre de silice peut être amené à cristalliser grâce à la présence d'alcalis, le produit étant de la cristobalite pour une température inférieure à 1470°C.

Il peut y avoir également réaction entre phases solides et liquides et formation de composés chimiques définis : ceci peut être mis à profit dans les céramiques réfractaires en formant des composés à haut point de fusion.

La composition et les propriétés finales dépendent de la température, du temps de cuisson et de la possibilité de réaction entre phases. La Figure IX-5 montre l'évolution de la densité d'une porcelaine en fonction du temps et de la température.

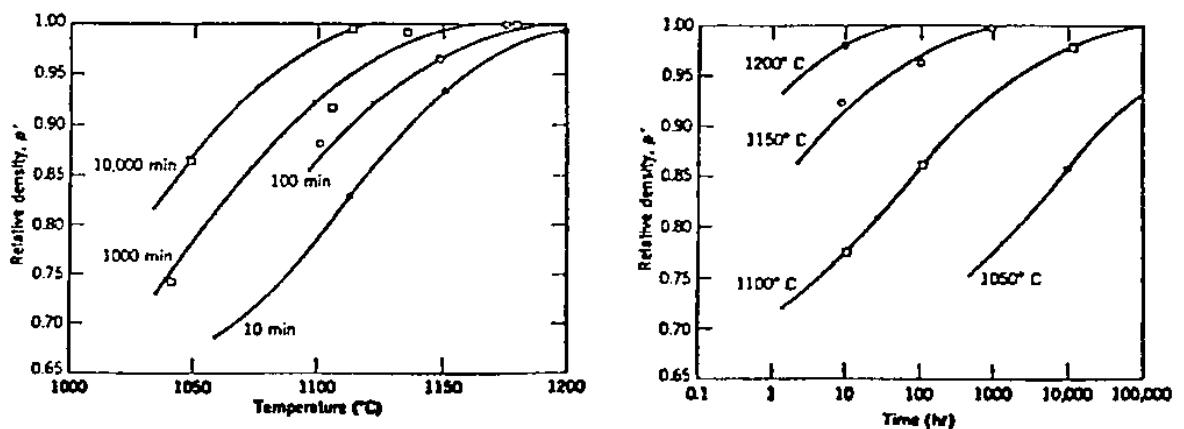


Figure IX-5 : effets du temps et de la température de cuisson sur la densité d'une porcelaine
Dans le cas particulier des terres cuites, sous l'action de la chaleur, les argiles perdent d'abord leur eau d'adsorption (jusqu'à 160°C) et ensuite leur eau de constitution (vers 550°C): à cette température, l'argile possède sa plus grande porosité. Aussi longtemps que la température est inférieure à 100°C, il y a danger de condensation de l'eau sur les objets, si la concentration de la vapeur d'eau dans les gaz de combustion est tellement élevée que le point de rosée est supérieur à la température des objets: ceci peut provoquer une déformation de l'objet ou bien des efflorescences en présence de sels solubles.

Il faudra donc réaliser un fort tirage et ajouter de l'air en excès pendant la première période de la cuisson. Entre 300 et 900°C, le soufre et le carbone éventuellement présents dans l'argile s'oxydent et l'ion ferreux se transforme en ion ferrique.

A cette température seulement, commence la *période de vitrification* pendant laquelle quelques constituants fondent en formant une phase vitreuse, qui agglomère lors du refroidissement les matériaux non fondus en un édifice rigide (Figure IX-6). Le degré de vitrification croît avec la température et la durée de séjour à cette température : à 1000°C, la vitrification ne fait que commencer (briques, faïence) et à 1400-1500°C elle est complète (grès, porcelaine). L'objet se contracte pendant cette période.

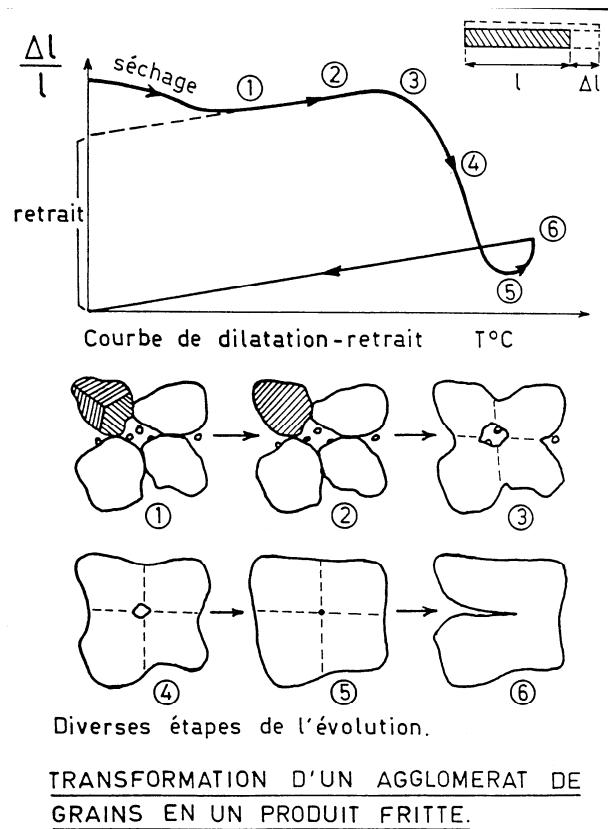


Figure IX-6 : transformation d'un agglomérat de grains d'argile en un produit fritté

Eventuellement, on peut travailler en atmosphère réductrice, en étranglant les prises d'air afin d'obtenir une coloration différente : une argile qui normalement après cuisson serait rouge ou jaune rougeâtre sera respectivement colorée en brun ou en jaune puisque les oxydes de fer ont été réduits.

IX.2.7.2 Absence de formation de phase liquide

Dans ce cas, la cuisson est réalisée en portant le matériau comprimé, qui consiste souvent en une seule phase cristalline, à une température élevée, mais inférieure à la température de fusion de cette phase (1200-1700°C). Au cours de l'opération, les fines particules juxtaposées coalescent, c'est-à-dire se soudent les unes aux autres. Ce **frittage** entraîne une diminution de la porosité, une augmentation corrélative de la densité due au retrait et, surtout, l'obtention d'une résistance mécanique convenable associée à des propriétés physiques particulières.

Durant le frittage, la surface totale des particules décroît, de telle sorte que l'énergie de surface du système diminue et, par suite, son énergie libre totale: le frittage est donc un processus irréversible. La cinétique du frittage dépend de multiples facteurs tels que : la nature, la forme, la propreté, la taille, la distribution granulométrique, les dimensions et l'agencement des particules, la température, ... etc.

On distingue généralement deux étapes successives dans le mécanisme de frittage :

- une première phase, au cours de laquelle on peut observer une augmentation des surfaces en contact, accompagnée d'un arrondissement des angles aux points de contact; de plus, la distance entre les particules diminue, ce qui entraîne un premier retrait et une augmentation de la densité. A ce stade, les pores sont encore interconnectés (porosité ouverte). De nombreux mécanismes peuvent intervenir pour

expliquer les effets observés, en particulier la diffusion dans les joints, en surface, en volume et des effets d'écoulement plastique (Figure IX-7).

- au cours d'une seconde phase, les pores se fractionnent en pores plus petits, isolés les uns des autres (porosité fermée); la porosité continue à diminuer, ce qui entraîne une nouvelle augmentation de la densité moyenne. Cet effet est dû au rôle des joints de grains qui constituent des "drains" permettant l'élimination des pores isolés: ceux-ci se raréfient dans la masse sous forme de lacunes, qui diffusent vers la surface libre et surtout vers les joints de grains. Une température élevée favorise cet effet. En principe, après un maintien durant un temps suffisamment long, les pores devraient disparaître. A ce stade, les particules se sont finalement rejoindes de telle sorte qu'elles sont alors jointives sur une grande partie de leur pourtour; dans ces conditions, les limites de grains vont pouvoir se déplacer.

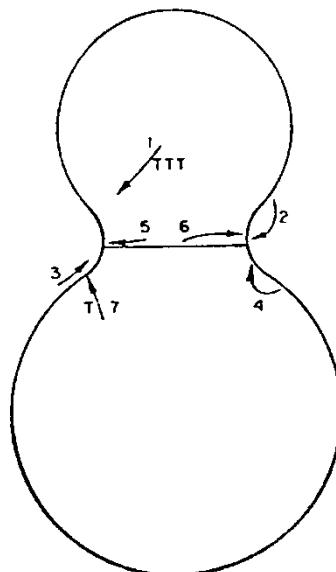


Figure IX-7 : transport de matière lors du frittage

1 (déformation plastique) – 2 (transport de vapeur) – 3 (diffusion superficielle) – 4 (diffusion volumétrique de la surface de la particule vers la zone de contact) – 5 (diffusion de la zone frontière) – 6 (diffusion volumétrique vers la zone de contact) - 7 (diffusion volumétrique du volume de la particule vers la zone de contact)

En application des principes de thermodynamique, le système tend vers un état d'énergie minimum et doit évoluer dans le sens où la surface totale des grains diminue. Cette évolution se fait par ***croissance des grains***: certains grains vont croître aux dépens d'autres qui disparaîtront. Le processus est complexe car, à un stade donné, la répartition de la granulométrie est la reproduction agrandie de celle qui existait à un stade antérieur; sa cinétique dépend de la température car elle est déterminée à l'échelle atomique par la diffusion d'atomes et/ou de lacunes. Il est à noter que la croissance généralisée des dimensions des grains peut être recherchée ou doit être évitée suivant les propriétés visées. Les conditions du traitement thermique devront donc en tenir compte.

La présence d'inclusions solides ou de pores gêne le mouvement des frontières de grains en ce sens que les forces de tension interfaciale tendent à déplacer l'inclusion dans le sens du mouvement; inversement, l'inclusion qui est fixe agit sur la limite de grains en sens opposé. Une distribution finement répartie d'une seconde phase peut ainsi perturber complètement la croissance des grains. Le même raisonnement peut s'appliquer aux pores qui agissent comme phase étrangère.

Le contrôle du grossissement du grain peut donc être réalisé en introduisant une seconde phase finement dispersée, en très faible quantité, qui bloque le déplacement des frontières de grains suivant le mécanisme cité ci-dessus. Ce blocage peut également être réalisé en formant une très faible quantité d'une phase liquide qui enrobe les grains et empêche le mouvement des frontières (silicates dans les matériaux magnétiques).

La croissance des grains et l'élimination de la porosité sont intimement liées en ce sens que les joints de grains constituent les drains par lesquels la porosité s'élimine. Dès que les grains ont acquis des dimensions plus grandes, les pores se trouvent plus éloignés des limites de grains et leur élimination devient par conséquent plus difficile: conserver un grain fin est une condition importante pour l'élimination de la porosité, celle-ci étant souvent l'objectif prioritaire.

Toutefois, les effets de la température et du temps sur l'élimination de la porosité et sur la croissance des grains sont tels qu'un compromis devra être trouvé dans la mesure où l'obtention d'un grain fin est souhaitée, exigence qui peut être absolument impérative comme dans le cas des céramiques magnétiques à aimantation permanente.

Il faut encore attirer l'attention sur certains aspects des processus physico-chimiques qui interviennent dans le frittage :

- la diffusion d'un composé (oxydé, par exemple) est conditionnée par la diffusion simultanée de deux ou plusieurs atomes et/ou de lacunes; c'est la vitesse de diffusion la plus lente qui impose sa valeur. Il est possible de favoriser la vitesse de diffusion de l'un ou l'autre atome en créant des lacunes (par introduction d'impuretés de valences différentes qui viennent s'insérer dans le réseau);
- la vitesse de déplacement des joints de grains dépend dans une grande mesure de la présence d'impuretés qui se sont concentrées en cet endroit : d'où la grande importance d'utiliser des matériaux parfaitement sélectionnés et de pureté contrôlée;
- la composition de la phase gazeuse, présente dans les pores, peut influencer leur cinétique d'élimination, d'où le rôle joué par la composition de l'atmosphère du four de recuit;
- les pores eux-mêmes peuvent être entraînés par le déplacement des frontières des grains, ce qui permet aux pores de se rejoindre et de donner lieu à coalescence;
- il est possible de combiner compression et frittage en procédant aux deux opérations simultanément : cette technique s'applique au cas où la température de frittage devrait être trop élevée. La technique est longue, plus compliquée et donc plus coûteuse; elle présente l'avantage de conduire à l'obtention d'un grain très fin;
- parmi les "incidents" se trouvent, d'une part la possibilité de croissance *discontinue* [un certain nombre de grains croissent au milieu d'autres qui conservent leurs dimensions (Figure IX-8) et d'autre par la croissance exagérée d'un grain qui atteint des dimensions absolument hors de proportion avec celles des autres.

En conclusion, la cuisson est l'opération qui confère au produit céramique ses propriétés d'usage : il est très important de la réussir parfaitement; aussi doit-elle faire l'objet d'une étude soignée qui conduit à la définition d'un cycle de chauffage qui devra subir un contrôle serré.

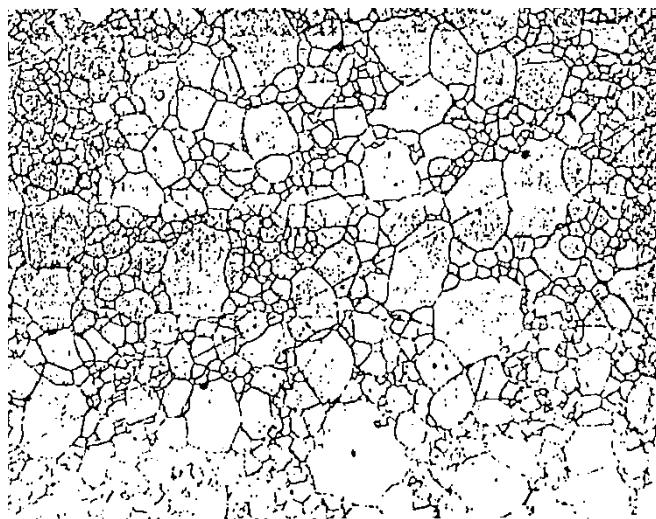


Figure IX-8 : croissance discontinue dans un aluminate avec addition de magnésie
(les grains les plus gros ont $40\mu\text{m}$ de diamètre)

IX.2.8 Usinage

Il convient parfois de corriger la forme obtenue après la cuisson au moyen d'un usinage par abrasion.

IX.2.9 Contacts électriques

Il est impossible de souder directement des conducteurs sur la surface des céramiques. Celles-ci doivent subir un traitement préalable consistant, soit en un dépôt sous vide d'un métal comme l'argent, soit un enduisage au moyen d'une pâte verre-argent. L'ensemble étant ensuite porté à la température de fusion du verre, soit par une métallisation au pistolet au moyen d'un matériau comme le cuivre. La technique utilisée dépend de la nature de la céramique.

IX.2.10 Glaçure (couverte)

Beaucoup de produits céramiques doivent être recouverts d'une couche superficielle vitreuse qui constitue une protection contre les effets du milieu extérieur, qui apporte un effet décoratif ou qui confère une amélioration aux propriétés de surface.

Cette couverture est constituée d'un mélange d'oxydes tels que silice, acide borique, oxydes de métaux lourds (oxydes de plomb) ou encore de feldspaths; après fusion, il y a formation d'une fine couche vitrifiée. La **couverte** est appliquée soit par trempage soit par pistolage.

L'opération peut être exécutée sur la pièce ayant déjà subi la cuisson, ce qui implique alors de la porter à nouveau à une température supérieure à celle de la fusion de la couverte (biscuit) ou bien avant la cuisson, ce qui n'entraîne qu'une seule opération.

IX.3 Genres de produits céramiques

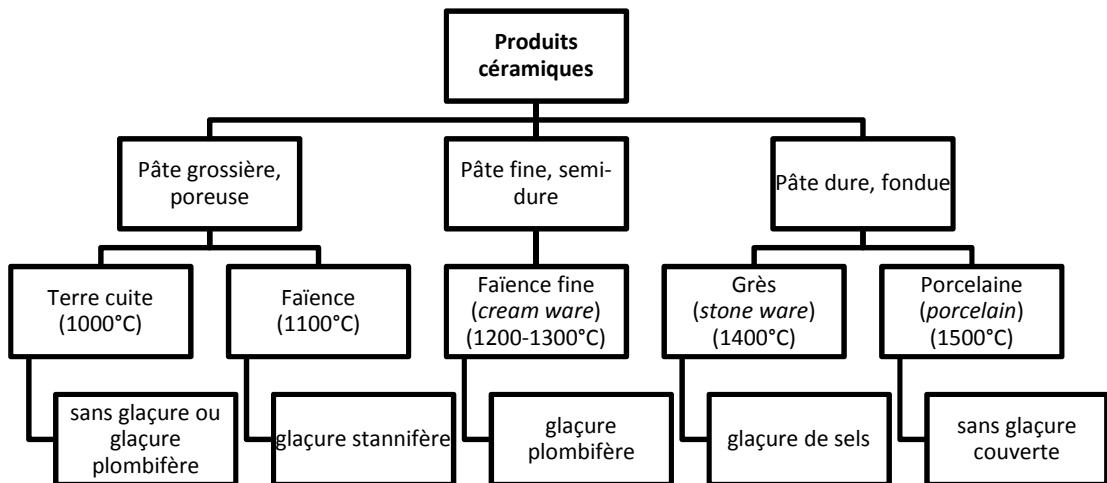
IX.3.1 Terres cuites

On utilise, pour la terre cuite, des argiles sableuses calcaires et ferrugineuses. La pièce subit, après moulage et séchage, une cuisson à $1000-1100^\circ\text{C}$, de sorte que la vitrification est loin

d'être complète, donc la porosité est importante (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et la capacité à absorber l'eau est aussi fonction de la porosité totale et de la répartition des dimensions des pores (Figure IX-9). La température de cuisson des briques réfractaires peut être plus élevée, selon la nature des matières premières.

La plupart des objets (briques, tuiles, pots à fleurs,...) ne sont pas glacés. Quelques poteries font exception à cette règle : on emploie alors de la glaçure plombifère transparente, appelée vernis. Le vernis peut lui-même être coloré au moyen d'oxydes métalliques.

Tableau IX-3 : classification des principaux produits céramiques



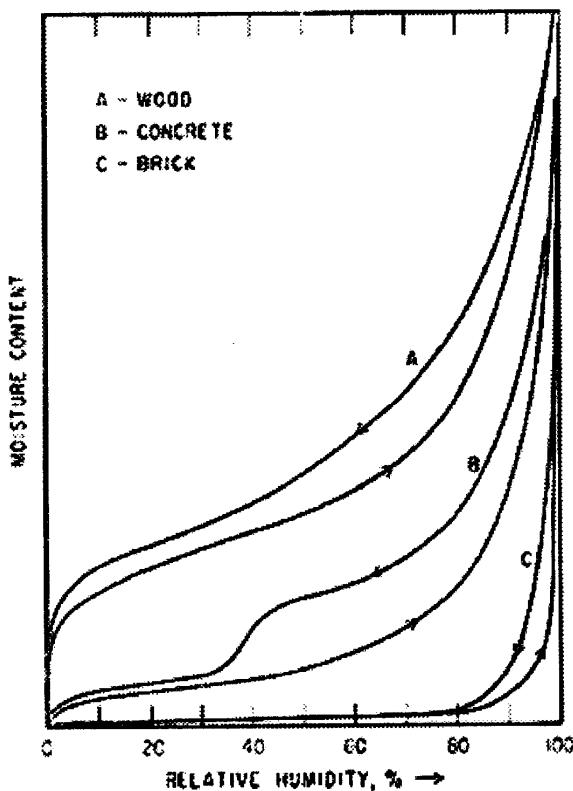


Figure IX-9 : capacité d'absorption d'eau en fonction de l'humidité relative extérieure (A = bois – B = béton et C = brique en terre cuite)

IX.3.2 Faïence (carreaux, majoliques, faïence de Delft,...)

