

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

CONSTRUCTIONS :
MATERIAUX et PATHOLOGIES

Professeur Luc COURARD

GCIV6026 et GCIV6027
Constructions: matériaux et pathologies
MstGEOM

Table des matières

CHAPITRE I : DEFINITIONS, PROPRIETES ET CLASSIFICATION DES MATERIAUX8

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	21
I.2.4	Forces de liaison et grandeurs macroscopiques	26
I.2.5	Matériaux composites	28
I.3	Rhéologie des matériaux	32
I.3.1	Comportement d'un corps élastique	32
I.3.2	Classification des matériaux	34
I.4	Etude des modèles mécaniques	34
I.4.1	Modèles élémentaires	34
I.4.2	Modèles composés	35
I.5	Comportement rhéologique des liquides	40
I.5.1	Coefficients de viscosité	40
I.5.2	Courbes rhéologiques des fluides	42
I.5.3	Fluide de NEWTON	42
I.5.4	Fluides visqueux dilatants	42
I.5.5	Fluides visqueux pseudo-plastiques	43
I.5.6	Fluide de BINGHAM	43
I.5.7	Fluides viscoplastiques dilatants	43
I.5.8	Influence de l'élasticité : la mémoire	45
I.5.9	Thixotropie et fausse thixotropie	46
I.6	Mesures de la viscosité des fluides	47
I.6.1	Ecoulement de COUETTE	48
I.6.2	Viscosimètre Hoeppler	49
I.6.3	Viscosimètres à flux (Coupe Ford)	51
I.7	Caractéristiques d'utilisation des matériaux	51
I.7.1	Introduction	51
I.7.2	Masses spécifiques et volumiques	51
I.7.3	Compacité et porosité	52
I.7.4	Perméabilité et capillarité	53
I.7.5	Conductibilités thermique et phonique	55
I.7.6	Résistances mécaniques	58

I.7.7	Stabilité mécanique et déformations	59
I.7.8	Stabilité physique, chimique et mécanique	60
I.7.9	Susceptibilité aux variations d'ambiance (température, humidité relative)	60
CHAPITRE II :	MATERIAUX A LIANTS POLYMERIQUES	62
II.1	Généralités	62
II.1.1	Historique	62
II.1.2	Applications des matières plastiques	63
II.1.3	Définitions	65
II.1.4	Fonctions chimiques	65
II.1.5	Structures moléculaires	67
II.2	Polymères à chaînes libres	73
II.2.1	Structure des polymères à chaînes libres	73
II.2.2	Comportement général des polymères à chaînes libres	80
II.2.3	Groupements chimiques de base	82
II.2.4	Chlorure de polyvinyle (P.V.C.)	85
II.2.5	Polystyrène	89
II.2.6	Polyméthylmétacrylate (PMMA- plexiglass)	90
II.2.7	Polyéthylène (PE)	91
II.2.8	Polypropylène (PP)	93
II.2.9	Dérivés cellulosiques	93
II.2.10	Polyamides (nylon)	95
II.2.11	Polytétrafluoréthylène (téflon)	98
II.3	Polymères à chaînes pontées	99
II.3.1	Résines époxydes	99
II.3.2	Polyesters insaturés	103
II.3.3	Polyuréthanes réticulés	107
II.4	Elastomères	111
II.4.1	Caoutchouc naturel	111
II.4.2	Caoutchoucs synthétiques	113
II.4.3	Propriétés des caoutchoucs	116
CHAPITRE III :	MATERIAUX A LIANTS BITUMINEUX	117
III.1	Origine, composition et structure	117
III.1.1	Origine	117
III.1.2	Composition générale	117
III.1.3	Structure	118
III.1.4	Maltènes et asphaltènes	119
III.2	Spécification des bitumes	121
III.2.1	Généralités	121
III.2.2	Essais conventionnels	121

III.2.3	Autres essais non spécifiques aux bitumes	123
III.2.4	Spécifications minimales des bitumes	123
III.3	Susceptibilité thermique et propriétés mécaniques	124
III.3.1	Introduction	124
III.3.2	Susceptibilité thermique et indice de pénétration	124
III.3.3	Effet de la durée de mise en charge	126
III.3.4	Effet de la température et de la durée de l'essai	127
III.3.5	Evolution de la viscosité en fonction de la température	127
III.3.6	Relation entre viscosité et pénétration	128
III.4	Propriétés rhéomécaniques	131
III.5	Durabilité des bitumes	135
III.6	Bitumes modifiés	135
III.6.1	Bitumes modifiés par des élastomères thermoplastiques	135
III.6.2	Bitumes modifiés par des polymères à chaînes libres	137
III.6.3	Bitumes modifiés par le soufre	138
III.6.4	Bitumes modifiés par des élastomères	138
III.6.5	Evaluation de la compatibilité bitume-modifiant	139
CHAPITRE IV :	MATERIAUX A LIANTS HYDRAULIQUES	141
IV.1	Historique	141
IV.2	Ciments modernes	143
IV.2.1	Généralités	143
IV.2.2	Composition du ciment	144
IV.2.3	Fabrication des ciments	155
IV.2.4	Classification des ciments	160
IV.3	Processus d'hydratation du ciment	163
IV.3.1	Introduction	163
IV.3.2	Réactions chimiques	163
IV.3.3	Structure et évolution physico-chimique de la pâte de ciment	166
IV.4	Domaines d'application des ciments	172
IV.5	Composites à base de ciments	174
CHAPITRE V :	LIANTS AUTRES QUE LE CIMENT	176
V.1	Chaux	176
V.1.1	Chaux aériennes	176
V.1.2	Chaux hydrauliques naturelles	179
V.1.3	Chaux hydrauliques artificielles	180

V.1.4	Utilisation des chaux	181
V.2	Plâtre	184
CHAPITRE VI :	BETONS	186
VI.1	Introduction	186
VI.2	Granulats	187
VI.2.1	Définitions	187
VI.2.2	Caractéristiques des granulats pour béton	188
VI.2.3	Gravillons et cailloux	188
VI.2.4	Granulats fins	191
VI.2.5	Autres granulats	192
VI.2.6	Granulats recyclés	192
VI.3	Mortiers et bétons frais	193
VI.3.1	Introduction	193
VI.3.2	Microstructure de l'interface pâte de ciment - sable et gravier	194
VI.3.3	Phénomènes physico-chimiques	195
VI.4	Béton durci	197
VI.4.1	Introduction	197
VI.4.2	Structure, cohésion et porosité	197
VI.5	Prescription des bétons : définition des cibles	199
VI.5.1	Principes	199
VI.5.2	Cibles "spécifiées"	200
VI.5.3	Exemples d'applications courantes	205
CHAPITRE VII :	PIERRES ARTIFICIELLES	207
VII.1	Pierres artificielles et pierres reconstituées	207
VII.2	Agglomérés ou blocs	207
VII.2.1	Agglomérés pleins à base de ciment	208
VII.2.2	Agglomérés évidés – blocs	208
VII.2.3	Agglomérés extra-creux – blocs	208
VII.3	Béton cellulaire	209
VII.4	Briques de laitier	210
VII.5	Briques silico-calcaires	211
VII.6	Bétons légers de pouzzolane	211
VII.7	Fibres-ciment	212

VII.7.1	Amiante-ciment	212
VII.7.2	Fibres-ciment	213
CHAPITRE VIII : PIERRES NATURELLES		215
VIII.1	Généralités	215
VIII.2	Natures de roches	216
VIII.2.1	Roches éruptives	216
VIII.2.2	Roches sédimentaires	218
VIII.2.3	Roches métamorphiques	220
VIII.3	Conditions d'utilisation et d'extraction des pierres	221
VIII.4	Caractères distinctifs et propriétés physiques des pierres	222
VIII.4.1	Structure et cassure des pierres	222
VIII.4.2	Homogénéité des pierres	222
VIII.4.3	Dureté de la pierre	223
VIII.4.4	Adhérence des pierres aux liants	223
VIII.4.5	Densité apparente et compacité	224
VIII.4.6	Gélimité et résistance aux agents extérieurs	224
VIII.5	Propriétés mécaniques	225
VIII.5.1	Résistance en compression	225
VIII.5.2	Module d'élasticité	226
VIII.5.3	Résistance en traction	226
CHAPITRE IX : MATERIAUX SILICATES – LES VERRES		227
IX.1	Introduction	227
IX.2	Fabrication des verres	231
IX.2.1	Composants	231
IX.2.2	Fabrication du verre - les fours	231
IX.2.3	Fabrication du verre - les étapes de fabrication	232
IX.2.4	Recuit et trempe du verre	234
IX.3	Propriétés physiques et mécaniques du verre	237
IX.3.1	Transparence du verre	237
IX.3.2	Réfringence et biréfringence	238
IX.3.3	Densité du verre	239
IX.3.4	Porosité du verre	239
IX.3.5	Conductivités électrique et thermique	239
IX.3.6	Résistance chimique	239
IX.3.7	Coefficient de dilatation thermique	240
IX.3.8	Résistance mécanique et module d'élasticité	240

IX.4	Principales applications du verre	241
CHAPITRE X :	MATERIAUX SILICATES – LES CERAMIQUES	243
X.1	Introduction	243
X.2	Céramiques traditionnelles	243
X.2.1	Matières premières	243
X.2.2	Propriétés	247
X.2.3	Préparation du mélange	250
X.2.4	Mise à forme	250
X.2.5	Séchage	251
X.2.6	Traitement thermique (cuisson, céramisation)	254
X.2.7	Glaçure (couverte)	259
X.3	Genres de produits céramiques	259
X.3.1	Terres cuites	259
X.3.2	Faïence (carreaux, majoliques, faïence de Delft,...)	261
X.3.3	Faïence fine	261
X.3.4	Grès (carreaux, articles sanitaires, tuyaux d'égouts,...)	261
CHAPITRE XI :	LE BOIS	262
XI.1	Composition, structure et propriétés	262
XI.1.1	Formation et évolution des cellules	262
XI.1.2	Types de cellules	265
XI.1.3	Cernes d'accroissement	267
XI.1.4	Evolution des fonctions et caractéristiques des cellules en fonction de l'âge	268
XI.2	Caractéristiques physiques et mécaniques	269
XI.2.1	Effets de l'eau sur le bois	269
XI.2.2	Densité	270
XI.2.3	Retrait et gonflement	271
XI.2.4	Propriétés mécaniques en fonction de la teneur en humidité	273
XI.2.5	Comportement mécanique à long terme	273
XI.2.6	Comportement réel des éléments en bois	273
XI.3	Durabilité	274
XI.3.1	Mécanismes d'attaque du bois par les champignons	274
XI.3.2	Attaque du bois par les insectes xylophages	279
XI.3.3	Mesures préventives et curatives contre les attaques biologiques des bois	280

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.

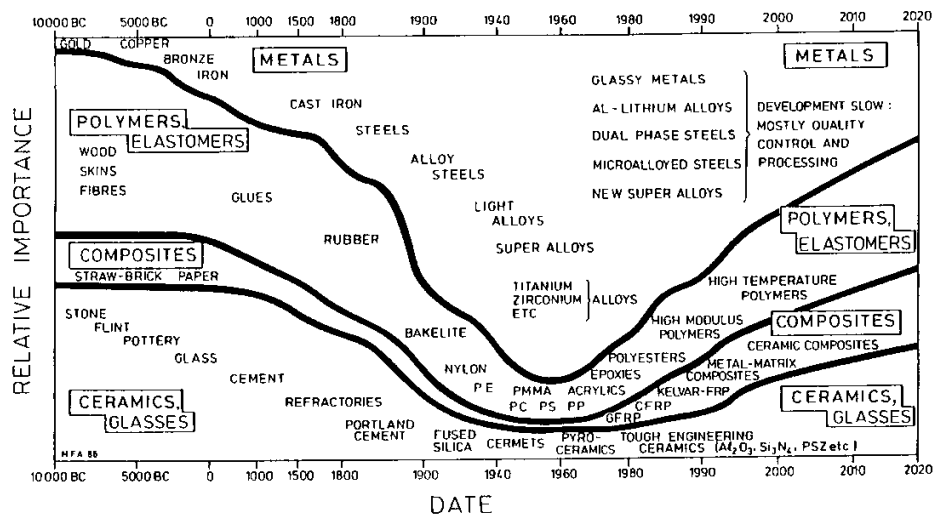


Figure I-1 : évolution des matériaux

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.

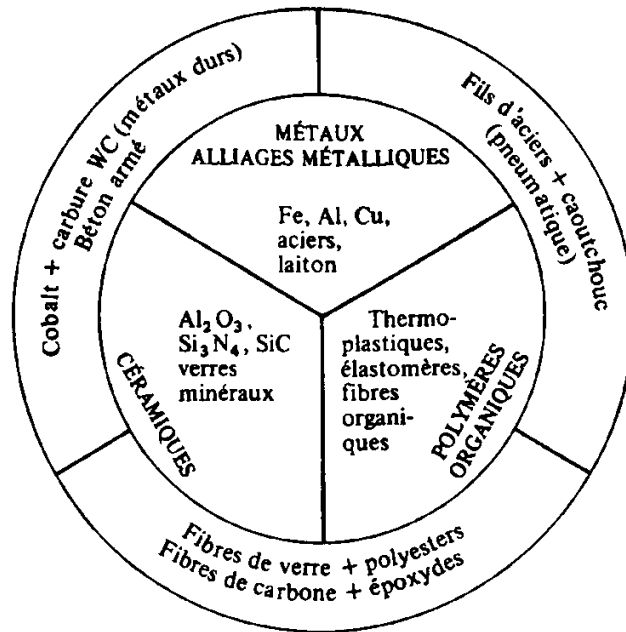


Figure I-2 : classification des matériaux

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 coefficient de frottement, diminuent au fur et à mesure qu'augmente la cohésion

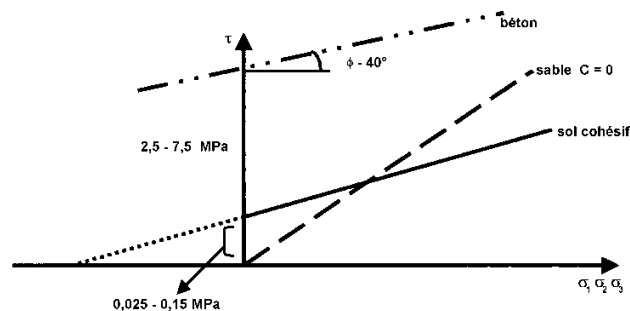


Figure I-3 : cohésion et frottement dans les sols et le béton

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 CO_2 de l'air avec lequel réagit la chaux grasse (Ca(OH)_2 , encore appelée chaux aérienne, pour se carbonater et former du CaCO_3 ;
 - ii. les chlorures de calcium, de zinc et de magnésium avec lesquels réagissent les oxydes de ces mêmes éléments pour former les oxychlorures:
 $\text{MgO} + \text{MgCl}_2 \rightarrow$ ciment magnésien, caractérisé par sa grande dureté et son faible retrait;
 $\text{ZnO} + \text{ZnCl}_2 \rightarrow$ ciment de zinc, utilisé pour le rejointoyage des pierres bleues;
 $\text{CaO} + \text{CaCl}_2 \rightarrow$ oxychlorure de calcium formé lors de l'addition de chlorures aux ciments.
 - b. les **liants hydrauliques** qui fixent l'eau au cours de réactions correctement appelées "réactions d'hydratation". Dans ces familles, on trouve :
 - i. le plâtre, sulfate de calcium sous forme d'hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ qui captera 1,5 molécules d'eau pour devenir $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ après prise;
 - ii. les liants contenant essentiellement de la chaux et de la silice en diverses proportions, réactives entre elles et avec l'eau, pour engendrer des silicates de calcium hydratés.

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 (

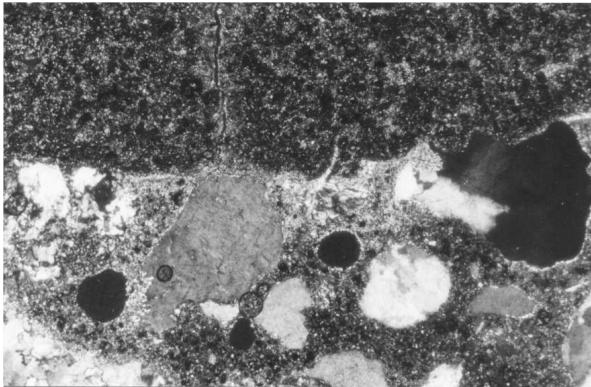
Figure I-4).



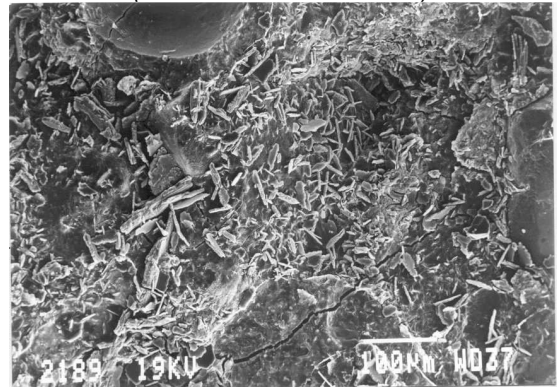
Vue macroscopique de la face inférieure d'un tablier de pont



Carottes de béton prélevées dans un pont (Ø = 50 mm; L = 250 mm)



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



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.

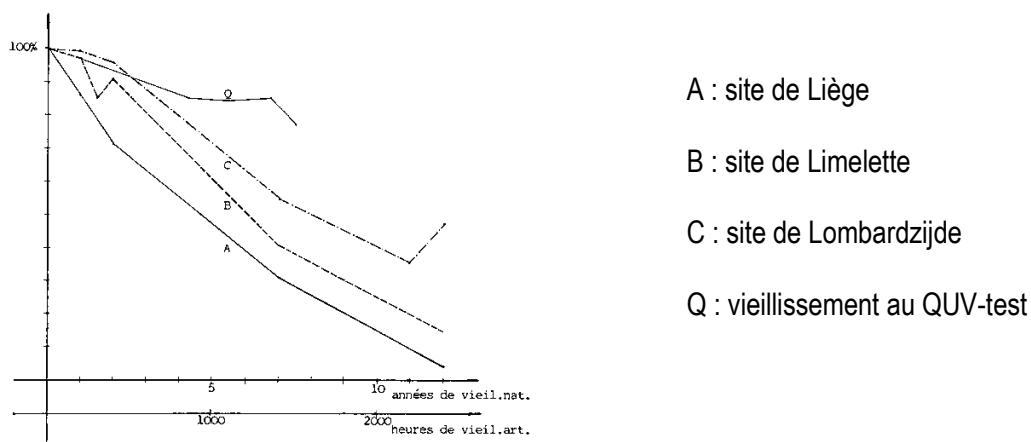


Figure I-5 : évolution de la transmission de lumière dans une plaque de PVC transparent (i = capacité résiduelle de transmission de l'échantillon vieilli).

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**).

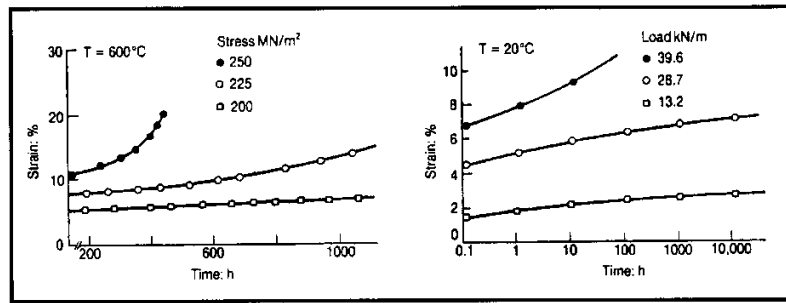


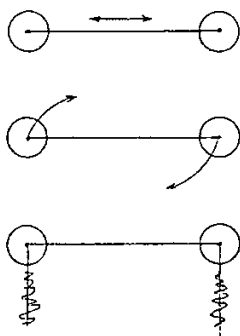
Figure I-6 : comportement au fluage (a) des métaux à haute température (b) des polymères à température ambiante

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.

1.2.2 Forces de liaison

1.2.2.1 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.

1.2.2.2 Différents types de liaisons

1.2.2.2.1 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.

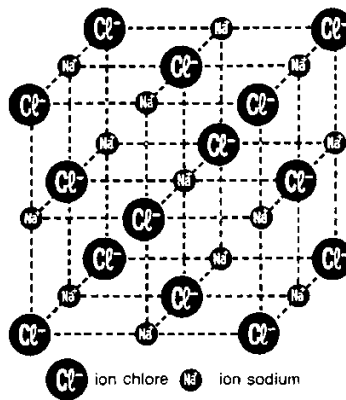


Figure I-7 : cristal de Na Cl (sel de déneigement)

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>	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>eau H₂O</i>	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>méthane CH₄</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>chlorure de polyvinyle (PVC)</i>	$\text{CH}_2 = \text{CH Cl}$
<i>polyméthylméthacrylate (plexiglas)</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O CH}_3 \end{array}$
<i>isoprène</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

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).

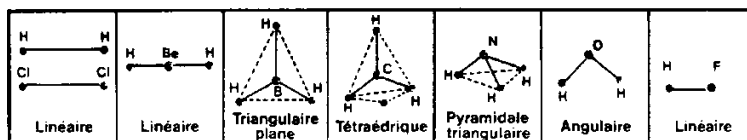


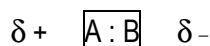
Figure I-8 : structure spatiale des molécules covalentes

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.



C'est le cas des molécules H_2 , Cl_2 , Br_2 , N_2 ...

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 $\delta^+ HCl \delta^-$, $\delta^+ HBr \delta^-$.

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 .

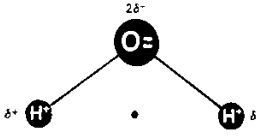
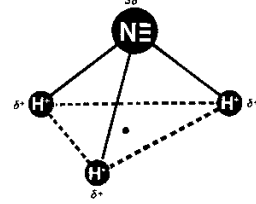
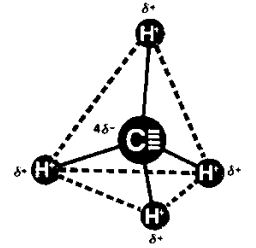
Mais la molécule CH_4 est apolaire parce que le centre de gravité des charges positives, qui se trouvent aux sommets du tétraèdre, coïncide avec le centre du tétraèdre où se trouve l'atome de carbone négatif.

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

molécule d'eau	
molécule d'ammoniac	
molécule de méthane	

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 spins opposés 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.

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	

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.

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.

1.2.2.2 Forces de VAN DER WAALS

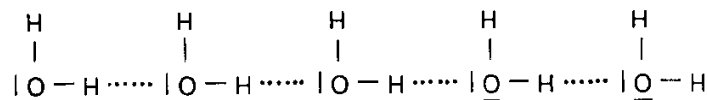
Les forces de VAN DER WAALS résultent de l'effet de polarité provoqué par l'action des électrons d'un atome ou d'un groupement d'atomes sur les noyaux d'un atome ou d'un groupement d'atomes voisins. Les forces dénommées parfois forces électroniques de VAN DER WAALS augmentent avec l'accroissement du 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.

1.2.2.3 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.

1.2.3 Structure et organisation des solides

1.2.3.1 *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 (F_2 , Cl_2 , ..., molécules organiques) reliés entre eux par des forces de liaison faibles.

L'énergie thermique résultant du mouvement continu 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 ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K). Cela explique la transition des structures et des états de la matière avec la température.

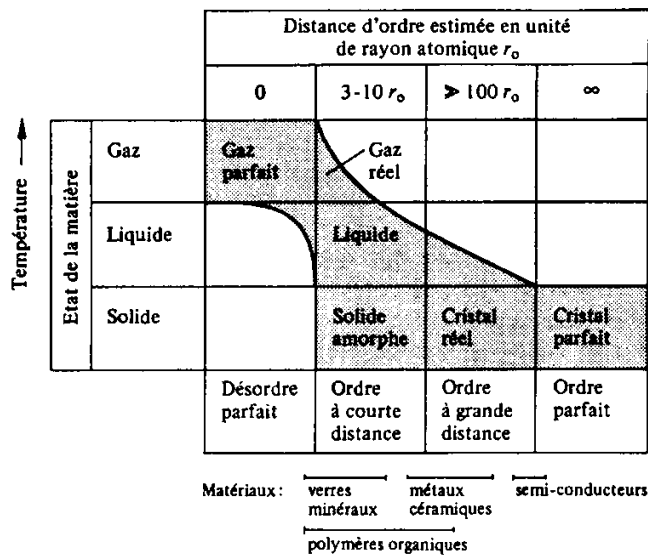


Figure I-9 : esquisse de l'évolution du degré d'organisation des atomes avec l'augmentation de la température

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. A 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 cristalline 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.

1.2.3.2 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.

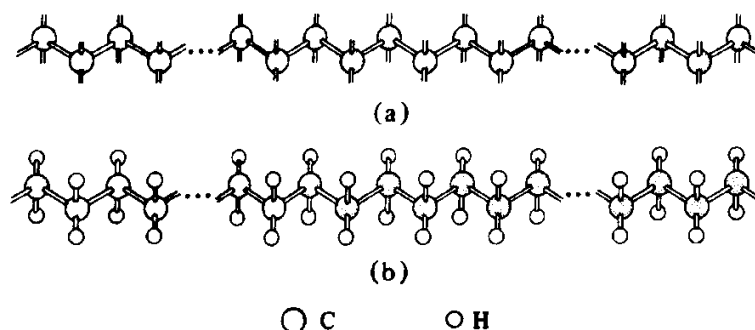


Figure I-10 : structure d'une chaîne macromoléculaire : (a) squelette carboné; (b) molécule de polyméthylène (polyéthylène, $(-\text{CH}_2-)_n$)

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 (130-140°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 macromoléculaire bidimensionnelle.

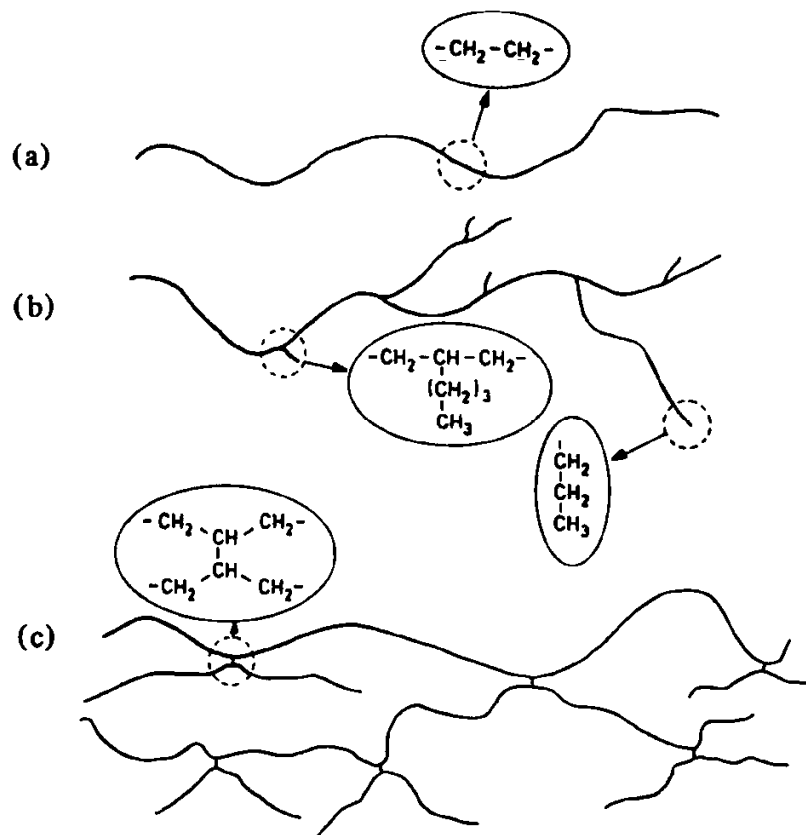


Figure I-11 : représentation schématique des polyéthylènes : (a) linéaires; (b) ramifiées; (c) réticulées

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.

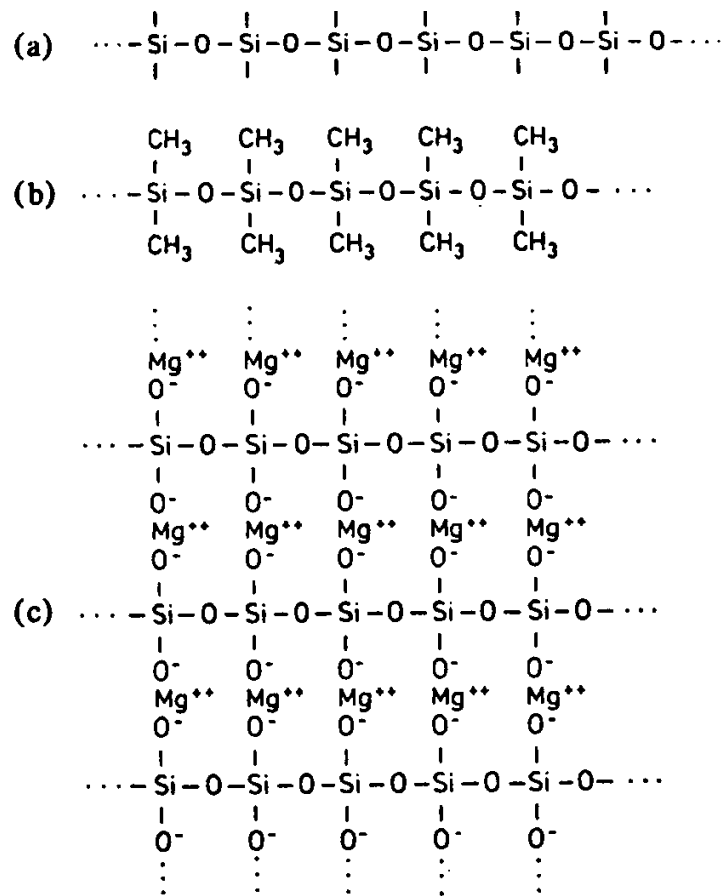


Figure I-12 : polymères organo-minéraux et minéraux dérivés du silicium: (a) chaîne polysiloxanique; (b) chaîne de poly(diméthylsiloxane) (silicone); (c) silicate en chaîne : un pyroxène (MgSiO_3)_n (céramique)

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.