La nature de l'enduit recouvrant l'argile différencie la faïence (appelée ainsi d'après la ville italienne FAÏENZA : berceau de la faïence au Moyen-Age) et la terre cuite : la glaçure est opaque pour masquer la couleur et la texture de la matière première. D'habitude, on emploie un émail blanc stannifère. On distingue la "faïence de grand feu" et la "faïence de petit feu".

IX.3.3 Faïence fine

La pâte est composée d'une argile choisie, blanche et fine, (terre de pipe) dont l'aspect après la cuisson n'a pas besoin d'être dissimulé sous un émail. On applique dès lors souvent une glaçure plombifère (vernis). La vitrification des matières premières est également plus poussée, étant donné que la température de cuisson est légèrement supérieure (1200-1300°C) à celle de la faïence ordinaire. La décoration se fait de la même manière que cette dernière.

La fabrication de ces produits connaissait un grand succès en Angleterre au 18^{ème} siècle : on y façonnait une argile blanche couleur crème, de là le nom de "cream-ware".

IX.3.4 Grès (carreaux, articles sanitaires, tuyaux d'égouts,...)

La pâte de grès doit être assez pure : elle se compose d'argile, de quartz et de feldspath. Pour les grès industriels, on emploie des argiles ordinaires.

Après moulage et séchage, l'argile subit une demi-vitrification à une température de cuisson de 1300-1400°C : les grès sont compacts, sonores, et plus durs que les faïences. On glace le grès en projetant dans le four du sel marin : celui-ci se volatilise en partie, et réagit à la surface avec l'argile en formant une couche brillante (glaçure de sels). On peut changer les teintes de la couche par la projection simultanée de certains sels volatils (sels de cuivre, de plomb, etc) : c'est ainsi que l'on obtient les grès flammés. On émaille aussi parfois le grès.

Le grès est aussi très employé dans l'industrie chimique, en raison de sa bonne résistance aux solutions acides et légèrement alcalines, sous la forme de conduites, condenseurs, tours d'absorption, appareils de distillation, etc.

IX.4 Céramiques réfractaires

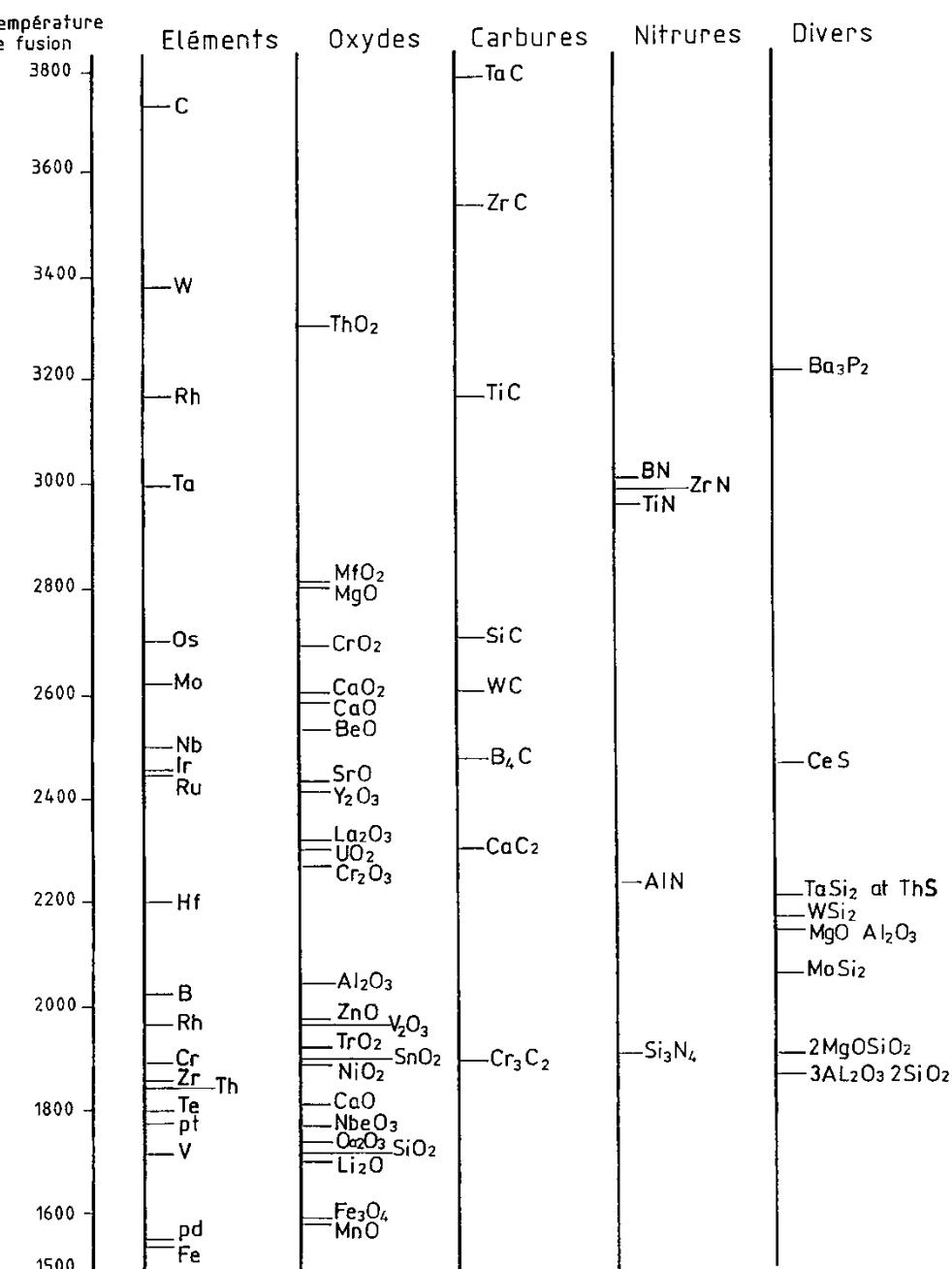
IX.4.1 Introduction

Les matériaux réfractaires sont des matériaux qui conservent des propriétés mécaniques **utiles** aux hautes températures. Le sens "utile" sera précisé quantitativement par plusieurs essais spécifiques.

On distingue, d'une part, les métaux réfractaires qui sont étudiés dans d'autres cours et, d'autre part, les matériaux non métalliques réfractaires (Tableau IX-4). Ces matériaux peuvent être utilisés sous diverses formes, soit de pièces façonnées (briques), soit sous forme pulvérulente ou pâteuse (pisés).

Les pièces façonnées sont, dans l'immense majorité des cas, des produits céramiques et, accessoirement, des produits obtenus par coulée suivie de solidification.

Tableau IX-4 : liste de substances réfractaires



IX.4.2 Classification technologique des produits réfractaires

IX.4.2.1 Modes de classification

Ces classifications ont pour but d'unifier la terminologie des catégories de produits ainsi que les critères de classement pris en considération, pour une meilleure compréhension entre consommateurs et utilisateurs :

- aux U.S.A., la classification est basée sur les **propriétés physiques des produits** (normes ASTM C.401, C.455, C.27, C.155, C.467, C.416, C.435, C.545).
- en Europe, on prend comme critère de base l'**élément chimique principal** du produit (alumine, silice, magnésie, etc).

IX.4.2.2 Classification suivant l'état d'agglomération

IX.4.2.2.1 Produits réfractaires façonnés denses

Ceux-ci sont livrés sous forme de pièces de formes et de dimensions déterminées, que l'on assemble pour réaliser des montages ou des constructions plus ou moins complexes (céramiques et électrofondus). Pour assurer une bonne rigidité, on recherche généralement la densité la plus élevée, compatible avec les conditions d'emploi. Leur fabrication relève de celle des produits céramiques (Tableau IX-5).

Tableau IX-5 : produits réfractaires façonnés denses

Terminologie	Teneurs limites en constituant principal	Critères de subdivision
Produits de silice	$\text{SiO}_2 \geq 93\%$	Spécification de qualité par emploi
Produits siliceux	$85\% \leq \text{SiO}_2 < 93\%$	
Produits silico-argileux	$10\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ $\text{SiO}_2 < 85\%$	
Produits argileux	$30\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45\%$	
Produits à haute teneur en alumine - groupe 2	$45\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 56\%$	Le(les) constituant(s) à haute teneur en alumine doivent être mentionnés dans la désignation de ces produits
Produits à haute teneur en alumine - groupe 1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 56\%$	Ces produits doivent être désignés par le nom de leur constituant principal
Produits basiques	Remarque : en raison du développement actuel et futur des produits basiques, de nouvelles subdivisions et de nouveaux critères de classification peuvent être nécessaires	
- produits de magnésie	$\text{MgO} \geq 80\%$	Produits dont le constituant principal est la magnésie
- produits de magnésie - chrome	$55\% \leq \text{MgO} < 80\%$	Produits dont les constituants principaux sont la magnésie et la chromite
- produits de chrome - magnésie	$25\% \leq \text{MgO} < 55\%$	Produits dont les constituants principaux sont le chromite et la magnésie
- produits de chromite	$\text{Cr}_2\text{O}_3 > 25\%$ $\text{MgO} < 25\%$	Produits dont le constituant principal est la chromite
- produits de forstérite		Produits dont le constituant principal est la forstérite
- produits de dolomie		Produit dont le constituant principal est la dolomie
Produits spéciaux		Produits à base de : - carbone - graphite - zircon - carbure de silicium - carbures (autres que le carbure de silicium) - nitrides - borures - spinelles (autres que la chromite) - etc.
		Produits à base de plusieurs oxydes (autres que ceux des produits basiques). Produits à base d'oxydes purs y compris l'alumine, la silice, la magnésie, la zircone... de grande pureté.

Note 1 : il est nécessaire, pour déterminer à quelle classe appartient un produit donné, de tenir compte des précisions de l'analyse chimique et de l'échantillonnage.

Note 2 : la terminologie et les teneurs limites en élément principal des différentes classes indiquées ci-dessous sont également valables pour les produits isolants et les produits non façonnés.

Note 3 : les produits désignés dans certains pays sous l'appellation de "produits de semi-silice" peuvent appartenir à la classe des produits silico-argileux ou à celle des produits siliceux.

IX.4.2.2.2 Matériaux réfractaires non formés

Ce sont des mélanges destinés à être mis en oeuvre sur place pour le jointolement des briques, les réparations et la confection de revêtements monolithiques (de même qu'une construction en béton remplace une construction en briques). Il peut s'agir de:

1. **ciments** à prise et durcissement **hydrauliques**. Ce sont des silico-aluminates dont la composition varie après la mise à température (départ de l'eau d'hydratation). Il faut un ciment compatible chimiquement avec les briques ;
2. **bétons** composés d'un granulat et d'un liant (pisés). On trouve des pisés magnésiens, dolomitiques, ...etc, suivant la nature du granulat. Il peut aussi s'agir d'un liant organique (goudron, amidon, algines) ou inorganique (phosphate, silicate, argile).

Les pisés sont mis en place par pilage, damage, projection. Cette dernière technique est spécialement utilisée pour l'exécution des réparations.

Les produits sont fournis soit à sec, soit tout préparés (humides); on désigne ces derniers sous le nom de **mélanges plastiques**, cette dernière propriété étant également due à la présence d'une certaine quantité d'argile. La cuisson est effectuée sur place, par le fait même de la montée en température et l'utilisation de l'installation. Le contrôle de cette dernière opération est moins parfait que dans le cas des briques mais l'utilisation de produits en vrac permet une grande souplesse de mise en place.

IX.4.2.2.3 Les produits coulés

La fabrication de produits coulés en moule permet d'obvier à cet inconvénient. Le matériau est fondu au four électrique et coulé dans un moule en sable, thermiquement isolé, qui se refroidit très lentement.

On obtient ainsi des briques de zircone/corindon (Corhart 2 AC), de mullite/corindon (Corhart) et d'alumine pure ou de MgO.

Ces produits sont très réfractaires, résistent bien à la corrosion chimique, à l'abrasion, mais résistent mal aux chocs thermiques et présentent un défaut inhérent à leur mode de fabrication, c'est-à-dire la **retassure**. Ces produits sont très largement employés en verrerie. Différentes techniques sont étudiées pour diminuer la retassure, en particulier celle qui consiste à projeter dans le liquide des petits fragments de matière solidifiée. La retassure est ainsi dispersée dans toute la masse sous forme de porosité fermée.

IX.4.3 Conditions physico-chimiques de la réfractarité

IX.4.3.1 Conditions générales

Suivant la composition des matières premières et les conditions de la cuisson (t , T°), on obtient :

- une ou plusieurs phases cristallines possédant un point de fusion généralement élevé et constituant la charpente de la céramique réfractaire; le produit est d'ailleurs baptisé sous ce(s) nom(s) (exemples : brique de silice, brique de magnésie, etc);

- suivant le cas, une phase vitreuse qui provient de la phase liquide formée durant la cuisson;
- une porosité résiduelle importante (entre 10 et 25 %).

Les propriétés en service sont fonction du comportement réfractaire de la ou des phases cristallines et de la proportion de la phase vitreuse, dont le point de fusion se situe en général beaucoup plus bas. Il ressort de cette remarque que les matériaux frittés auront, a priori, un meilleur comportement sous charge.

Il est encore une condition pratique à laquelle doivent obéir les céramiques réfractaires: ne pas réagir avec l'atmosphère ambiante (en particulier l'humidité) avant l'emploi ou durant la pose. Il faudra recourir à des subterfuges pour pallier à cet inconvénient (cfr dolomie, chaux). La porosité diminue la conductibilité thermique mais facilite la corrosion par les laitiers et les scories; elle est d'autant plus nocive qu'elle est du type ouverte.

IX.4.3.2 La corrosion des réfractaires

La vitesse d'attaque, ici de dissolution du réfractaire, dépend des facteurs chimiques (réfractaire, agent, atmosphère) et de facteurs physiques ou physico-chimiques tels que la porosité de la brique, la viscosité et la tension superficielle du laitier, sans oublier le plus important de tous : la température.

Le mécanisme d'attaque est un processus de surface, qui se double d'un processus en profondeur dépendant de la diffusion de l'agent. Ce dernier effet est assez complexe : il est à la fois physique, lorsqu'il s'agit de la pénétration dans les pores, et physico-chimique car il y a également diffusion dans l'état solide.

En fait, le liquide évoluant dans la brique a une composition qui diffère du liquide dans la masse et résulte de l'interaction avec la brique; il se sature progressivement et, à partir d'un certain stade, il n'est plus directement actif. Il faut également tenir compte d'un effet de cette nature sur la surface de la brique lorsque le liquide n'est pas fortement agité. Dans ces conditions, la porosité du produit réfractaire joue un rôle très important : c'est la raison pour laquelle les briques coulées présentent des propriétés tellement favorables.

IX.4.4 Analyses et tests

IX.4.4.1 Généralités

Les produits réfractaires peuvent subir des mesures et tests très variés destinés à :

1. déterminer la composition et la structure du matériau. Ce sont des mesures qui ne sont pas spécifiques de cette classe de matériaux;
2. déterminer les propriétés des produits en relation avec leur destination. Ces tests sont vraiment spécifiques;
3. simuler un comportement réel.

Les résultats des tests de la classe (2), et surtout ceux de la classe (3), n'ont de signification que dans la mesure où ils sont normalisés. Le premier groupe comprend les analyses chimiques, microscopiques, cristallographiques, physiques (chaleur spécifique, conductivité électrique), etc. Le second comprend notamment les essais de :

- fusion (réfractarité),
- compression à chaud,
- dilatation thermique (au dilatomètre),
- mesure de la densité apparente et réelle (porosité ouverte, fermée, totale),
- perméabilité au gaz (en relation avec cette dernière);

- conductivité thermique et chaleur spécifique.

Le troisième groupe comprend des tests de résistance aux chocs thermiques, de résistance à la corrosion par les métaux et les laitiers, ... etc.

IX.4.4.2 Essais de fusion

Il n'est pas possible de définir sans équivoque un point de fusion dans le cas des matériaux réfractaires techniques. La température de fusion est estimée de façon purement conventionnelle, par l'effondrement d'une petite pyramide (montre pyroscopique), dont la base et la hauteur sont bien définies (7 x 7 x 30 mm) et qui est posée sur un support engendrant une légère inclinaison (8°) du sommet. Lorsque la pointe de la pyramide s'affaisse et touche le socle sur lequel elle est posée, on dit que la montre est tombée. A une montre de composition donnée et ayant reçu un numéro conventionnel, correspond approximativement une température de fusion connue.

La réfractarité d'un matériau donné est estimée par comparaison entre le comportement d'une pyramide taillée dans ce matériau et une ou plusieurs pyramides standards (vendues dans le commerce) : on dit par exemple que la réfractarité correspond "au cône 35". Mais la difficulté réside dans le fait que les conditions de la mesure doivent être parfaitement déterminées pour que les résultats obtenus dans différents laboratoires soient concordants : vitesse de montée en température, temps de maintien, atmosphère du four, etc.

C'est la raison pour laquelle l'utilisation des montres pyroscopiques est délicate lorsqu'il s'agit d'un four industriel : problème de flammes, de l'atmosphère, des poussières et cendres, etc. Il existe également d'autres systèmes de repérage basés également sur l'affaissement d'un barreau placé sur deux appuis (thermoscopes).

IX.4.4.3 Essais d'affaissement sous charge

Il existe trois types d'essais :

1. charge constante : la température s'élève régulièrement;
2. température constante : la charge varie;
3. température constante et charge constante (fluge).

Les essais 1) et 3) sont surtout pratiqués. La charge appliquée est de 2 kg/cm². La courbe correspondant à l'essai 1) présente l'aspect des Figure IX-10 et Figure IX-11. Le point choisi est le commencement d'affaissement et celui correspondant à un affaissement défini par avance. Les courbes d'affaissement sont très différentes suivant la nature des produits.

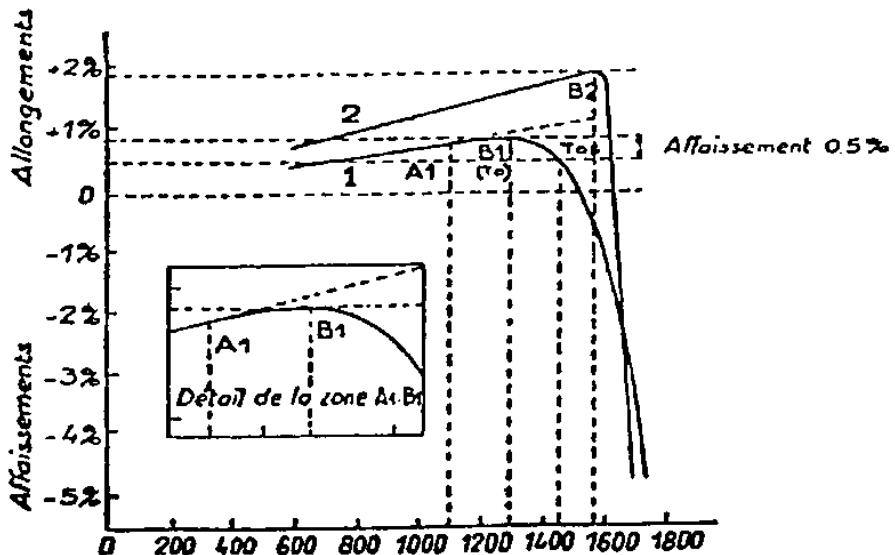


Figure IX-10 : courbes d'affaissement en fonction de la température

Courbe 1 : courbe type d'affaissement sous charge constante (conventionnellement 2 kg/cm^2) des briques argileuses sous l'effet d'une température croissante. La courbe cesse en A1 de suivre une ligne droite (vers 1000°C). Elle passe en B1 (vers 1300°C) par un maximum conventionnellement défini comme la température de début d'affaissement sous charge. T 0,5 marque la température correspondant à un affaissement de 0,5 % depuis le maximum.

Courbe 2 : courbe type des briques de silice. La courbe est droite jusqu'au maximum B2 qui marque l'affaissement brutal de l'éprouvette par dislocation de sa structure (courbes enregistrées avec une vitesse de montée en température de 4° par minute).

Nota : les températures de la figure sont seulement données à titre d'exemple

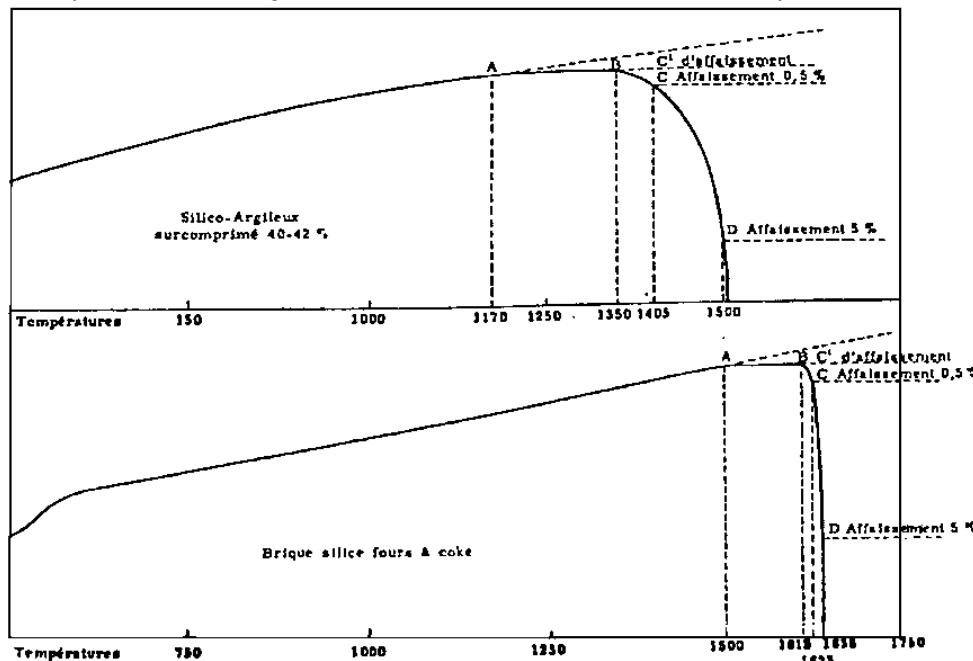


Figure IX-11 : courbes d'affaissement à charge constante pour 2 types de briques

Les résultats dépendent de nombreux facteurs : vitesse de montée en température, charge, dimensions de l'éprouvette, mode de chauffage. C'est pourquoi, pour être reproductible, il doit correspondre à des normes bien précises. Par contre, dans l'essai de fluage, le temps joue un rôle primordial puisqu'il y a écoulement visqueux au sein de la masse. Aussi, les conclusions de ces essais sont délicates à manipuler lorsqu'il s'agit de les appliquer au cas de fours industriels où les temps d'application des efforts sont très longs. Enfin, la température doit être choisie convenablement : soit celle d'affaissement, soit celle avant le palier.

IX.4.4.4 Essais de résistance au choc thermique

Les méthodes de mesure sont à nouveau très variées et restent comparatives. Les essais consistent à chauffer la brique et à la refroidir brusquement suivant différentes méthodes (normalisées) : il peut également être procédé à un chauffage rapide et un refroidissement lent.

L'opération est répétée jusqu'à destruction de l'échantillon ou apparition d'un nombre conventionnel de signes de dégradations. Dans chaque cas, le nombre de cycles constitue la mesure de la qualité de la brique : plus le chiffre est élevé, meilleure est la brique.

IX.4.5 Examen des propriétés des réfractaires

IX.4.5.1 Produits de silice

IX.4.5.1.1 Constitution et généralités

Les produits de silice sont essentiellement constitués de silice SiO_2 sous plusieurs formes allotropiques et d'impuretés (CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3) en faible quantité (2-3%). La réfractarité du SiO_2 n'est pas tellement élevée mais les briques de silice résistent bien sous charge, jusqu'à une température proche de la température de fusion de la silice.

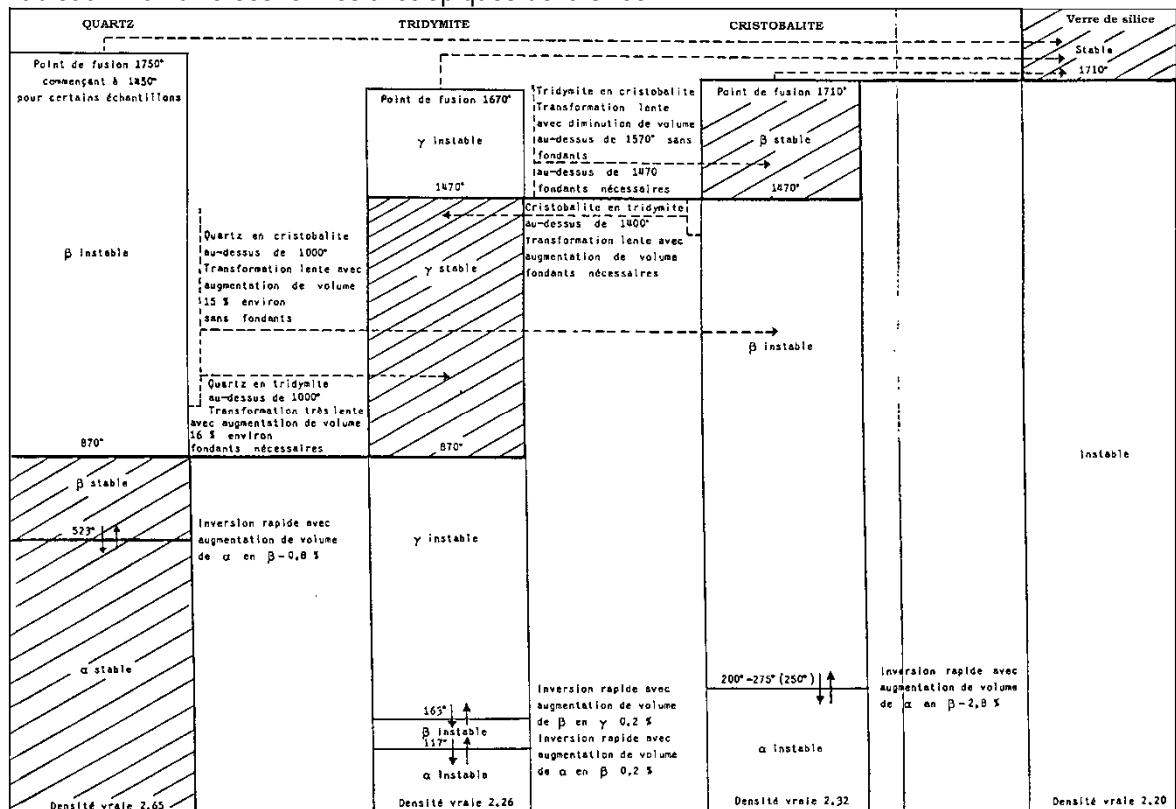
Les propriétés physico-chimiques très particulières de la silice déterminent les conditions de la fabrication ainsi que certaines propriétés du matériau, dont notamment les différentes formes allotropiques qui correspondent à des organisations cristallines différentes (Tableau IX-6); de plus, au sein des 3 formes allotropiques, il existe des transitions de phases dont les domaines de stabilité sont également repris. Ces différentes transitions sont accompagnées de variations de volume parfois très importantes. Si les transitions à l'intérieur d'une même forme allotropique sont rapides, par contre, les transitions de forme allotropique à forme allotropique sont beaucoup plus lentes et exigent parfois la présence de catalyseurs (ou minéralisateurs) pour avoir lieu à une vitesse convenable en pratique.

IX.4.5.1.2 Les matières premières

Les matières premières sont d'origines diverses :

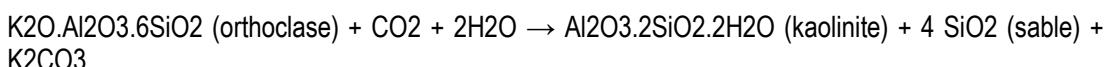
- **Quartzites** : ils sont constitués de petits cristaux de quartz jointifs (quartzite typique). Il peut toutefois exister une faible quantité de "ciment" qui subsiste entre les grains (quartzite à ciment).
- **Grès** : ils sont constitués par des grains de quartz enrobés dans un ciment amorphe dont la composition peut être très variée; c'est ainsi que l'on trouve des grès calcaires, des grès argileux, des grès ferrugineux, etc.
- **Sables** (roches meubles siliceuses $63\mu\text{m} \rightarrow 2\text{mm}$) : ils sont constitués de petits grains de quartz mélangés à des éléments provenant soit des roches mères, soit d'apports étrangers.
- **Silex** : ils sont constitués d'un mélange de silice cristallisée et de silice hydratée. Ils peuvent contenir de nombreuses impuretés, en particulier du CaCO_3 . Ils seraient d'origine biochimique.

Tableau IX-6 : diverses formes allotropiques de la silice



IX.4.5.1.3 Fabrication

Le schéma de fabrication est similaire à celui qui a été décrit dans le chapitre sur les céramiques traditionnelles (La composition chimique de l'argile et ses propriétés physiques varient fortement selon sa provenance mais le composé de base reste toujours la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ou des silicates alumineux analogues. L'argile est formée par la décomposition des roches feldspathiques soumises aux intempéries :



Le carbonate de potassium soluble est lixivié; le sable et les autres minéraux insolubles subsistent avec la kaolinite et ce mélange est appelé "argile".

On parle d'argile primaire lorsqu'elle reste sur place après formation et recouvre la roche-mère; cette argile garde toutes les impuretés présentes dans la roche-mère.

L'argile secondaire est une argile déplacée par l'eau, le vent ou les glaciers; elle a une texture plus fine que l'argile primaire car les grains les plus lourds se sont déposés en chemin. Il se peut donc que l'argile secondaire soit plus pure que l'argile primaire. Le plus souvent pourtant, elle a entraîné d'autres sédiments en cours de route et le résultat en est une argile relativement impure.

L'argile pure se compose donc uniquement de kaolinite, de quartz et de feldspath: on lui donne le nom de *kaolin*.

Chaque constituant joue un rôle bien défini: la kaolinite est plastique et réfractaire, le feldspath n'est pas plastique et fond facilement, tandis que le sable n'est pas plastique, est réfractaire et ne se contracte pas si fort au chauffage que les deux autres constituants.

Une qualité très pure de kaolin est obtenue artificiellement (parfois naturellement) par lavage suivi de sédimentation: les grains les plus lourds comme le sable se déposent et l'argile restante est appelée *argile chinoise*. Ces deux variétés d'argile, le kaolin et l'argile chinoise,

sont souvent classées ensemble sous le nom de *terre à porcelaine* étant donné qu'elles sont les matières premières de la porcelaine.

Les impuretés les plus courantes sont les oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3), la chaux (CaO), la magnésie (MgO) et les oxydes alcalins (Na_2O , K_2O) ; toutes, mais surtout les oxydes alcalins, sont des fondants. Les *argiles réfractaires*, qui doivent résister au moins à une température de 1600°C , ne peuvent donc contenir que peu de ces oxydes (au maximum 4%) et pratiquement pas de feldspath, qui est composé d'oxydes alcalins.

Les oxydes de fer colorent l'argile. Elle reste blanche après cuisson pour une teneur inférieure à 1%; elle devient jaune-rouge pour une teneur comprise entre 0,5-5% et rouge entre 4 et 7%.

La chaux n'est pas seulement gênante comme fondant mais elle donne une très courte durée de vitrification à l'argile, de sorte qu'un pourcentage important du produit cuit devrait éventuellement être jeté. Si la chaux est présente sous forme de carbonate, elle se transforme au four en oxyde, lequel pourra être éteint en cours de fabrication du produit céramique, qui pourrait ainsi se crevasser. La magnésie n'est pas aussi gênante que la chaux et elle donne un produit plus uniforme et plus dur, de sorte qu'elle est parfois ajoutée volontairement pour la fabrication de carreaux.

Dans l'industrie céramique, on utilise aussi des argiles moins pures comme :

- la terre à briques, qui est riche en oxydes de fer, en silice libre et en calcaire. Elle est utilisée surtout pour la fabrication des briques, des tuiles et des poteries,...
- les marnes très riches en calcaire sont utilisées pour certaines faïences.

Des caractéristiques de quelques argiles sont reprises au Tableau Tableau IX-1.

Tableau IX-1: composition typique en céramique fine

Application	(Ball clay) Argile	Kaolin	Feldspath Potassique Néphéline Syenite	Quartz	Autres
Revêtements muraux	30	20	-	40	10 calcaire
Faïence	25	25	15	35	-
Porcelaine	10	60	15	15	
Porcelaine (isolateurs)	30	20	25	25	
Sanitaire	20 - 30	20 - 30	15 - 25	30 - 40	0 - 3 talc
Couverte pour sanitaire	5 - 15	30 - 50	20 - 35	15 - 30	

IX.4.6 Propriétés

On sait que les argiles font pâte avec l'eau. La propriété la plus importante de ces pâtes est leur plasticité, qui permet de leur donner la forme voulue. Ce phénomène est lié à la structure feuilletée des argiles: deux feuillets se comportent comme deux plaques de verre entre lesquelles se trouve une pellicule d'eau; elles glissent librement l'une sur l'autre mais leur adhérence (force dans le sens perpendiculaire) est forte. Certaines catégories d'argile comme le kaolin sont relativement peu plastiques (maigre) tandis que d'autres sont très plastiques (grasse).

Si une variété d'argile est trop grasse pour une utilisation déterminée dans l'industrie céramique, on ajoutera des substances dites dégraissantes comme le sable,... Les argiles plastiques prennent plus d'eau et sont dès lors plus sujettes au retrait et au fendillement au séchage.

D'autres propriétés physiques importantes sont la texture (finesse du grain et répartition granulométrique), la fusibilité, la porosité et le retrait au séchage et à la cuisson.

L'argile abandonne l'eau d'adsorption entre 80 et 160°C et l'eau de constitution vers 500-550°C. Cette température varie non seulement avec les variétés d'argile mais aussi avec le mode de chauffage. La perte en eau est un phénomène endothermique qui s'accompagne d'une perte en poids ($\pm 12\%$) : après déshydratation, l'argile présente un maximum de porosité. Il est possible qu'il se forme, par cette déshydratation, un *métakaolin* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, qui ne se décompose exothermiquement que vers 800-900°C en SiO_2 et en Al_2O_3 amorphes.

A des températures plus élevées, le Al_2O_3 amorphe se transforme en Al_2O_3 qui réagit ensuite pour donner la *mullite* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

La température idéale pour cette formation est d'environ 1600°C mais, en pratique, elle s'effectue déjà vers 1000°C étant donné la présence de fondants. Toutes ces réactions sont exothermiques.

Entre-temps, la masse argileuse fond et, lors du refroidissement subséquent, une vitrification se produit ; elle sera d'autant plus complète que la température atteinte par la masse argileuse aura été plus élevée. Le critère principal à la base de la classification des produits céramiques est donc la température de cuisson: la limite inférieure est de 1000°C pour la *faïence*, qui est un produit formé de cristaux de mullite soudés par une phase vitreuse. Les bulles de gaz ne sont pas éliminées et la masse reste poreuse. La limite supérieure est de 1500°C: le produit obtenu est dans ce cas la *porcelaine*, laquelle étant complètement vitrifiée est imperméable et translucide.

Tableau IX-2 :

- **mélange** : il y a lieu d'attirer l'attention sur la composition du mélange, qui comprend :
 - les matières premières broyées;
 - des colles qui se décomposeront à la cuisson et qui permettent les manipulations des produits "au vert" (sulfite de cellulose, mélasses);
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme de lait de chaux ou de chaux hydratée pouvant donner lieu à la formation de carbonate lors du séchage ($\pm 2\%$).
- **cuisson** (Tableau IX-7)

IX.4.6.1.1 Propriétés

Au-delà de 1200°C, les briques se comportent différemment suivant l'état de transformation obtenu à la cuisson : si le quartz n'était pas complètement transformé, il y aura transformation en cristobalite et tridymite, avec augmentation de volume permanent. Il peut y avoir transformation de tridymite en cristobalite et légère diminution de volume. La porosité se situe vers 20 %.

Il faut en conclure que ce n'est qu'après un maintien pendant un temps assez long à la température de travail que la brique est complètement transformée.

Tableau IX-7 : les différents stades de la cuisson des réfractaires à base de silice

Domaine de température	Phénomènes	Remarques
0 - 100°C	Départ de l'humidité résiduelle	
100 - 500°C	Carbonisation de la mélasse	Teinte noirâtre
500 - 600°C	Transition quartz $\alpha \rightarrow$ quartz et forte dilatation	Teinte rosâtre - produit très fragile (zone dangereuse)
600 - 1200°C	Palier de dilatation - formation de verre de silice à partir des fines de quartz et des oxydes	Précipitation éventuelle de cristobalite
1200 - 1300°C	- attaque des gros grains de quartz; transformation progressive en cristobalite et dissolution de la cristobalite dans le verre de silice	Coloration jaune
1300 - 1450°C	- précipitation de la <u>tridymite</u> et continuation de la dissolution de la cristobalite	Dilatation irréversible (zone dangereuse)
Refroidissement	Récupération des dilatations réversibles	Globalement, une dilatation résiduelle malgré la diminution de la porosité

En définitive, la brique est constituée par un enchevêtrement de cristaux plus ou moins jointifs qui sont fusibles à haute température et un ciment contenant des cristaux et un verre. La proportion de ce dernier, de même que sa composition exacte, conditionnent les propriétés mécaniques à haute température. Le rôle néfaste de l'alumine (eutectique à 5 % de Al_2O_3) est à signaler.

Le comportement des briques au cours de leur mise en service est représenté à la Figure IX-12. La brique de silice résiste bien à haute température (briques de voûtes de four) et résiste également bien au choc thermique entre 600 et 1600°C.