1.2.4 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 $\phi(r)$ = 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.

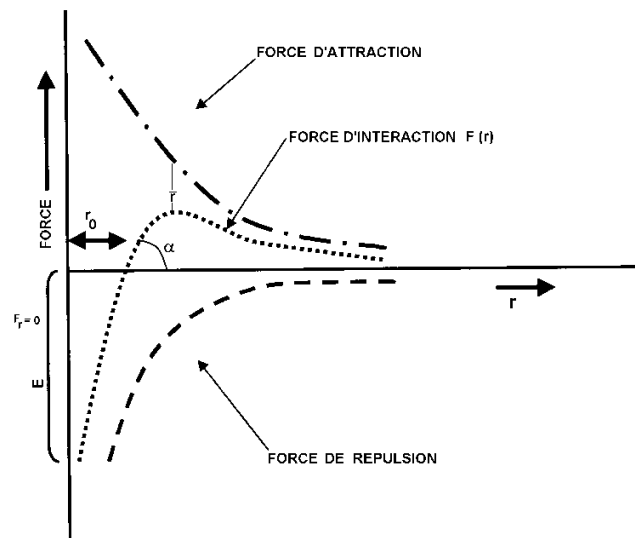


Figure I-13 : interaction entre les particules

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.

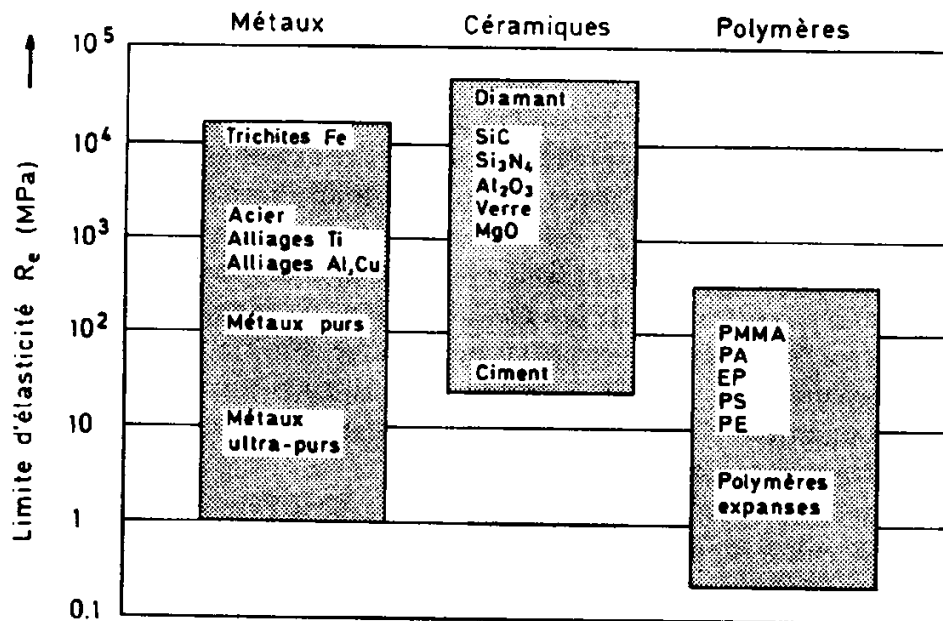


Figure I-14 : tableau comparatif des valeurs de la limite élastique R_e pour différents types de matériaux

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".

1.2.5 Matériaux composites

1.2.5.1 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.

1.2.5.2 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 ($\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon$), et la charge F_c se répartit sur les fibres et sur la matrice. La force F_f nécessaire à l'élongation des fibres est donnée par :

$$F_f = \varepsilon E_f S_f \quad \text{Équation 1}$$

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 :

$$\varepsilon_c = \varepsilon_f f + \varepsilon_m (1 - f) \quad \text{Équation 9}$$

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

$$\frac{\sigma_c}{E_c} = f \frac{\sigma_f}{E_f} + \frac{(1-f)\sigma_m}{E_m} \quad \text{Équation 10}$$

On obtient à partir de (Equation 7) :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f}{E_f} + \frac{1-f}{E_m} \quad \text{Équation 11}$$

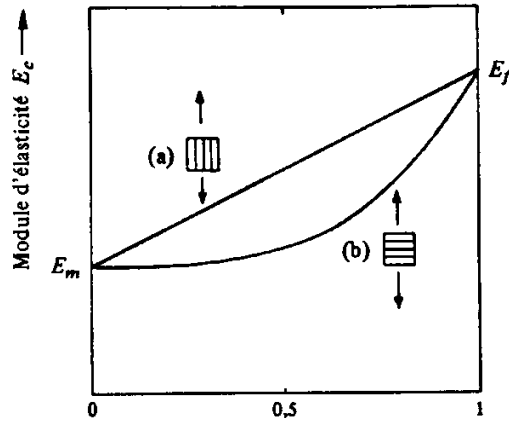


Figure I-15 : variation du module d'élasticité E_c d'un composite fibreux unidirectionnel en fonction de la fraction volumique en fibres lorsque les fibres sont parallèles à la direction de traction (a) et perpendiculaires à celles-ci (b). E_m et E_f représentent respectivement le module de la matrice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

$$E_c = \frac{1}{[0,5/300 + 0,5/2]} \cong 4 \quad \text{Équation 12}$$

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.

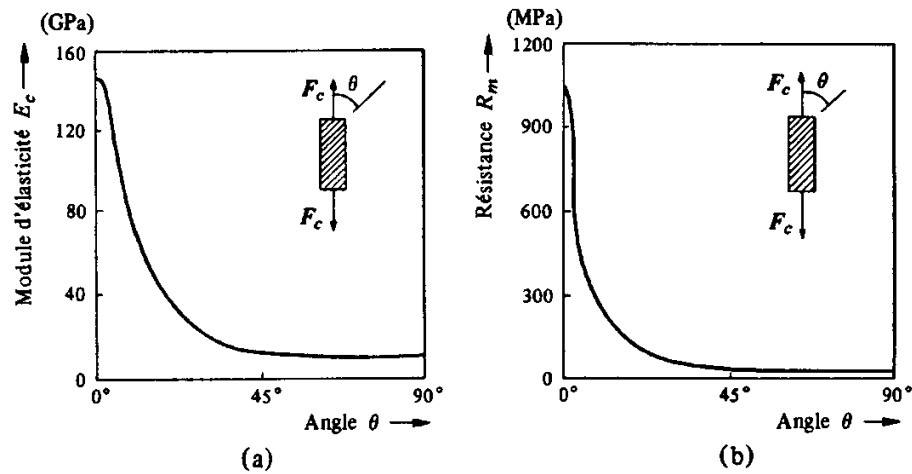


Figure I-16 : effet de l'orientation des fibres sur le module d'élasticité E_c (a) et la résistance R_m (b) d'un composite résine époxyde/fibres de carbone [d'après DAVIS, 1984]

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.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 :

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z)] \quad \text{Équation 13}$$

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.

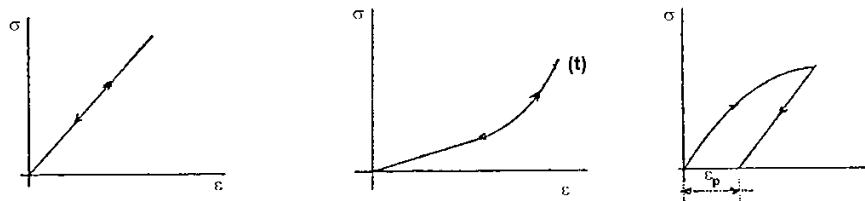


Figure I-17 : comportement de divers corps élastiques et plastiques

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-17).

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

$$\varepsilon = \sigma / E \quad \text{Équation 14}$$

est due à YOUNG (1741-1820), qui introduisit 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.

1.3.2 Classification des matériaux

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 (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 pierres sols verres plastiques peintures	$\bar{T}_v = K \bar{\epsilon}_v$	$\bar{\epsilon}_v = 0$
$\bar{\epsilon}_d = 0$	$\bar{T}_d = G \bar{\epsilon}_d$		$\bar{T}_d = \mu \bar{\epsilon}_d$	$\bar{T}_d = 0$
$K \rightarrow \infty$ $G \rightarrow \infty$	K fini G fini		K fini μ fini	$K \rightarrow \infty$ $\mu = 0$

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.

1.4 Etude des modèles mécaniques

1.4.1 Modèles élémentaires

Le corps de HOOKE peut être représenté par la réaction qu'offre un ressort parfait à une sollicitation extérieure (Figure I-18).

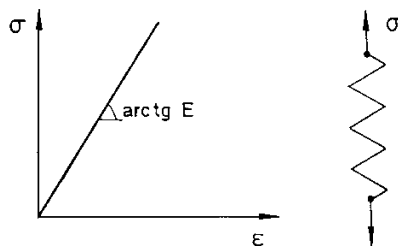


Figure I-18 : modèle de HOOKE

Le fluide de NEWTON, quant à lui, peut être figuré par la réaction d'un dash-pot (Figure I-19).

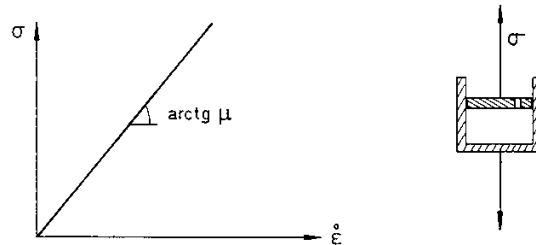


Figure I-19 : modèle de NEWTON

Lorsque le temps de mise en charge intervient, les deux modèles précités donnent (Figure I-20) :

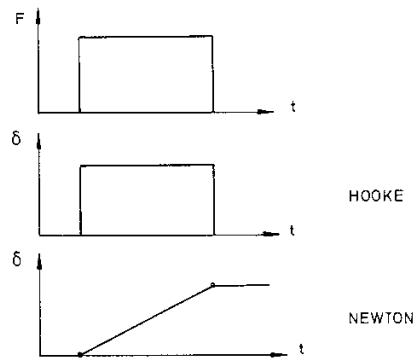


Figure I-20 : effet du temps sur les modèles de HOOKE et de NEWTON

Le ressort de HOOKE se déforme d'une certaine longueur δ (Figure I-20). 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-20).

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-21). La déformation totale vaut :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_\mu \quad \text{Équation 15}$$

En différentiant, on obtient :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_\mu}{dt} \quad \text{Équation 16}$$

Or

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



Figure I-21 : modèle de MAXWELL

Nous avons :

$$\frac{d \varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d \sigma}{dt} + \frac{d \varepsilon_\mu}{dt} \quad \text{Équation 17}$$

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 :

$$-\frac{1}{E} \frac{d \sigma}{dt} = \frac{d \varepsilon_\mu}{dt} \quad \text{Équation 18}$$

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 :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \frac{E}{\mu} \cdot \sigma \quad \text{Équation 19}$$

En intégrant :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\theta}} \quad \text{où} \quad \theta = \frac{\mu}{E} \quad \text{Équation 20}$$

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 brai 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 :

$$\theta = \theta_0 e^{-\frac{\alpha}{T}} \quad \text{Équation 21}$$

Le fluage 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-22).

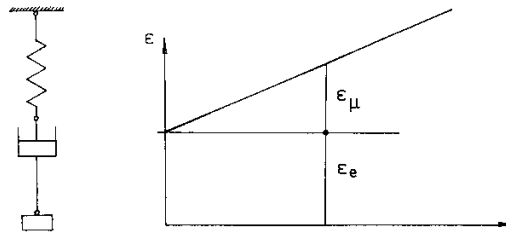


Figure I-22 : corps de MAXWELL sous fluage

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 :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\mu} t$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \left(1 + \frac{t}{\theta} \right) \quad \text{où} \quad \theta = \frac{\mu}{E} \quad \text{Équation 22}$$

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

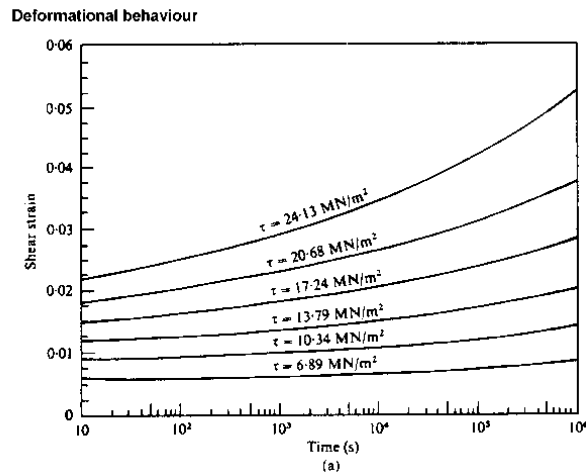


Figure I-23 : courbe de fluage du PMMA en cisaillement à 20°C

Le phénomène de fluage (Figure I-23) 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,...

1.4.2.2 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-24):

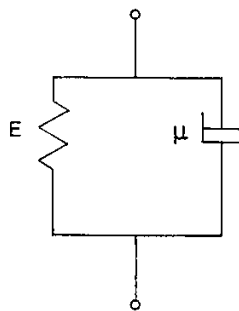


Figure I-24: corps de KELVIN

Son équation d'état est :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_\mu = \varepsilon \quad \text{Équation 23}$$

et

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\mu = \varepsilon E + \mu \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Équation 24}$$

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 :

$$\begin{aligned} -\frac{d\sigma_e}{dt} &= \frac{d\sigma_\mu}{dt} \\ -E \frac{d\varepsilon}{dt} &= \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} \cdot \mu \end{aligned}$$

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

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right) \quad \text{où } \theta = \frac{\mu}{E} \quad \text{Équation 25}$$

Ce qui fournit le diagramme suivant (Figure I-25):



Figure I-25 : fluage du corps de KELVIN

1.4.2.3 Modèle de BOLTZMANN

La mise en série des corps de MAXWELL et de KELVIN donne le modèle de BOLTZMANN (Figure I-26). Ce modèle rend assez bien compte du comportement des composites réels, tels que le béton à liant hydraulique, le béton résineux, les polymères,...

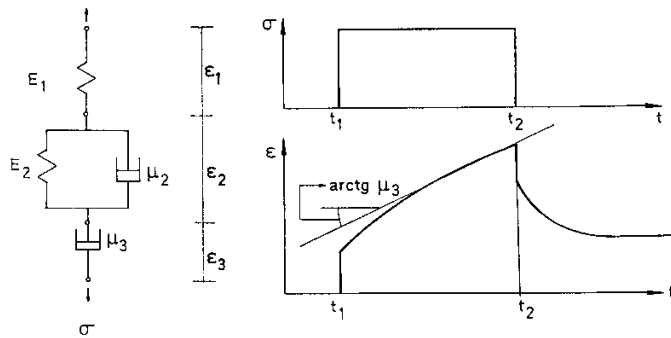


Figure I-26 : modèle de BOLTZMANN

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

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \\ &= \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta_2}} \right) + \frac{\sigma}{\mu_3} t \quad \text{avec } \theta_2 = \frac{\mu_2}{E_2} \end{aligned} \quad \text{Équation 26}$$

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 tangentiellment 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 :

$$\varepsilon_R = \frac{\sigma}{\mu_3} (t_2 - t_1) \quad \text{Équation 27}$$

1.5 Comportement rhéologique des liquides

1.5.1 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).

$$\mu = \frac{Fe}{SV} = \frac{c e}{2 \pi h r^3 w} \quad \text{Équation 28}$$

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

$$\mu = \frac{MLT^{-2} L}{L^2 L T^{-1}} = M L^{-1} T^{-1} \quad \text{Équation 29}$$

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 décapoise (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) :

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Équation 30}$$

Les dimensions de v sont donc :

$$\frac{M L^{-1} T^{-1}}{M L^{-3}} = L^2 T^{-1} \quad \text{Équation 31}$$

Dans le système CGS, v 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 décapoise et la masse 1 kilogramme par mètre cube. Pour l'eau à 20°C, on a environ : $v = 0,01$ 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.

1.5.2 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 32

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-27 en donne les allures.

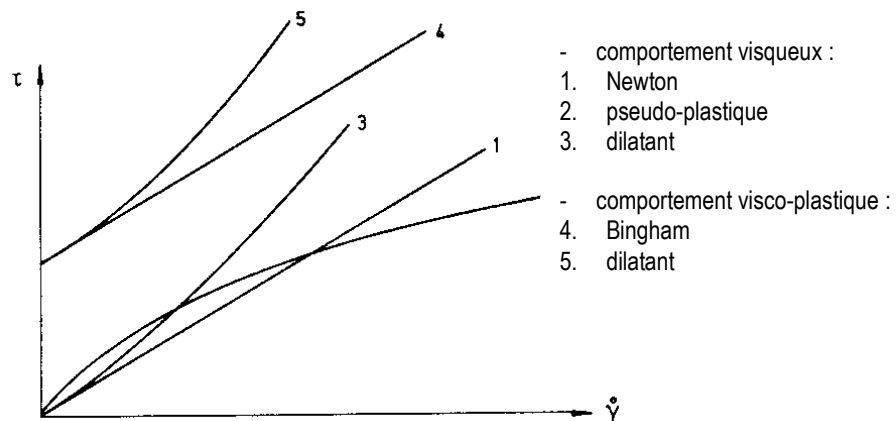


Figure I-27 : courbes rhéologiques d'état

1.5.3 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).

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

Équation 33

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.

1.5.4 Fluides visqueux dilatants

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

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

Équation 34

Lorsque ces mélanges chargés sont cisailés, 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.

1.5.5 Fluides visqueux pseudo-plastiques

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

$$\tau = \mu_{pp} (\dot{\gamma})^n \quad n < 1 \quad \text{Équation 35}$$

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).

1.5.6 Fluide de BINGHAM

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

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Équation 36}$$

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.

1.5.7 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.

$$\tau = \tau_0 + \mu_d (\dot{\gamma})^n \quad n > 1 \quad \text{Équation 37}$$

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.

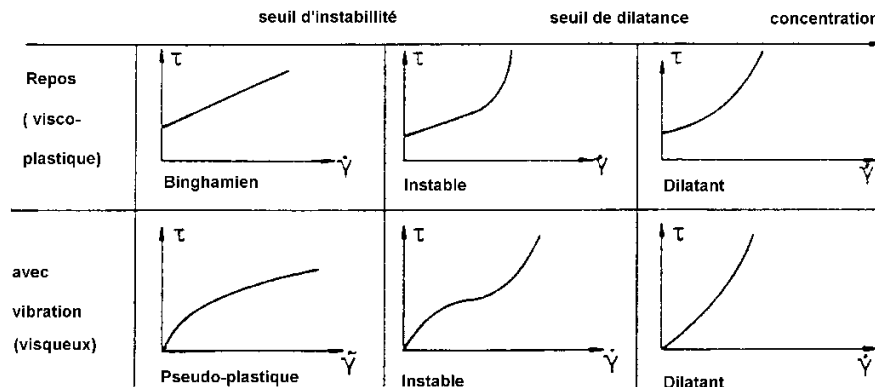


Figure I-28 : courbes rhéologiques d'état du mortier frais en fonction de la concentration en sable pour l'état de repos et sous vibration solide

La concentration en sable s'en va croissant de la gauche vers la droite. Des concentrations critiques sont repérées et notamment (Figure I-28):

- 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-28**), 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-29).

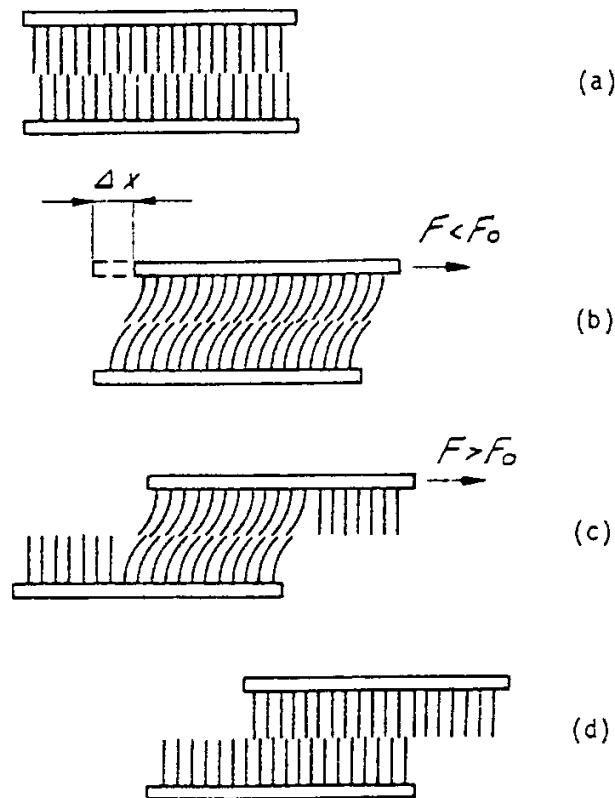


Figure I-29 : mémoire élastique des corps viscoélastiques

Si l'on applique une contrainte faible F , il en résulte une déformation élastique Δx (Figure I-29 (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-29 (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-29 (d)).

Ce phénomène est appelé la mémoire élastique. Si l'on maintient la position de la Figure I-29 (c) pendant un certain temps, les poils "s'habituent" à cette position : on l'appelle la **relaxation de la mémoire élastique**.

1.5.9 Thixotropie et fausse thixotropie

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

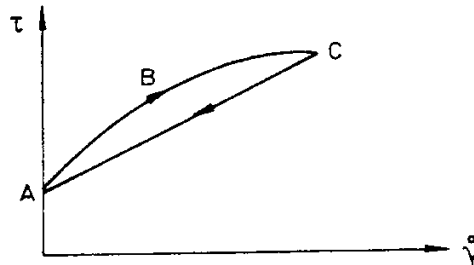


Figure I-30 : hystérésis de cisaillement

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-30 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-30) 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'étançonnement 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-31).

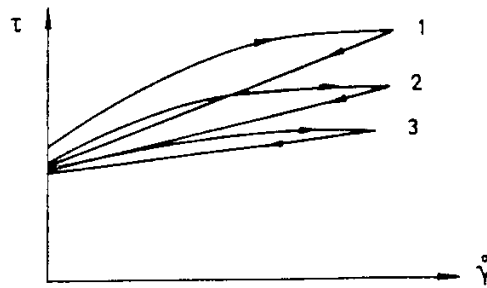


Figure I-31 : fausse thixotropie

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-31), l'hystérésis se situera en-dessous du premier et ainsi de suite pour tout nouveau cycle.

Il y aura stabilisation lorsque la refloculation 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 "cisaillement simple" pour lequel la seule composante non nulle de la vitesse se trouve dans la direction de l'écoulement.

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 HOEPLER. Nous étudierons également la coupe AFNOR.

I.6.1 Ecoulement de COUETTE

Ce type d'écoulement est réalisé en cisillant 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 WEISSENBURG) sont nécessaires pour adapter les relations théoriques aux données expérimentales. Considérons un rhéomètre tel que schématisé à la Figure I-32.

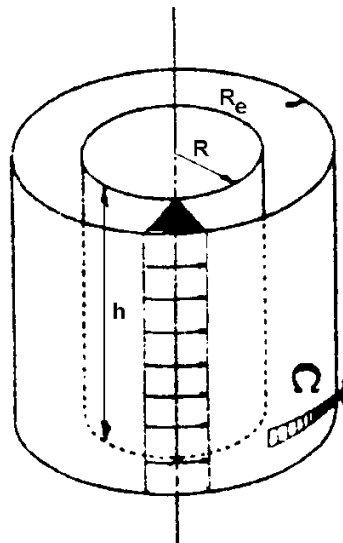


Figure I-32 : écoulement de COUETTE

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 :

$$\Omega = \frac{M}{4 \pi \mu h} \left(\frac{1}{R_e^2} - \frac{1}{R_i^2} \right) \quad \text{Équation 38}$$

Pour un fluide de BINGHAM, on a :

$$\Omega = \frac{M}{2 \pi h \mu} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_o} \right) - \frac{\tau_0}{\mu} \ln \frac{R_o}{R_i} \quad \text{Équation 39}$$

où R_o est le rayon à partir duquel le fluide est au repos ($\tau < \tau_0$) avec $R_o \leq R_e$ 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.

1.6.2 Viscosimètre Hoeppler

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 :

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

Équation 40

C'est sur ce principe que se base le viscosimètre à chute de bille ou viscosimètre HOEPLER (Figure I-33).

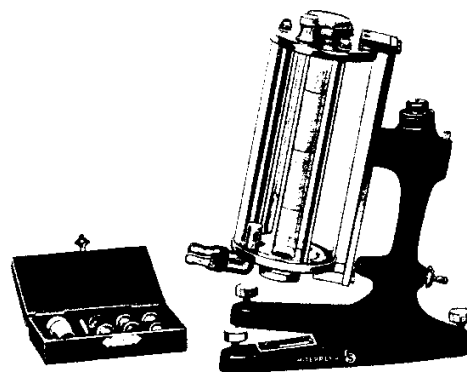


Figure I-33 : viscosimètre HOEPLER

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.

1.6.3 Viscosimètres à flux (Coupe Ford)

Un récipient (Figure I-34) 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.

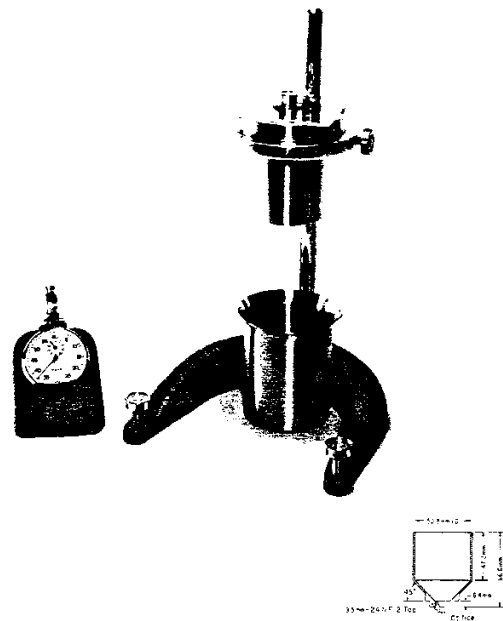


Figure I-34 : coupe Ford

1.7 Caractéristiques d'utilisation des matériaux

1.7.1 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.

1.7.2 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).

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

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

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

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.

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

1.7.3 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-35).

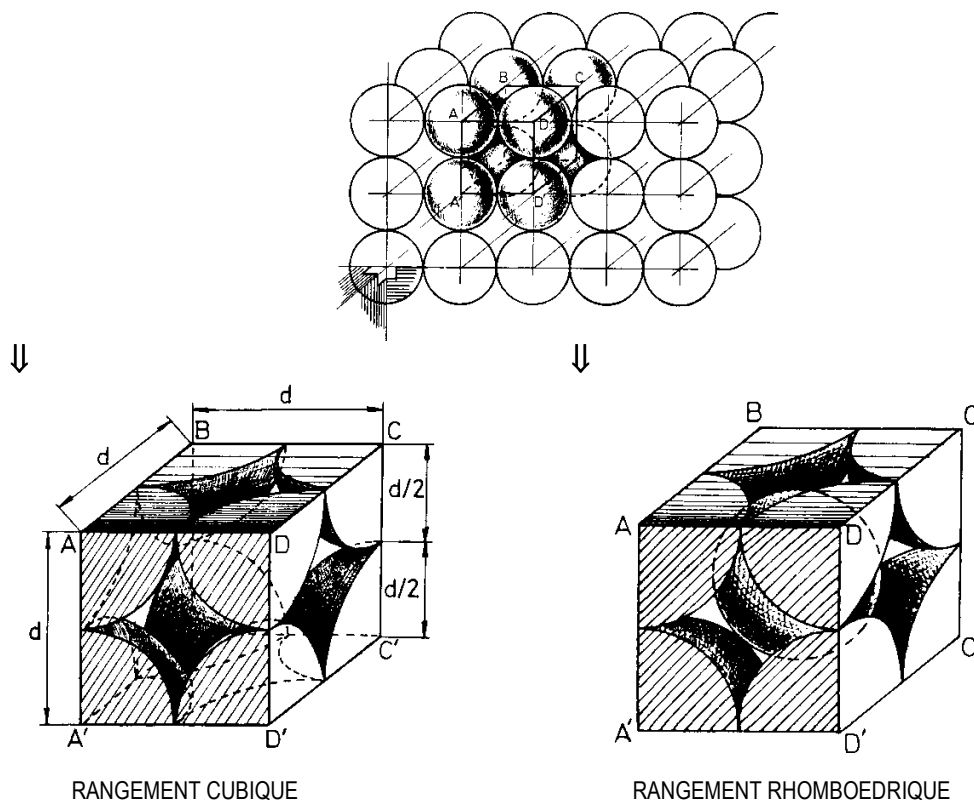


Figure I-35 : empilement des grains inertes dans un mortier/béton.

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-36):

- 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.

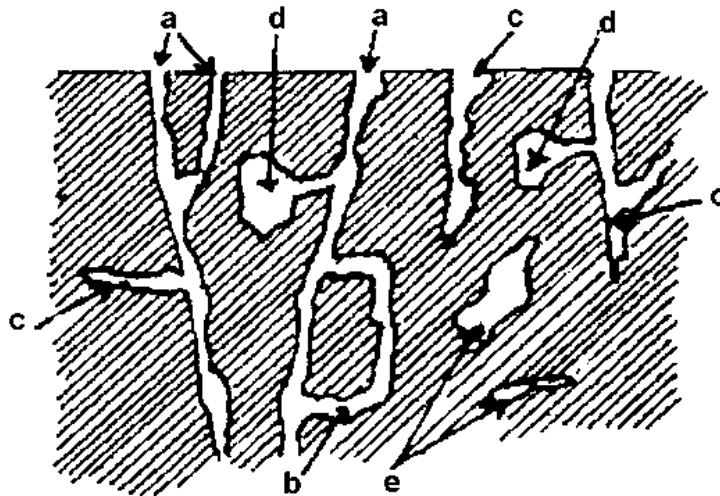


Figure I-36 : schéma illustrant les différentes sortes de pores dans les briques

Considérons, par exemple, un fragment de système poreux constitué d'un pore-canal aboutissant à un pore-circuit et à un pore-poche (Figure I-37).

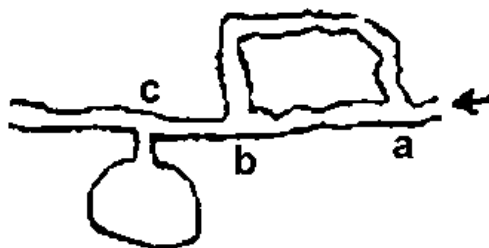


Figure I-37 : illustration de l'emprisonnement de l'air dans les pores d'une brique

Si l'eau s'infiltré 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-7).

Tableau I-7 : coefficients de conductivité thermique λ (en W/m.K)

Matériau	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-7).

1.7.5.2 Isolation phonique

Le bruit se propage :

- dans l'air, sous forme d'ondes (Figure I-38) (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 propagent 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.

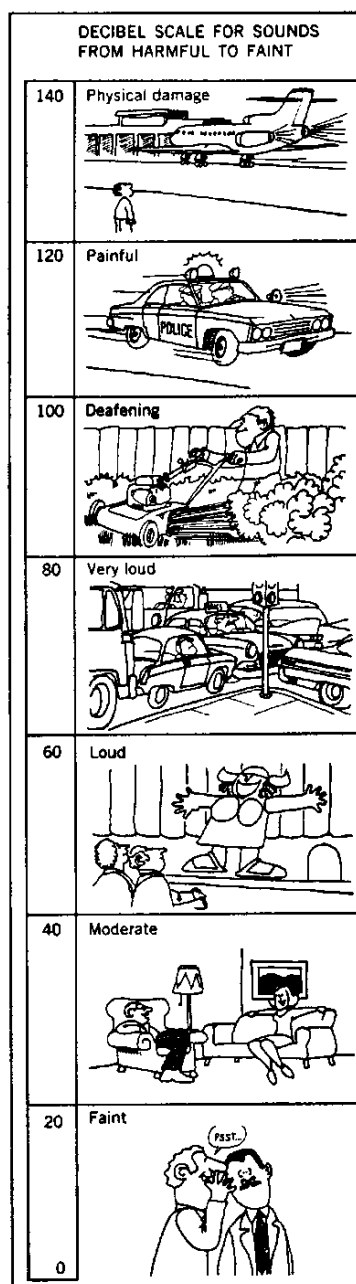


Figure I-38 : intensité du bruit produit par diverses activités humaines

I.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-8) : 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-8 : 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.

1.7.7 Stabilité mécanique et déformations

Il ne suffit pas, dans la construction, de savoir comment les matériaux résistent à la rupture par décohérence 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-39)

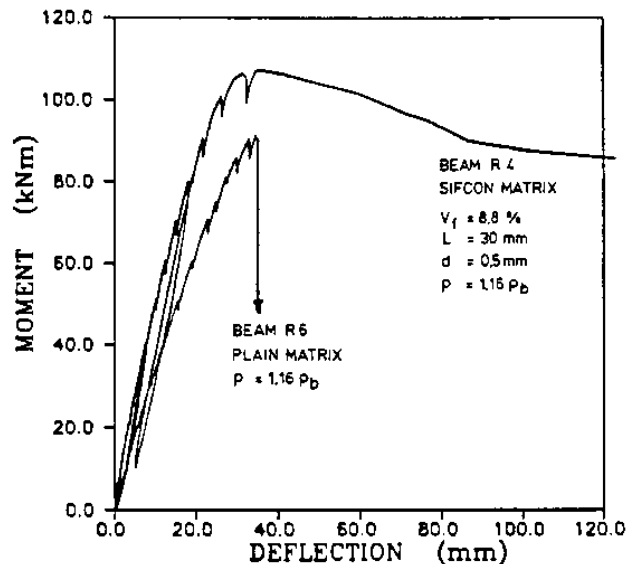


Figure I-39 : courbe contrainte-déformation illustrant l'effet de fibres d'acier incorporées dans la matrice cimentaire (R 4) par rapport au béton plein (R 6)

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-40).

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.

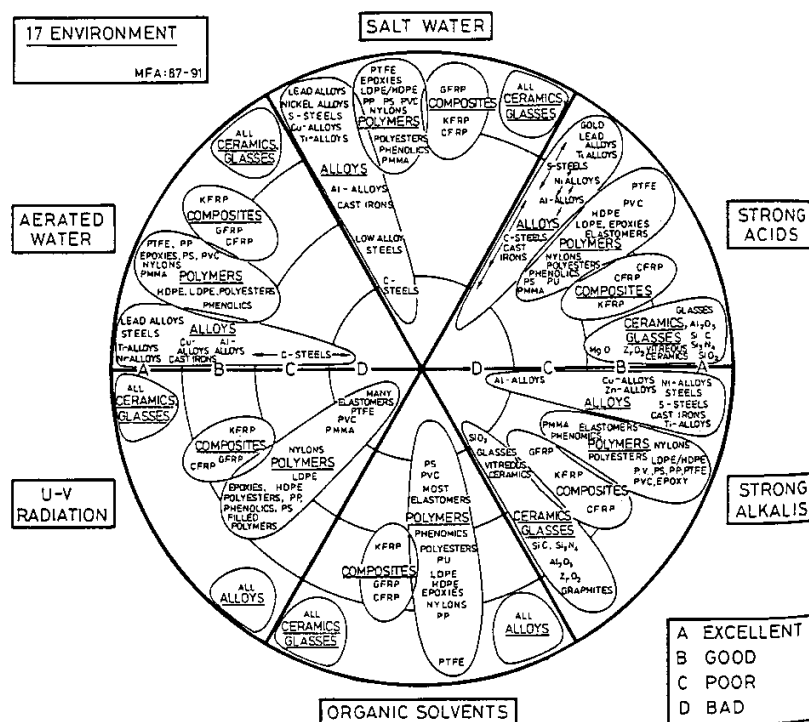


Figure I-40 : résistance des matériaux à 6 types d'attaques environnementales

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-41).

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 coefficient 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.

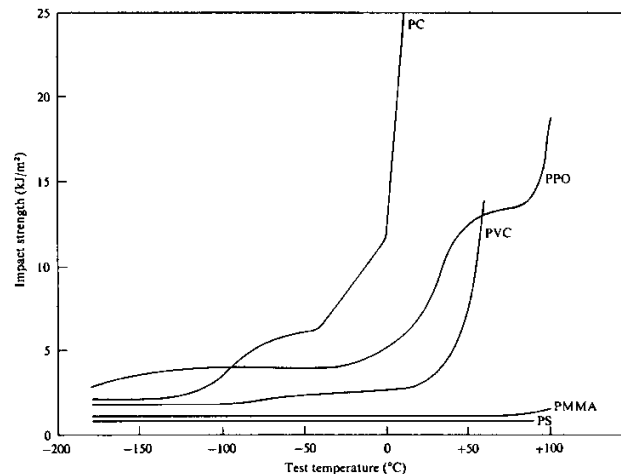


Figure I-41 : effet de la température sur la résistance à l'impact

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.

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 brosse 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'acquies 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.

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 ramification.

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

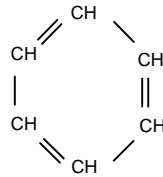
II.1.4 Fonctions chimiques

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 polyéthylènes et polypropylènes. 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 polyuréthanes;
 - 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 >C=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, propionates 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 téréphtalique, 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, crylor) 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.

II.1.5.2 Obtention

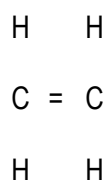
Les chaînes macromoléculaires sont élaborées en usine par des opérations qui visent à réunir en une chaîne quelques milliers ou centaines de milliers de maillons. Il s'agit de molécules susceptibles de réagir entre elles pour former des chaînes.

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 :

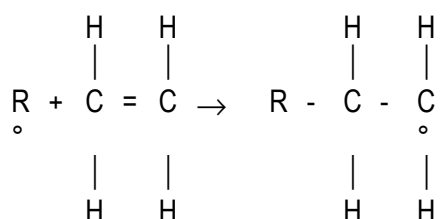
- polymérisation radicalaire;
- polyaddition;
- polycondensation.

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

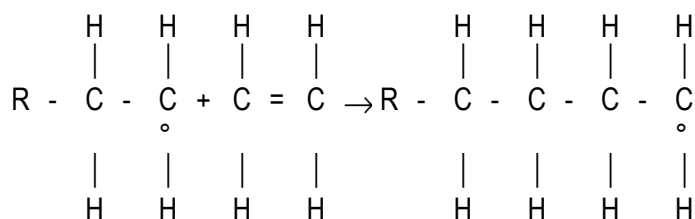
Les monomères utilisés contiennent au moins une liaison double par molécule. L'exemple typique d'un tel monomère est l'éthylène :



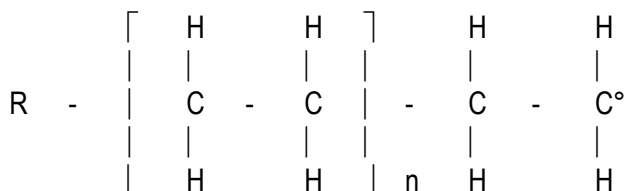
Il s'agit d'un gaz à 20°C. La caractéristique d'une liaison double est sa relative fragilité. Cette liaison covalente résulte de la mise en commun de 2 électrons qui gravitent autour et/ou entre les 2 atomes de carbone. Si on met cette molécule en présence d'un radical libre, celui-ci va s'attacher à 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 assuraient 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.

Propriétés en fonction du poids moléculaire

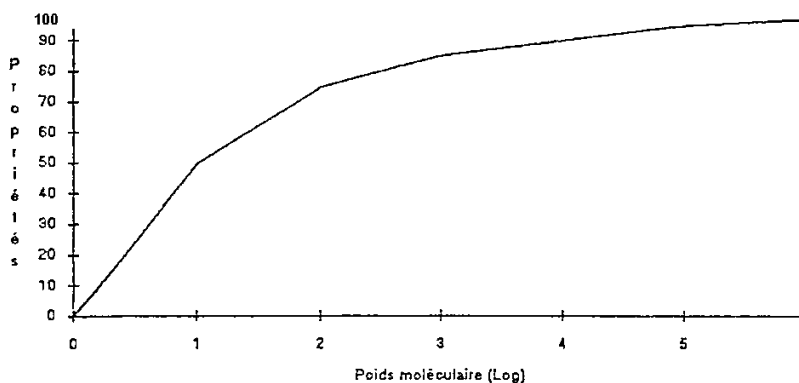


Figure II-2 : évolution des propriétés des polymères avec leur poids moléculaire

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**).

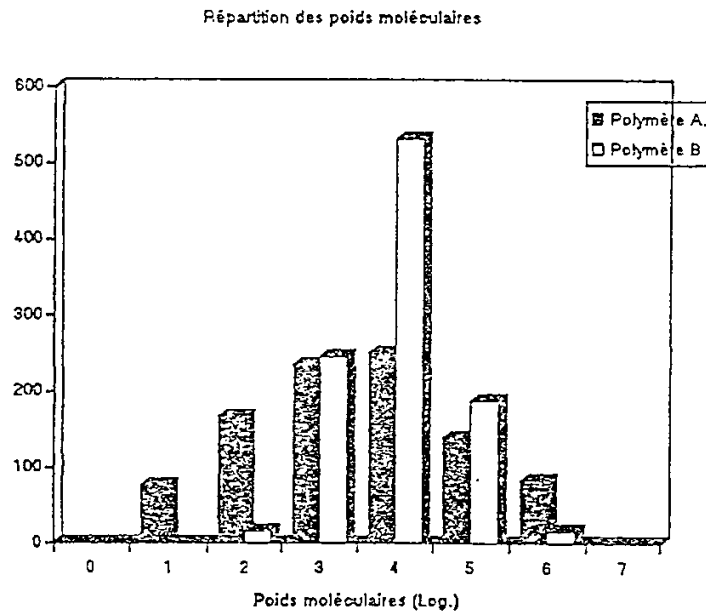


Figure II-3 : polymères et répartition des masses moléculaires

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 :

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

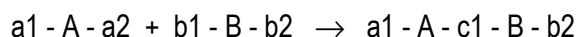
où [A] et [B] sont les concentrations des réactifs A et B, p et q des coefficients rendant compte de la complexité éventuelle du mécanisme de la réaction et k(T) une fonction de la température.

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.

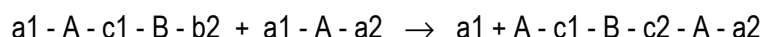
Le monomère (A) a deux fonctions chimiques (a1 et a2) qui vont réagir avec les deux fonctions chimiques (b1 et b2) du monomère B.

Au début de la réaction :

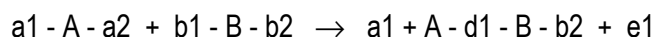


avec $a2 + b1 = c1$ ou $b2 + a1 = c2$

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 :

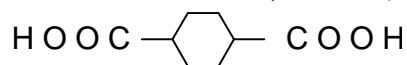


e1 étant une petite molécule (par exemple de l'eau ou du CO₂).

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

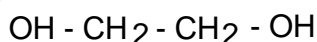
Exemple de polycondensation : résines époxydes et polyuréthannes, la fabrication du polyéthylène terephthalate (P.E.T.) (fabrication des bouteilles d'eau, des fibres "Tergal").

Monomère 1 = biacide (acide terephthalique)

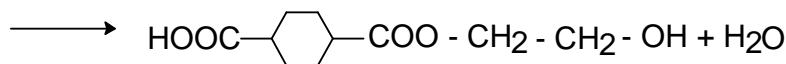


$a1 = a2 = (-\text{COOH}) = 2$ fonctions "acide"

Monomère 2 = bialcool (ethanol)



$b1 = b2 = (-\text{OH}) = 2$ fonctions "alcool"



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

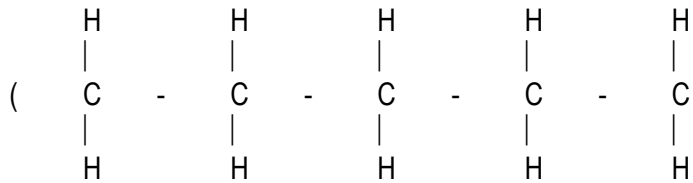
II.2.1.1 Introduction

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.

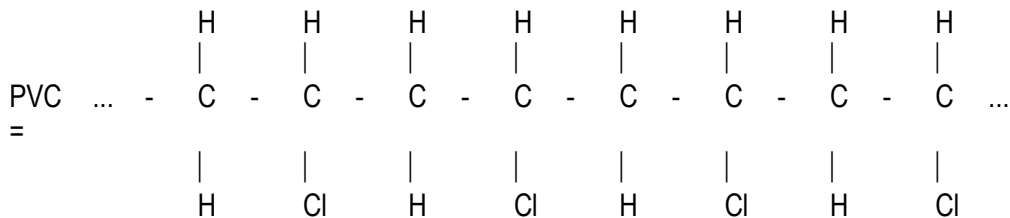
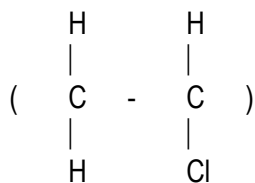
D'autre part, le mélange ne contient pas une chaîne mais 10^x chaînes qui vont s'entortiller les unes dans les autres, toujours de façon à présenter l'énergie libre minimale.

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.

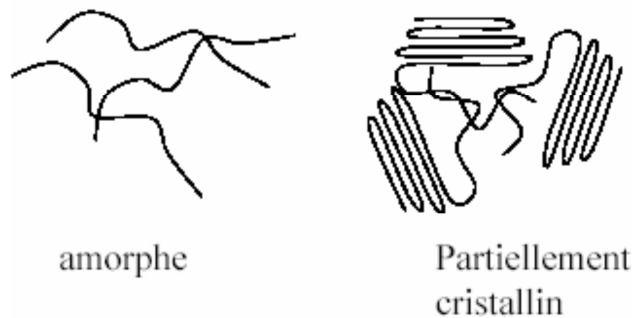


Figure II-4 : structure des polymères semi-cristallins

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).

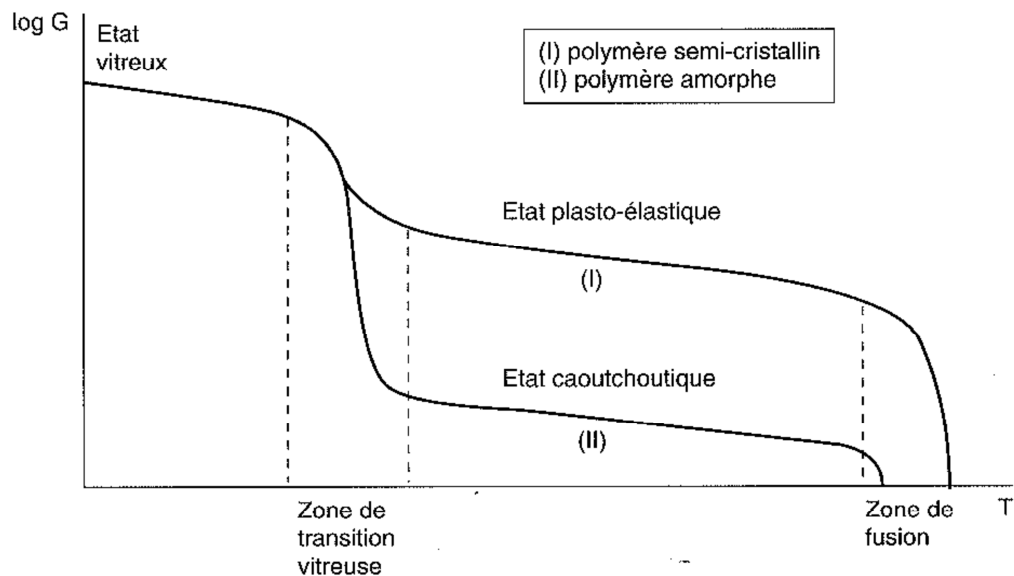


Figure II-5 : évolution de la rigidité des polymères avec la température

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.

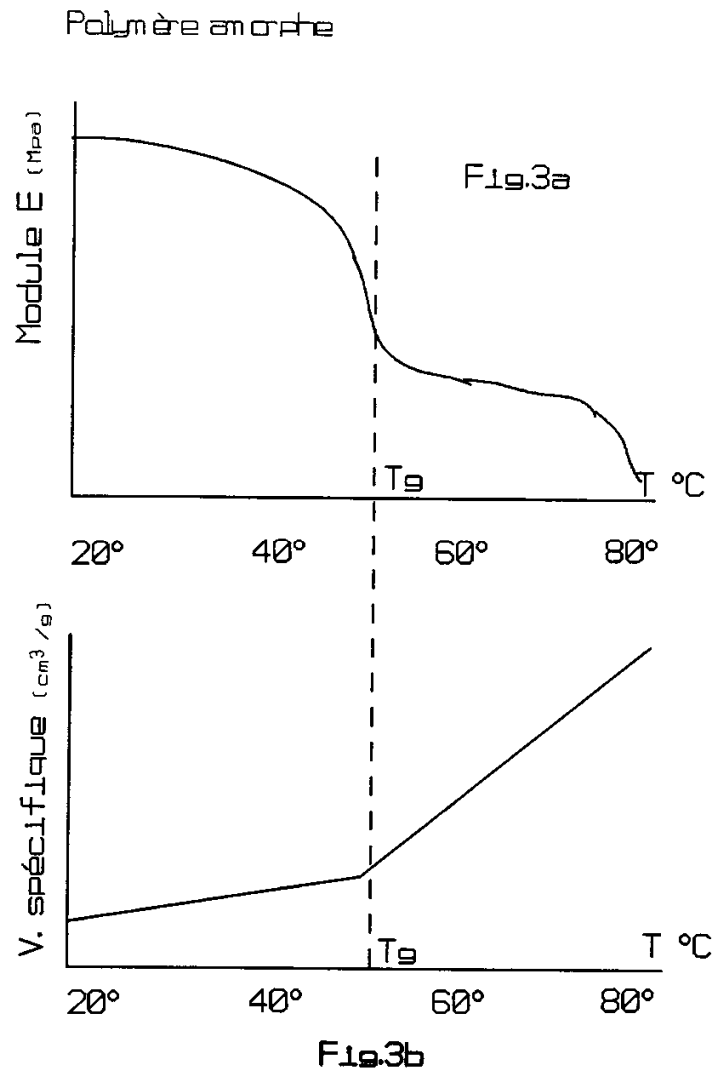


Figure II-6 : évolution de la rigidité et du volume spécifique des polymères avec la température

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 schématise 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 recommencée 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).

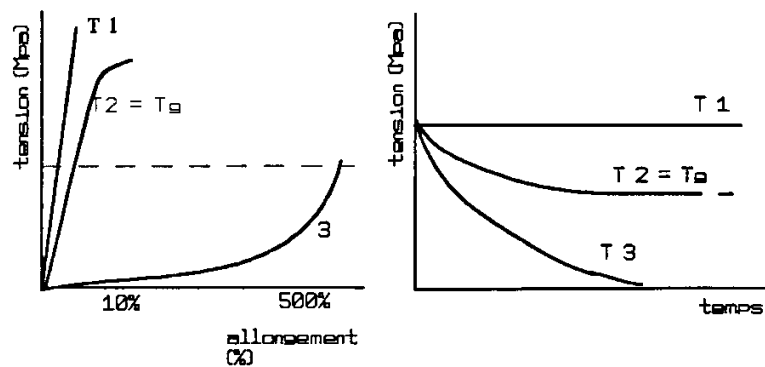
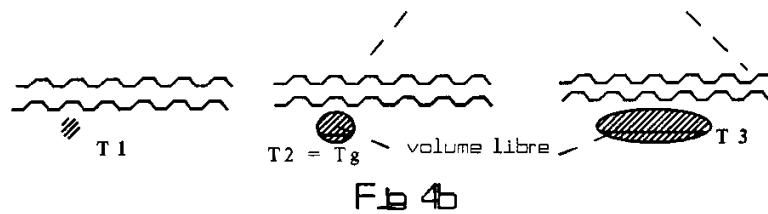
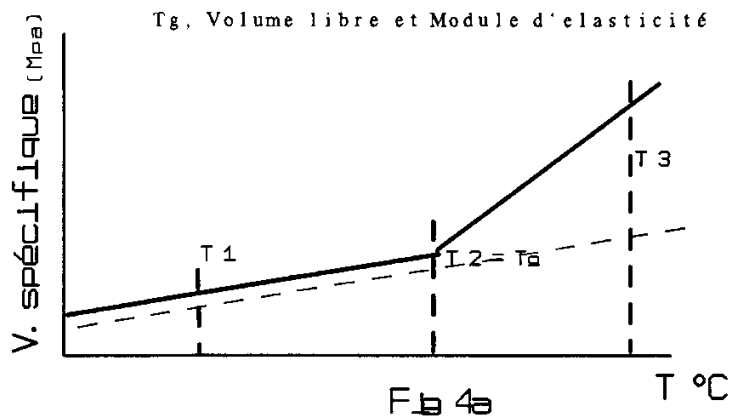


Figure II-7 : évolution thermique des propriétés des polymères

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*.

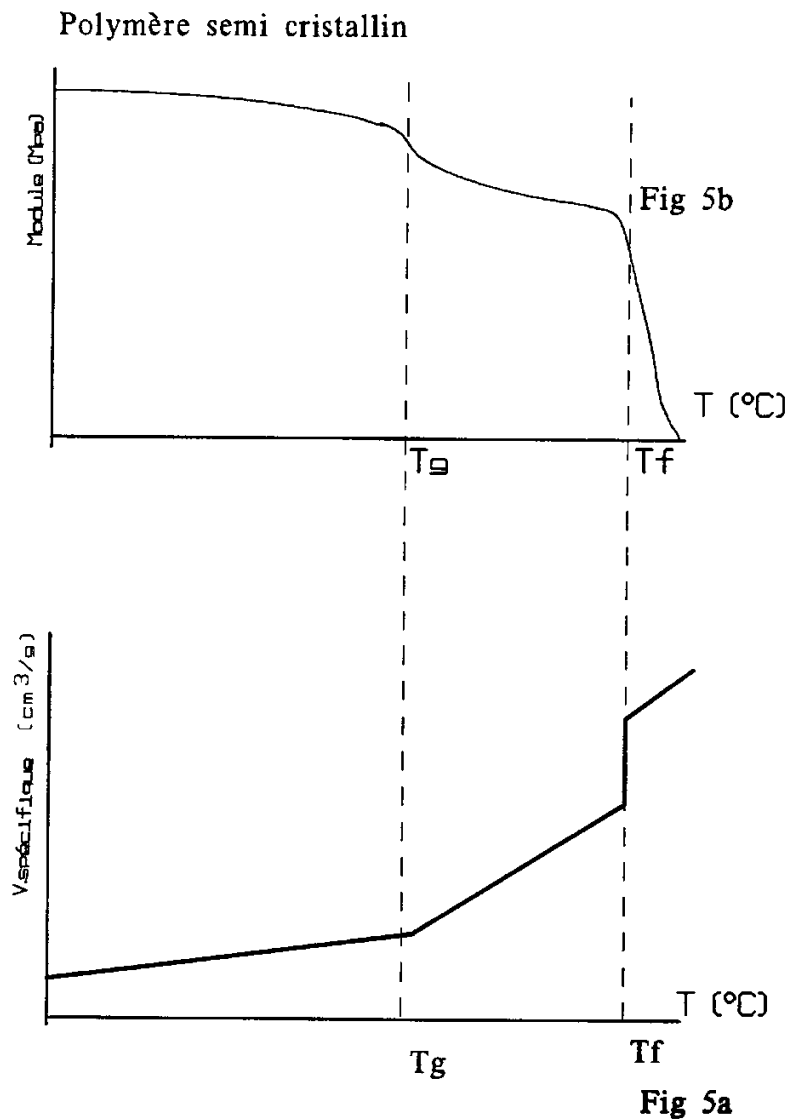


Figure II-8 : comportement thermomécanique d'un polymère semi-cristallin

- 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).

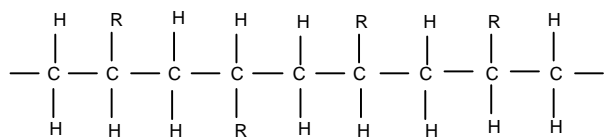
Cette possibilité de mise en solution du polymère est fonction du type de polymère et du type de solvant.

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,...).

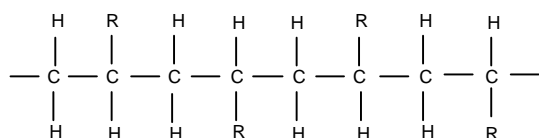
Un polymère est dit syndiotactique ou isotactique suivant la position des radicaux de substitution R(-Cl, -CH₃, -CH₃COO, etc) dans la chaîne polyoléfinique.

a) atactique



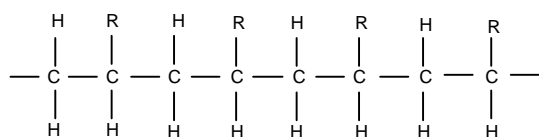
(distribution irrégulière des radicaux)

b) syndiotactique



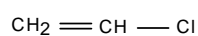
(distribution régulière alternée)

c) isotactique

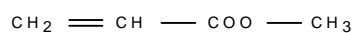


(distribution régulière non alternée)

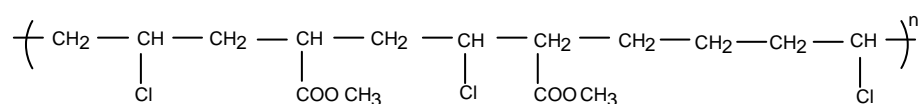
Il est également possible d'opérer des copolymérisations en faisant intervenir deux ou plusieurs monomères différents, conduisant ainsi à une polymérisation où les deux motifs se trouveront intercalés. Ainsi, en faisant copolymériser le chlorure de vinyle



et l'acétate de vinyle



on arrivera à une chaîne du type suivant :



C'est l'acéto-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 :

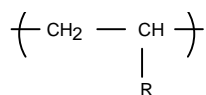
- le calandrage permettant la fabrication de pellicules ou de feuilles en continu;
- l'extrusion, qui donne des profilés continus et en particulier des tubes (chlorure de polyvinyle ou polyéthylène) utilisés dans les amenées d'eau potable, l'évacuation des eaux usées, l'irrigation, etc;
- l'injection, 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.