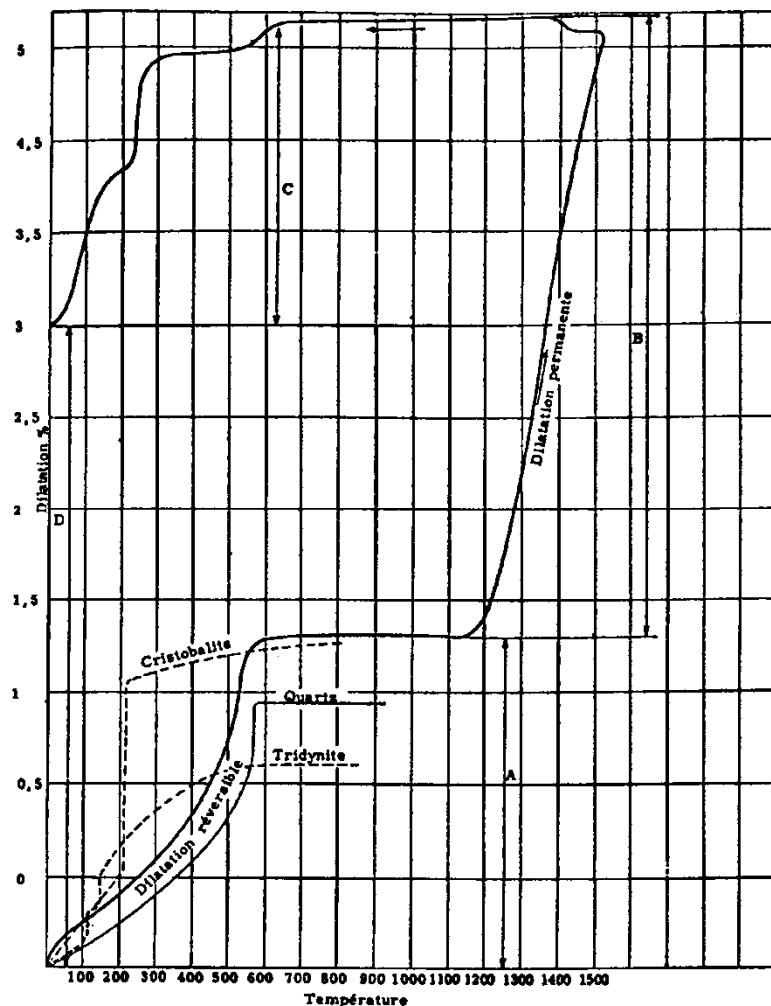


Figure IX-12 : cuisson d'une brique de silice et présence de différentes formes allotropiques

IX.4.6.2 Produits silico-alumineux

IX.4.6.2.1 Introduction

Ceux-ci sont fabriqués à partir d'argile, de silice ou de composés à haute teneur en alumine, de telle sorte que leur composition peut varier de 25 % à 75 % d'alumine, le reste étant essentiellement la silice et les impuretés apportées par les matières premières (CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, etc). Le produit fabriqué est finalement constitué de:

- mullite et d'un verre rassemblant les impuretés combinées à de la silice et
- silice sous l'une ou l'autre forme allotropique ou de l'alumine (suivant la composition du mélange).

La porcelaine est une forme de produit silico-alumineux.

IX.4.6.2.2 Matières premières

Les matières premières sont d'origines diverses :

- **Argiles** : les argiles sont des silicates d'alumine hydratés qui développent de la plasticité lorsqu'ils sont mélangés à de l'eau. Elles varient dans de larges limites quant à leur composition chimique, physique et minéralogique. Un trait caractéristique commun est leur structure en lamelles microscopiques : elles forment des couches qui peuvent facilement glisser les unes sur les autres, d'où l'impression de douceur et de clivage facile. Ce sont des produits d'altération de roches dans un environnement où l'eau est présente. Parmi les minéraux qui forment les argiles, citons, à titre d'exemple, la kaolinite de formule Al₂(Si₂O₅)(OH)₄. Le ou les minéraux de base sont associés en plus ou moins grande quantité à d'autres minéraux : sable, calcaire, oxydes de fer, oxydes alcalins, etc ;
- **Sillimanite, Cyanite, Andalousite** : ces minéraux sont identiques du point de vue composition : SiO₂.Al₂O₃.
- **Bauxite** : sa teneur en alumine peut varier de 40 à 90 %. Le minerai de base est l'hydrate d'alumine dont la forme cristalline et le degré d'hydratation peut varier fortement ; à ces constituants, viennent s'ajouter des oxydes de fer, de titane, la silice, etc.

IX.4.6.2.3 Fabrication

Ces matériaux subissent des transformations variables lorsqu'ils sont portés à haute température durant la cuisson.

- **Argile**
 - à basse température : Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O (kaolinite) → Al₂O₃.2SiO₂ + 2H₂O (métakaolin amorphe)
 - vers 1000°C: 3(Al₂O₃.2SiO₂) → 2Al₂O₃.2SiO₂ + 4SiO₂ (très fins (quartz très réactif) cristaux) mullite
 - vers 1100°C : impuretés (+ SiO₂*) → liquide visqueux (mouillant) qui s'introduit dans les interstices et provoque une contraction de la masse
 - vers 1200°C : phase liquide + mullite fine → cristaux de mullite. La cinétique de cette phase est relativement lente. Elle s'accélère vers 1300-1400°C. Finalement, la composition de l'argile à la fin de la cuisson donne : liquide + mullite.
 - lors du refroidissement, il n'y a pas de modifications essentielles de cette composition en particulier, le liquide donne un verre. Le retrait total est fort important.
- **Sillimanite, Cyanite, Andalousite** : la sillimanite se décompose en silice et mullite (3Al₂O₃ - 2SiO₂) à 1550°C tandis que les deux autres subissent le même effet vers 1350°C. La silice réagit avec les impuretés pour donner un verre. Toutefois, en

pratique, le taux de décomposition est fonction du temps et de la température. La roche peut contenir également de l'alumine qui se décomposera comme indiqué ci-dessous. La décomposition se fait avec expansion : 16 % pour la sillimanite, 15 % pour la cyanite.

- **Bauxite** : la cuisson élimine d'abord l'eau d'hydratation et, vers 1000°C, on n'a plus que de l'alumine Al_2O_3 . Suivant la nature cristalline des constituants de la bauxite, on obtient de l'alumine α ou deux autres formes allotropiques. L'alumine α (corindon) subsiste seule finalement (cette transformation peut ne se terminer qu'après la mise en place des réfractaires). Le retrait total est important.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'argile présente la propriété particulière d'être une matière première répandue, présentant un caractère de plasticité qui la rend inestimable pour la mise à forme, qu'elle soit employée seule ou avec d'autres matières premières. Toutefois, le départ de l'eau d'humidification et de combinaison entraînerait un retrait trop important (fendillement). C'est la raison pour laquelle, dans le cas où la proportion d'argile est trop importante ou exclusive (briques d'argile), il convient de mélanger une fraction d'argile précuite (chamotte) ou de déchets réfractaires de même nature. Ces "dégraissants" permettent d'utiliser moins d'eau, et donc de diminuer le retrait, et constituent le squelette de la pâte (on fabrique également des briques de chamotte liées avec un petit peu de barbotine d'argile et fortement comprimées).

IX.4.6.2.4 Propriétés

Les briques silico-alumineuses sont les plus courantes et les moins chères. Les propriétés dépendent de leur composition, en particulier, de leur teneur en alumine.

La résistance sous charge est faible (Figure IX-13), vu la relativement grosse proportion de verre fusible à plus basse température. Par ailleurs, le constituant principal, la mullite, a un point de fusion situé à 1850°C. La brique d'argile évolue encore en service. La résistance au choc thermique des briques de sillimanite est très bonne, de même que la résistance à l'abrasion à froid. La résistance aux scories basiques est très faible mais elle résiste bien aux laitiers acides (et laitiers de HF).

Après cuisson, la bauxite donne du corindon et un verre. La résistance sous charge dépend de la composition et des proportions de ce dernier. Par contre, le corindon est très réfractaire pour lui-même (2050°C) et résiste bien aux scories basiques. La bauxite calcinée (pour éliminer H_2O d'hydratation) peut être agglomérée avec de l'argile (plastique) ou une barbotine d'argile (avec forte compression).

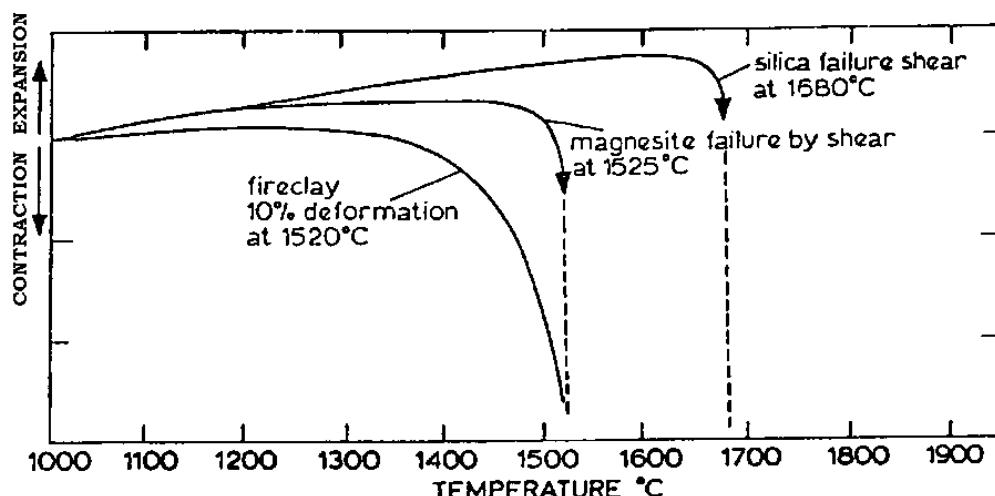


Figure IX-13 : comportement sous charge réfractaire de magnésie, silice et argile cuite

IX.4.7 Autres produits céramiques

Tableau IX-8 : principales caractéristiques des produits céramiques

Produit réfractaire	Magnésie	Dolomie	Zircone	Zircon	Carborandum
Constituant de base	MgO	(Ca-Mg) (CO ₃) ₂	ZrO ₂	Zr[SiO ₄]	SiC
Température de cuisson [°C]	1700	1600	1700	1700	2000
Propriétés des briques					
stabilisant	eau			phosphates	
comportement sous charge (T° max. [°C])	1525	1600			1850
densité	2,8 à 3,1		5,3 à 5,7		
résistance chimique:					
* base	excellente	excellente			
* acide			bonne	bonne	
* CO	mauvaise				
* H ₂ O	mauvaise				
* oxydation					mauvaise
résistance choc thermique	bonne	très bonne	bonne	très bonne	
résistance abrasion					excellente

Applications

- Zircone : creusets non ferreux, tuyères, fusées, fours à induction
- Zircon : métallurgie (creusets), verrerie (fours).
- Carborundum : fours où l'abrasion est intense.

CHAPITRE X : LE BOIS

X.1 Composition, structure et propriétés

X.1.1 Formation et évolution des cellules

Le bois résulte de l'activité biologique de certaines espèces biologiques du monde végétal. C'est un solide organique et composé de cellules de forme allongée, principalement orientées dans le sens axial. C'est un matériau hautement anisotrope.

L'activité biologique concerne la naissance et le développement de cellules. La reproduction des cellules est basée sur la division d'une cellule en deux nouvelles cellules. Dans l'élément végétal qui "fabrique" le bois, la naissance des cellules a lieu au niveau du *cambium*.

La Figure X-1 présente une coupe longitudinale et transversale d'un tronc d'arbre. En partant du centre vers l'extérieur, on distingue :

- M = *la moelle* dont l'activité biologique a été limitée à la formation initiale de la tige,
- D = *le duramen* représente en volume la plus grande partie du volume du bois. Cette zone assure la résistance mécanique du bois. Il ne s'y passe pratiquement plus d'activités biologiques
- A = *l'aubier* l'activité biologique de cette zone concerne principalement le transport de la sève brute depuis les racines jusqu'aux feuilles (la sève brute se compose d'eau et de matières minérales puisées dans le sol). Dans les feuilles, la sève est transformée en glucose (par photosynthèse). Le glucose est l'élément nutritif qui est ramené aux divers endroits de consommation ou de mise en réserve via la couche L (*liber*),
- C = *le cambium* est l'endroit de production des cellules. Dans cette couche très mince, des cellules se créent d'un côté des cellules de *liber* et de l'autre côté des cellules d'*aubier*,
- E = *l'écorce* qui se compose de :
 - *liber*, dont la fonction a été décrite ci-dessus,
 - *phloëme primaire* : cette zone constitue la partie externe de l'écorce et sert d'écran et de protection des couches internes. Vu l'accroissement des couches internes, cette zone est soumise à des tensions et peut présenter des fissurations.

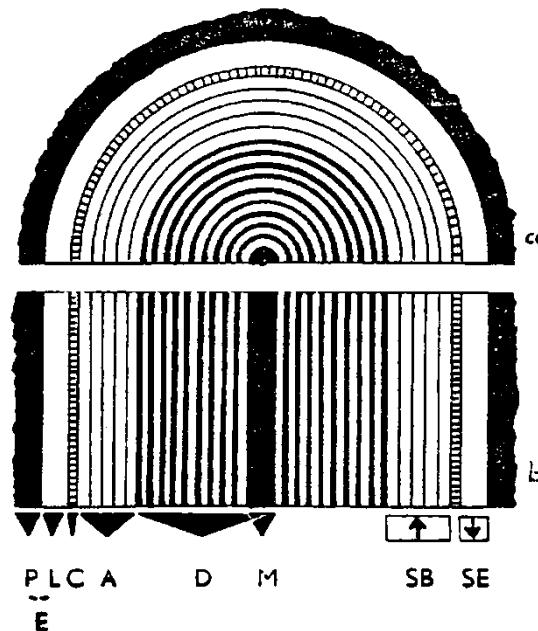


Figure X-1 : coupe transversale et longitudinale d'un tronc d'arbre

A leur création, les cellules (Figure X-2) se composent d'une paroi cellulaire et d'un noyau. Le volume entre le noyau et la paroi est occupé par un fluide biologique (protoplasme) et par un vide (vacuole).

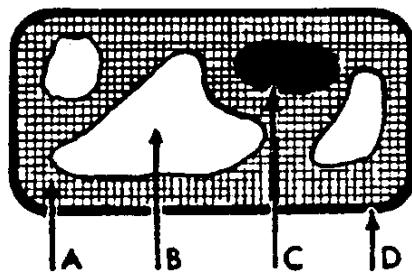
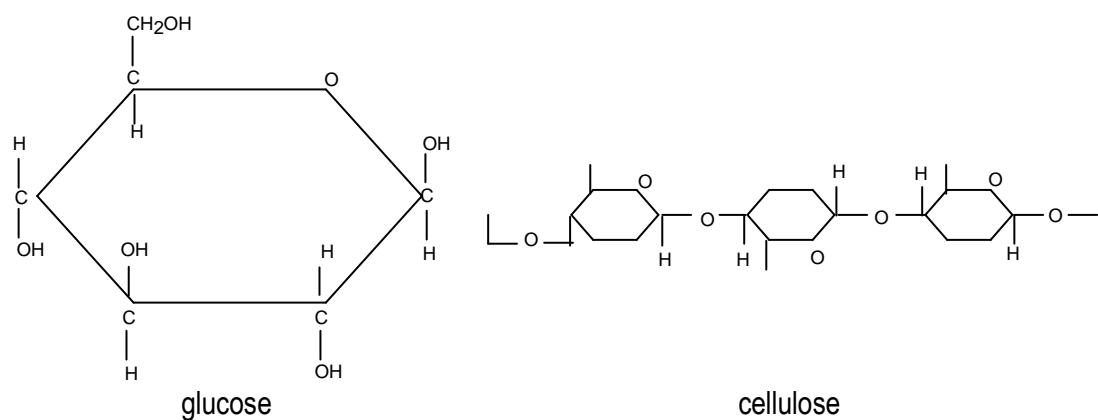


Figure X-2 : composition d'une cellule
 (A = protoplasme ; B = vacuole ; C = noyau ; D = paroi cellulaire)

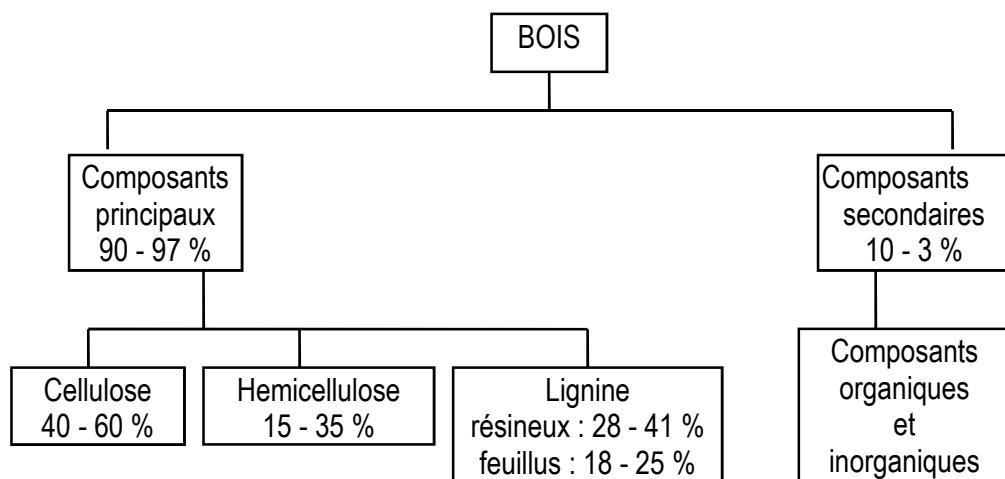
Les éléments nutritifs (glucose) sont assimilés par la cellule. Celle-ci utilise ce matériau pour consolider la paroi en construisant plusieurs couches de cellulose polymérique et d'hemicellulose.



La formule générale de la cellulose est $(C_6 H_{10} O_5)_n$ avec $n = \approx 3000$, ce qui correspond à un poids moléculaire voisin de 500.000.

La liaison entre les molécules est assurée par des liaisons secondaires (hydrogène et Van der Waals) suffisamment puissantes pour provoquer l'agglomération des chaînes en "nappes" et pour empêcher la dispersion de la cellulose dans l'eau ou le ramollissement sous l'action de la chaleur : le comportement de la cellulose ne correspond donc pas totalement à la définition du polymère à chaîne libre.

Finalement, la composition chimique du bois est donnée par :



La cellulose du bois peut être séparée des autres constituants et former une matière première pour la fabrication du papier ou pour la fabrication de polymère (nitrocellulose ou acétate de cellulose).

Lorsque le cycle de vie de la cellule sera terminé et après la disparition du noyau et du protoplasme, il restera la paroi de la cellule. Cette paroi comporte de nombreuses zones de faible épaisseur (les ponctuations) (Figure X-3). La cellule présente une certaine résistance mécanique grâce à diverses couches de cellulose polymérique, couches elles-mêmes "cimentées" par des hemicelluloses.

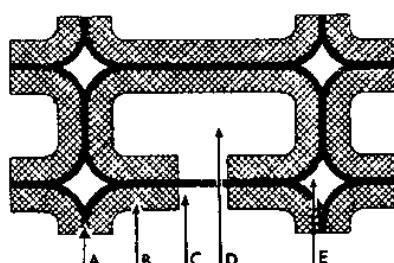


Figure X-3 : composition de la cellule morte (A = paroi cellulaire originale ; B = épaissement de la paroi cellulaire ; C = ponctuation ; D = cavité cellulaire ; E = cavité intercellulaire)

La Figure X-4 présente une vue d'une paroi cellulaire où l'on distingue la lamelle mitoyenne entre deux cellules, la paroi primaire et la paroi secondaire formée elle-même de trois types d'arrangements de polymère cellulose. Ces fibres de cellulose sont agglomérées en "fibrilles" qui elles-mêmes sont agglomérées en faisceau (microfibrilles) : dans une microfibrille, le nombre de chaînes de cellulose peut varier entre 100 et 2000.