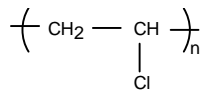
L'action de la chaleur sur ces matériaux amène la résine à un état de pseudo-fluide visqueux. La viscosité varie selon le type de résine, la présence éventuelle de plastifiants, la longueur moyenne des chaînes et la température. Pour éviter le risque d'oxydation, de décomposition ou de carbonisation 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 :

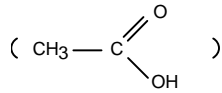


Ils regroupent un ensemble de macromolécules aux propriétés différentes suivant la nature du radical R. Le **radical R** peut être constitué par :

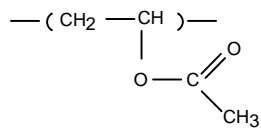
- le **chlore** (Cl) dont les polymères correspondants sont désignés par le vocable de chlorure de polyvinyle (formule classique) :



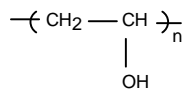
- l'**acide acétique**



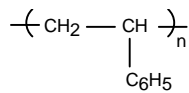
dont les polymères correspondants sont désignés par le vocable **acétate de polyvinyle** de formule chimique :



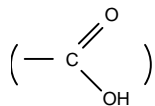
- le radical hydroxyl (- OH) dont le polymère est l'**alcool polyvinylique** de formule chimique :



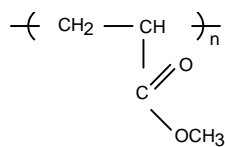
- le radical benzénique (-C₆H₅) formant le styrène ou vinyle benzène qui donne le **polystyrène** de formule chimique :



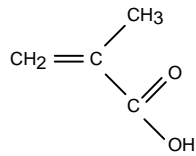
- le radical acide



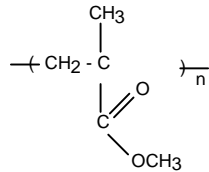
donnant l'acide acrylique, dont les esters constituent les acrylates et les polymères les polyacrylates (de méthyl ou d'éthyl) :



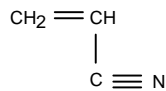
A ce groupe, il convient d'ajouter l'acide métacrylique :



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



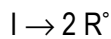
- le radical (- ≡ N) formant le nitrile acrylique :



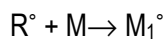
et qui donne le **polyacrylonitrile**.

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

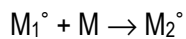
- un initiateur de polymérisation se décompose sous l'effet de la chaleur ou de radiations



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



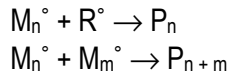
- on forme ainsi un macroradical de longueur unitaire qui réagira avec un autre monomère



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



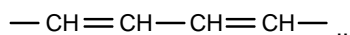
II.2.4 Chlorure de polyvinyle (P.V.C.)

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.

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

II.2.4.3 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).

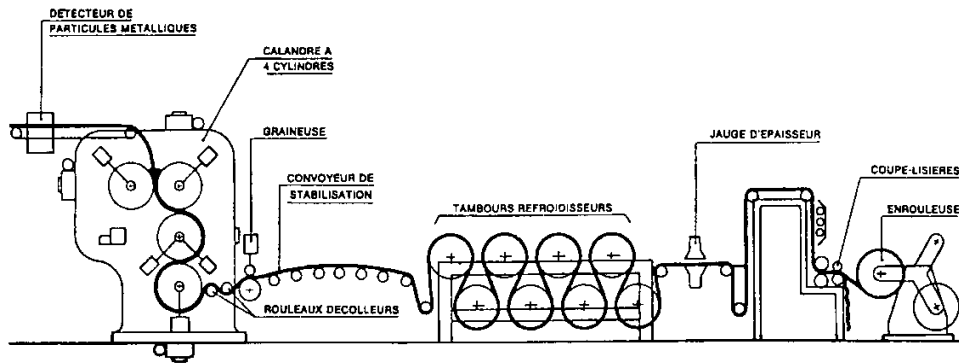


Figure II-9 : ligne de calandrage

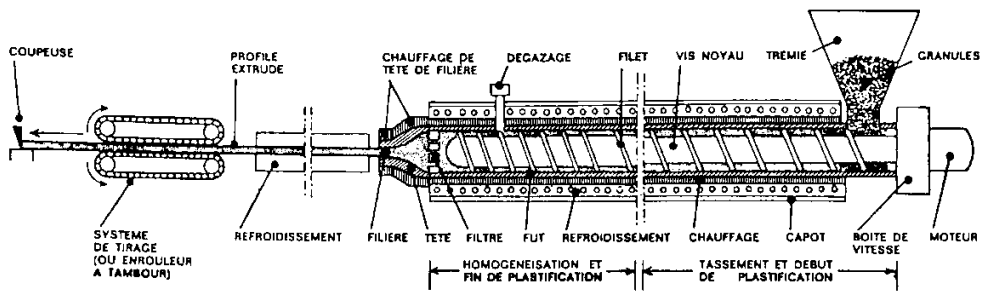


Figure II-10 : installation d'extrusion (coupe schématique partielle)

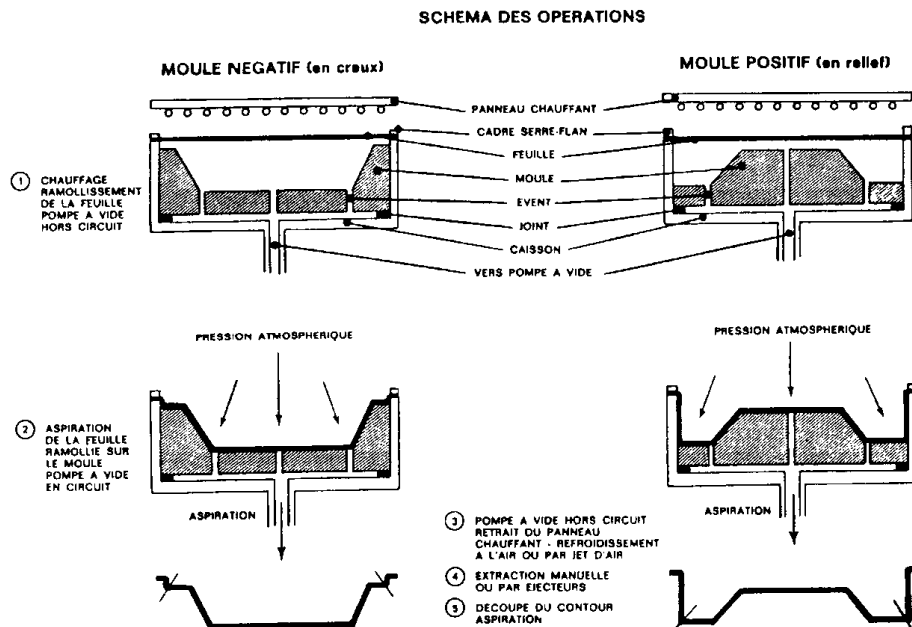


Figure II-11 : thermoformage des feuilles et films

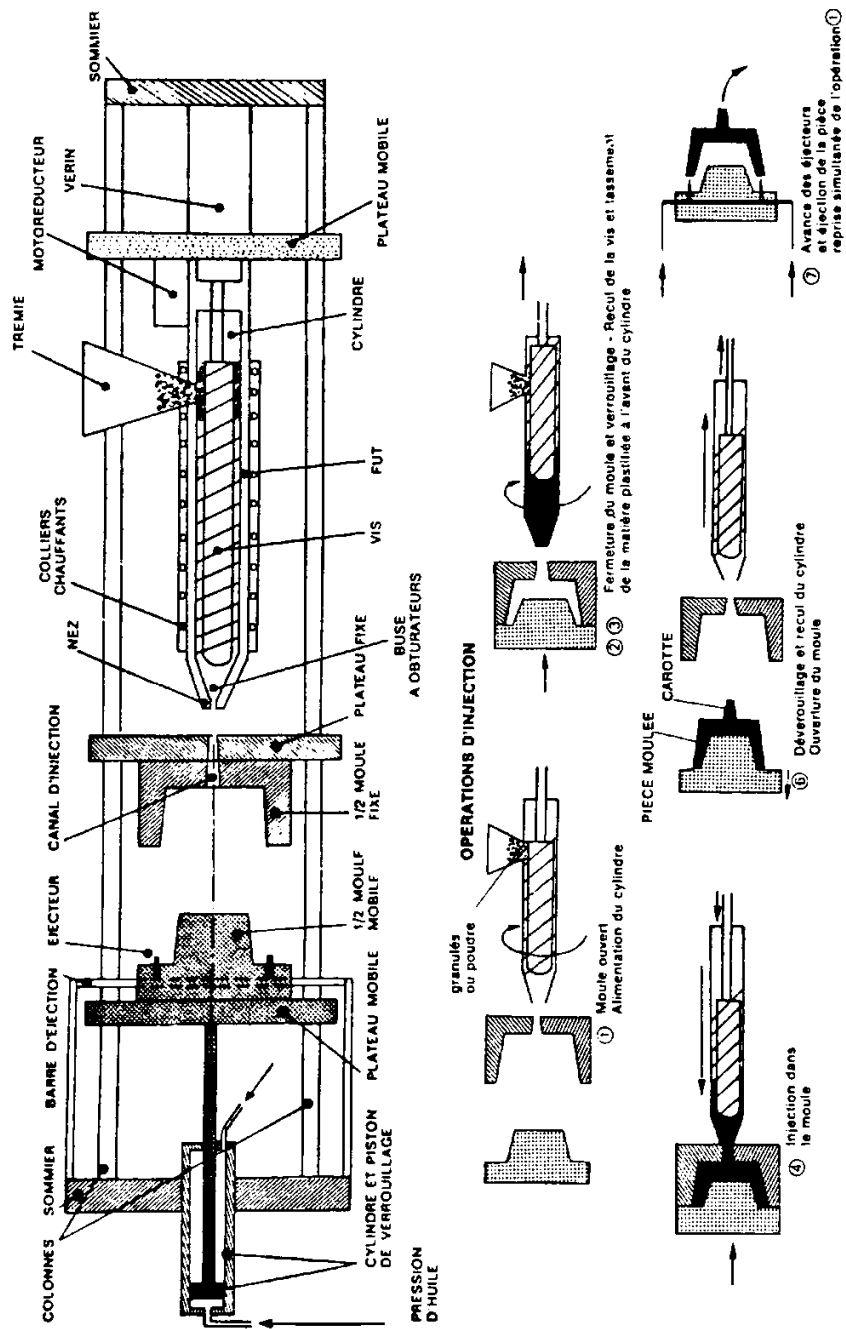
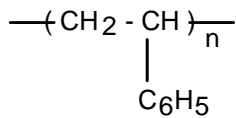


Figure II-12 : presse de moulage par injection à piston (coupe schématique partielle)

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'îlots 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'îlots 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 chlorés.

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).

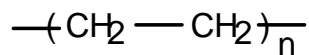
Tableau II-5 : propriétés des polyméthacrylates

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.2.6.2 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 PEBD. 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.

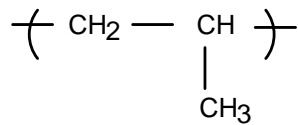
Tableau II-6 : propriétés physiques et mécaniques de polyoléfines

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.

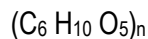
II.2.8.2 Mise en œuvre - application

- **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.

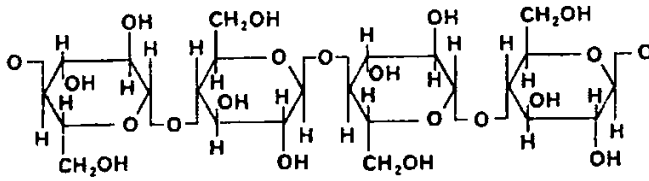
II.2.9 Dérivés cellulosiques

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.

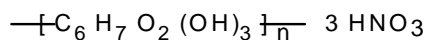
Ces forces de cohésion sont cependant assez puissantes pour empêcher la dispersion de la cellulose dans l'eau et dans les solvants. La cellulose n'est donc pas un matériau thermoplastique. Chaque groupe $C_6H_{10}O_5$ sera susceptible d'entrer en réaction par l'intermédiaire des fonctions hydroxyles "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.

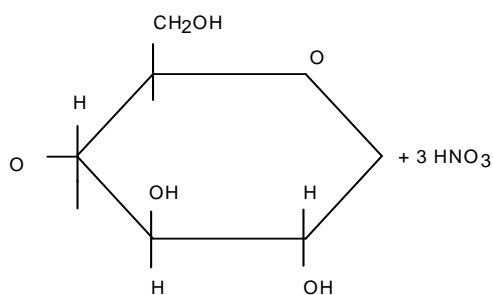
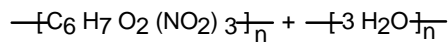
II.2.9.2 Thermoplastiques cellulosiques

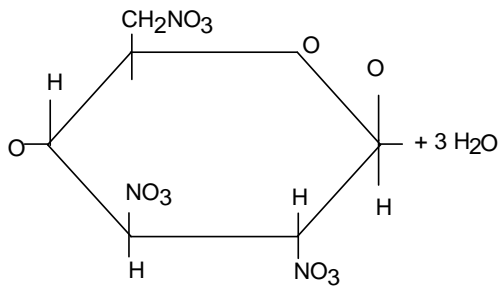
La fabrication des dérivés cellulosiques thermoplastiques s'effectue selon deux types de réactions chimiques :

- **l'estérification** par différents acides minéraux ou organiques :

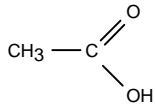


(1)

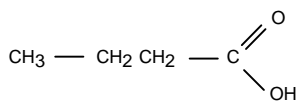




Dans le cas ci-dessus, on a estérification par l'acide nitrique, ce qui donne de la nitrocellulose que l'on emploie comme vernis ou laque, masse plastique ou comme explosif. On peut estérifier également par de l'acide acétique :

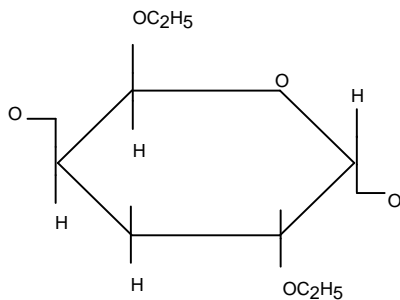


ou de l'acide butyrique :



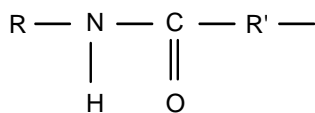
qui donnent les acétates et les butyrates de cellulose employés comme vernis notamment;

- **l'éthérisation**, qui consiste à remplacer les groupes OH de la cellulose par un groupe OR où R est - C₂H₅, - CH₃ ... etc. L'éthylcellulose a la disposition suivante :



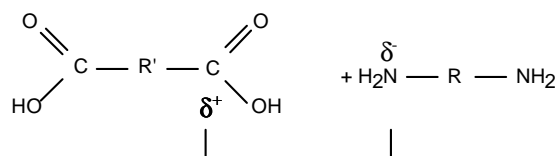
Les ether-cellulosiques sont surtout employés comme vernis et comme adhésifs.

II.2.10 Polyamides (nylon)

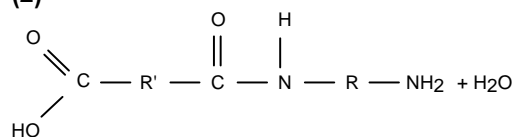


II.2.10.1 Préparation

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)

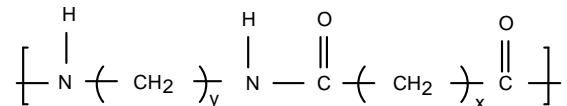


Le groupement $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C} - \text{N} \end{array}$ porte le nom de groupe peptidique.

Remarque : rappelons que les tissus de la peau sont de type acide aminé.

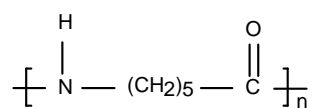
II.2.10.2 Classement

La formule générale des polyamides est du type :

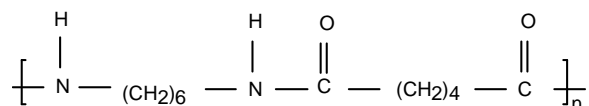


En fonction des valeurs respectives de x et y, on aura du :

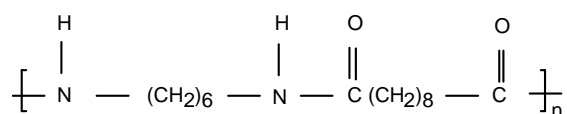
- nylon 6 (x = y = 5)



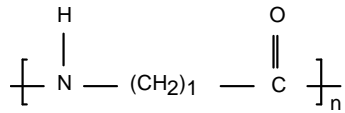
- nylon 6-6 (x = 4, y = 6)



- 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).

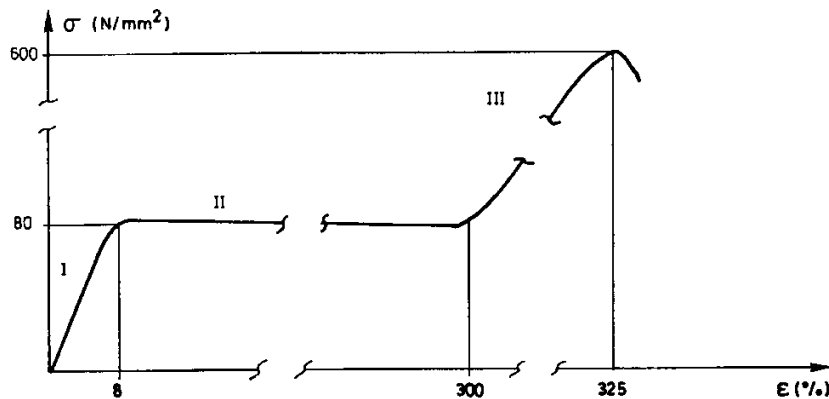


Figure II-13 : courbe σ - ϵ pour le nylon

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)

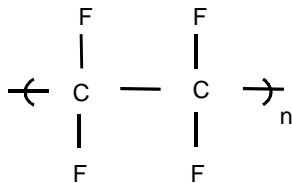


Tableau II-8 : propriétés du téflon

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

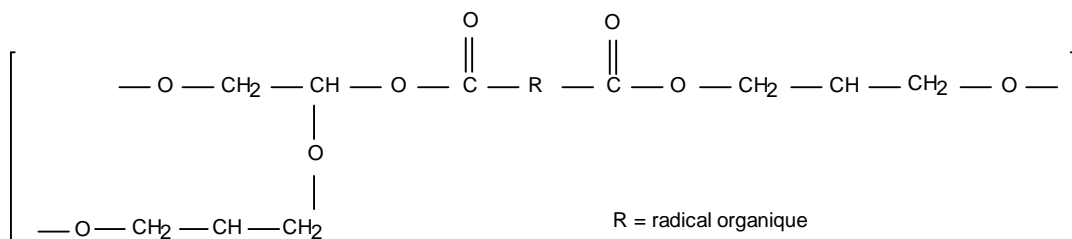
Le PTFE est employé notamment en génie civil pour la réalisation des appuis glissant des ponts, grâce à son coefficient de frottement sur lui-même quasi nul. Ses principales caractéristiques sont (Tableau II-8):

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

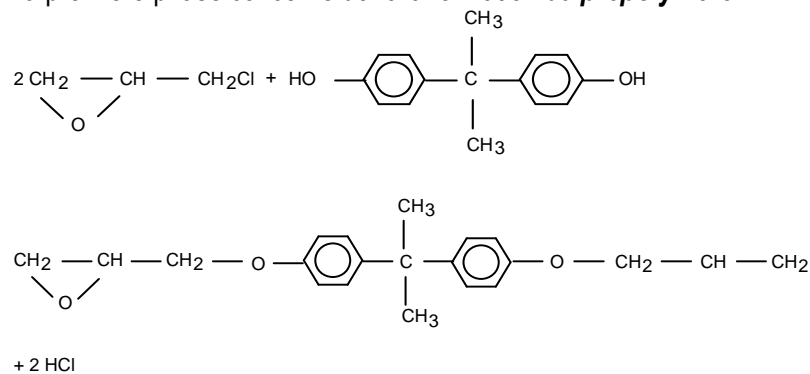


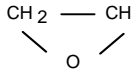
II.3.1.1 Préparation

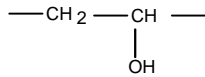
Les résines époxydes résultent de l'action de l'épichlorhydrine du glycol sur les polyalcools. Les résines époxydes sont préparées en deux phases :

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

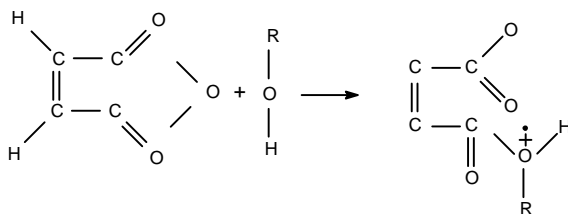


On observe donc, dans la macromolécule, d'abord des groupes époxy fortement réactifs (car le cycle à trois éléments est très tendu) et, d'autre part, des groupes - OH, donnant le pouvoir adhésif. Suivant la proportion relative des constituants et le degré de polymérisation, les produits obtenus seront liquides (visqueux) ou solides.

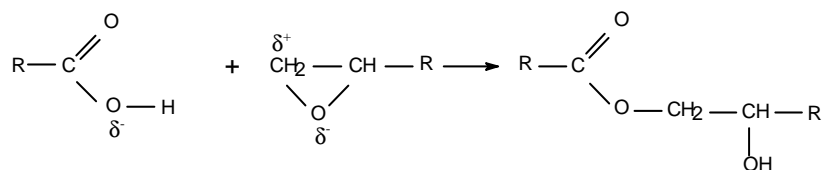
Le prépolymère obtenu est à structure linéaire. Pour obtenir la formation de la structure réticulée (caractère de la thermodurcissabilité), il faudra faire intervenir des durcisseurs qui réagiront, soit avec les groupes époxydiques, soit avec les terminaisons - OH. Il est évident que le choix du durcisseur 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 phtaliques ou maléiques qui réagissent en premier lieu sur les groupes OH.

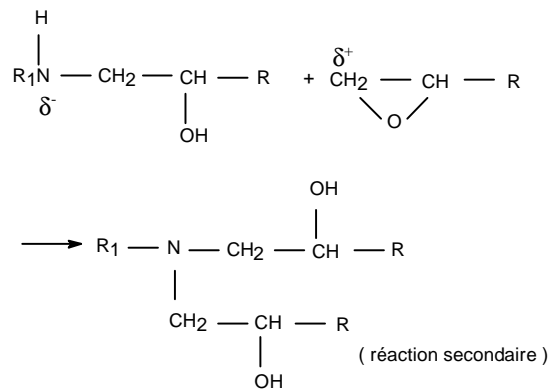
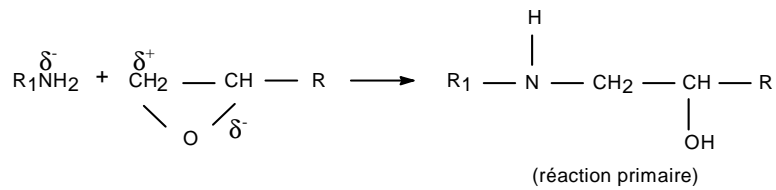


On forme ainsi un ester acide qui agira, par sa fonction COOH, pour former un ester.



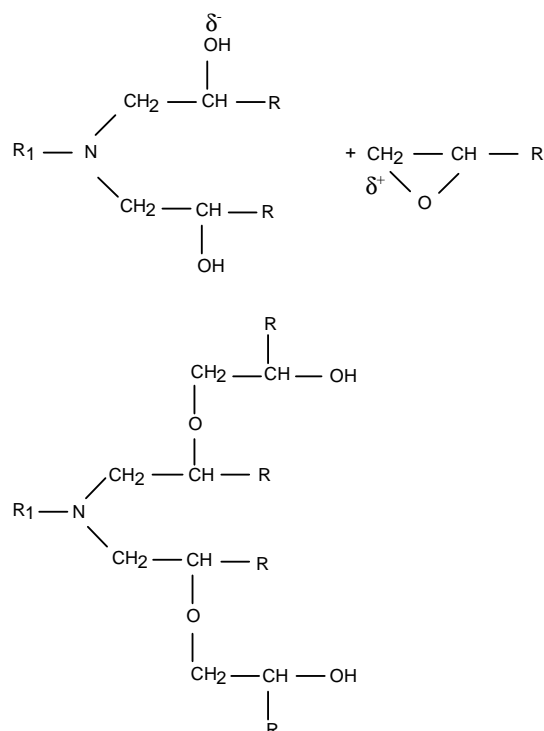
Les proportions d'agents de pontage sont déterminées par la teneur en groupes époxy. C'est cette formation de réseau tridimensionnel qui explique la valeur adhésive et les bonnes propriétés mécaniques de ces produits.

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 bisphenol 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

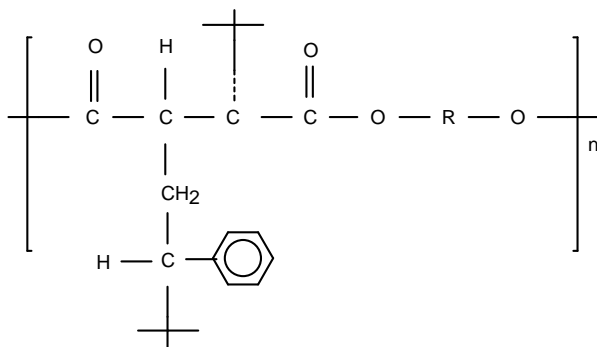
Les résines époxydes sont des produits ayant une adhésivité spécifique élevée. Les résines époxy sont employés comme adhésifs, résines à couler, revêtements, matrice pour les stratifiés :

- *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

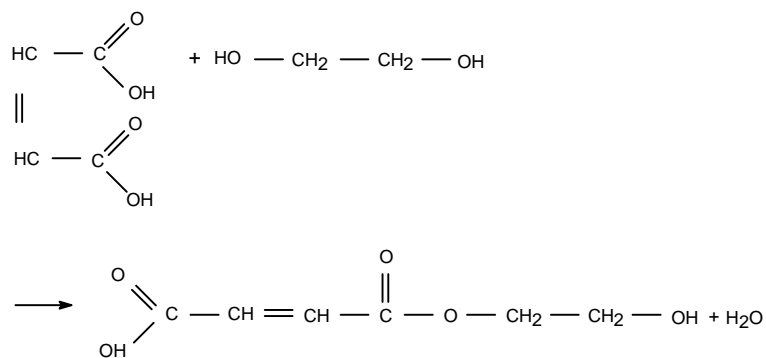
II.3.2.1 Préparation

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.

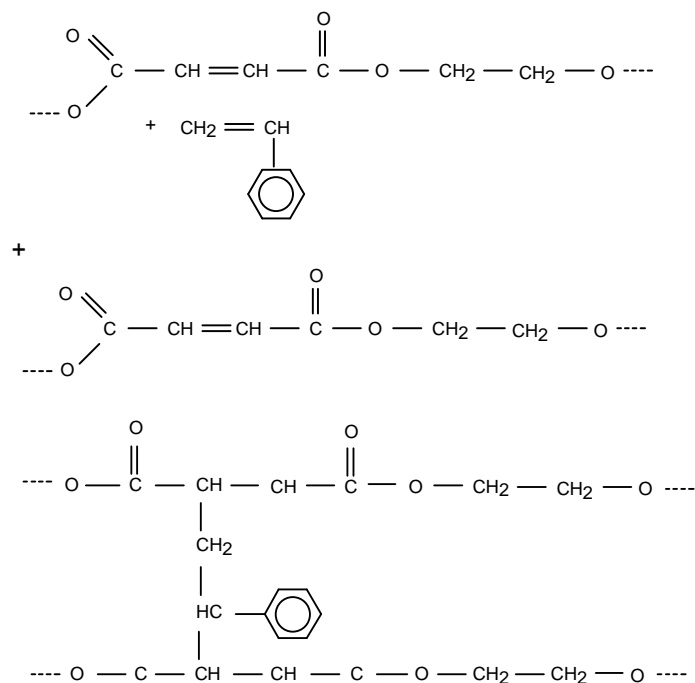
Le polyester le plus couramment employé résulte de l'acide maléique ou de son anhydride sur de l'éthylène glycol :



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.

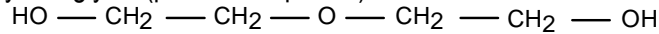
Le durcissement, dû au pontage entre solvant et résine se fera à faible température, à pression atmosphérique, en présence d'initiateurs de prise (peroxydes ROOH) pour conduire à des résines thermodurcies, irréversibles à la chaleur. Au cours de ce pontage, les doubles liaisons sont ouvertes, ce qui permet des branchements latéraux.



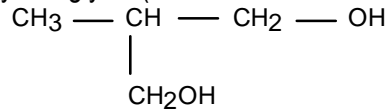
Les produits utilisés sont :

- **les polyols** : outre l'éthylène glycol, on emploie encore :

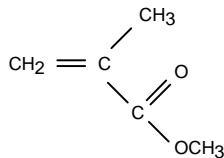
- le diéthylène glycol (plus de souplesse)



- le propylène glycol (meilleure solubilité dans le styrène)



- **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 prématurée 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 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.