On observe que, sur les trois couches de microfibrilles, la couche centrale assure la résistance en traction de la cellule tandis que les deux couches adjacentes agissent par "frettage" et assure la résistance en compression. L'épaisseur des couches varie entre 0,1 et 0,2 µm pour S₁ et S₃ et est de quelques microns pour S₂.

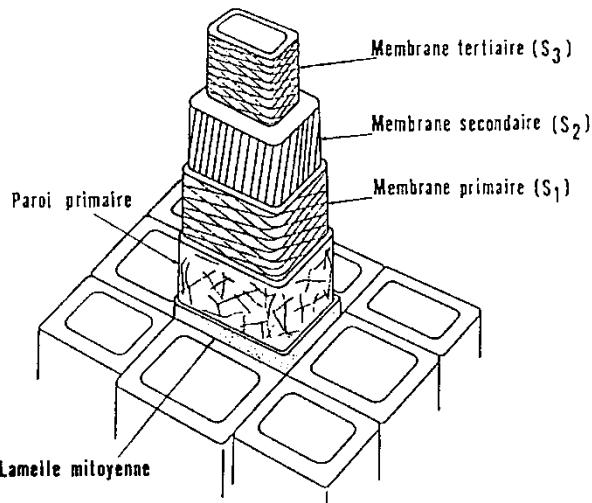


Figure X-4 : composition (S₁, S₂ et S₃) de la paroi cellulaire dans le bois

X.1.2 Types de cellules

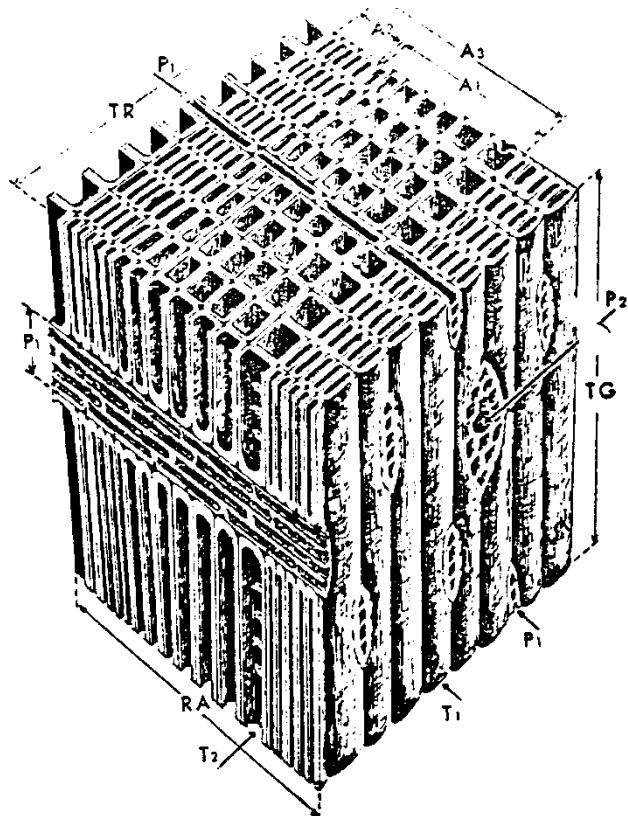
Les cellules créées au niveau du cambium ne sont pas toutes identiques. Il existe plusieurs types de cellules qui assurent des fonctions différentes ou qui sont différentes d'une espèce à une autre. En particulier, les cellules et leurs arrangements sont assez différentes selon qu'il s'agisse d'un résineux ou d'un feuillu.

X.1.2.1 Caractérisation d'un bois résineux

La Figure X-5 montre l'aspect des diverses cellules et de leurs divers arrangements observés selon une coupe transversale, radiale et circonférentielle.

Pour les résineux, les cellules qui assurent le soutien mécanique sont les trachéides, qui représentent la plus grosse part en volume (90 - 95 %) : ce sont des cellules allongées (2,5 à 4,5 mm de longueur et 10 à 50 µm) et de section relativement large car, contrairement aux feuillus, les trachéides des résineux assurent aussi le transport de la sève brute lorsque ces cellules sont encore dans la partie du bois appelée *aubier*.

La constitution de réserve est assurée par d'autres cellules dites "*parenchyme*". On distingue encore le parenchyme radial et le parenchyme axial. Le parenchyme radial est constitué des divers "rayons" du bois. Un rayon est lui-même formé d'un faisceau de cellules rangées bout à bout qui s'étend horizontalement à partir de la circonference de l'arbre vers la moelle. Il existe aussi des canaux résinifères.



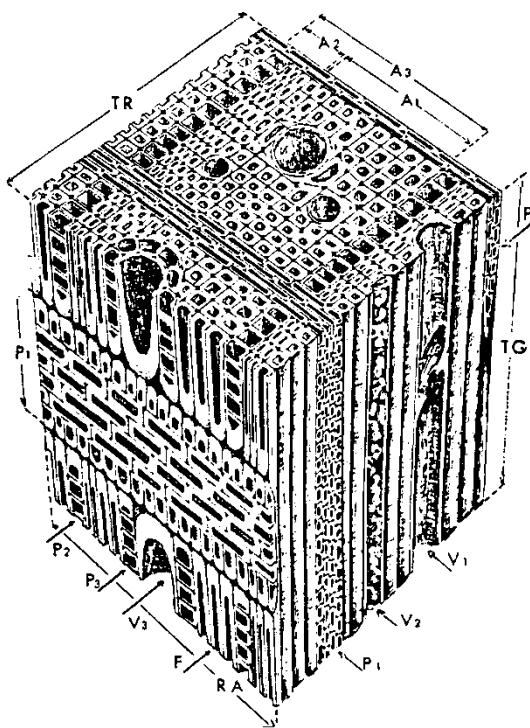
TR = coupe transversale
 RA = coupe radiale
 TG = coupe tangentielle
 A₁ = bois initial
 A₂ = bois final
 T₁ = trachéide
 T₂ = trachéide avec ponctuations
 P₁ = parenchyme radial : rayon
 P₂ = parenchyme radial : rayon avec canal résinifère inclus

Figure X-5 : schéma des éléments constitutifs de bois résineux

X.1.2.2 Caractérisation d'un bois feuillu

Dans le cas des feuillus, les fonctions "soutien mécanique" et "transport de sève" ne sont plus assurés par les mêmes cellules mais par deux types ou cellules différentes : les fibres (longueur 1 à 1,5 mm) et les vaisseaux (Figure X-6). Les réserves nutritives sont conservées dans les cellules du parenchyme radial et axial.

Les vaisseaux sont composés de cellules allongées et superposées dans le sens axial, de façon à former des cylindres interrompus reliant les racines et les feuilles (Figure X-6). Pour faciliter la circulation, les parois inférieure et supérieure de chacune des cellules composant un vaisseau sont perforées. Les fibres et les vaisseaux sont pourvus de ponctuations, qui constituent des valves qui permettent le passage de la sève d'une cellule à une autre.



TG = coupe tangentielle
 RA = coupe radiale
 TR = coupe transversale
 A₁ = bois initial
 A₂ = bois final
 A₃ = accroissement
 V₁ = vaisseau avec perforation entre deux cellules
 V₂ = vaisseau obstrué de thylles
 V₃ = vaisseau entouré de parenchyme paratrachéal
 F = fibres
 P₁ = parenchyme radial : rayon
 P₂ = parenchyme axial terminal
 P₃ = parenchyme axial paratrachéal

Figure X-6 : schéma des éléments de constitution de bois feuillu

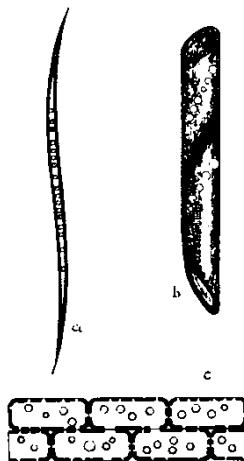


Figure X-7 : schéma des tissus de cellules des tissus constitutifs du bois (a = fibre, b = vaisseau, c = parenchyme radial (rayon))

X.1.3 Cernes d'accroissement

L'activité du cambium et des cellules vivantes n'est pas constante sur une période de un an. Dans les zones tempérées, l'activité reprend fortement au printemps avec une montée de sève brute vers les feuilles, ce qui se traduit par la formation de cellules plus volumineuses et éventuellement de vaisseaux à diamètre plus important (Figure X-8). En automne, l'activité est ralentie et les cellules sont de dimensions plus réduites.

Il est possible, sur une coupe transversale, de distinguer le bois initial et le bois final produit pendant une année. Cette zone est appelée *cerne*. Pour certaines espèces, il est plus difficile de distinguer le bois initial et le bois final. Il est donc possible de distinguer à l'œil nu l'âge d'un arbre en comptant le nombre de cernes.

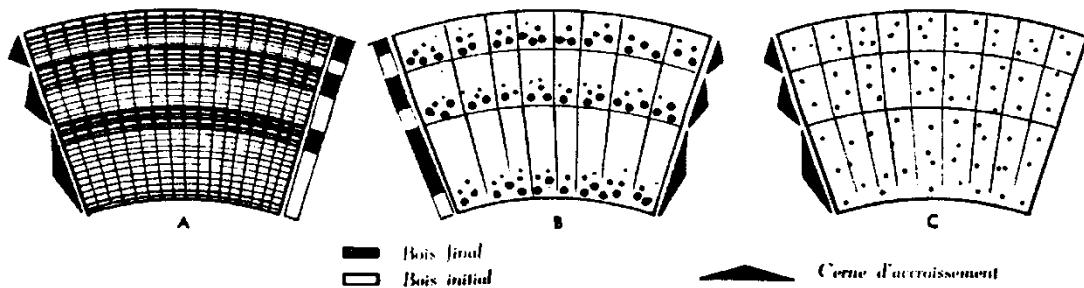


Figure X-8 : observation des cernes du bois

X.1.4 Evolution des fonctions et caractéristiques des cellules en fonction de l'âge

Au début de la croissance de l'arbre, à chaque saison, il est nécessaire de transporter une grande quantité de matière nutritive pour former la structure (la couronne de l'arbre) qui portera les feuilles. Toutes les cellules destinées au transport (trachéites des résineux et vaisseaux des feuillus) sont utilisées.

Lorsque la structure est formée, les besoins de la "couronne" de l'arbre sont plus limités et l'activité se concentre sur l'augmentation du diamètre du tronc. Les cellules de transport utilisées initialement deviennent peu à peu inutiles. Ces cellules se vident et on appelle *duraminisation* la transformation provoquée par le manque de sève et l'assèchement des matières présentes dans les tissus des cellules. La duraminisation commence par le centre et s'étend vers les couches externes lorsque de nouvelles couches d'aubier sont formées pour assurer les fonctions de transport de matière.

La transformation progressive des couches d'aubier en couches de duramen se traduit aussi par l'apparition de matériaux (résines, tanins, matières colorantes, matières antiseptiques) qui influenceront la durabilité naturelle du bois. Ces matériaux obstruent les voies de transport. Les ponctuations entre cellules se referment progressivement, ce qui constitue une protection supplémentaire contre l'intrusion d'eau dans les cellules du duramen et assure aussi sa stabilité et sa durabilité. Lorsque des matières colorantes sont formées, il est facile de distinguer l'aubier et le duramen (chêne, noyer,...) (Figure X-9 (a)).

Pour d'autres essences, la duraminisation ne provoque pas de modification de teinte qui rend la différenciation du duramen difficile à l'œil nu. Parmi les essences à aubier non distinct, on peut citer l'épicéa, le peuplier (Figure X-9 (b)).

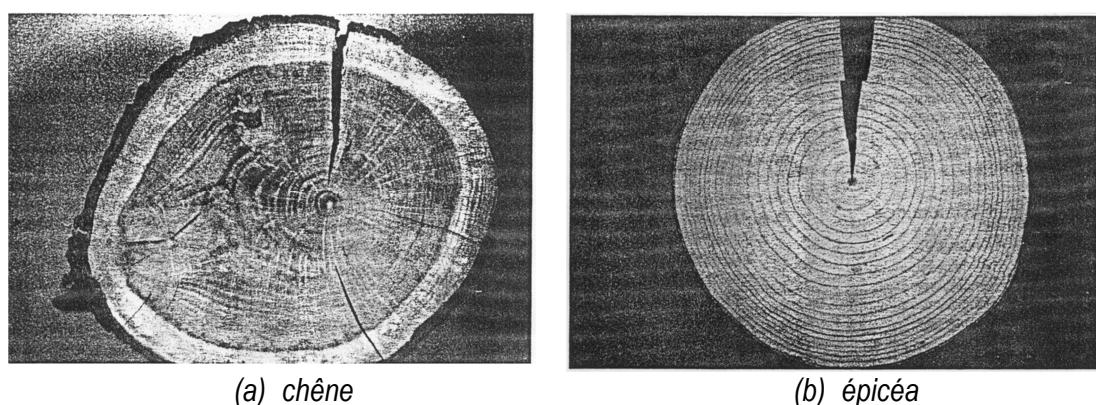


Figure X-9 : différenciation de l'aubier dans deux types de bois d'œuvre

X.2 Caractéristiques physiques et mécaniques

Vu la structure du matériau "bois" (cellules allongées dont la grande majorité ont leur axe orienté dans le sens longitudinal), les propriétés mécaniques et physiques sont très différentes selon que l'on considère le sens longitudinal, radial ou circonférentiel.

Même dans une direction particulière, par exemple, le sens axial, selon qu'il s'agit d'une contrainte de traction ou de compression, la réponse du matériau sera différente. Ceci résulte de l'arrangement des diverses couches de microfibrilles dans les parois des cellules.

X.2.1 Effets de l'eau sur le bois

Comme pour un liant hydraulique, l'eau a participé à la création du matériau et se retrouve d'une part dans les "porosités" du matériau et dans certains matériaux constitutifs:

- dans les cellules de transport (vaisseaux et trachéites). Cette eau est relativement libre, s'évacue et pénètre assez facilement, surtout dans l'aubier;
- entre les chaînes de cellulose qui forment les fibrilles et microfibrilles (Figure X-4). Ici, l'eau est adsorbée sur les fibres de cellulose et est plus solidement ancrée. L'eau adsorbée sur les fibres a pour effet d'écartier les fibres et de provoquer une élongation de la cellule, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par un gonflement du matériau. Si l'eau est éliminée, on assiste à un retrait de l'élément;
- dans la composition de certains constituants (cellulose). Ici, l'eau est liée chimiquement.

La teneur en eau et sa répartition entre ces trois types d'eau est variable depuis l'abattage de l'arbre jusqu'au séchage complet (en laboratoire) de l'élément isolé (Tableau X-1).

Tableau X-1 : taux d'humidité du bois (pourcentage par rapport à la masse du bois sec)

Situation	Taux d'humidité (%)	Milieu
Bois frais ou vert	40 à 200 % (et +)	sur coupe en forêt
Bois humide	25 à 80 %	bois sur parc à grumes; bois soumis aux intempéries; débit récents
Bois peu sec	20 - 25 %	bois sur chantier
Bois sec à l'air	15 - 20 %	bois sous abri
Bois très sec	8 - 15 %	bois à l'intérieur
Bois anhydre	0 %	traitement en laboratoire

Les phénomènes de retrait et gonflement sont dus à l'eau adsorbée dans les parois des cellules et non à l'eau contenue dans les cellules. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient s_v (coefficient de gonflement volumétrique) et correspond au pourcentage de gonflement rapporté à 1 % d'augmentation de teneur en eau. La teneur en eau est donnée par:

$$\omega = \frac{m_w}{m_o} \times 100$$

où m_w = la masse de l'eau qui est éliminée par séchage du bois à $103 \pm 2^\circ\text{C}$
 m_o = la masse du bois sec.

La teneur en eau ω_f , lorsque les parois des cellules sont saturées en humidité, mais qu'il n'y a pas d'eau à l'intérieur des cellules, est définie comme le point de saturation des fibres (FSP). Généralement, cette valeur est située entre 25 et 35 %, avec une moyenne de 28 %.

Le bois est un matériau hygroscopique et des échanges d'humidité avec l'environnement vont se produire. A l'équilibre, il y a égalité entre les phénomènes d'adsorption et de désorption dans les parois des cellules. Le niveau de cet équilibre dépend du taux d'humidité de l'environnement externe. Comme tout phénomène de transport, le facteur "temps" joue un rôle important.

Pour une température donnée, la Figure X-10 illustre cet équilibre atteint en partant d'une situation d'apport d'humidité ou de séchage : à titre d'exemple, pour une section de 50 x 100 mm, qui au départ contient $\omega = 20\%$ d'eau adsorbée, il est nécessaire d'attendre 4 semaines à 20°C et 54 % d'humidité relative pour atteindre l'humidité d'équilibre ($\omega = 10\%$).

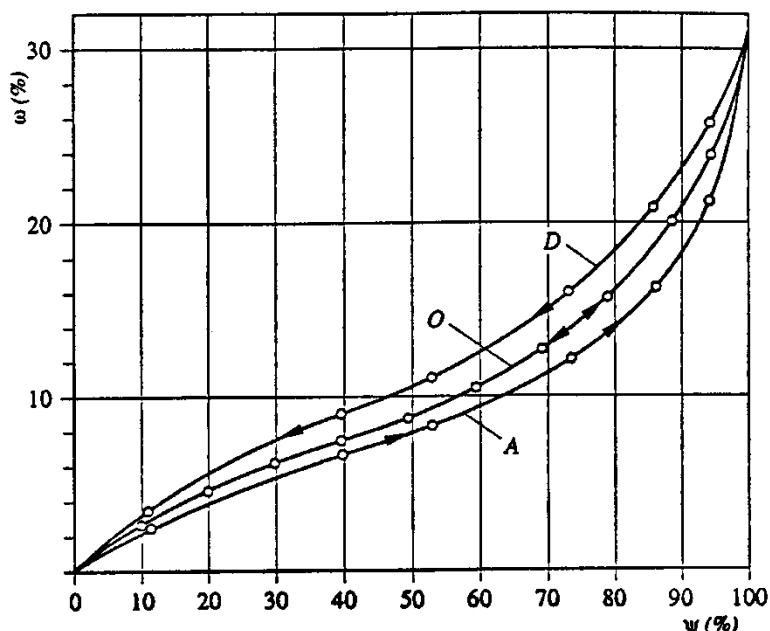


Figure X-10 : diagramme d'équilibre entre l'humidité relative dans l'aire et la teneur en eau du bois

X.2.2 Densité

La densité est une des caractéristiques physiques les plus importantes et permet de caractériser le matériau et de prédire éventuellement ses propriétés mécaniques (pour une essence donnée). La densité dépend de l'essence considérée et de l'humidité. De plus, dans un type de bois donné, la densité est variable selon que l'on mesure la densité du duramen ou de l'aubier, la densité du bois jeune ou plus âgé, la densité du bois de printemps ou d'automne, etc.

Si la masse volumique des parois des cellules vaut environ 1500 kg/m³, la masse volumique globale du bois se situe entre 300 et 550 kg/m³, ce qui traduit une porosité correspondant aux creux des cellules (de 80 à 60 %).