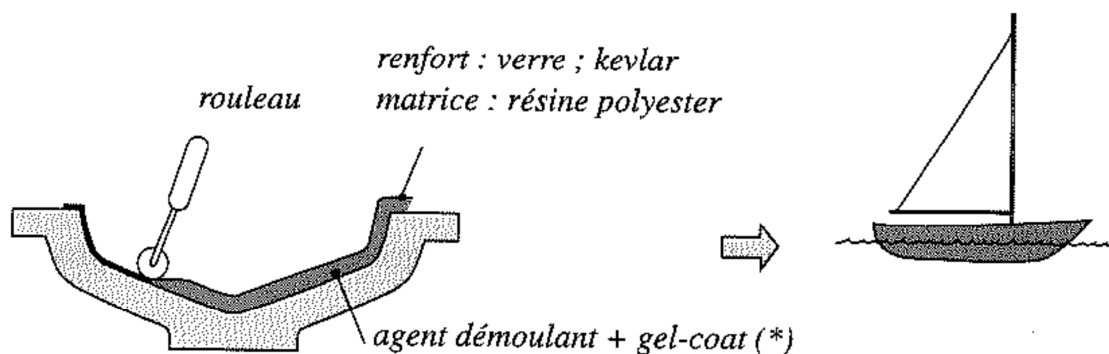


Figure II-14: application du moulage au contact

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 polyvinylique. 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 **verniss 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.

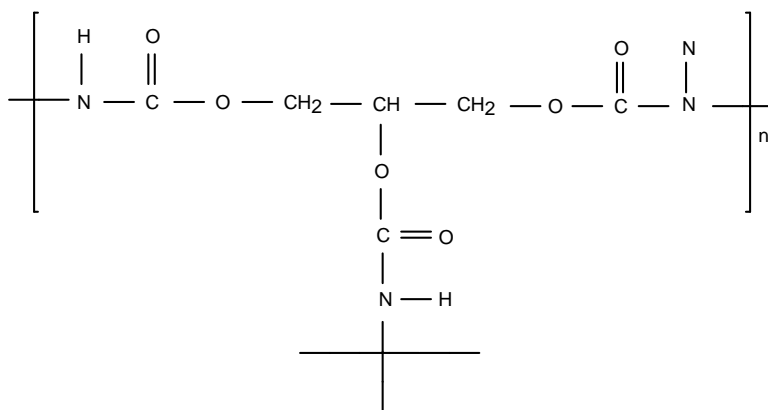
II.3.2.5 Applications

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;

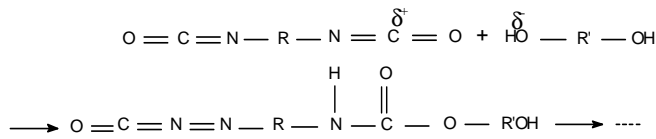
En dehors du domaine de la construction, on retrouve les polyesters dans la fabrication des skis, des arcs et flèches, des bateaux, des carrosseries de voiture, des tanks pour le stockage de solutions agressives, ...etc.

II.3.3 Polyuréthannes réticulés



II.3.3.1 Préparation

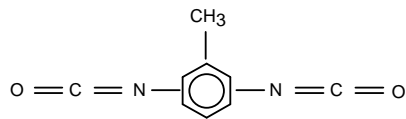
"**Polyuréthannes**" est le nom spécifique d'un groupe de matières plastiques obtenues par des réactions d'addition entre le groupe isocyanate et les groupes hydroxyles alcooliques.



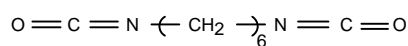
En faisant réagir un di-isocyanate sur un di-alcool, on obtient un polymère en chaîne, de caractère thermoplastique. Si le di-isocyanate réagit sur un polyalcool supérieur à deux "OH", (tri-alcool par exemple), la fonction OH libre permettra la réticulation de chaînes latérales. Le pontage pourra également être réalisé via les groupes OH laissés libres le long d'une chaîne macromoléculaire (cellulose...) : on obtient ainsi les "polyuréthanes réticulés", non thermoplastiques.

Les **polyisocyanates** les plus employés sont :

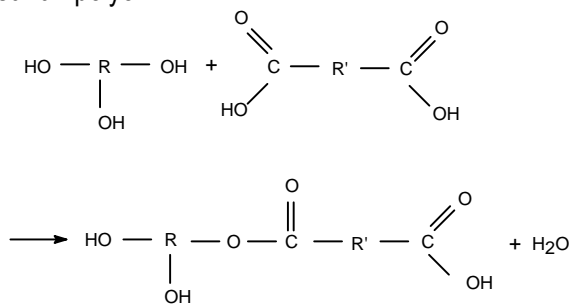
- le 2-6 diisocyanate de toluylène TDI



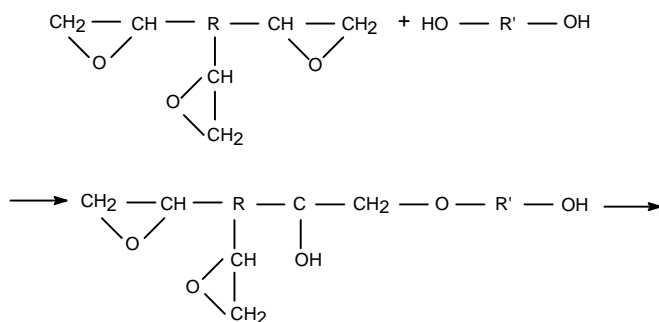
- l'hexaméthylène di-isocyanate



Deux catégories de **polymères poly-hydroxylés** ont acquis une importance commerciale notable, à savoir les polyester 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) appliqué sur le support et qui isole celui-ci.

II.3.3.3 Mise en œuvre

Les transformations rencontrées au cours de la fabrication des polyuréthanes 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 polyuréthanes présentent une gamme intéressante de propriétés :

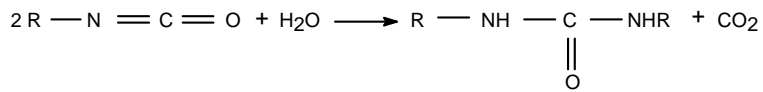
- bonne adhésivité;
- peu de retrait (ou expansion);
- souplesse;
- possibilité de réticulation à basse température.

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 **verniss 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 polyuréthanes très durs. Ils ont une excellente résistance mécanique et adhèrent très bien aux matériaux de construction classiques : béton, métal, asphalté. 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.

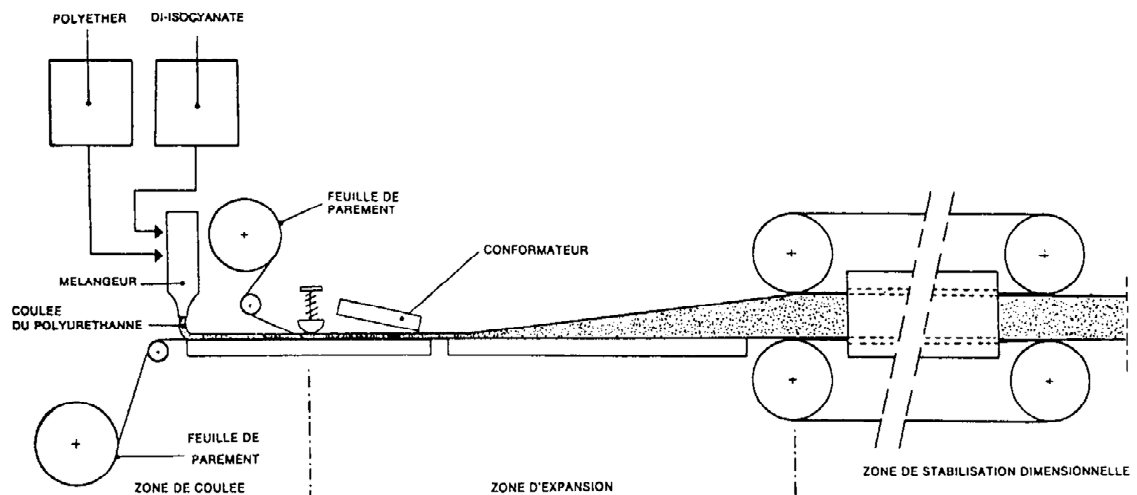


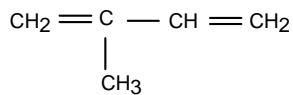
Figure II-15 : fabrication des mousses polyuréthannes

II.4 Elastomères

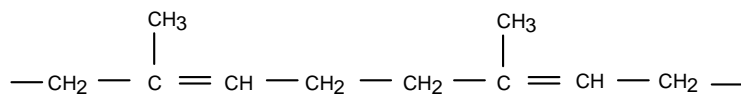
II.4.1 Caoutchouc naturel

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 :



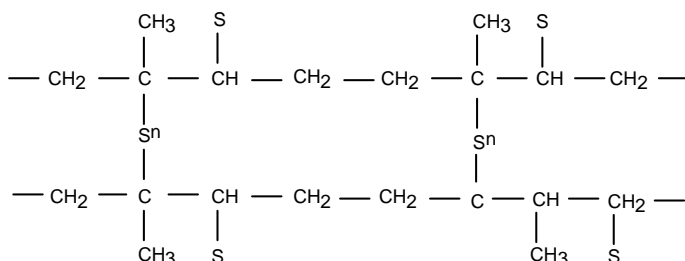
Les propriétés finales sont liées à la longueur des chaînes. Le caoutchouc est caractérisé par un Tg inférieur à la température ambiante.



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

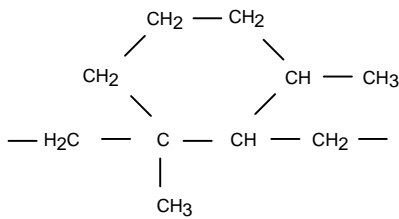
II.4.1.2 Dérivés du caoutchouc

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.

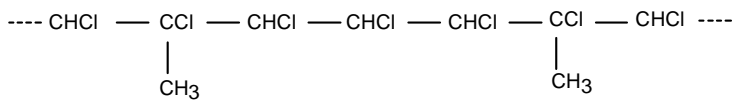
Le **caoutchouc cyclisé** est obtenu par traitement chimique. La formule chimique est identique, mais il y a moins de doubles liaisons et formation d'un noyau :



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.

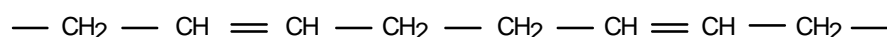
Les caoutchoucs synthétiques sont, en outre, très appréciés dans l'industrie des matières plastiques car ils permettent en mélange, tant avec des résines thermoplastiques que thermodurcissables, d'entraîner une modification sensible des propriétés mécaniques, thermiques ou chimiques.

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.

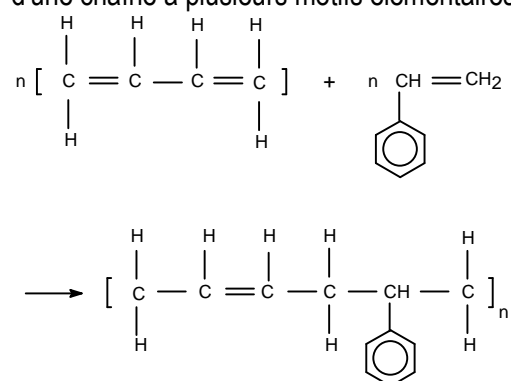
Les polymères présentant les meilleures caractéristiques caoutchoutiques sont constitués par de longues molécules aussi peu ramifiées que possible. La structure idéale du poly-butadiène serait :



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.

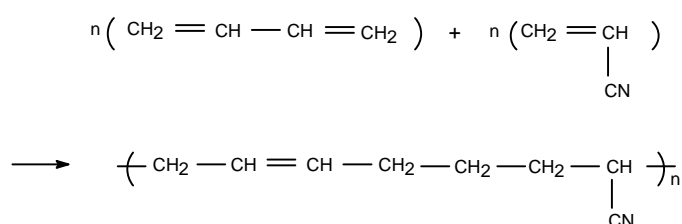
Le **polybutadiène**, mélangé au caoutchouc naturel, donne à l'ensemble une bonne résistance aux basses températures et sert de base aux caoutchoucs durs, type ébonite.

Le **copolymère butadiène-styrène (SBR)** est obtenu par copolymérisation, c'est-à-dire constitution d'une chaîne à plusieurs motifs élémentaires :

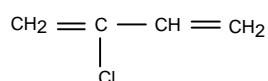


Le copolymère obtenu est vulcanisable par le soufre. L'élasticité augmente avec la teneur en butadiène. On l'emploie pour remplacer le caoutchouc naturel dans les applications où l'on demande une résistance chimique et une bonne tenue à l'oxydation : pneus, tuyaux,...

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 :

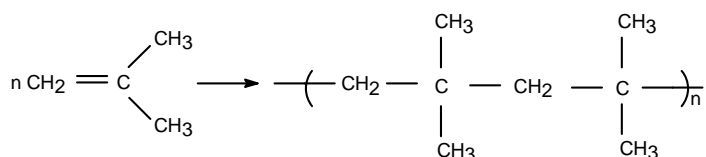


Comparé au caoutchouc naturel, le néoprène possède, après vulcanisation, une meilleure résistance chimique à l'ozone, à la chaleur, aux huiles, aux graisses et à la lumière et une meilleure résistance à la traction. Il se vulcanise à la chaleur en présence de ZnO comme catalyseur.

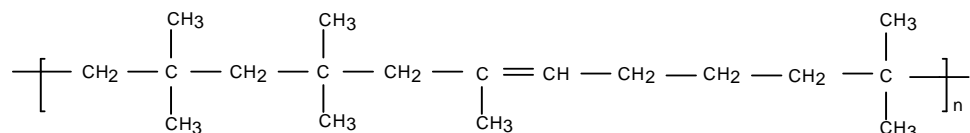
On l'emploie comme appui de pont en génie civil et comme amortisseur de choc en général. De même, on l'emploie pour la fabrication d'objets pouvant entrer en contact avec des solvants : tuyaux pour essence, courroies, joints, fonctionnant dans l'huile (Tableau II-11).

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.



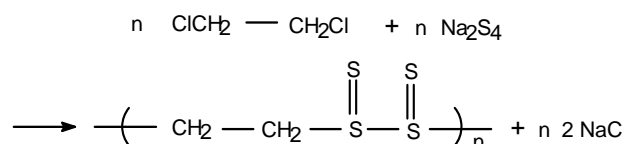
Par contre, en présence d'une quantité même très faible d'une dioléfine, le copolymère obtenu devient vulcanisable. Le **caoutchouc butyl** est copolymère à 98 % d'isobutylène et 2 % d'isoprène de formule :



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

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).

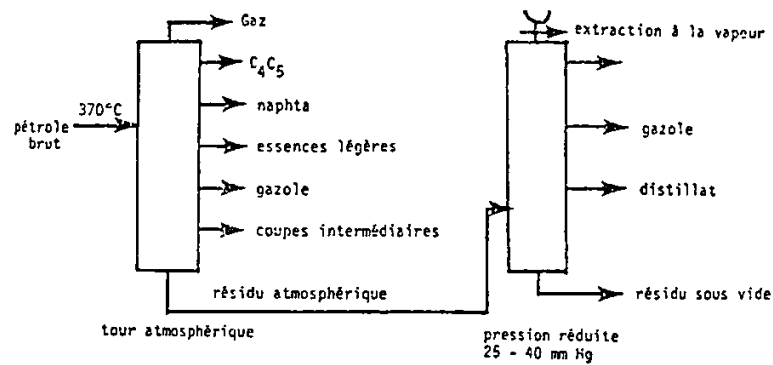
Il existe néanmoins des *gisements* de bitumes, qui sortent directement du sol (bitume de Trinidad) ou mélangés à des sables (sables bitumineux de l'Alberta, Canada).

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.



Schematische Darstellung der Bitumen-Erzeugung

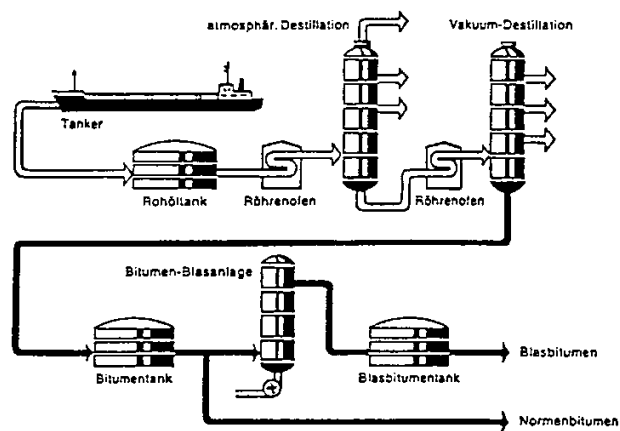


Figure III-1 : distillation fractionnée du pétrole et obtention des bitumes

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 COLLOÏDAL

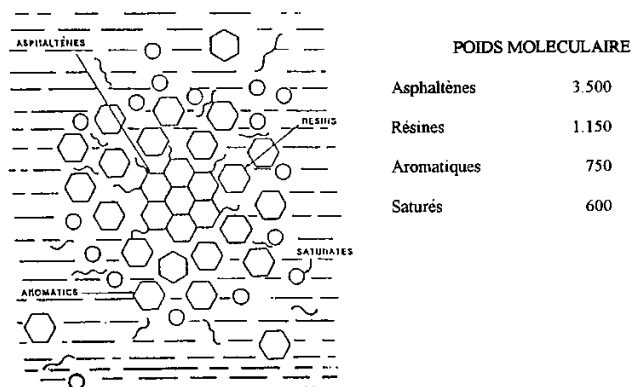


Figure III-2 : structure colloïdale des bitumes

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.

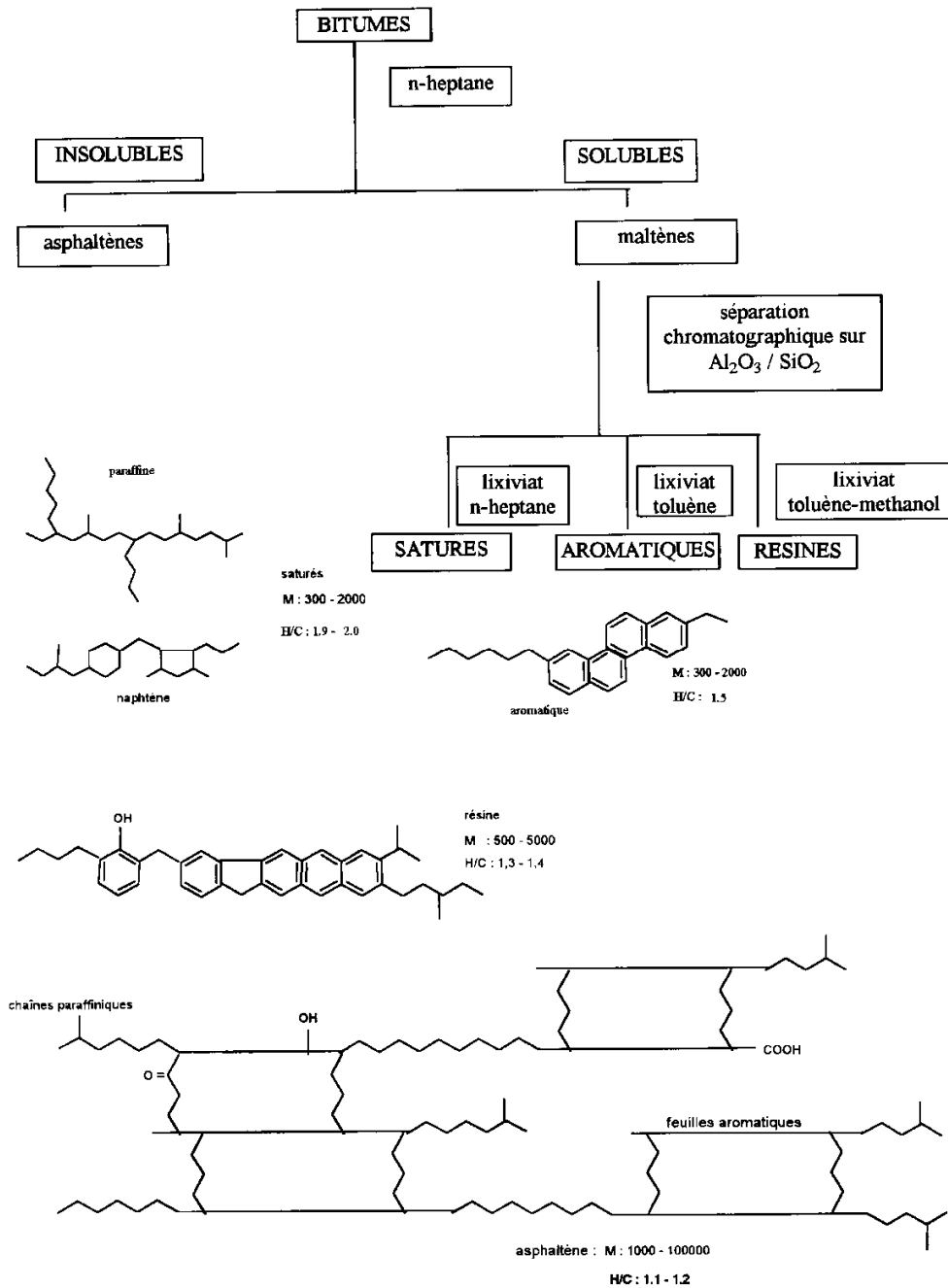


Figure III-3 : composition chimique des bitumes

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**).

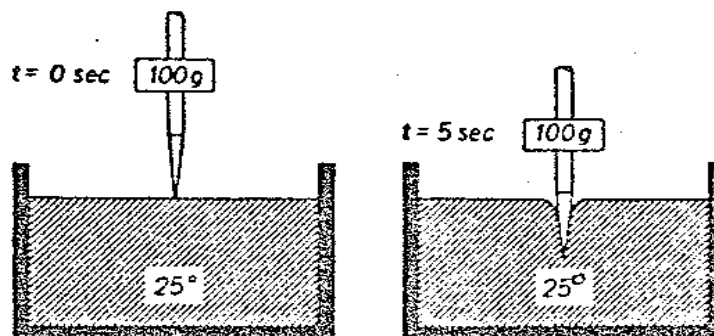


Figure III-4: essai de pénétration à l'aiguille

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 $T_{R.B.}$).

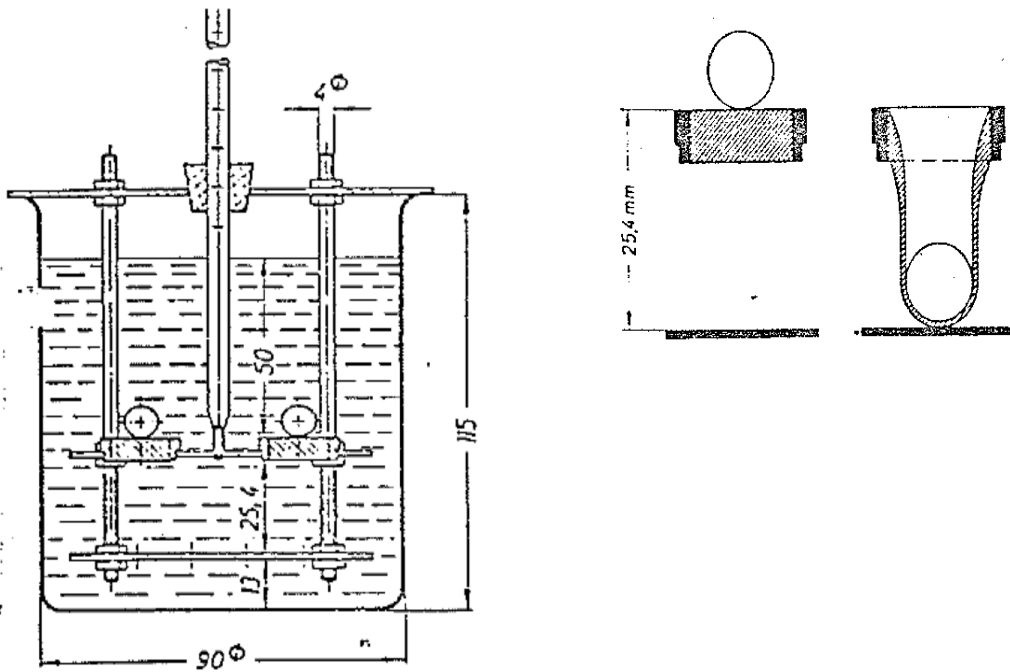


Figure III-5 : dispositif d'essai pour la mesure de la température de ramollissement

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 appliqué sur la lame métallique présente une fissure. Cette température conventionnelle est définie comme "température Fraass" (Figure III-6).

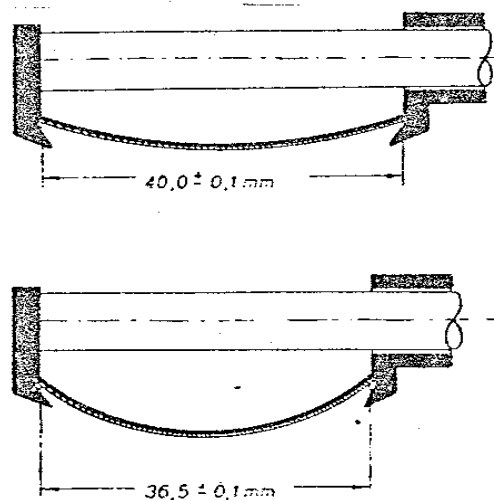


Figure III-6 : dispositif d'essai pour la mesure de la température Fraass

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 (T_1) et (T_2). Si on porte en diagramme le logarithme des pénétrations obtenues ($\log Pen_1$; $\log Pen_2$) en fonction de la température, on observe que l'on obtient une droite dont la pente est désignée sous le nom de **susceptibilité thermique**:

$$S_T = \frac{\log Pen_2 - \log Pen_1}{T_2 - T_1}$$

Si $S_T = 0$, le bitume n'est pas susceptible thermiquement ; à l'inverse, si $S_T = \infty$, 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 :

$$S_T = \frac{1}{50} \frac{20 - IP}{10 + IP}$$

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 $Pen_2 = 800$. Dès lors, si $T_1 = 25^\circ C$, on peut écrire :

$$S_T = \frac{\log 800 - \log Pen}{T_{BA} - 25^\circ}$$

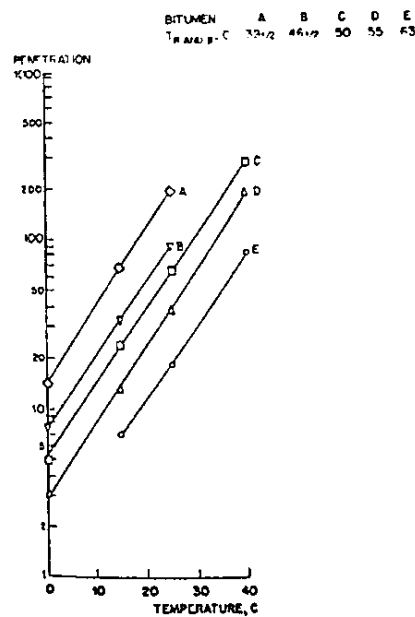


Figure III-7 : évolution de la pénétration des bitumes en fonction de la température

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" ($T_{BA} - Pen 800$), on coupe la courbe IP en un point qui donne la valeur de IP pour le bitume considéré (bitume 85/25 \rightarrow IP = 3,4).

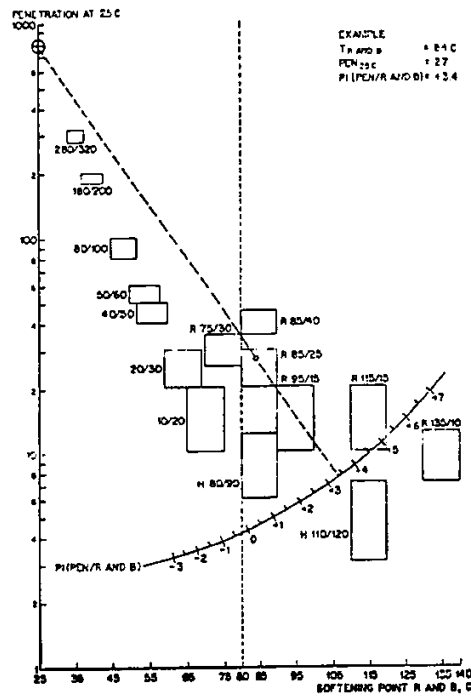


Figure III-8 : indice de pénétration des bitumes

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: $\log \text{Pen} = B \log t + c$.

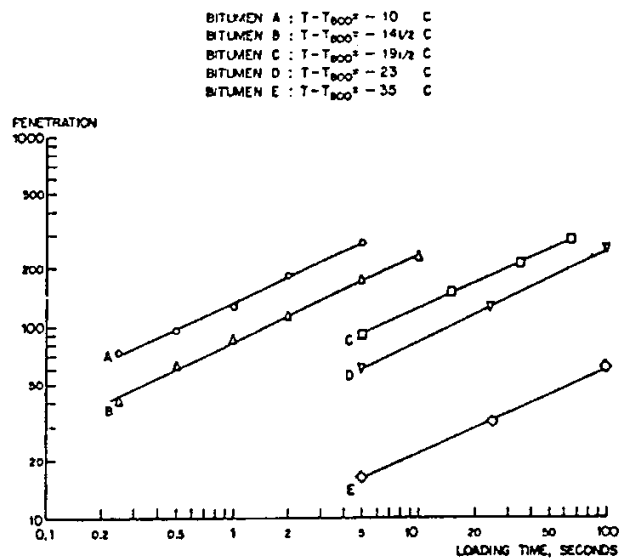


Figure III-9 : relation entre la pénétration et le temps

III.3.4 Effet de la température et de la durée de l'essai

On peut exprimer l'évolution de la pénétration (log 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, $A / B \approx 0,1$.