Les propriétés mécaniques des bois sont définies par classes dans la norme européenne EN 338 : Bois de structure – Classes de résistance.

Exemple : $C_{14} = 290 \text{ kg/m}^3$ tandis que la classe la plus haute $C_{40} = 420 \text{ kg/m}^3$.

Il y a lieu de tenir compte de l'humidité du bois dont on mesure la masse volumique. La masse volumique ρ_w du bois pour un taux d'humidité (w) sera donnée par la formule :

$$\rho_w = \frac{m_0 (1 + 0,01 w)}{v_0 (1 + 0,01 \beta_w)}$$

dans laquelle m_0 , v_0 , ρ_0 sont la masse, le volume et le poids spécifique du bois à teneur en eau nulle, β_w , le coefficient volumétrique de gonflement et w , le taux d'humidité.

X.2.3 Retrait et gonflement

L'humidité a une grande affinité pour les matériaux (microfibres) constituant les parois des cellules. L'eau adsorbée s'introduit entre les microfibres et les écarte. Le gonflement en volume est égal au volume de l'eau adsorbée par les parois des cellules.

Sur base de la Figure X-4, si l'eau est adsorbée par les couches S_1 et S_3 , on observe une variation de la longueur d'une cellule et donc une variation de longueur dans le sens longitudinal. Au contraire, une adsorption sur les microfibres S_2 produit une augmentation dans le sens radial et circonférentiel. Le mouvement circonférentiel est environ 20 fois plus important que le mouvement longitudinal (Figure X-11).

En réalité, les valeurs du retrait ou gonflement dépendent de nombreux facteurs tels que les angles des 3 couches de microfibres.

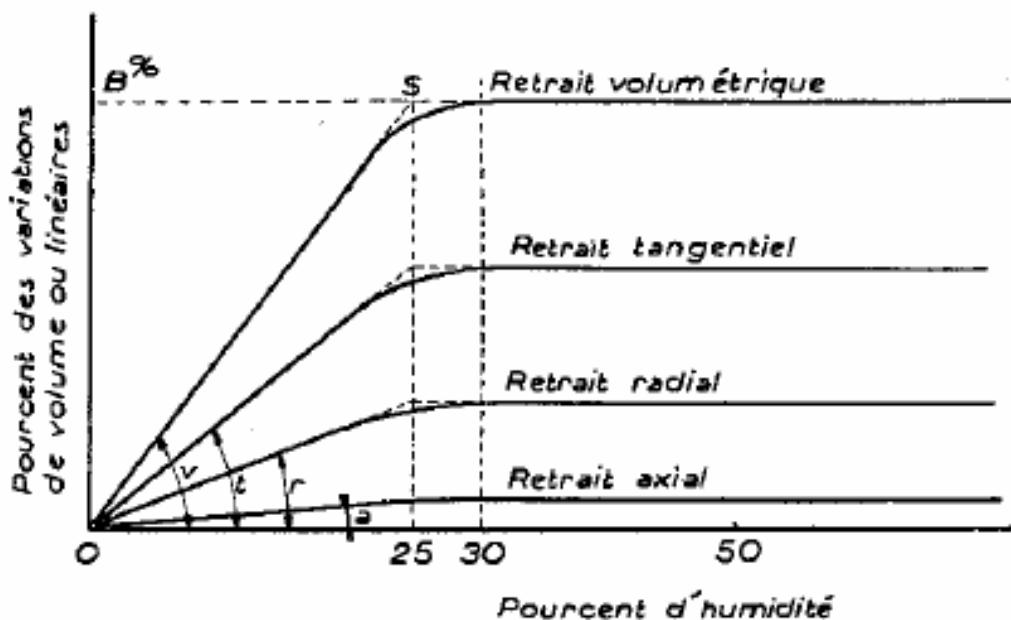


Figure X-11 : évolution du retrait en fonction du pourcentage d'humidité

En pratique, on observe que le changement de dimension semble être linéaire dans la gamme des teneurs en humidité de 5 à 20 %. Au-delà, le bois ne présente plus de variation des dimensions dues à l'absorption d'humidité : ce point correspond au *Point de Saturation des Fibres* (FSP).

$$h_2 = h_i \left[1 + \frac{\beta}{100} (|w_2 - w_1|) \right]$$

dans laquelle h_1 et h_2 sont les dimensions pour des teneurs en humidité de w_2 et w_1 et β est le coefficient de gonflement (positif) ou de retrait (négatif) : pour la plupart des essences : $\beta_0 = 0,01$ et $\beta_{90} = 0,2$. En volume, β_v est généralement approché par la valeur du poids spécifique $\times 10^{-3}$. Une essence présentant un poids spécifique de 400 kg/m^3 , gonfle de $0,4\%$ pour chaque pourcentage de teneur en humidité (le gonflement = le volume d'eau adsorbé).

Vu ces modifications dimensionnelles, et en vue d'éviter les ennuis sur chantier (retrait ou gonflement empêché), le bois sera préféablement amené à son humidité en équilibre avec son environnement de service, avant d'être fixé à la structure.

Les hétérogénéités du bois vont se traduire par un retrait de séchage qui se remarque sur la section complète par des fissures radiales tandis que le bois scié se déforme de façon différentielle selon l'endroit où l'élément se trouvait au départ (Figure X-12).

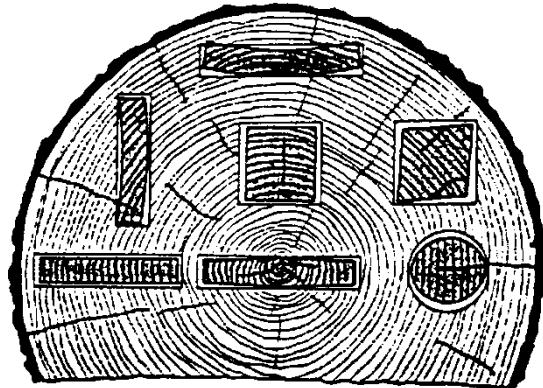


Figure X-12 : effet du mode de découpe sur la déformation des pièces de bois.

Les normes EN 518 et EN 519 définissent les distorsions maximales tolérées pour diverses classes de bois (distorsion en mm par 2 mètres de longueur) (Figure X-13 et Tableau X-2).

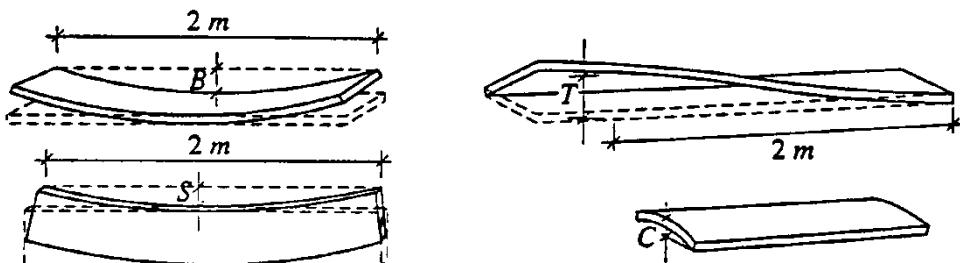


Figure X-13 : paramètres de distorsions du bois

Tableau X-2 : classe de bois par rapport aux types de distorsion

Type de distorsion	Classes de bois	
	C18 ou en dessous	> C 18
B	20	10
S	12	8
T	2 mm / 25 mm de largeur	1 mm / 25 mm de largeur
C	Pas de restriction	

X.2.4 Propriétés mécaniques en fonction de la teneur en humidité

L'eau en s'introduisant entre les microfibres des cellules va affaiblir les liaisons secondaires entre les microfibres (liaisons hydrogène et Van der Waals). Ceci va provoquer une diminution de la résistance et du module (Tableau X-3). L'effet est moins prononcé pour les sollicitations mécaniques qui font intervenir des microfibres parallèles à la direction de la tension (par exemple : traction dans le sens longitudinal).

Tableau X-3 : variation des valeurs des propriétés mécaniques du bois (en %) pour chaque variation de 1% de la teneur en eau à partir d'une référence à 12 % d'humidité.

Propriétés	Variation des performances (en %)
Résistance à la compression (axial)	5
Résistance à la compression (radial)	5
Résistance à la traction (axial)	2,5
Résistance à la traction (radial)	2

X.2.5 Comportement mécanique à long terme

La Figure X-14 donne l'évolution de la contrainte de rupture en fonction du logarithme du temps de rupture pour des petites éprouvettes soumises à flexion. On constate une diminution progressive de la résistance. L'effet du temps de mise en charge est encore accentué si on ajoute l'effet d'une augmentation de teneur en humidité.

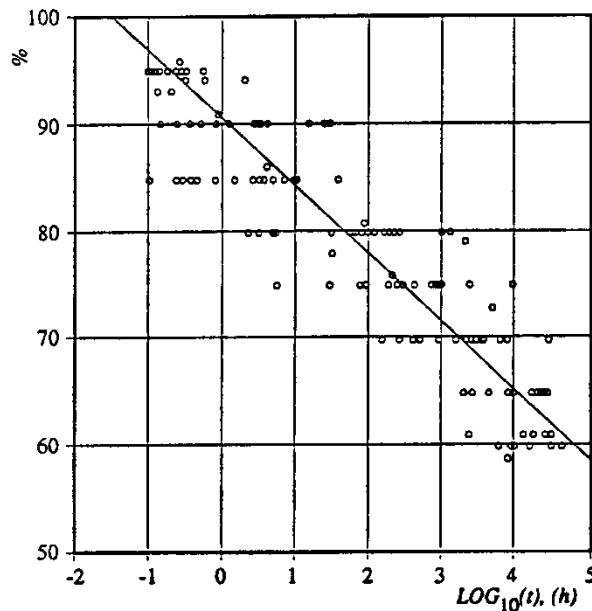


Figure X-14 : diminution de la résistance en fonction du temps

X.2.6 Comportement réel des éléments en bois

Le comportement réel devra tenir compte de diverses anomalies rencontrées dans la formation des couches successives du tronc de l'arbre (nœud,...) (Figure X-15).

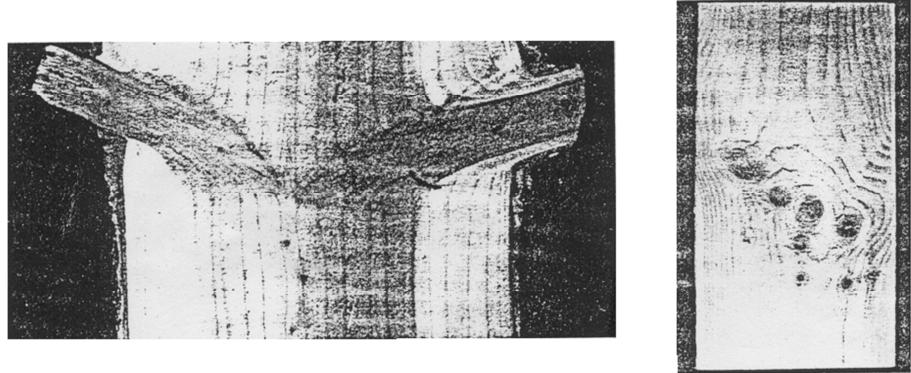


Figure X-15 : défauts dans le bois

Pour compenser les hétérogénéités du comportement mécanique, des éléments en bois peuvent être reconstitués en assemblant diverses couches de bois, décalées par exemple de 90°. Il s'agit de formation de panneaux multiplex (contreplaqué) dont le comportement dimensionnel et mécanique est identique dans deux directions perpendiculaires, pour autant que le nombre de couches soit suffisant et égal dans les deux directions.

X.3 Durabilité

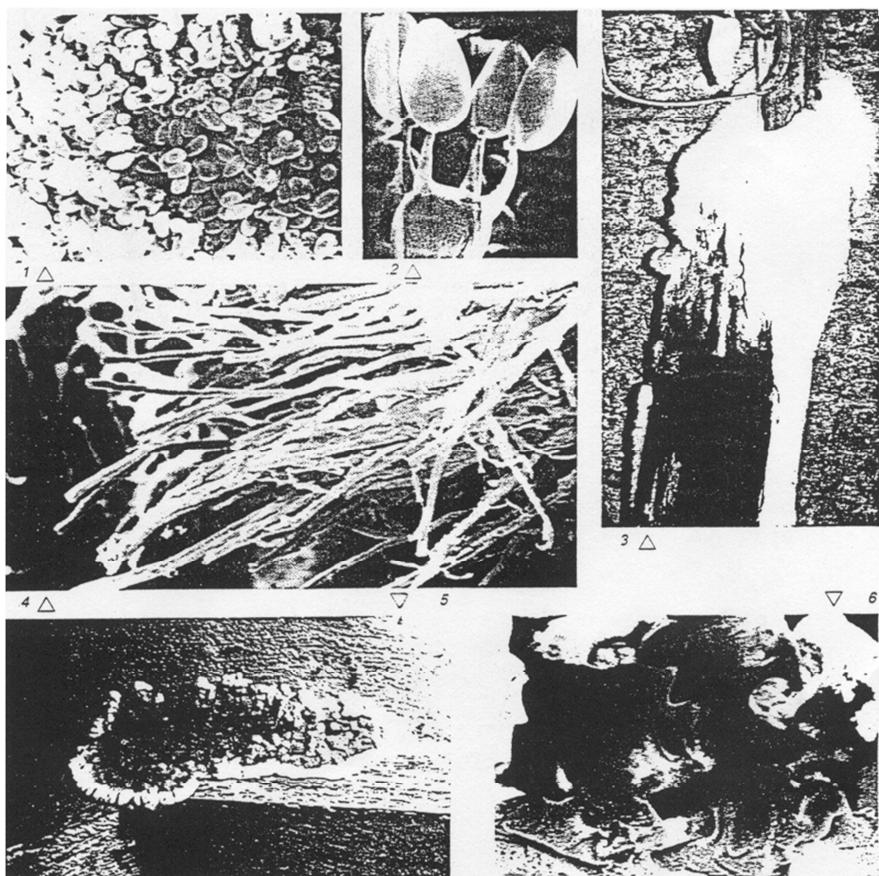
Parmi les paramètres de l'environnement climatique, ce sont les paramètres biologiques qui affectent plus particulièrement les cellules du bois. Les paramètres biologiques sont de deux ordres : les champignons et les insectes.

Dans chacun des cas, le matériau "bois" est utilisé pour fournir l'énergie et la nourriture aux deux types d'espèces biologiques. Certains bois sont dotés d'une durabilité naturelle plus importante que d'autres, en raison des structures des cellules et des matières plus ou moins toxiques qu'elles contiennent (tanin, polyphénol, oléorésine,...). Mais il y a lieu, en plus de distinguer l'espèce, le duramen ou l'aubier, de définir le taux d'humidité qui est fonction de l'humidité contenue dans l'environnement, ainsi que la température ambiante, nécessaire au développement des insectes et des champignons.

X.3.1 Mécanismes d'attaque du bois par les champignons

X.3.1.1 Développement des champignons supérieurs

Il s'agit d'organismes vivants, appartenant à la classe des *basidiomycètes*, capables de provoquer la pourriture du bois (Figure X-16). Comme ces organismes sont incapables de produire leurs hydrates de carbone (à partir du CO₂ et de l'eau), ils puisent ces éléments nutritifs sur des matières organiques existantes, vivantes ou inertes. Ces champignons lignivores se composent d'un appareil végétatif (*mycélium*) et d'appareils de reproduction (*carpophore*).



1. Formation de spores à la surface des fructifications
2. Détail des spores
3. Mycélium en plein développement
4. Le mycélium se compose de filaments que l'on voit ici à la bordure des fructifications
5. Fructifications
6. Aspect de la surface des fructifications (fortement agrandies) montrant la structure typique ridée et plissée

Figure X-16 : développement des champignons lignivores

X.3.1.2 Appareil végétatif

Le mycélium est formé d'un ensemble de filaments (de 0,5 à 7 µm); chaque filament est formé de cellules cylindriques placées les unes à la suite des autres. Les filaments (*hyphes*) croissent par formation de nouvelles cellules à leur extrémité. Ces nouvelles cellules peuvent former un prolongement ou un branchement du filament. Finalement, on obtient un ensemble ramifié mais composé de cellules toutes semblables (Figure X-17).

Les cellules du champignon sécrètent des enzymes (diastases) qui ont la propriété de transformer des composés insolubles et à haut poids moléculaire (lignines, cellulose, hemicellulose) en produits simples (glucose) et solubles, que les cellules peuvent absorber à travers leurs parois. Les hyphes se développent en suivant les cavités des cellules longitudinales du bois tandis que les branchements peuvent pénétrer dans les rayons. Le passage d'une cellule à l'autre s'opère soit via les ponctuations des parois des cellules, soit par assimilation d'une partie de la paroi de la cellule.

Selon l'espèce de champignon lignivore, il y a formation de mycélium intraligneux et de mycélium superficiel. Les champignons qui forment du mycélium superficiel sont plus dangereux car ils peuvent franchir les vides qui séparent deux éléments en bois. Ces

champignons peuvent traverser des murs épais pour attaquer des éléments en bois situés de part et d'autre du mur.

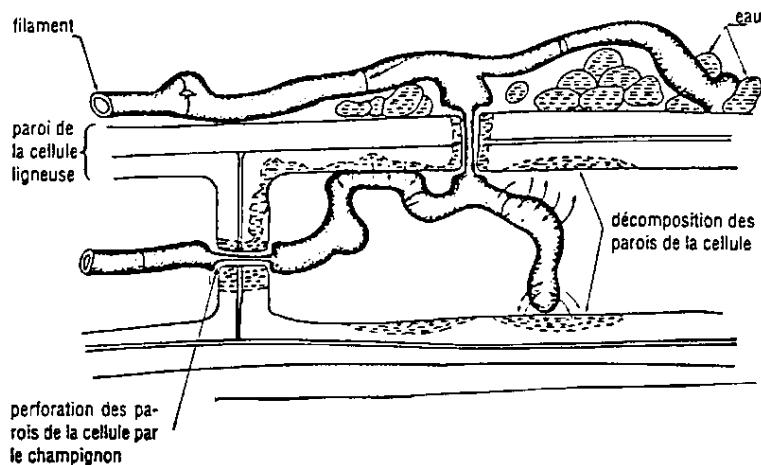


Figure X-17 : développement du mycélium dans la structure cellulaire du bois

Pour certaines espèces de champignons, des hyphes peuvent former des agrégations appelées *rhyzomorphes*. Certains rhyzomorphes peuvent se présenter sous forme de cordonnets de plusieurs millimètres de diamètre et plusieurs mètres de longueur. Certains rhyzomorphes ont la particularité de transporter des matières nutritives et de l'eau sur des grandes longueurs jusqu'à l'extrémité active des filaments, ce qui nécessite une présence minimale d'eau à l'endroit du développement. Cette condition est contournée par les champignons (comme la mérule) qui peuvent former des rhyzomorphes et puiser de l'eau à un endroit et l'utiliser à un autre endroit du mycélium.

X.3.1.3 Appareil de reproduction

Lorsque le mycélium a atteint un stade avancé, le champignon forme à la surface du bois des organes de fructification (*carpophore* ou *sporophore*). Le carpophore est recouvert de cellules spéciales donnant naissance à des spores (de 3 à 15 µm). Ces spores (produits par milliards) sont disséminés par le vent, l'eau, les insectes, ... etc.

Le pouvoir germinatif des spores se conserve longtemps (même exposés à des conditions climatiques peu favorables). Une spore donne naissance à un nouveau mycélium, ce qui démarre un nouveau cycle biologique.

La dissémination des spores et le nombre de celles-ci montrent la difficulté d'arrêter une contamination lorsque les diverses exigences propres à chaque espèce sont réunies.

X.3.1.4 Conditions requises pour la formation et le développement

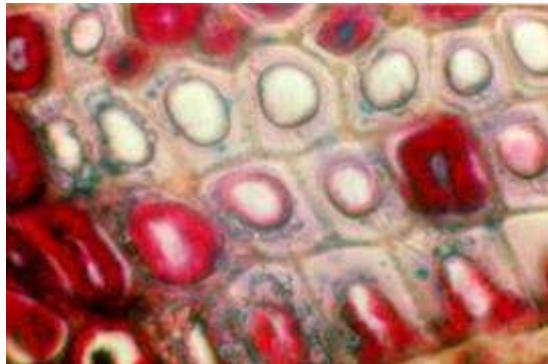
Pour enclencher un processus de dégradation, il y a lieu de réunir une série de conditions. Les conditions énoncées ci-après sont variables d'une espèce à l'autre de champignon:

- apport de spores;
- fixation de celles-ci sur un substrat susceptible de fournir la nourriture;
- taux d'humidité suffisant (germination et développement des hyphes);
- oxygène (organismes aérobies) (le bois est peu putrescible s'il est toujours immergé);
- température et pH favorables;
- luminosité (uniquement pour la formation des carpophores) (le mycélium intraligneux se développe à l'intérieur du bois).

X.3.1.5 Types de dégradations

Les champignons lignivores peuvent conduire à deux types de dégradations : la pourriture cubique et la pourriture fibreuse (Figure X-18):

- la pourriture cubique se distingue par la formation de larges fissures transversales et longitudinales, qui produisent des fragments parallélépipédiques comme le ferait une carbonisation du bois (charbon de bois). La résistance mécanique s'annule pratiquement et le bois très dégradé peu devenir friable. La mérule engendre la pourriture cubique des bois ;
- la pourriture fibreuse est caractérisée par le fait que le bois, tant qu'il reste humide, conserve son aspect (sauf la couleur), même si la résistance mécanique s'effondre également.



(a) Hyphes de pourriture molle



(b) Attaque du bois par la mérule

Figure X-18 : différents types de pourriture du bois

X.3.1.5.1 Mérule (*Serpula lacrymans*)

Les exigences de développement de la mérule pleureuse (champignon des maisons) sont :

- présence de spores dans du bois, éventuellement une espèce résineuse sensible, contenant au début 30 à 40 % d'humidité (par après la teneur en humidité peut descendre à 20 %) ;
- ambiance homogène en température, peu aérée, peu éclairée ;
- un substrat à pH acide (3 à 5) ou neutre (pH = 7) : la mérule a deux zones de pH favorables à son développement.

Elle est constituée d'un mycélium de filaments très fins, qui parcourt toute la masse du bois attaqué, en perforant les parois des cellules. En surface, il forme des paquets d'ouate et des filaments appelés syrrotes bruns ou gris ramifiés, qui peuvent s'insinuer dans les joints de maçonnerie pour aller chercher l'eau nécessaire à la survie du champignon: ce champignon détruit le bois par hydrolyse de la cellulose.

Dans des conditions optimales, la croissance peut atteindre 1 mètre par an. La mérule va provoquer une dégradation rapide du bois (pourriture sèche cubique de couleur brune). La dégradation se traduit souvent par des déformations des éléments atteints (fissuration, boursouflure, bombement,...) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Le stade final de la dégradation peut être atteint en quelques mois si les exigences décrites ci-dessus sont rencontrées.

Aucune essence de bois ne résiste à la mérule mais les résineux sont les plus susceptibles d'être attaqué. L'infection démarre souvent dans une espèce résineuse. D'autres matériaux cellulosiques peuvent être attaqués (jute, lin, papier, ...). Le bois se transforme en une

substance cassante et sèche, une pourriture cubique qui anéantit toutes les propriétés mécaniques du bois.

X.3.1.5.2 *Caniphora puteana* (champignon des caves)

Les exigences de développement du champignon des caves sont une demande plus forte en humidité (50 à 60 %) du bois, car il ne possède pas, comme la mérule, la possibilité de transporter de l'eau via les rhizomorphes et une température de 4 à 38°C (optimum : 22 - 24°C).

Les effets se marquent par une pourriture cubique brune qui tourne au noir. Au stade avancé de dégradation, le bois se dilate en cube qui, à l'état sec, se réduit en poudre sous la pression des doigts. Ce champignon est aussi dévastateur que la mérule si l'humidité reste élevée; il affecte la cellulose mais la lignine n'est pas consommée.

X.3.1.5.3 *Fibroporia vaillantii*

Les exigences de développement de ce champignon sont une humidité entre 40 et 50% et une température entre 18 et 30°C (optimum: 26 - 27°C). Il attaque les charpentes des bâtiments chauffés et humidifiées accidentellement. Il engendre une pourriture cubique, brune rougeâtre. Le bois altéré reste couvert de mycélium blanc. Il ne s'attaque qu'aux espèces résineuses.

La Figure X-19 résume les informations concernant ces trois champignons.

DESCRIPTION DU CHAMPIGNON	DESCRIPTION DU BOIS ATTAQUÉ	CROISSANCE	REMARQUES
<p><i>Serpula lacrimans</i> (F : mérule (pleureuse) - NL : huiszwam - D : Hausschwamm - E : dry rot)</p> <p>Mycélium :</p> <ul style="list-style-type: none"> - blanchâtre - colonneux ou feutré (figure 24) - formant des rhizomorphes (figure 25) et/ou des carpophores (figure 26) <p>Carpophores :</p> <ul style="list-style-type: none"> - rouille ocre ou jaunâtres, à bord blanchâtre - surface alvéolaire - résupinées ou en console (figure 27) <p>Spores :</p> <ul style="list-style-type: none"> - brun rouille - se déposant en grandes quantités (poussières) (figure 28) 	<ul style="list-style-type: none"> - brun foncé et segmentation cubique (figure 29) - sur conifères et feuillus 	<p>Conditions d'implantation :</p> <ul style="list-style-type: none"> - humidité du bois : 30 à 40 % - température de l'air : 3 à 25 °C <p>Conditions de développement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - humidité du bois : 20 % minimum - température de l'air : 3 à 25 °C 	S'étend sur n'importe quel matériau
<p><i>Coniophora puteana</i> (F : champignon des caves - NL : kelderzwam - D : Kellerschwamm - GB : cellar fungus)</p> <p>Mycélium :</p> <ul style="list-style-type: none"> - non visible à l'œil nu - cordons mycéliens et rhizomorphes bien développés, généralement en éventail (figure 30) - couleur claire en début de développement, fonçant avec l'âge jusqu'à devenir noirâtre <p>Carpophores :</p> <p>se forment exceptionnellement dans les bâtiments et sont alors résupinées et de teinte olive à brunâtre</p> <p>Spores :</p> <p>brun foncé, rarement observées</p>	<ul style="list-style-type: none"> - brun noirâtre et segmentation cubique (figure 31) - sur conifères et feuillus 	<p>Conditions d'implantation et de développement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - humidité du bois : 50 à 60 % - température de l'air : 3 à 35 °C 	Sensible à l'assèchement Dégâts limités au bois humide
<p><i>Poria vaillantii</i> (F : Poria de Vaillant - NL : — - D : weisser Porenschwamm - GB : mine fungus)</p> <p>Mycélium :</p> <ul style="list-style-type: none"> - couleur blanche (figure 32) - rhizomorphes blancs et souples <p>Carpophores :</p> <ul style="list-style-type: none"> - couleur blanc jaunâtre - en console, occasionnellement résupinées - face inférieure munie de pores se prolongeant en tubes <p>Spores :</p> <p>blanc cassé, se forment exceptionnellement dans les bâtiments</p>	<ul style="list-style-type: none"> - teinte claire ou rougeâtre - aspect cubique ou défiguré - de préférence sur conifères, mais aussi sur feuillus 	<p>Conditions d'implantation et de développement :</p> <ul style="list-style-type: none"> - humidité du bois : 40 à 50 % - température de l'air : 3 à 35 °C 	Ne reste pas localisé à son point d'implantation

Figure X-19 : effets des attaques du bois par les champignons

X.3.2 Attaque du bois par les insectes xylophages

X.3.2.1 Cycles de vie des insectes xylophages

Le cycle de vie est successivement : l'œuf, la larve, la nymphe, l'insecte. La larve mue plusieurs fois avant de se transformer en nymphe. C'est au stade larvaire du développement que le bois est consommé.

Les tubes digestifs des larves contiennent l'eau et des enzymes leur permettant d'assimiler la cellulose et les autres substances présentes dans le bois, et en particulier dans l'aubier qui contient de l'albumine, de l'amidon et des sucres. Les larves ne trouvent pas ces éléments dans le duramen.

X.3.2.2 Conditions favorables au développement des insectes

Contrairement aux multiples conditions à remplir pour avoir des attaques par les champignons lignivores, les conditions pour que le bois soit attaqué se résument au fait qu'une espèce est ou n'est pas réceptive au xyophage.

Néanmoins, le développement est plus ou moins rapide selon l'humidité (15 à 30%), le type d'insecte et la température (généralement entre 12°C et 35°C). La durée du cycle larvaire (plusieurs années) va dépendre des conditions d'ambiance et de la qualité des éléments nutritifs (aubier).

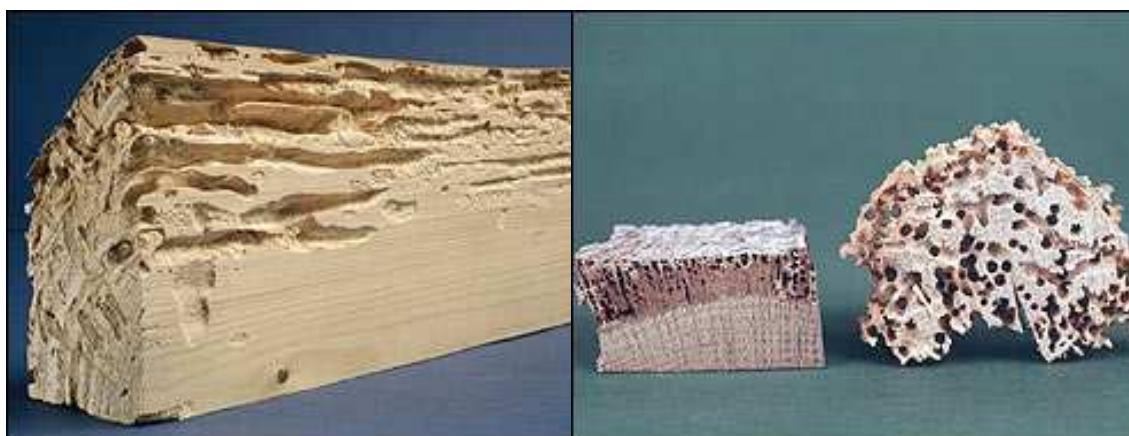
X.3.2.3 Description de quelques insectes xylophages

X.3.2.3.1 *Hylotrupes bajulus* (capricorne des maisons)

La larve en fin d'évolution peut atteindre une longueur de 20 à 25mm et un diamètre de 6mm. La partie antérieure est pourvue de fortes mandibules lui permettant de grignoter le bois et de percer tout obstacle. La durée moyenne du cycle larvaire est de 3 à 5 ans (cette durée peut être réduite à 12 mois au laboratoire et à 10 ans dans des conditions moins favorables).

Les dégâts provoqués par cette larve sont considérables (vu la taille de celle-ci). Les attaques réparties sur plusieurs générations peuvent conduire à une ruine de la pièce de charpente. Les galeries sont en général parallèles au fil du bois.

L'infestation peut être décelée après la première génération, grâce aux trous d'envol des insectes formés (trou ovale de 5 à 8mm). De l'aplomb de ces trous, on peut apercevoir des sciures provenant de la digestion du bois par les larves. Le capricorne ne s'attaque qu'aux espèces résineuses (Figure X-20a).



(a) attaque par le capricorne

(b) attaque par la vrillette

Figure X-20 : attaque du bois par les insectes

X.3.2.3.2 *Anobium punctatum* (petite vrillette)

La larve a une longueur de 5 à 7mm. La durée de vie larvaire est en moyenne de 2 à 4 ans mais est favorisée si le bois est en même temps contaminé par des champignons lignivores. Les trous d'envol sont circulaires (1 à 3 mm). L'insecte attaque aussi bien les feuillus que les résineux (meubles, menuiserie du bâtiment, charpentes). Pour les charpentes (vu la taille des larves), les dégâts sont moins importants que ceux causés par les capricornes (Figure X-20b).

X.3.2.3.3 *Lyctus*

La larve a une longueur de 5mm et un diamètre compris entre 1 et 2mm. Le cycle larvaire est en moyenne d'une année. Le lyctus s'attaque au bois des feuillus dont les vaisseaux ont au moins un diamètre de 70µm; les bois doivent présenter une teneur suffisante en amidon. Beaucoup d'espèces feuillues tropicales importées en Belgique sont susceptibles d'être attaquées par les lyctus. Ces espèces doivent réglementairement être traitées préventivement.

X.3.3 Mesures préventives et curatives contre les attaques biologiques des bois

X.3.3.1 Introduction

En fonction d'une utilisation déterminée, les risques biologiques peuvent être évalués et les actions nécessaires doivent être prises à divers niveaux : il s'agit du choix des matériaux, de

leur mise en œuvre correcte et du traitement fongicide et/ou insecticide (produit et technique de mise en œuvre).

En ce qui concerne le choix des matériaux, il y a lieu de prévoir l'attaque par les insectes de la partie "aubier" des éléments. Surtout lorsque l'aubier n'est pas distinct et que l'attaque par les insectes xylophage est à craindre, il est difficile de vérifier que des éléments contenant des zones d'aubier ne soient pas mis en œuvre.

Si les dispositions constructives permettent de prévoir que le taux d'humidité des éléments sera toujours inférieur à 20%, un traitement contre les champignons lignivores ne sera pas nécessaire.

Le choix de bois à durabilité naturelle élevée permet de résoudre certains problèmes. Néanmoins, si on veut utiliser des essences qui ne possèdent pas cette durabilité naturelle, mais qui répondent à d'autres exigences (mécaniques, esthétiques), il est toujours possible de leur faire subir un traitement antiseptique adapté.

X.3.3.2 Traitements préventifs

Il s'agit d'incorporer dans le bois, et de façon définitive, un ou plusieurs produits insecticides et/ou fongicides. Il y a lieu de tenir compte de l'imprégnabilité du bois à traiter. Un élément à traiter peut comporter des zones "aubier" et des zones "duramen". Lors de la duramenisation, les ponctuations des cellules se sont refermées, de sorte que l'accessibilité de ces zones est peu élevée. En fait, on distingue 4 espèces classées en : très imprégnable, moyennement imprégnable, peu imprégnable et non imprégnable.

Au stade suivant, il faut choisir le produit d'imprégnation. On distingue 4 types particuliers de produits de préservation :

- les produits huileux naturels (créosotes) qui dérivent de la distillation des goudrons de houille;
- les produits de synthèse en solutions organiques, généralement appliqués aux éléments déjà relativement secs;
- les produits minéraux hydrosolubles;
- les produits hydrodispersables.

Il faut ensuite choisir la technique de traitement. Ces techniques sont principalement caractérisées par le taux d'imprégnation du bois (en l/m³ de bois). On distingue, en particulier:

- l'injection en autoclave, sous vide et pression ($\geq 100 \text{ l/m}^3$);
- le trempage long (quelques dizaines de minutes à quelques heures ($\geq 40 \text{ l/m}^3$));
- l'aspersion sous tunnel ou pulvérisation ($\geq 20 \text{ l/m}^3$);
- le badigeonnage ($\geq 10 \text{ l/m}^3$).

Le Tableau X-4 reprend les divers niveaux d'exigences en fonction des risques. Ces produits ne peuvent être mis en œuvre que s'ils n'ont pas d'impact négatif sur la santé.

Tableau X-4 : niveaux de préservation requis en fonction des risques d'utilisation dans le bâtiment

Niveaux de risque		Exemples d'applications	Risques		PROCEDE HOMOLOGUE	METHODES DE TRAITEMENT
CLASSE EHC*	AMBIANCE D'UTILISATION		CHAMPIGNONS LIGNIVORES	INSECTES XYLOPHAGES	(STS)	(selon le produit et la destination)
1	Bois utilisé à l'intérieur en ambiance constamment sèche	Mobilier Menuiserie intérieure	Nul	Elevé pour espèces sensibles (Lyctus, Capricorne)	B	Aspersion Trempage court Double vide Vide et pression
2	Bois non en contact avec le sol et non exposé aux intempéries; réhumidification localisée, temporaire, non répétitive	Bois de charpente	Faible	Permanent pour l'aubier et le bois parfait non distinct (Capricorne et Vrillettes)	A ₁ , A ₂	Aspersion Trempage court Trempage long Double vide Vide et pression
3	Bois non en contact du sol, exposé aux intempéries, à la condensation; réhumidification prolongée non permanente	Menuiserie extérieure	Permanent	Permanent pour l'aubier et le bois parfait non distinct	A ₃ , C ₁ , C ₂	Trempage court Trempage long Double vide Vide et pression
4	Bois en contact permanent avec le sol; réhumidification permanente	Pieux, poteaux, clôtures, menuiserie au contact du sol	Elevé	Permanent pour l'aubier dans la partie aérienne	A ₄	Vide et pression

Liste des figures

Figure I-1 : évolution des matériaux	8
Figure I-2 : classification des matériaux	10
Figure I-3 : cohésion et frottement dans les sols et le béton	10
Figure I-4 : observation d'un béton du point de vue macroscopique à microscopique	12
Figure I-5 : évolution de la transmission de lumière dans une plaque de PVC transparent (i = capacité résiduelle de transmission de l'échantillon vieilli).	13
Figure I-6 : comportement au fluage (a) des métaux à haute température (b) des polymères à température ambiante	13
Figure I-7 : cristal de Na Cl (sel de déneigement)	15
Figure I-8 : structure spatiale des molécules covalentes	16
Figure I-9 : esquisse de l'évolution du degré d'organisation des atomes avec l'augmentation de la température	21
Figure I-10 : structure d'une chaîne macromoléculaire : (a) squelette carboné; (b) molécule de polyméthylène (polyéthylène, $(-\text{CH}_2-)_n$)	22
Figure I-11 : représentation schématique des polyéthylènes : (a) linéaires; (b) ramifiées; (c) réticulées	23
Figure I-12 : polymères organo-minéraux et minéraux dérivés du silicium: (a) chaîne polysiloxanique; (b) chaîne de poly(diméthylsiloxane) (silicone); (c) silicate en chaîne : un pyroxène $(\text{MgSiO}_3)_n$ (céramique)	24
Figure I-13 : interaction entre les particules	25
Figure I-14 : tableau comparatif des valeurs de la limite élastique R_e pour différents types de matériaux	26
Figure I-15 : variation du module d'élasticité E_c d'un composite fibreux unidirectionnel en fonction de la fraction volumique en fibres lorsque les fibres sont parallèles à la direction de traction (a) et perpendiculaires à celles-ci (b). E_m et E_f représentent respectivement le module de la matrice et le module de la fibre	29
Figure I-16 : effet de l'orientation des fibres sur le module d'élasticité E_c (a) et la résistance R_m (b) d'un composite résine époxyde/fibres de carbone [d'après DAVIS, 1984]	30
Figure I-17 : représentation du modèle de REUSS	31
Figure I-18 : représentation du modèle de VOIGT	32
Figure I-19 : représentation du béton selon HIRSH et DOUGILL	32
Figure I-20 : représentation du béton selon POPOVICS	33
Figure I-21 : comportement de divers corps élastiques et plastiques	35
Figure I-22 : fluide de NEWTON	37
Figure I-23 : modèle de Hooke	39
Figure I-24 : modèle de NEWTON	39
Figure I-25 : effet du temps sur les modèles de Hooke et de NEWTON	39
Figure I-26 : frottement (F) en fonction du déplacement (δ) et de la pression d'application	40
Figure I-27 : modèle de la crémaillère	40
Figure I-28 : modèle de MAXWELL	41
Figure I-29 : corps de MAXWELL sous fluage	42
Figure I-30 : courbe de fluage du PMMA en cisaillement à 20°C	43
Figure I-31: corps de KELVIN	43
Figure I-32 : fluage du corps de KELVIN	44
Figure I-33 : modèle de BOLTZMANN	44
Figure I-34 : courbes rhéologiques d'état	47
Figure I-35 : courbes rhéologiques d'état du mortier frais en fonction de la concentration en sable pour l'état de repos et sous vibration solide	48
Figure I-36 : mémoire élastique des corps viscoélastiques	49