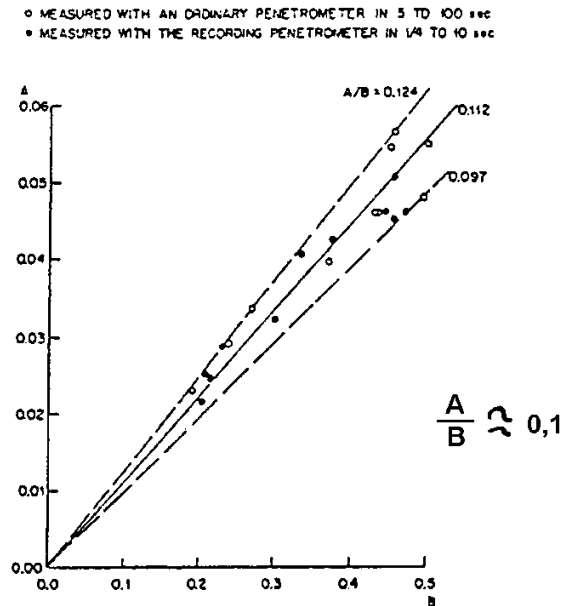


Figure III-10 : valeur relative des coefficients A et B dans la relation exprimant la pénétration en fonction du temps et de la température

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 $T_{\text{ref}} = T_g + X$ °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 :

$$\frac{-\log n / n_{\text{ref}}}{X + \log n / n_{\text{ref}}} = \frac{1}{Y} (T - T_{\text{ref}})$$

III.3.6 Relation entre viscosité et pénétration

Si on adopte la formule de W.L.F. pour les bitumes ordinaires, en prenant $T_{\text{ref}} = T_{\text{BA}}$ et donc à $T_{\text{ref}} \rightarrow \text{Pen} = 800$, 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 :

$$\log \frac{\eta \text{ (poises)}}{13.000} = \frac{-8,5 (T - T_{\text{Pen } 800})}{5,42 + (T - T_{\text{Pen } 800})}$$

L'équation écrite sous l'autre forme devient :

$$\frac{-5,42 \log \eta / 13000}{8,5 + \log \eta / 13000} = (T - T_{800})$$

et

$$\frac{1}{A} \log \frac{\text{Pen}}{800} = (T - T_{800})$$

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**).

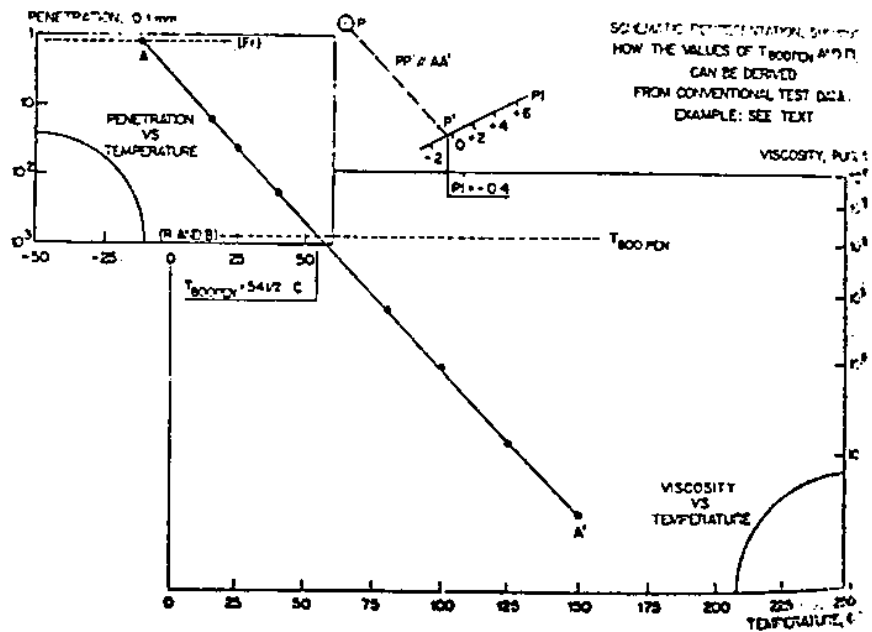


Figure III-11 : relation entre la pénétration et la viscosité

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).

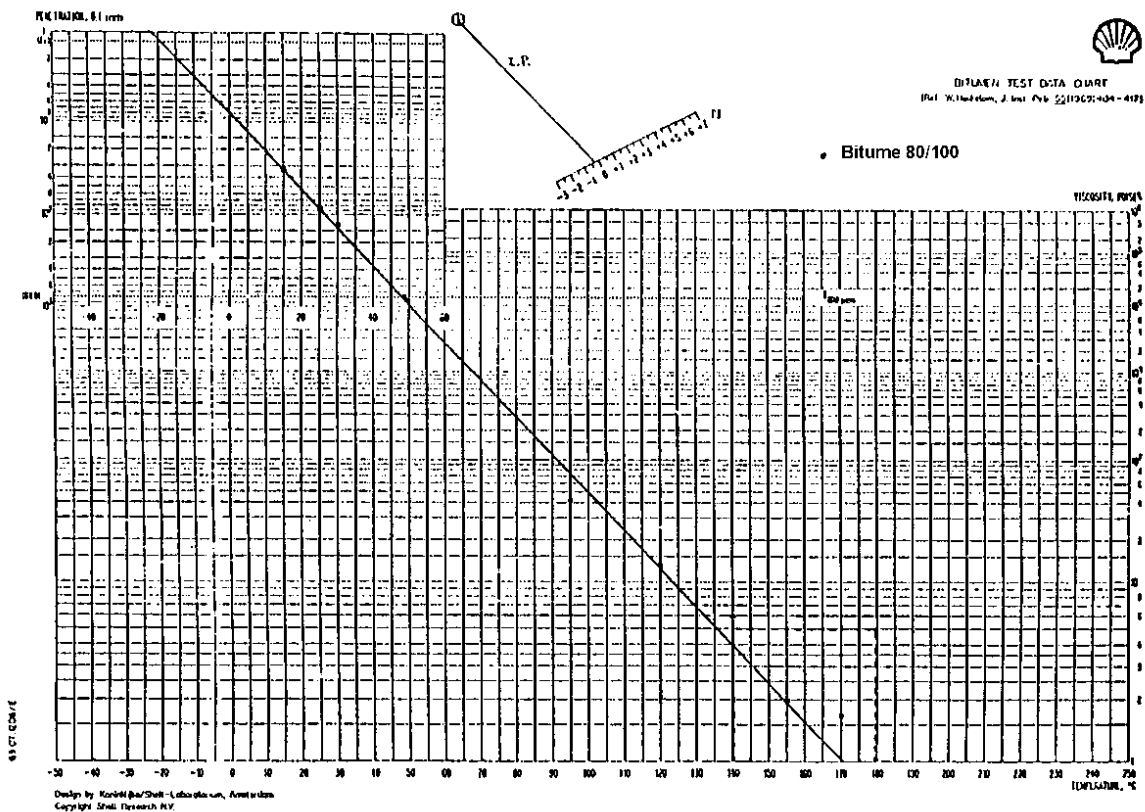


Figure III-12 : Bitumen Test Data Chart (pour un bitume 80/100)

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).

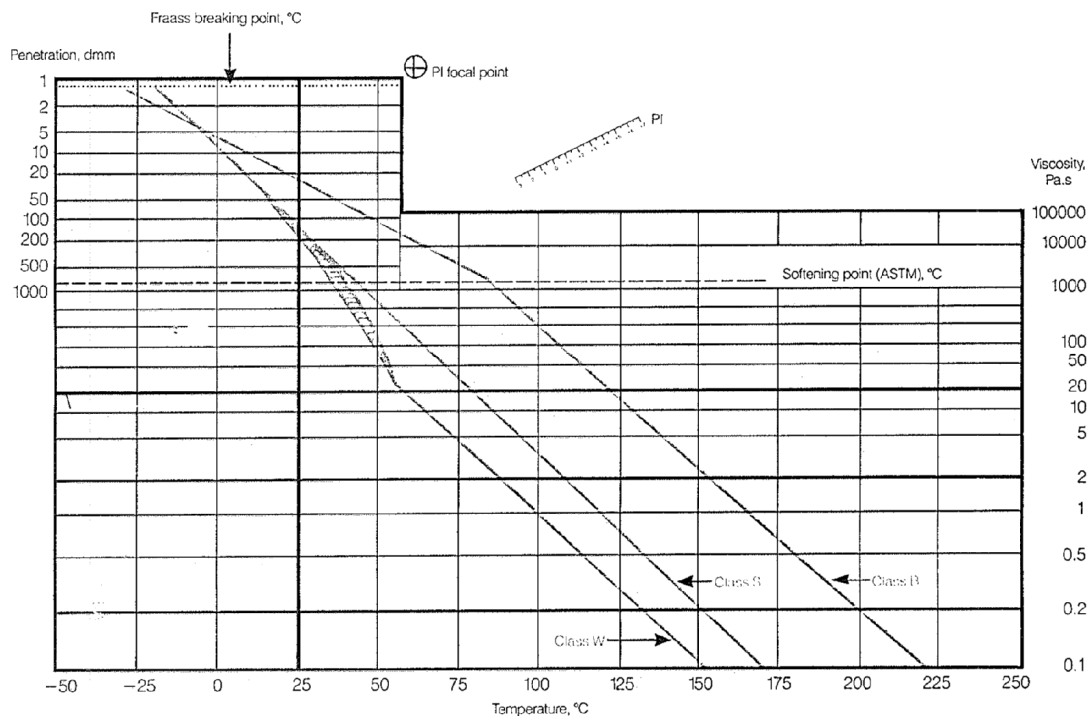


Figure III-13 : Bitume Test Data Chart pour différents types de bitumes

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.

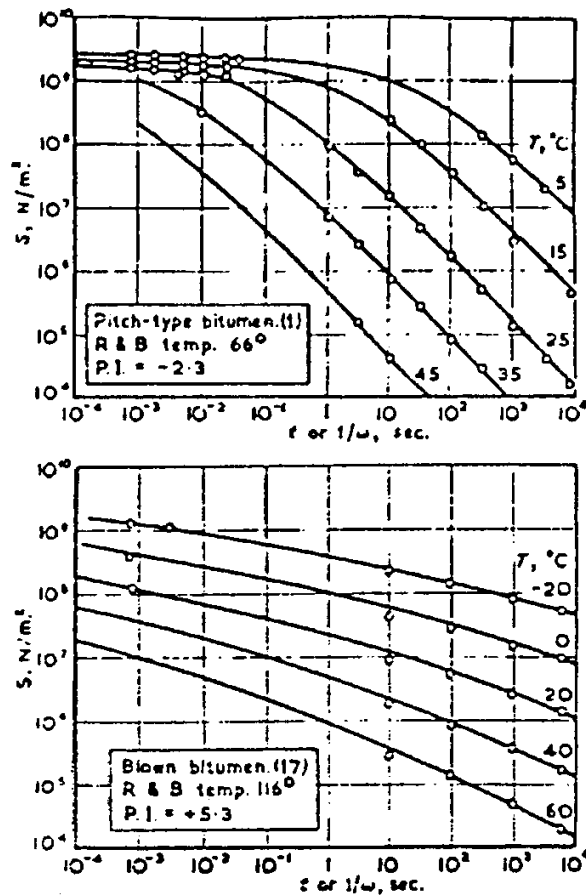


Figure III-14 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et de la durée d'application de la charge

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).

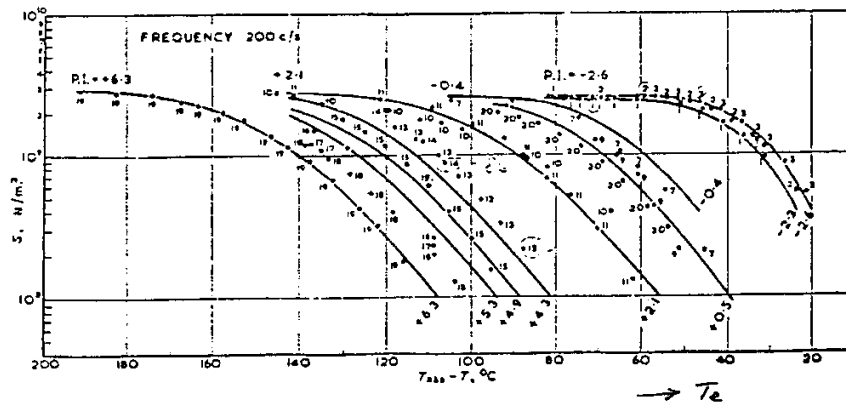


Figure III-15 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et du type de bitume
(solicitation de 200 cycles/seconde)

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.

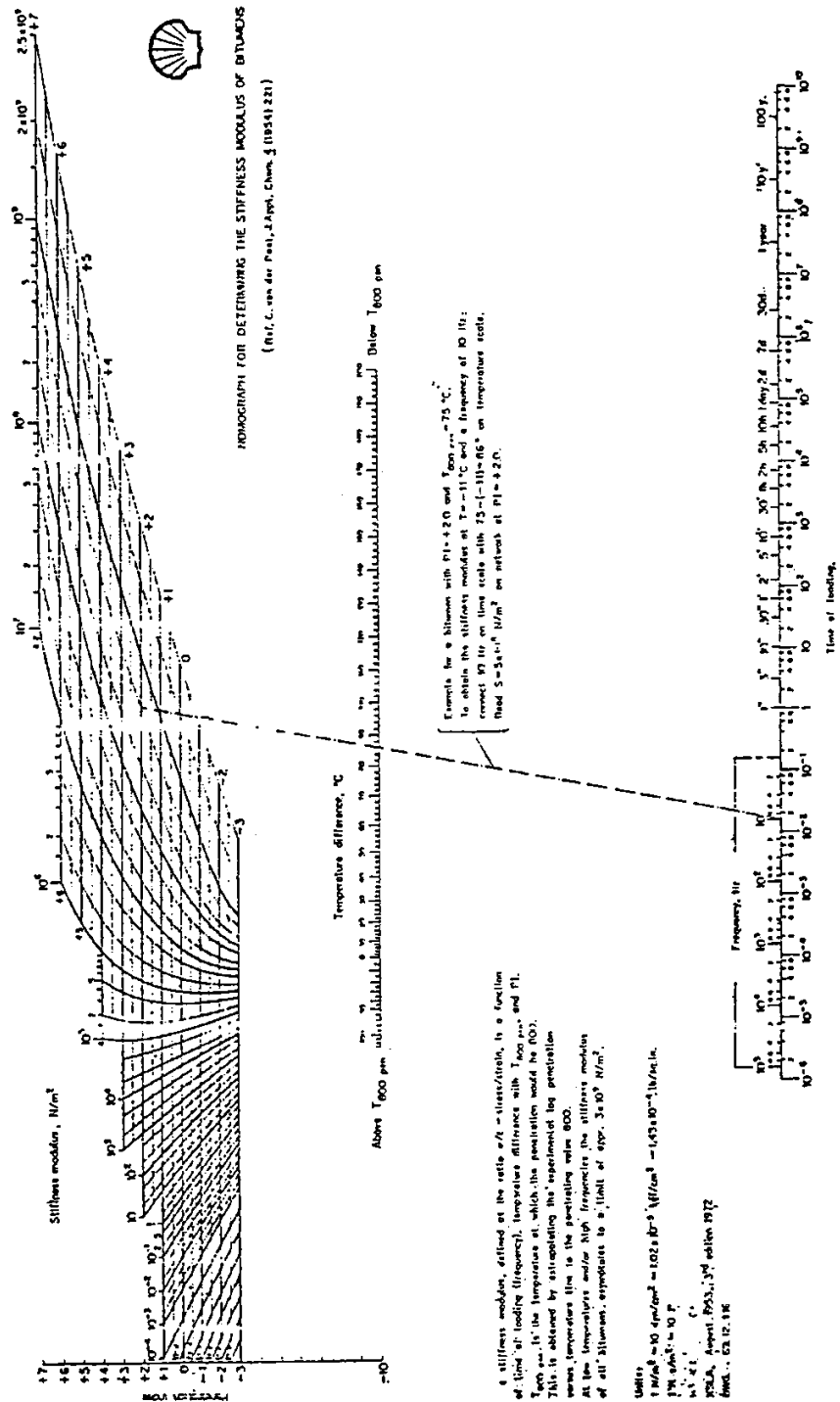


Figure III-16 : diagramme de Van der Poel

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.

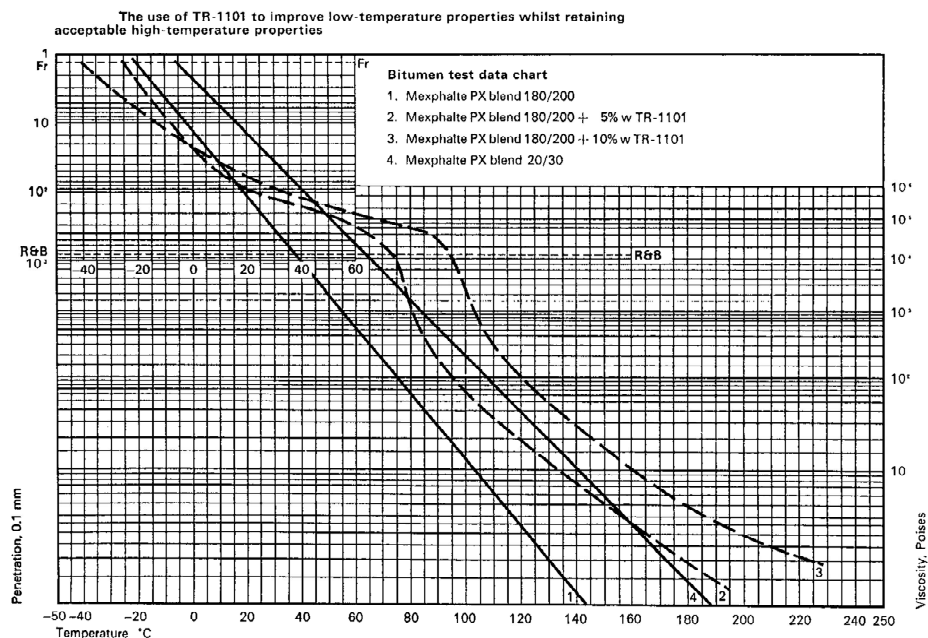


Figure III-17 : évolution de la susceptibilité thermique des bitumes modifiés avec la température

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.

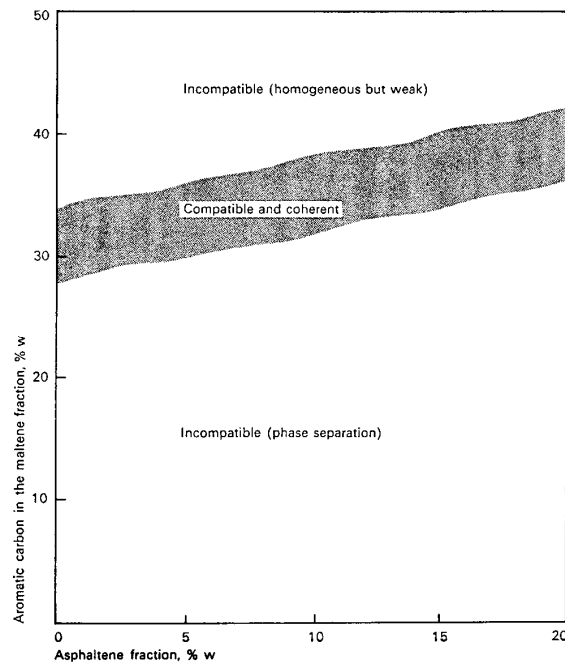


Figure III-18 : compatibilité entre les élastomères et les bitumes, en fonction du rapport asphaltènes/maltènes

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 perdrait 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 % de 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 (mPoisés/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.

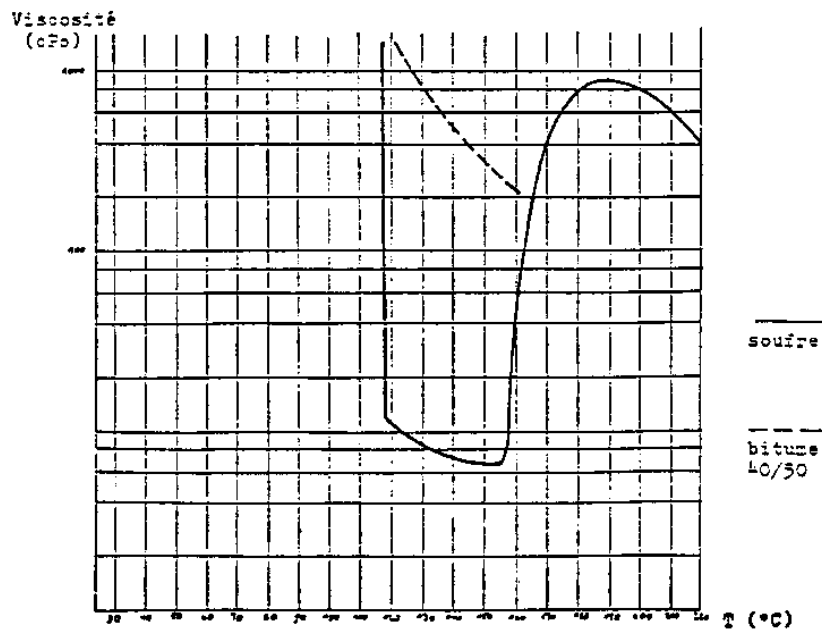


Figure III-19 : effet du soufre sur la viscosité des bitumes (en fonction de la température)

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.

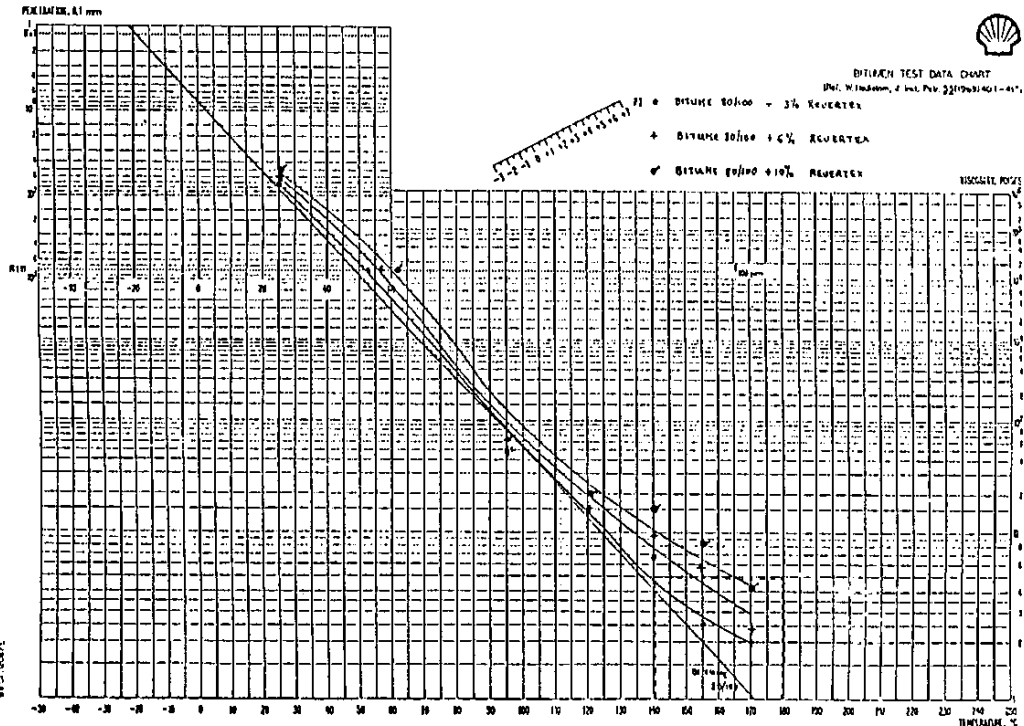


Figure III-20 : effet de la modification des bitumes par du caoutchouc naturel (non vulcanisé)

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 éclairage, 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'asphaltène 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.

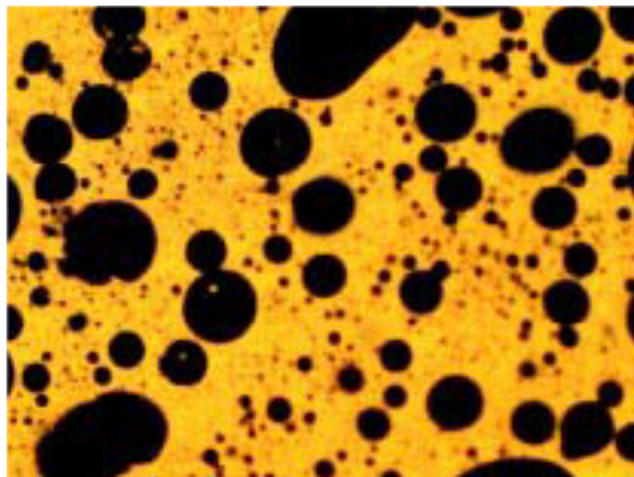


Figure III-21 : dispersion du bitume dans un élastomère de type SBS (microscope en lumière UV) –
bitume vénézuélien modifié avec 7% EVA (source *The Structure of Polymer Modified Binders and
Corresponding Asphalt Mixtures, Danish Road Institute, Report 92, 1999*)

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

APPELLATION	MATIERES PREMIERES			FABRICATION		GACHEE ET HYDRATATION	
	Nature	Proportions en % des oxydes contenus dans ces matières		Opérations principales	Composition après traitement		
		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 aluminates de calcium). - Extinction à l'eau transformant le CaO non combiné, en CA(OH)₂ avec foisonnement amenant la pulvérisation. - Broyage pulvérisant les constituants hydrauliques. 	<p>Mélange en poudre de chaux hydratée (min. 15 % titré en CaO) et de silicates et aluminates 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 hydratation il s'en suit une structure mixte formée par le réseau microcristallin 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>	
CIMENT 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.					
CIMENT 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 aluminates de calcium. - Broyage amenant la pulvérisation. 	Poudre constituée de silicates et aluminates de calcium. Il ne reste plus de chaux à l'état libre au-delà d'une fraction de %.	<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 hydratation, il s'en suit une structure microcristalline (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 clinker portland et de laitier (1)	Mélange de clinker portland et de laitier en diverses proportions	Clinker portland		- Broyage pulvérisant et homogénéisant le mélange.	Poudre faite d'un mélange de silicates et aluminates de calcium et de chaux, silice, alumine et magnésie réactives.	
			~65	~30			
A base de laitier et de sulfate de calcium	Mélange de laitier et de sulfate de calcium (10 à 15 % en poids)	Laitier		- Broyage pulvérisant et homogénéisant le mélange.	Poudre constituée de chaux, silice, alumine et magnésie réactives et de sulfate de calcium.		
		~50 (2)	~50				

(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 (SiO₂) 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

Matériau	Formule complète	Formule abrégée	Appellation courante	
Eau	H ₂ O	H	eau	
	CaO	C	chaux	
	SiO ₂	S	silice	
	Al ₂ O ₃	A	alumine	
Constituants chimiques	Fe ₂ O ₃	F	oxyde ferrique	
	Na ₂ O - K ₂ O	N-K	alcalis	
	MgO	M	magnésie	
	CaSO ₄	C \underline{S}	anhydride	sulfate de calcium
CaSO ₄ .2 H ₂ O	C \underline{S} H ₂	gypse		
Constituants hydrauliques	3 CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	aluminat tricalcique	aluminat de calcium
	4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	alumino-ferrite tetracalcique	
	3 CaO.SiO ₂	C ₃ S	silicate tricalcique	silicate de calcium
	2 CaO.SiO ₂	C ₂ S	silicate bicalcique	
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	
	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 AC \underline{S} ₃ H ₃₁	sulfoaluminat de calcium hydraté	
	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 minerais 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 pouzzolanique 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.

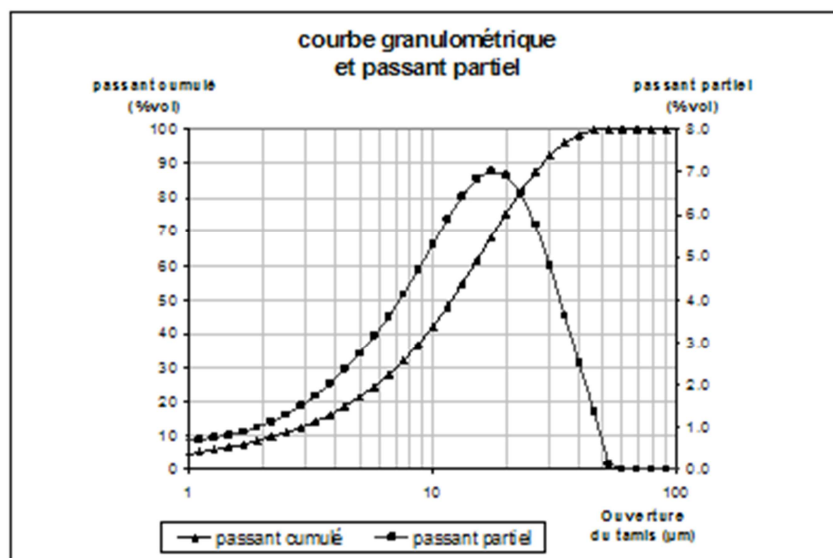


Figure IV-3 : courbe granulométrique d'un ciment à base de clinker Portland (type CEM I 52,5)

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.

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 C_3S), A et F en chaux C, on doit avoir :

$$\frac{C}{2,85 S + 1,65 A + 0,7 F} = 1$$

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 C_2S . 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 (AS_xHY)
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_2O) N (Na_2O)	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).

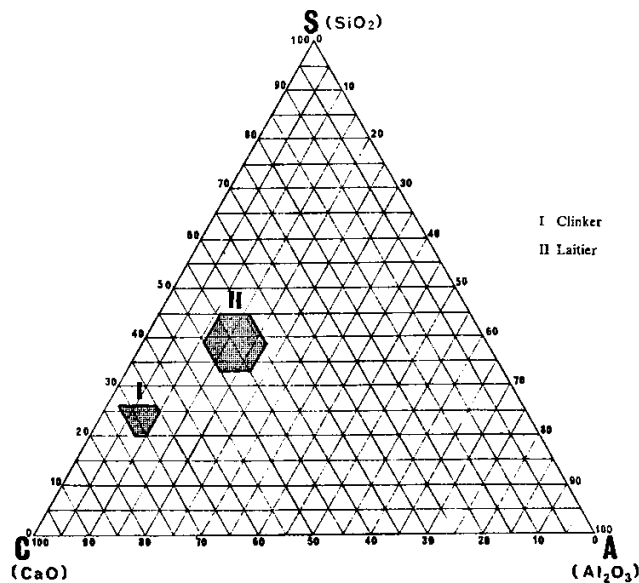
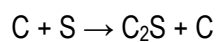


Figure IV-4 : diagramme ternaire C, S, A pour le clinker Portland (I) et le laitier (II)

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 moulin 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 .

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
Total	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

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.

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_3S	40 à 65	Résistances initiales et finales élevées	100	110	120
C_2S	10 à 35	Résistance élevée à long terme	20	40	60
C_3A	5 à 15	Résistance initiale très élevée	190	200	210
C_4AF	5 à 20	Ne participe pas aux résistances	30	40	100

Le clinker Portland est donc constitué de 75 % de silicates de calcium ($C_3S + C_2S$). La chaleur développée en cours d'hydratation par le fait du C_3S et du C_2S témoigne en faveur de la réactivité remarquable du C_3S , 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 C_3S se décomposer en C_2S et en chaux. A ce moment, le clinker perd le bénéfice d'une fraction du C_3S , 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.

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.

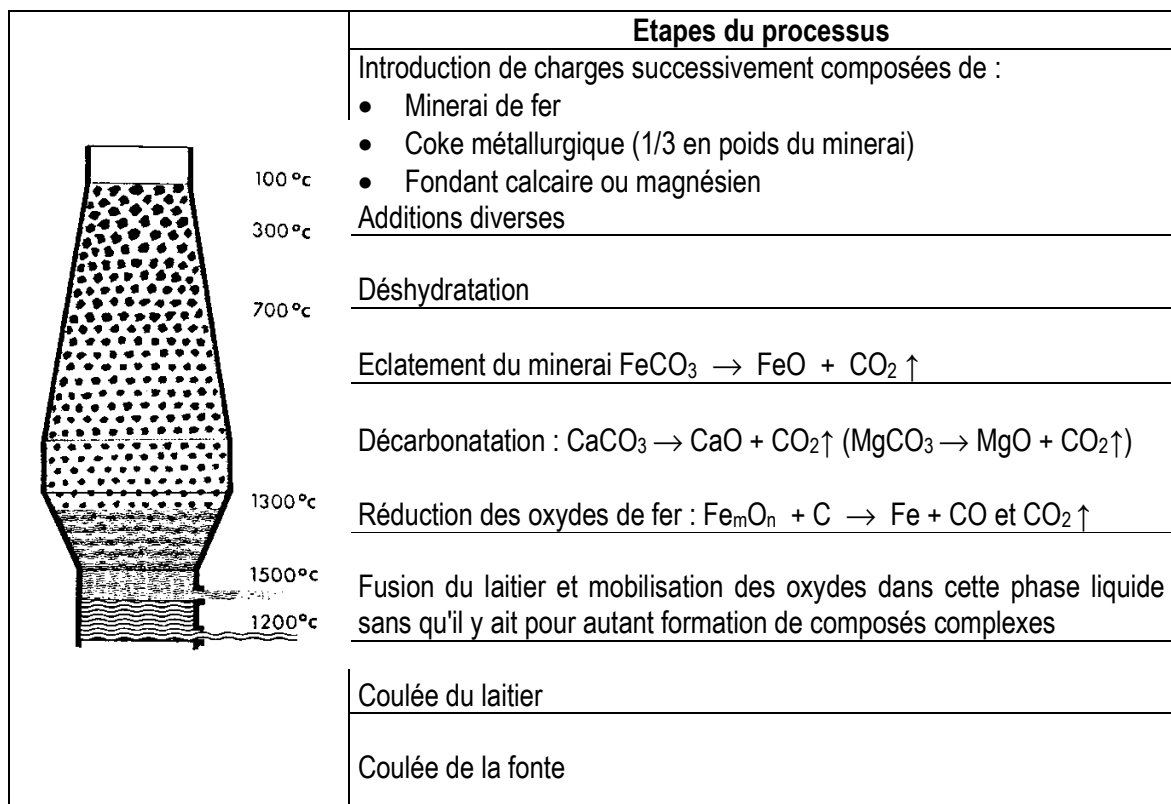


Figure IV-5 : opérations successives de fabrication de la fonte dans le haut-fourneau

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 à 50 %
- S = 33 à 45 %
- A = 11 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 côte à côte, 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 portant 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'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) - 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 ($\approx 15\%$ CaSO_4 en poids de ciment) ou de freiner dans le cas du clinker Portland ($\approx 8\%$ CaSO_4 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 CaSO_4 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, ponces 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 finesses voisines 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 énergétique. 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 ressuage et de la ségrégation.

IV.2.3 Fabrication des ciments

La Figure IV-6 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** donne un aperçu général du processus de fabrication des ciments.

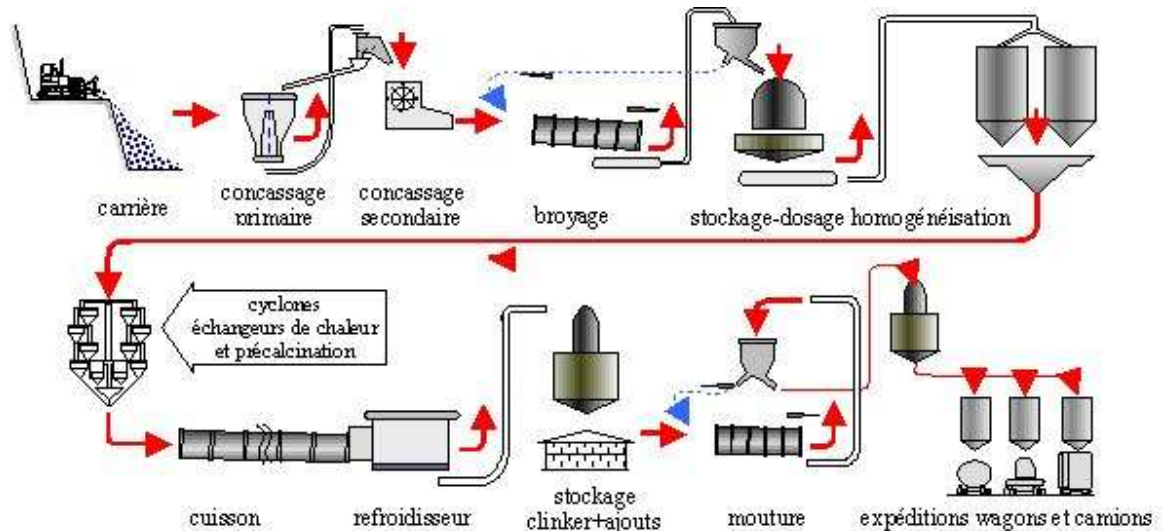


Figure IV-6 : description du processus de fabrication des ciments
(source : http://www.la.refer.org/materiaux/chapitre_deux_deux.html)

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.

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.

Tableau IV-8 : voies de fabrication du ciment

Processus	Matières premières	Traitement	Cuisson
Voie humide	Tendres, riches en eau, facilement délayables et peu aptes au séchage	Obtention d'une pâte bien dosée, homogène et de fluidité désirée	Dans un four rotatif assez 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 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 aéroglissière).

Tableau IV-9 : processus de fabrication du clinker par voie humide

Phases principales	Opérations	But des opérations
Apport des matières premières	Extraction : <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
	Transport de la carrière à l'usine par convoyeur à bande	
Préparation des matières premières	Délayage (précédé éventuellement d'un concassage) par addition de 35 à 40 % d'eau et fragmentation <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 	Réduire les matières à l'état de fines particules dans le but de les rendre chimiquement réactives. Finesse obtenue : quelques % de refus sur le tamis de 4900 mailles par cm ² (ouverture des jours de 88/90µm).
	Filtration de la pâte au travers de tamis vibrants	
	Broyage du refus dans un cylindre rotatif contenant des corps broyants ou recyclage dans les cuves à herses	
	Entreposage dans des cuves ou alimentation directe du dispositif doseur	
Dosage et stockage de la pâte	Dosage par mélange des matières et addition éventuelle de correctifs, dans les cuves à pâte ou via un dispositif doseur "en continu"	Obtenir une composition correcte. Eviter la décantation, parfaire l'homogénéisation et préparer ainsi l'alimentation des fours
	Stockage (et homogénéisation) dans de grandes cuves (plusieurs milliers de m ³) où la pâte subit : <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	Extraction par pelles mécaniques après dislocation à l'explosif Transport aux concasseurs par camions bennes de grande capacité Concassage : <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 	Fragmenter la roche naturelle en blocs manutentionnables par les engins Fragmenter les blocs en éléments de 80 à 100 cm Fragmenter en grains plus petits: 5 à 10 mm Amener la matière première prétraitée à pied d'œuvre
Préparation de la poudre	Transport de la carrière à l'usine par convoyeur à bande Broyage et séchage dans des broyeurs à boulets traversés par l'air réchauffé par récupération des calories de la phase "cuisson" et travaillant : <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. 	Fragmenter la matière en particules très fines, chimiquement réactives. Finesse obtenue : quelques % de refus sur le tamis de 4900 mailles par cm ² (ouverture des jours de 88-90 µm)
Dosage et stockage de la poudre	Stockage dans des silos-tours. Dosage par prélèvement dans divers silos de compositions différentes. 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	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 100°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 C₂S qui lui-même se transforme plus ou moins complètement en C₃S.

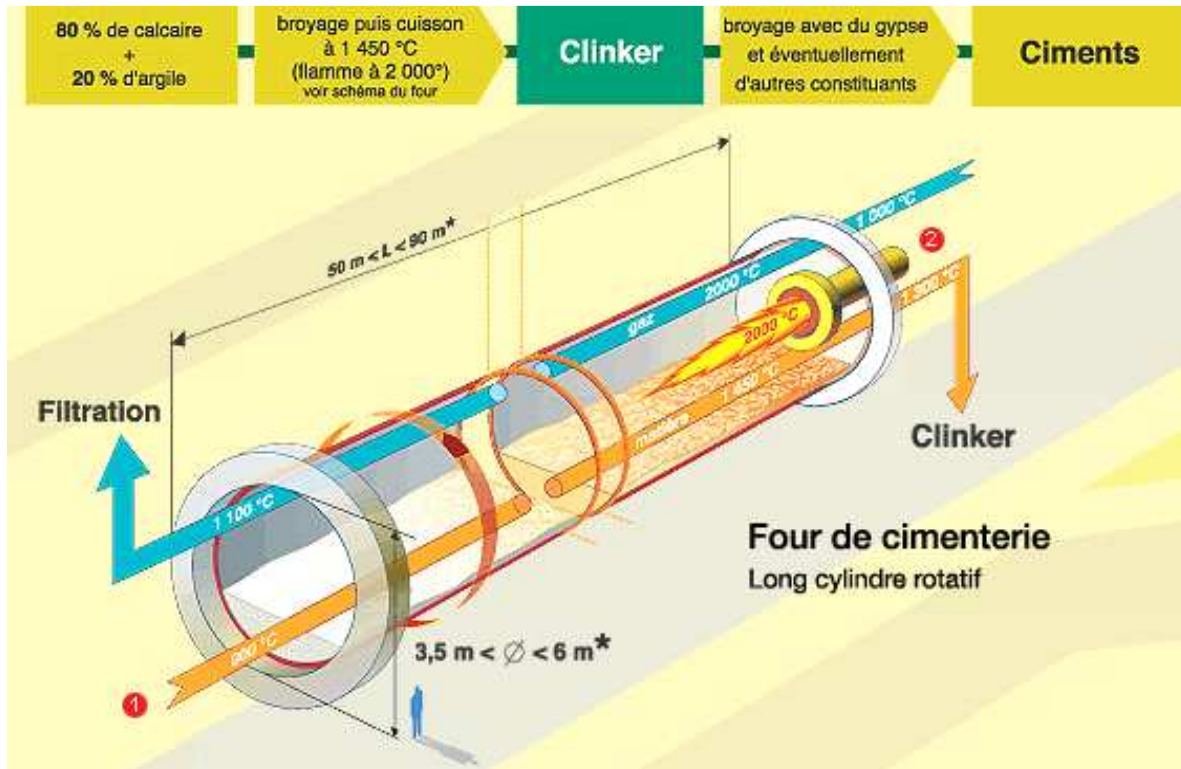


Figure IV-7 : clinkérisation dans le four rotatif (source Holcim – processus par voie sèche)

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.

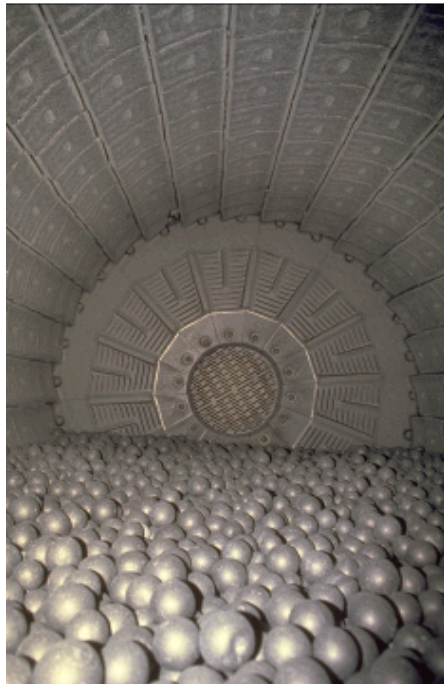


Figure IV-8 : concasseur à boulets

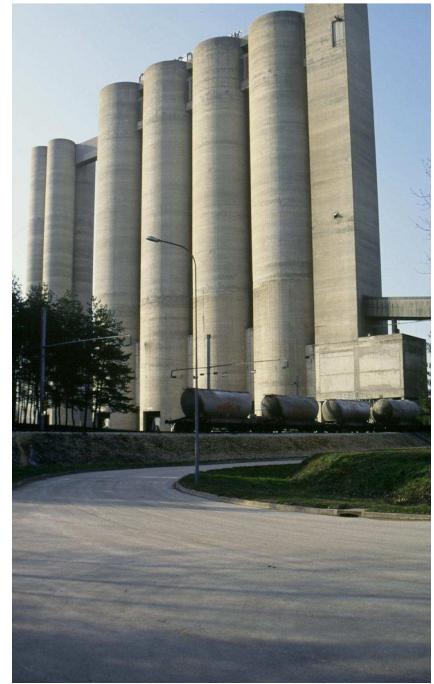


Figure IV-9 : entreposage du ciment dans les silos

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, 1/2 partie d'eau en masse (E/C = 0,5) (Figure IV-10).

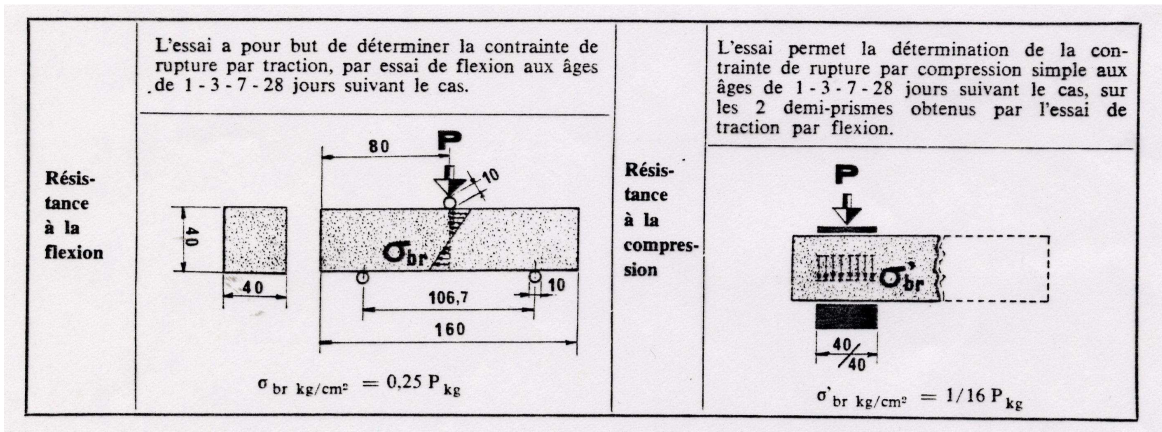


Figure IV-10 : évaluation de la classe de résistance des ciments

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.**).

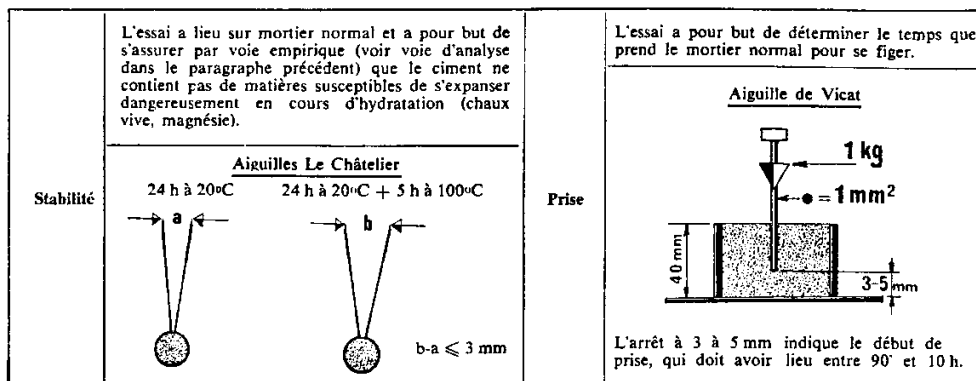


Figure IV-11 : essais sur mortier frais

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	≥ 20	-	≥ 52.5	-	≥ 45	
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 32.5 R 42.5	≤ 3.5 %
			42.5 R 52.5 52.5 R	≤ 4.0 %
		CEM III ²⁾	toutes classes	
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 feuilletts, 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 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$. Cette réaction principale s'accompagne de réactions secondaires différentes suivant qu'il s'agit de clinker ou de laitier.

Dans le clinker

Les aluminates (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 aluminates 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 sulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_{3-6}\text{AS}_3\text{H}_{32}$). Ce dernier forme membrane qui entoure les aluminates et freine la progression de l'hydratation de ce constituant. Le mono sulfoaluminate de calcium ($\text{C}_4\text{AS}\text{H}_{12}$) 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 épuisé lors de la réaction d'amorce peut former, avec les aluminates déjà hydratés et la chaux, le sulfoaluminate 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 C_2S) ou 0,5 (pour le C_3S) part en poids pour une part de silicate de calcium. Cette libération de chaux hydratée est caractéristique du clinker Portland (Figure IV-12).

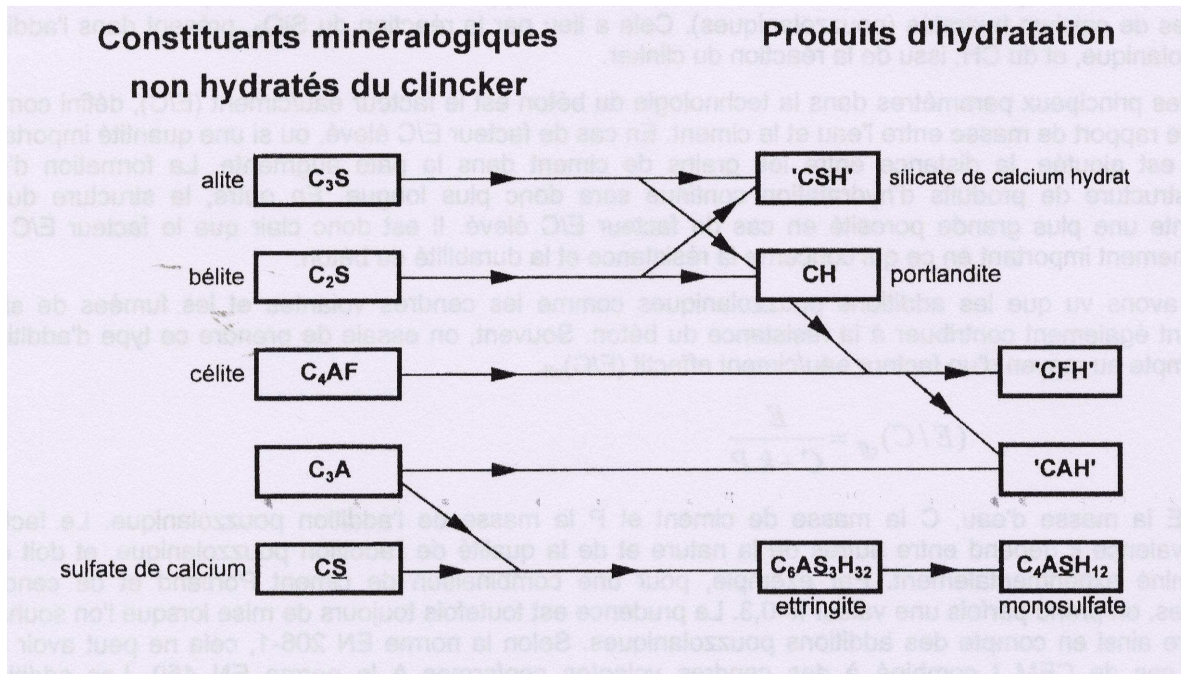


Figure IV-12 : produits de l'hydratation du clinker Portland

Dans le cas du laitier

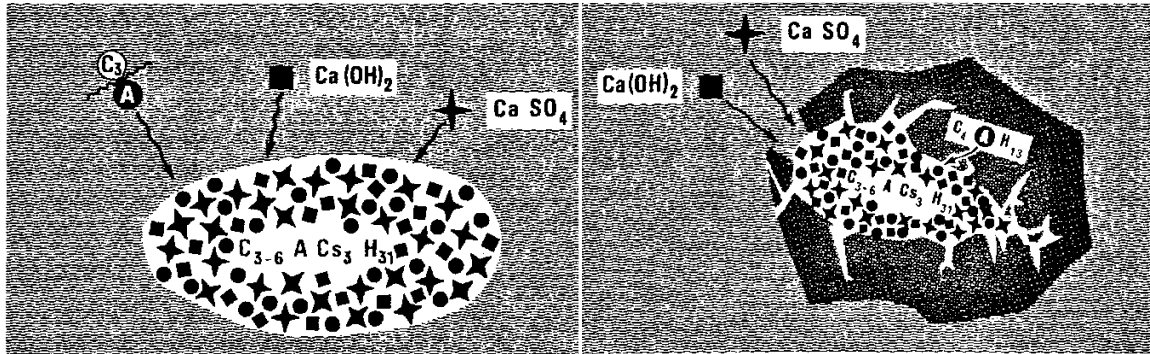
Si on broie un laitier et qu'on le gâche avec de l'eau, les réactions d'hydratation ne s'amorcent pas. La mobilité de la silice étant fonction de l'alcalinité du milieu, la faible teneur en chaux du laitier conduit à la précipitation rapide autour de grains d'un gel riche en silice qui arrête la progression 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 aluminates 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 aluminates 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 C_3A 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 C_3S agit toutefois plus rapidement que le C_2S et se trouve donc être un agent de durcissement rapide.

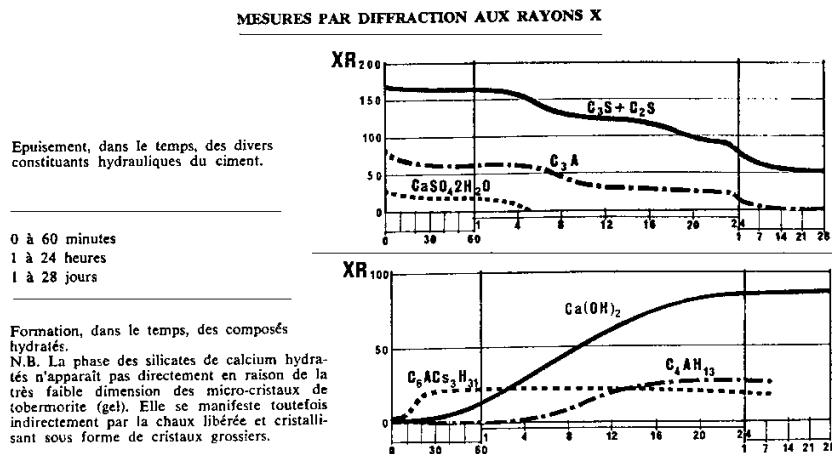


Figure IV-14 : évolution des constituants d'un ciment Portland en fonction du temps

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).

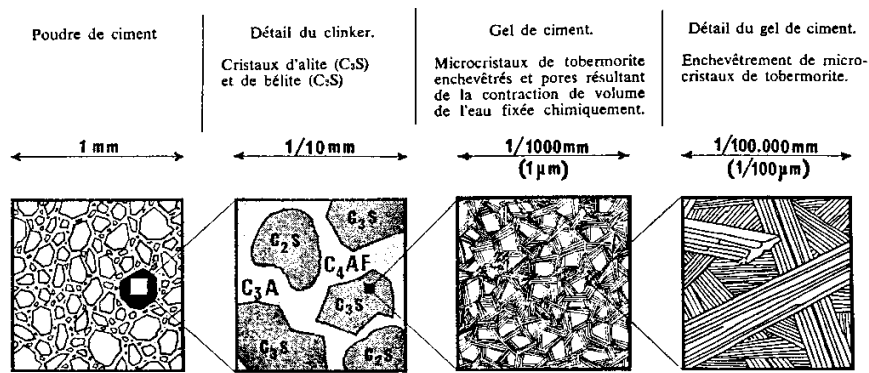


Figure IV-15 : vue microscopique du ciment (de la poudre au gel)

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 cm²/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 cm²/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 continu des lamelles 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.

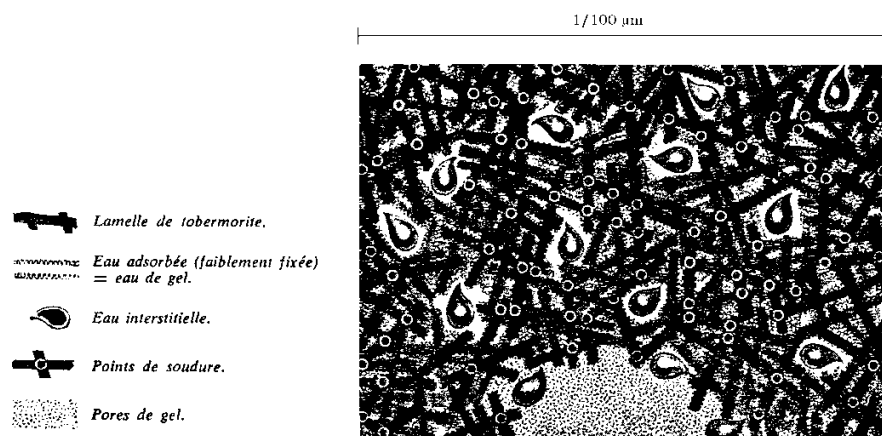


Figure IV-16 : examen microscopique du gel de tobermorite

Certains auteurs s'accordent à donner au gel de tobermorite (Figure IV-16) la forme de lamelles (ou feuilletés) élémentaires ayant pour dimensions :

- longueur : de l'ordre du 1/100 μm;
- 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)x3 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	

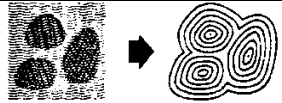
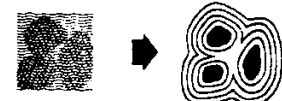



Dans le cas d'un rapport E/C = 0,40, V_E/V_C vaut 1,2 et la ventilation des volumes occupés par l'eau et le ciment se présente comme suit (Tableau IV-15):

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 %		Ciment = 40 %

Il est intéressant de connaître comment se présente la pâte de ciment durcie lorsque le rapport E/C est différent de 0,40 (Tableau IV-16).

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 regroupent 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 déforment 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 hydratation du ciment ($E/C \neq 0,4$)

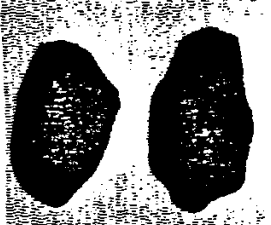
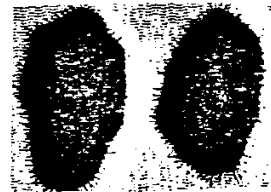
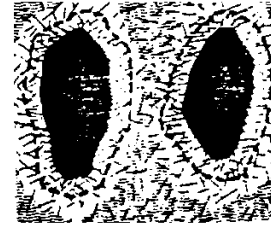
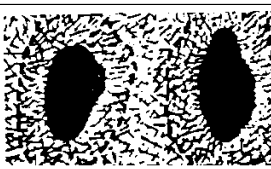

$E/C = 0,50; \frac{V_E}{V_C} = 1,5$	
$V_E + V_C = 100$	eau résiduelle capillaire = 12 %
$V_E + \frac{V_E}{1,5} = 100$	pores de gel $0,45 \times 40 \% = 18 \%$
$1,72 V_E = 100$	eau fixée chimiquement $0,55 \times 40 \% = 22 \%$
eau = 60 %	
Ciment = 40 %	Ciment = 40 %

$E/C = 0,50; \frac{V_E}{V_C} = 0,9$	
$V_E + V_C = 100$	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 gâchée avec 0,5 g d'eau (E/C = 0,5). Chaque grain de ciment se trouverait entouré d'une pellicule d'eau de 500 mm ³ /500000 mm ² , soit 1/100 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 cm ² /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 réassembler 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 modifiée	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	
	Ambiance ou contacts anormaux	Température basse (période hivernale)	CEM I 52,5	
		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 inévitablement 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 ferrailage, 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.