Figure I-37 : hystérésis de cisaillement	50
Figure I-38 : fausse thixotropie	51
Figure I-39 : écoulement capillaire	52
Figure I-40 : écoulement de COUETTE	54
Figure I-41 : écoulement de WEISSENBERG	56
Figure I-42 : écoulement de torsion entre cône et plateau	57
Figure I-43 : viscosimètre HOEPLER	59
Figure I-44 : coupe Ford	60
Figure I-45 : viscosimètre Krebs-Stormer	60
Figure I-46 : empilement des grains inertes dans un mortier/béton	63
Figure I-47 : schéma illustrant les différentes sortes de pores dans les briques	64
Figure I-48 : illustration de l'emprisonnement de l'air dans les pores d'une brique	65
Figure I-49 : intensité du bruit produit par diverses activités humaines	67
Figure I-50 : courbe contrainte-déformation illustrant l'effet de fibres d'acier incorporées dans la matrice cimentaire (R 4) par rapport au béton plein (R 6)	69
Figure I-51 : résistance des matériaux à 6 types d'attaques environnementales	70
Figure I-52 : effet de la température sur la résistance à l'impact	71
Figure I-53 : théorie et principes de l'adhésion	72
Figure I-54 : film de PE au voisinage d'une surface métallique	73
Figure I-55 : film de PVC au voisinage d'une surface métallique	73
Figure I-56 : liaisons covalentes entre agent d'accrochage et verre	74
Figure I-57 : équation de YOUNG-DUPRE	76
Figure I-58 : équilibre des forces dans une goutte d'eau	77
Figure I-59 : compte-gouttes - mesure de la tension superficielle	79
Figure I-60 : mesure de la tension interfaciale entre un métal et un liquide	80
Figure I-61 : remontée capillaire dans un tube parfaitement mouillé	80
Figure I-62 : remontée capillaire dans le cas d'un mauvais mouillage	81
Figure I-63 : mouillabilité des surfaces solides	81
Figure I-64 : contact entre deux surfaces solides (A) ou une surface solide et un adhésif liquide (B)	82
Figure I-65 : tensions existant entre deux solides après contact	83
Figure II-1 : structure moléculaire	90
Figure II-2 : évolution des propriétés des polymères avec leur poids moléculaire	93
Figure II-3 : polymères et répartition des masses moléculaires	93
Figure II-4 : structure des polymères semi-cristallins	97
Figure II-5 : évolution de la rigidité des polymères avec la température	98
Figure II-6 : évolution de la rigidité et du volume spécifique des polymères avec la température	99
Figure II-7 : évolution thermique des propriétés des polymères	101
Figure II-8 : comportement thermomécanique d'un polymère semi-cristallin	102
Figure II-9 : ligne de calandrage	110
Figure II-10 : installation d'extrusion (coupe schématique partielle)	110
Figure II-11 : thermoformage des feuilles et films	110
Figure II-12 : presse de moulage par injection à piston (coupe schématique partielle)	111
Figure II-13 : courbe σ - ϵ pour le nylon	120
Figure II-14 : application du moulage au contact	129
Figure II-15 : fabrication des mousses polyuréthannes	134
Figure II-16 : arbre de type Hevea pour la récolte du caoutchouc naturel	135
Figure II-17 : station de vieillissement en atmosphère industrielle	140
Figure II-18 : station de vieillissement en atmosphère maritime	140
Figure II-19 : Xénotest 150	141
Figure II-20 : effet du vieillissement sur l'évolution des caractéristiques physico-chimiques	142

Figure II-21 : effet du vieillissement sur l'évolution des températures de transition thermique	144
Figure II-22 : évolution de l'allongement à la rupture d'un polyéthylène en fonction du temps de séjour au Xénotest 150	145
Figure II-23 : évolution de l'allongement à la rupture d'un polyéthylène en fonction du temps de séjour au Xénotest 150	145
Figure II-24 : évolution de la teinte d'un PVC en fonction de plusieurs vieillissements naturels et artificiels	147
Figure II-25 : évolution de la teinte d'un PVC en fonction de plusieurs vieillissements naturels et artificiels - résultats	148
Figure II-26 : évolution du facteur de transmission lumineuse d'une plaque plane en polyester armé de fibres de verre	149
Figure II-27 : évolution de la composante trichromatique Y et de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition	150
Figure II-28 : évolutions typiques de l'évaluation d'une propriété d'un matériau soumis à vieillissement	152
Figure III-1 : distillation fractionnée du pétrole et obtention des bitumes	154
Figure III-2 : structure colloïdale des bitumes	155
Figure III-3 : composition chimique des bitumes	156
Figure III-4: essai de pénétration à l'aiguille	157
Figure III-5 : dispositif d'essai pour la mesure de la température de ramollissement	158
Figure III-6 : dispositif d'essai pour la mesure de la température Fraass	158
Figure III-7 : évolution de la pénétration des bitumes en fonction de la température	161
Figure III-8 : indice de pénétration des bitumes	162
Figure III-9 : relation entre la pénétration et le temps	162
Figure III-10 : valeur relative des coefficients A et B dans la relation exprimant la pénétration en fonction du temps et de la température	163
Figure III-11 : relation entre la pénétration et la viscosité	165
Figure III-12 : Bitumen Test Data Chart (pour un bitume 80/100)	166
Figure III-13 : Bitume Test Data Chart pour différents types de bitumes	167
Figure III-14 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et de la durée d'application de la charge	168
Figure III-15 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et du type de bitume (sollicitation de 200 cycles/seconde)	169
Figure III-16 : diagramme de Van der Poel	170
Figure III-17 : évolution de la susceptibilité thermique des bitumes modifiés avec la température	172
Figure III-18 : compatibilité entre les élastomères et les bitumes, en fonction du rapport asphaltènes/maltènes	173
Figure III-19 : effet du soufre sur la viscosité des bitumes (en fonction de la température)	174
Figure III-20 : effet de la modification des bitumes par du caoutchouc naturel (non vulcanisé)	175
Figure III-21 : dispersion du bitume dans un élastomère de type SBS (microscope en lumière UV) – bitume vénézuélien modifié avec 7% EVA (source <i>The Structure of Polymer Modified Binders and...</i>)	176
Figure IV-1 : aqueduc de Segovie (ciment romain)	177
Figure IV-2 : utilisation de ciments modernes pour la fabrication de bétons apparents	177
Figure IV-3 : courbe granulométrique d'un ciment à base de clinker Portland (type CEM I 52,5)	181
Figure IV-4 : diagramme ternaire C, S, A pour le clinker Portland (I) et le laitier (II)	184
Figure IV-5 : opérations successives de fabrication de la fonte dans le haut-fourneau	187
Figure IV-6 : description du processus de fabrication des ciments	191
Figure IV-7 : clinkérisation dans le four rotatif (source Holcim – processus par voie sèche)	194
Figure IV-8 : concasseur à boulets	195
Figure IV-9 : entreposage du ciment dans les silos	195

Figure IV-10 : évaluation de la classe de résistance des ciments	197
Figure IV-11 : essais sur mortier frais	197
Figure IV-12 : produits de l'hydratation du clinker Portland	200
Figure IV-13 : effets du sulfate de calcium sur l'hydratation du clinker	201
Figure IV-14 : évolution des constituants d'un ciment Portland en fonction du temps	201
Figure IV-15 : vue microscopique du ciment (de la poudre au gel)	202
Figure IV-16 : examen microscopique du gel de tobermorite	203
Figure V-1 : fours à chaux	213
Figure V-2 : hydratation d'un bloc de chaux vive à l'air libre	213
Figure V-3 : formation du gypse (ou du CaSO ₄)	220
Le béton cellulaire a été conçu en 1924 par J.A. Eriksson, un architecte suédois. Celui-ci recherchait un matériau de construction possédant les mêmes caractéristiques que le bois (isolation, résistance et facilité de mise en oeuvre), sans ses inconvénients (combustibilité et durabilité). Connu commercialement sous le nom de bloc YTONG (une dénomination provenant de la contraction de « YXHULT », le lieu de la conception, et de « betong », le mot suédois signifiant béton) le béton cellulaire est rangé dans la catégorie des bétons très légers et extra légers selon la norme NBN B21-002 (Figure VI-1).	227
Figure VI-1 : vue des macrocellules (0,5 – 2mm) formées lors du dégagement d'hydrogène	227
Figure VII-1: cycle géologique	233
Figure VII-2 : formation des roches éruptives	235
Figure VII-3: diagénèse des roches sédimentaires	237
Figure VIII-1: matériau cristallin et matériau amorphe	246
Figure VIII-2 : diagramme de refroidissement du verre	247
Figure VIII-3 : état des tensions dans le verre à vitre suite au processus de refroidissement	248
Figure VIII-4 : schéma de fabrication du verre par étirage à plat (procédé FOURCAULT)	251
Figure VIII-5 : schéma de fabrication du verre par flottation	251
Figure VIII-6: fibres de verre sous forme de tissu (a) et de mat (b)	252
Figure VIII-7 : influence de la durée du refroidissement et de l'épaisseur des feuilles de verre sur les contraintes internes	253
Figure VIII-8: tensions internes dans un verre après refroidissement et après un traitement de trempe	254
Figure VIII-9 : courbe de dilatation du verre et avec recuit	255
Figure VIII-10 : spectre solaire	256
Figure IX-1 : extrudeuse de laboratoire : M. piston - N. valve de pression - O. disque tamiseur - P. chambre de désaérateur - R. zone de vide - S. vis sans fin - T. filière	269
Figure IX-2 : pressage isostatique par moule souple : a : dosage - b : mise en place de la pâte - c : moule rempli - d : mise en place dans la chambre de mise en pression - e : mise en pression - f : fin de l'opération	271
Figure IX-3 : coulage en barbotine	271
Figure IX-4 : opération de séchage de la terre cuite	274
Figure IX-5 : effets du temps et de la température de cuisson sur la densité d'une porcelaine	277
Figure IX-6 : transformation d'un agglomérat de grains d'argile en un produit fritté	278
Figure IX-7 : transport de matière lors du frittage	279
Figure IX-8 : croissance discontinue dans un aluminat avec addition de magnésie	281
Figure IX-9 : capacité d'absorption d'eau en fonction de l'humidité relative extérieure (A = bois – B = béton et C = brique en terre cuite)	283
Figure IX-10 : courbes d'affaissement en fonction de la température	289
Figure IX-11 : courbes d'affaissement à charge constante pour 2 types de briques	290
Figure IX-12 : cuisson d'une brique de silice et présence de différentes formes allotropiques	296
Figure IX-13 : comportement sous charge réfractaire de magnésie, silice et argile cuite	298

Figure X-1 : coupe transversale et longitudinale d'un tronc d'arbre.....	301
Figure X-2 : composition d'une cellule	301
Figure X-3 : composition de la cellule morte (A = paroi cellulaire originale ; B = épaississement de la paroi cellulaire ; C = ponctuation ; D = cavité cellulaire ; E = cavité intercellulaire)	302
Figure X-4 : composition (S ₁ , S ₂ et S ₃) de la paroi cellulaire dans le bois	303
Figure X-5 : schéma des éléments constitutifs de bois résineux.....	304
Figure X-6 : schéma des éléments de constitution de bois feuillus.....	305
Figure X-7 : schéma des tissus de cellules des tissus constitutifs du bois (a = fibre, b = vaisseau, c = parenchyme radial (rayon))	305
Figure X-8 : observation des cernes du bois	306
Figure X-9 : différenciation de l'aubier dans deux types de bois d'œuvre	306
Figure X-10 : diagramme d'équilibre entre l'humidité relative dans l'aire et la teneur en eau du bois ..	308
Figure X-11 : évolution du retrait en fonction du pourcentage d'humidité	309
Figure X-12 : effet du mode de découpe sur la déformation des pièces de bois.....	310
Figure X-13 : paramètres de distorsions du bois.....	310
Figure X-14 : diminution de la résistance en fonction du temps	311
Figure X-15 : défauts dans le bois.....	312
Figure X-16 : développement des champignons lignivores	313
Figure X-17 : développement du mycélium dans la structure cellulaire du bois	314
Figure X-18 : différents types de pourriture du bois	315
Figure X-19 : effets des attaques du bois par les champignons.....	317
Figure X-20 : attaque du bois par les insectes	318

Table des tableaux

Tableau I-1 : composés chimiques avec liaisons covalentes dans le domaine de la construction	16
Tableau I-2: types de molécules polarisées ou non	17
Tableau I-3: électronégativité des éléments d'après Pauli	18
Tableau I-4: caractères ioniques ou covalent des liaisons chimiques	19
Tableau I-5 : classement des corps réels par rapport aux liquides de Newton et solides de Hooke	38
Tableau I-6 : viscosité cinématique de quelques fluides	46
Tableau I-7 : interpolation selon KREBS-STORMER pour le viscosimètre STORMER type 302	61
Tableau I-8 : coefficients de conductivité thermique λ (en W/m.K)	66
Tableau I-9 : résistance en traction de quelques matériaux courants	68
Tableau I-10 : décomposition des forces de VAN DER WAALS	73
Tableau I-11 : tension superficielle de différentes substances	77
Tableau II-1 : portion relative des polymères dans diverses industries en 2003 (Association of Plastics Manufacturers Europe, 2004)	86
Tableau II-2 : consommation Européenne de polymères dans la construction	86
Tableau II-3 : propriétés du chlorure de polyvinyle	108
Tableau II-4 : propriétés de polymères et copolymères à base de styrène	113
Tableau II-5 : propriétés des polyméthyméthacrylates	114
Tableau II-6 : propriétés physiques et mécaniques de polyoléfines	115
Tableau II-7 : propriétés des nylons	121
Tableau II-8 : propriétés du téflon	121
Tableau II-9 : exemple de caractéristiques de résine époxy	125
Tableau II-10 : exemple de caractéristiques de résine polyester	128
Tableau II-11 : caractéristiques physiques et mécaniques des principaux caoutchoucs	139
Tableau III-1 : bitumes de distillation directe	159
Tableau III-2 : bitumes oxydés	159
Tableau III-3 : effets de la modification des bitumes oxydé par un polymère à chaînes libres et un élastomère	173
Tableau IV-1 : composition des liants hydrauliques anciens et modernes	178
Tableau IV-2 : nomenclature des constituants chimiques et hydrauliques des ciments	180
Tableau IV-3 : matières minérales à la base de la composition des clinkers	182
Tableau IV-4 : constituants chimiques du clinker	183
Tableau IV-5 : constituants hydrauliques du clinker	184
Tableau IV-6 : comportement des constituants hydrauliques du clinker	185
Tableau IV-7 : composition chimique des laitiers	188
Tableau IV-8 : voies de fabrication du ciment	191
Tableau IV-9 : processus de fabrication du clinker par voie humide	192
Tableau IV-10 : processus de fabrication du clinker par voie sèche	193
Tableau IV-11 : dénomination et composition des ciments normalisés (pourcentages en masse ¹)	196
Tableau IV-12 : exigences mécaniques et physiques sur les ciments	198
Tableau IV-13 : exigences chimiques sur les ciments	198
Tableau IV-14 : état de l'eau dans la réaction d'hydratation du ciment	204
Tableau IV-15 : structure et répartition de l'eau après hydratation du ciment ($E/C = 0,4$)	205
Tableau IV-16 : évolution de la structure de la pâte de ciment durcie en fonction de E/C	205
Tableau IV-17 : structure et répartition de l'eau après hydratation du ciment ($E/C \neq 0,4$)	206
Tableau IV-18 : progression des grains de ciment trempés dans l'eau	207
Tableau IV-19 : domaines d'utilisations des ciments	208
Tableau IV-20 : comportement vis-à-vis des sulfates	209

Tableau IV-21 : comportement vis-à-vis des acides.....	209
Tableau IV-22 : comportement vis-à-vis des sels de magnésium	209
Tableau V-1 : calcination du calcaire et obtention de la chaux vive	212
Tableau V-2 : hydratation de la chaux vive en chaux hydratée [Dumont 1999 et OATES 1998].....	214
Tableau V-3 : caractéristiques physiques de la chaux	214
Tableau V-4 : indice d'hydraulicité et prise de différentes chaux hydrauliques	215
Tableau V-5 : composition type de chaux hydraulique.....	216
Tableau VI-1 : caractéristiques moyennes des bétons cellulaires.....	228
Tableau VI-2: résistance en compression à 28 jours et densité de bétons légers de pouzzolane	230
Tableau VII-1: échelle de dureté du calcaire	238
Tableau VII-2: résistance en compression sur pierres naturelles	243
Tableau VII-3 : résistance en compression en regard de la densité des pierres.....	243
Tableau VIII-1 : composition de quelques types de verres.....	246
Tableau VIII-2 : densité de différentes catégories de verres	257
Tableau VIII-3 : dilatation thermique des verres.....	258
Tableau VIII-4 : pondérations des titres des constituants des verres - calcul du coefficient de dilatation thermique	258
Tableau IX-1: composition typique en céramique fine.....	264
Tableau IX-2 : résumé de la fabrication des réfractaires silico-alumineux et alumineux	265
Tableau IX-3 : classification des principaux produits céramiques	282
Tableau IX-4 : liste de substances réfractaires	285
Tableau IX-5 : produits réfractaires façonnés denses	286
Tableau IX-6 : diverses formes allotropiques de la silice	292
Tableau IX-7 : les différents stades de la cuisson des réfractaires à base de silice.....	294
Tableau IX-8 : principales caractéristiques des produits céramiques.....	299
Tableau X-1 : taux d'humidité du bois (pourcentage par rapport à la masse du bois sec)	307
Tableau X-2 : classe de bois par rapport aux types de distorsion	310
Tableau X-3 : variation des valeurs des propriétés mécaniques du bois (en %) pour chaque variation de 1% de la teneur en eau à partir d'une référence à 12 % d'humidité.....	311
Tableau X-4 : niveaux de préservation requis en fonction des risques d'utilisation dans le bâtiment.....	1