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

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.

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 polyéthylène (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

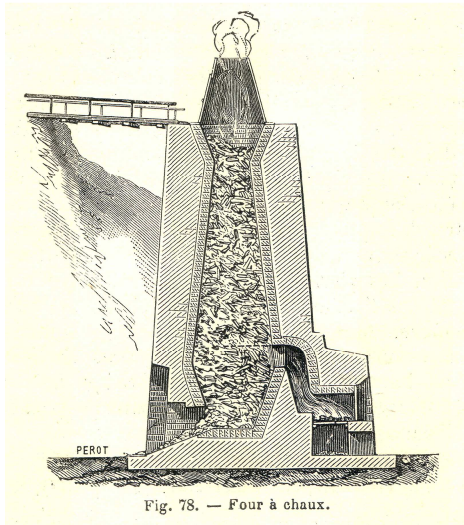
Les chaux aériennes sont obtenues par calcination du calcaire vers 850°C dans des fours verticaux ou des fours à tambours (

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 forme de blocs de granulométrie (100 à 200 mm) afin d'obtenir une bonne circulation des gaz chauds. 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 %.



Four à chaux ancien (avec enfournement du calcaire et du combustible)



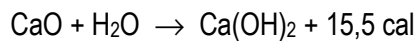
Four à chaux sur le site de Moha (photo T. Japin, 2008)

Figure V-1 : fours à chaux

Tableau V-1 : calcination du calcaire et obtention de la chaux vive

Caractéristique	CaCO₃	→ CaO	+ CO₂
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	

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 Ca(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: 5µm). Il y a lieu de prendre des précautions pour que la chaux éteinte ne se recarbonate pas en contact avec le CO₂ 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	+ H₂O	→ 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 33,1cm³/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 moulue 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):

$$i = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

Tableau V-4 : indice d'hydraulicité et prise de différentes chaux hydrauliques

Types de chaux	% d'argile	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

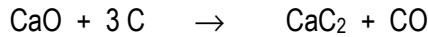
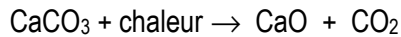
V.1.2.2 Mode de réaction

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.

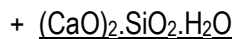
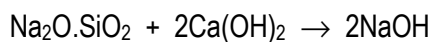
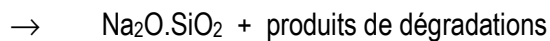
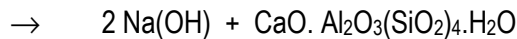
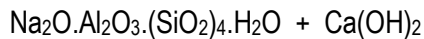
V.1.3 Chaux hydrauliques artificielles

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 ressuage 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 **bâtard** 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'adjoindre 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. 10³ T) : surtout chaux hydraulique;
- traitement des eaux (265. 10³ T) : station d'épuration;
- traitement des effluents gazeux (116. 10³ T) :
 - fixation du SO₂ (ou HCl ou HF)
$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \text{ (sulfogypse : voir chapitre "Plâtre")};$$
 - 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. 10³ T) (y compris les chaux magnésiennes);
- chimie (52. 10³ T) – CaC₂, CaCO₃ précipité;
- pâte à papier (68. 10³ T) (270 kg/tonne de papier).

V.2 Plâtre

Le plâtre est un liant hydraulique obtenu par cuisson du gypse CaSO₄.2H₂O vers 250°C. Il comprend surtout, sous sa forme commune, un hémihydrate CaSO₄.½ H₂O 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, CO₃ et SO₄. 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).

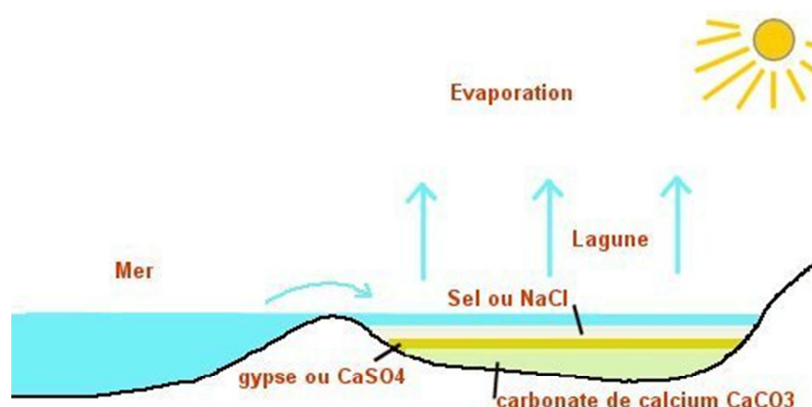


Figure V-3 : formation du gypse (ou du CaSO₄)

Il peut également être d'origine artificielle : le *phosphogypse* se forme lors de la fabrication de l'acide phosphorique, par procédé humide, à partir 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 bihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), 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.

CHAPITRE VI : BETONS

VI.1 Introduction

Les bétons sont des matériaux composites formés principalement d'un liant et de matériaux de charges. Le liant est habituellement constitué des produits de réactions entre les ciments et l'eau. Les matériaux de charges sont constitués de particules minérales (filler, sables et granulats) dispersées dans la phase continue (le liant) et ces matériaux forment le squelette granulaire du béton.

Comme dans tout matériau composite, il existe entre la phase continue (le liant) et la phase dispersée (le squelette granulaire) une interface. Cette zone possède des caractéristiques particulièrement importantes pour les propriétés du composite.

Pour fabriquer un élément en béton, il faudra :

- Choisir judicieusement les constituants (eau, ciments, sables, graviers): choix portant sur la "quantité" et la "qualité" de ces constituants),
- Assurer un mélange convenable des constituants,
- Eventuellement transporter le mélange sur le site de moulage,
- Placer le mélange dans un moule ou un coffrage plus ou moins compliqué et encombré d'armatures,
- Compacter le mélange pour assurer un placement correct dans le moule ou le coffrage et pour évacuer l'air introduit lors de l'opération de mélange (tout en évitant une ségrégation des constituants),
- Favoriser une hydratation convenable des éléments réactifs afin d'obtenir un matériau composite performant et durable,
- Eventuellement, protéger le béton au jeune âge.

Le responsable de la fabrication d'un élément en béton doit maîtriser les caractéristiques et propriétés du mélange qui n'a pas encore réagi (béton frais), du mélange en cours d'hydratation (béton jeune) et du mélange stabilisé (béton durci).

Ces caractéristiques et propriétés dépendent des caractéristiques et propriétés des composants, des conditions de mise en œuvre mais aussi des conditions dans lesquelles les réactions auront lieu.

VI.2 Granulats

VI.2.1 Définitions

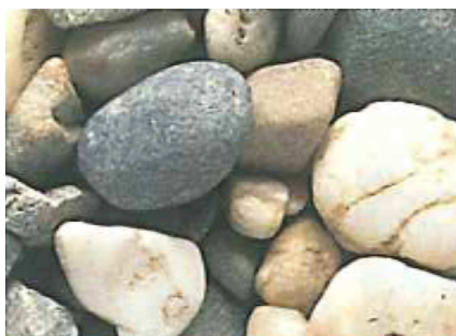
Le granulats pour béton est un matériau composé de substances minérales naturelles et/ou artificielles, concassé et/ou non concassé, apte à la production du béton. Le granulats courant possède une masse volumique comprise entre 2000 et 3000 kg/m³ (EN 1097-6).

Le calibre ou classe granulaire (d/D) définit un granulats par ses limites granulométriques conventionnelles d (la plus petite dimension) et D (la plus grande dimension).

On distingue différents types de granulats en fonction de leur provenance ou de leur granulométrie (Tableau VI-1) et Figure VI-1.

Tableau VI-1 : définitions des granulats et sables

Référence	Définition
Gravier roulé	granulats de forme arrondie d'origine alluvionnaire avec $d > 2$ mm
Gravier concassé	granulats provenant de la fragmentation mécanique des pierres avec $d > 2$ mm (calcaire concassé, porphyre concassé, gravier concassé)
Pierre concassée	granulats provenant de la fragmentation mécanique des pierres avec $d > 2$ mm (calcaire concassé, porphyre concassé, gravier concassé)
Sable	granulats dont les dimensions satisfont aux conditions suivantes (pour les sables naturels de construction) (selon PTV 401-1995) : <ul style="list-style-type: none">• au moins 85 % des grains passent au tamis de 4 mm;• la fraction comprise entre 2 mm et 0,08 mm est au moins égale à 50 % de la masse des grains; le passant au tamis de 0,08 mm représente au maximum 30 % de la masse des grains
Granulats légers	granulats constitués de grains à structure poreuse et ayant une masse volumique réelle inférieure à 2000 kg/m ³ déterminée selon la norme ISO 6783
Fraction filler (ou fine)	fraction d'un granulats passant entièrement au tamis de 0,08 mm d'ouverture de maille



Granulats roulés 4/14



Granulats concassés 2/8

Figure VI-1 : différents types de granulats

VI.2.2 Caractéristiques des granulats pour béton

Les granulats doivent :

- être inaltérables à l'eau et au gel;
- être propres (pas de matières argileuses);
- avoir une forme qui minimise les vides entre grains lorsqu'ils sont en tas;
- avoir une bonne résistance à l'écrasement (supérieure à celle visée pour les bétons – sauf pour les bétons légers);
- provenir d'une roche homogène (constance des caractéristiques).

Les granulats ne doivent pas contenir d'impuretés susceptibles d'altérer les caractéristiques des bétons.

VI.2.3 Gravillons et cailloux

VI.2.3.1 Caractéristiques géométriques

VI.2.3.1.1 Granularité

La granularité est la distribution dimensionnelle élémentaire d'un granulat et elle est déterminée sur base de la granulométrie qui consiste en une opération de tamisage sur une série de tamis normalisés. *De nouvelles normes européennes sont d'application depuis le 1 juin 2004, avec des tamis légèrement différents.*

Les valeurs tolérées pour chaque tamis conduisent à la définition d'un fuseau granulaire. La courbe granulométrique d'un gravier 4/14 ou 4/32 doit se trouver à l'intérieur du fuseau défini à la Figure VI-2.

Tableau VI-2 : fuseaux granulométriques des pierres concassées [NBN B 11-101 (1975)]

Calibre	Passants en % sur les tamis de contrôle (ouvertures en millimètres)													
	1,00	2,00	4,00	6,30	7,10	10,0	14,0	20,0	25,0	31,5	40,0	50,0	56,0	71,0
2/4	0-5	1-20	80-99	100										
2/7	0-5	1-15	25-55		85-99	100								
4/7	0-3	0-7	1-20		80-99	100								
7/10	0-3		0-8		1-20	80-99	100							
7/14	0-3		0/8		1-15	28-58	85-99	100						
7/20	0-3		0-8		1-15	14-38	39-69	85-99		100				
10/14	0-3			0-9		1-20	80-99	100						
14/20	0-3					0-12	1-20	80-99		100				

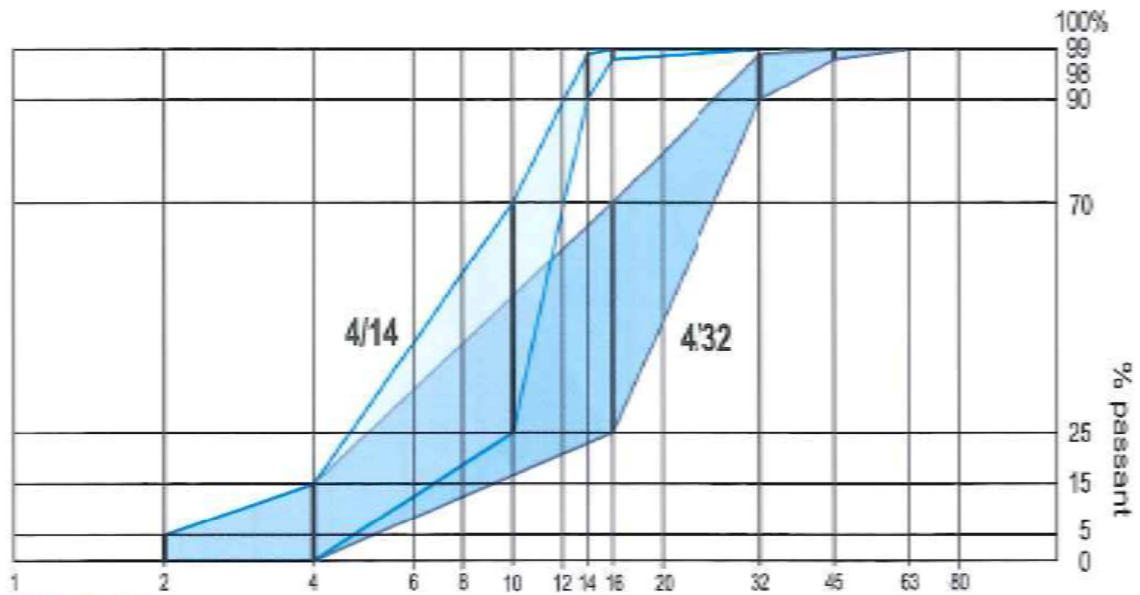


Figure VI-2 : fuseau granulométrique – graviers 4/14 et 4/32

VI.2.3.1.2 Dimension maximale du granulat

La classe granulaire d'un granulat (calibre) est désignée par (d/D) mais des normes autorisent 15 % de grains supérieurs à D et 15 % de grains inférieurs à d. La valeur D_{max} est importante car constitue une des données de base pour la formulation des bétons.

VI.2.3.1.3 Teneur en fines

La teneur en fines d'un granulat est exprimée par le pourcentage en masse qui passe au travers d'un tamis de 0,08 mm (0,064 selon les projets de normes européennes) [essais selon NBN B 11-209 (1991) – tamisage sous eau].

Il y a lieu de distinguer la qualité et la quantité des fines. Les fines argileuses sont nocives à la qualité du béton, même en faible quantité (0,5 %) tandis que des fines non argileuses peuvent être prises en compte dans la formulation des bétons. La quantité des fines peut être évaluée par 2 essais, l'équivalent sable et la valeur au bleu de méthylène (voir VI.2.4.3).

VI.2.3.1.4 Forme des grains

La forme d'un granulat est déterminée par l'indice de forme [NBN B 11-203 (1982) – *Essai des pierres concassées – indice de forme et pourcentage de pierres plates*]. Le principe consiste à mesurer l'épaisseur et la longueur de chaque pierre. L'opération est reproduite sur plusieurs pierres. L'épaisseur d'une pierre est la distance entre 2 plans parallèles les plus rapprochés enserrant la pierre, tandis que la longueur d'une pierre est la distance entre 2 plans les plus éloignés.

Valeur de l'indice de forme : sphère = 1; cube = 0,577.

L'indice de forme a une influence considérable sur la formulation des bétons car il joue sur la porosité du squelette granulaire et sur l'*ouvrabilité* du béton.

VI.2.3.2 Caractéristiques physiques

VI.2.3.2.1 Masse volumique en vrac (masse volumique apparente)

La masse volumique en vrac est déterminée selon la norme NBN B 11-206 (1981). Pour une même classe granulaire, la masse volumique en vrac de pierres concassées est inférieure à celle des graviers roulés car les concassés s'imbriquent moins bien et produisent des vides intergranulaires plus élevés :

$$\rho_s = M_k / V_s \quad (\text{kg/m}^3)$$

M_k = la masse de granulats contenus dans un volume V_s .

La valeur de ρ_s dépend du degré de compactage des granulats dans le récipient de mesure.

VI.2.3.2.2 Teneur en eau

L'eau contenue dans ou sur des granulats va influencer la formulation des bétons car elle peut influencer le rapport E/C. Il faut en tout cas évaluer ce paramètre selon la norme B 11-201 (1991) – "Essais des granulats – teneur en eau des pierres concassées et graviers".

VI.2.3.2.3 Masse volumique réelle des grains

La masse volumique réelle d'un gravier est le rapport entre la masse du gravier sec au volume réellement occupé par le gravier :

$$\rho_k = M_k / V_k \quad (\text{kg/m}^3)$$

M_k = la masse des granulats secs

Cette détermination peut se faire sur plusieurs grains en même temps. En effet, si on connaît:

M_1 = la masse des granulats saturée d'eau et séchée en surface,

M_2 = la masse de récipient de mesure rempli d'eau,

M_3 = la masse du récipient de mesure contenant les agrégats et complété par l'eau,

on peut en déduire V_k à partir de la relation

$$M_3 = M_2 - \rho_{\text{eau}} V_k + M_1$$

VI.2.3.2.4 Masse volumique absolue

C'est le rapport de la masse d'un granulat sec au volume de celui-ci (sans les trous entre et dans les grains). Pour cette détermination, les grains sont moulus en une fine poudre.

$$\rho_a = M_a / V_a \quad (\text{kg/m}^3)$$

Le volume V_a d'une masse M_a de poudre est déterminé au moyen d'un pycnomètre ou au moyen d'un volumètre (Le Chatelier).

VI.2.3.3 Caractéristiques mécaniques

VI.2.3.3.1 Dureté

La dureté est évaluée par plusieurs méthodes normalisées. Pour chacune d'elles, on soumet le granulat à une sollicitation mécanique statique ou dynamique et on mesure la quantité de fines qui résulte de cette sollicitation. Il s'agit des essais suivants :

- résistance à la compression statique [NBN B 11-205 (1981)];
- essai Los Angeles [NF P 18-573 (1990)];
- essai d'usure Micro-Deval [NF P 18-572 (1990)];
- essai de fragmentation dynamique [NF P 18-574 (1990)].

VI.2.3.3.2 Résistance au polissage des granulats

Pour les bétons routiers, il est demandé que les granulats résistent à l'effet de polissage dû aux passages de véhicules. Cette propriété est mesurée par un essai de polissage accéléré selon la norme anglaise BS 812: Part 114 (1989).

VI.2.3.4 *Caractéristiques chimiques et minéralogiques*

Certains constituants des granulats pourraient affecter défavorablement la durabilité des bétons et en particulier des bétons armés sensibles à la présence de chlorure. Il y a lieu d'évaluer la susceptibilité à des réactions, en particulier entre des silices amorphes de certains granulats et des alcalins d'origines diverses. Il s'agit des réactions alcalis-silices qui sont la source de dégradations importantes des bétons.

VI.2.4 Granulats fins

VI.2.4.1 *Caractéristiques géométriques*

VI.2.4.1.1 Granularité

Pour déterminer la granulométrie d'un sable, on utilise les tamis de 6,3; 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,080 mm. Dans certains cas, la fraction inférieure à 0,080 mm est analysée par des techniques particulières (granulométrie laser).

La courbe granulométrique permet également de définir le "module de finesse", c'est-à-dire la somme, divisée par 100 des pourcentages cumulés obtenus sur les tamis de 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 et 4 mm.

VI.2.4.1.2 Teneur en fines

Comme signalé précédemment, les sables à forte teneur en fines et pour autant que celles-ci ne soient pas argileuses, peuvent être favorables à la qualité du béton, pour autant que l'on en tienne compte dans la formulation du béton.

VI.2.4.1.3 Forme des grains

On peut distinguer les sables de concassage (grains à arête vive) et les sables roulés (grains ronds). Il existe une norme française qui permet d'évaluer l'angularité des grains de sable via un "coefficient d'écoulement" défini suivant la mesure du temps que met une quantité fixe de sable sec pour s'écouler au travers d'un orifice normalisé (un sable de concassage met plus de temps pour s'écouler qu'un sable à grains ronds).

VI.2.4.2 *Caractéristiques physiques et mécaniques*

Il n'existe pas d'essais particuliers pour les sables.

VI.2.4.3 *Caractéristiques chimiques*

Il s'agit d'essais prévus pour déterminer la propreté des sables.

VI.2.4.3.1 Equivalent - sable

L'équivalent - sable est évalué selon la norme NBN B 11-014. Un échantillon de sable est lavé au moyen d'une solution floculante qui agglomère les particules les plus fines. La solution est déversée dans une éprouvette où le sable proprement dit sédimente en premier lieu, suivi du floculat qui vient se déposer ensuite à sa surface.

Le rapport ($\times 100$) entre la hauteur du sable sédimenté et la hauteur totale du dépôt (sable + floculat) = équivalent sable.

VI.2.4.3.2 Valeur de bleu de méthylène

L'essai est réalisé selon la norme NBN B 11-210 sur les fines du sable. La valeur de bleu de méthylène s'exprime par la quantité de bleu en grammes consommés par 100g de fines. La quantité de bleu consommée est une indication de la quantité d'argile dans les fines du sable.

Sur base des deux essais précédents, on distingue 3 classes :

- classe a : $ES \geq 60$ ou $VB < 1$
- classe b : $ES \geq 50$ ou $VB < 1,5$
- classe c : $ES \geq 40$ ou $VB < 2$.

VI.2.4.3.3 Teneur en matières organiques

La teneur en matières organiques est déterminée selon les méthodes décrites dans la norme NBN S 89-207 (1969). Les matières organiques perturbent ou empêchent la prise du ciment : leur quantité maximale est fixée à 0,5 %.

VI.2.5 Autres granulats

Il s'agit ici de granulats naturels ou artificiels, le plus souvent poreux.

VI.2.5.1 Granulats naturels

Exemple : pierre ponce

- Masse volumique des bétons obtenus avec ces granulats : 800 à 1300 kg/m³.
- Résistance à la compression (sur cube) : 8,5 à 17 MPa (béton).

VI.2.5.2 Sous-produits industriels

Exemples : laitier de haut-fourneau expansé, mousse de fer, cendres frettées.

VI.2.5.3 Granulats artificiels légers

- Lave volcanique vitreuse traitée chimiquement (perlite).
- Les bétons obtenus avec granulats présentent une masse volumique apparente de 400 à 800 kg/m³ et une résistance à la compression sur cube de 1 à 8 MPa.
- Granulats légers pour bétons structurels (béton à 20 – 60 MPa). Il s'agit de granulats formés de grains avec une structure interne poreuse et une peau externe (exemple : argile expansé ou schiste expansé).

VI.2.6 Granulats recyclés

Vu les problèmes posés par la mise en décharge de bétons provenant de structures démontées, des installations ont été mises au point pour broyer les bétons afin d'obtenir des granulats.

Ceux-ci sont composés des anciens granulats avec des parties de liants qui n'ont pas été détachées des granulats lors du broyage. Ces granulats ne peuvent pas être utilisés pour des bétons à performances dans la mesure où ils pourraient contenir des éléments nocifs (sulfate, chlorure, alcalis, granulats sensibles aux réactions alcalis-granulats, ...).

VI.3 Mortiers et bétons frais

VI.3.1 Introduction

Les mortiers sont des mélanges de pâte de ciment (eau + ciment) et de sable. Les bétons normaux sont des mélanges de pâte de ciment (eau + ciment) + sable + granulats. Il existe plusieurs méthodes pour exprimer une "recette" de béton. On peut doser les éléments en volume ou en poids.

VI.3.1.1 Dosage en volume (volume apparent des constituants)

Le béton sera composé de (x) litres de granulats + (y) litres de sable + (z) litres d'eau + (w) litres d'eau. Cette façon est peu précise car le volume apparent d'un matériau granulaire dépend de son compactage. Pour les sables, le volume apparent dépendra de la quantité d'eau qu'il pourrait contenir (foisonnement). Cette méthode de dosage n'est pratiquement plus utilisée, vu la précision demandée pour les formulations actuelles.

Elle reste toutefois utile sur chantier (Figure VI-3), pour la préparation de petites quantités (< 1 m³). La pierraille et le sable doivent être stockés sur une surface propre et dure, et couverts d'une bâche. Les sacs de ciment sont conservés dans un endroit sec.

DESTINATION DU BÉTON		PIERRAILLE CHOISIE OU DISPONIBLE	NOMBRE DE VOLUMES POUR 1 VOLUME DE CIMENT			NOMBRES DE VOLUMES NOMBRES DE LITRES de beton frais obtenu
			NOMBRE DE LITRES (KG) POUR 1 SAC DE 50 KG DE CIMENT			
			Pierraille	Sable du Rhin	Eau	
BÉTONS DE STRUCTURE	qualité supérieure (bétons extérieurs, armés ou non, soumis à la pluie et/ou au gel)	4/28	2 3/4 volumes 110 litres (180 kg)	1 volume 45 litres (75 kg)	1/2 volume 20 litres	3 1/4 volumes 135 litres
		4/14 ou 7/20	2 1/2 100 (160)	1 45 (75)	1/2 20	3 120
		2/7	1 3/4 75 (105)	1 45 (75)	1/2 20	2 1/2 105
	qualité ordinaire (bétons extérieurs ou intérieurs, armés ou non, protégés de la pluie et du gel)	4/28	3 130 (205)	1 1/2 60 (100)	2/3 25	3 3/4 160
		4/14 ou 7/20	2 3/4 115 (160)	1 1/2 60 (100)	2/3 25	3 1/3 140
		2/7	2 85 (120)	1 1/2 60 (100)	2/3 25	3 125
BÉTONS DE FONDATION	avec sable du Rhin	4/28, 7/20 ou 4/14	3 3/4 155 (220)	2 80 (130)	3/4 30	4 1/3 180
	avec sable fin		3 1/2 145 (200)	2 85 (110)	3/4 30	4 165

Figure VI-3 : dosages (à titre d'exemple) réalisés en volume sur chantier [1]

Il est également essentiel de respecter une séquence stricte d'introduction des composants dans la bétonnière, de façon à éviter notamment la formation de grumeaux.

VI.3.1.2 Dosage en masse

Ce dosage est le plus précis. Dans les formulations, les masses des composants sont représentés par des lettres majuscules (P = masse du granulat sec; S, C, E expriment les autres composants principaux). La composition d'un béton « traditionnel » est proposée dans le tableau I.1, sur base de matériaux de type siliceux et d'un ciment de type CEM I.

Tableau VI-3 : composition en poids de béton (à titre d'exemple)

Matériaux	Volumes absolus	Masse spécifique (daN/m ³)	Masses (daN)
granulats	0.5	2650	1325
sables	0.25	2650	662.5
ciment	0.1	3100	310
eau	0.15	1000	150
TOTAL	1	-	2447.5

Il faut toutefois encore tenir compte de la présence d'air dans la matrice de béton.

VI.3.2 Microstructure de l'interface pâte de ciment - sable et gravier

Même si les éléments du squelette granulaire n'interviennent pas directement dans l'hydratation, leur présence n'est pas neutre vis-à-vis des phénomènes qui se produisent pendant l'hydratation.

VI.3.2.1 Effet purement physique

Les éléments pierreux vont influencer la position des grains de ciment dans le mélange. A proximité des granulats et par effet de parois, la *densité volumique* des grains est plus faible, ce qui signifie un rapport E/C plus élevé ; dès lors, la structure formée sera différente de celle formée à plus longue distance des granulats. S'il y a plus d'eau à proximité des granulats, il y a plus de place disponible pour la précipitation des espèces les plus mobiles. On constate davantage de cristaux de Ca(OH)₂ à proximité des granulats (

Figure VI-4).

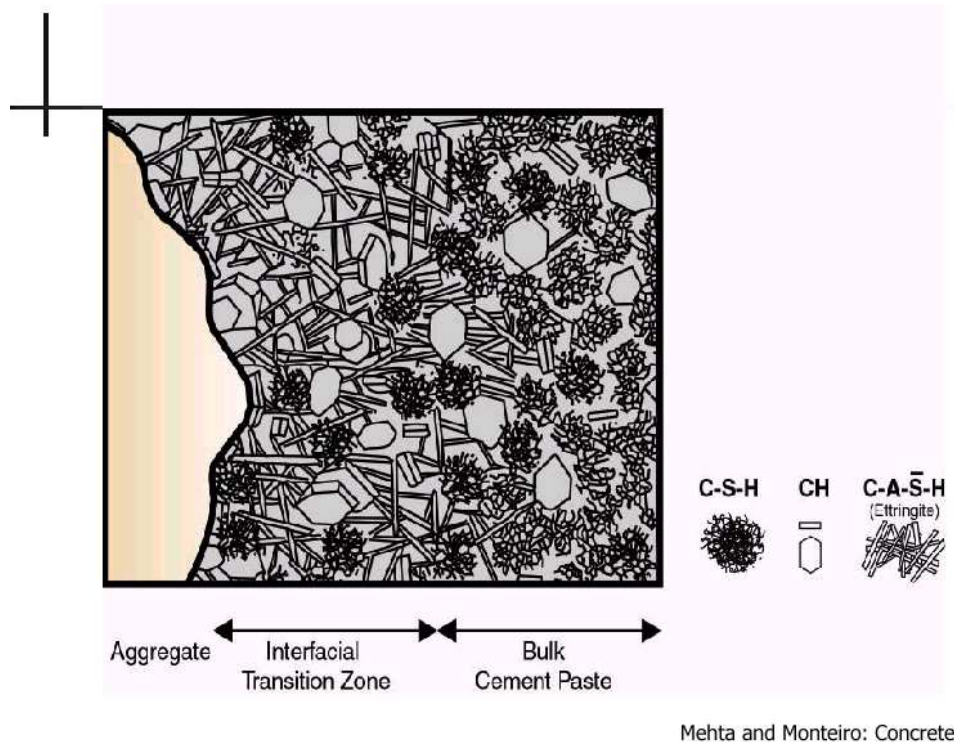


Figure VI-4 : zone de transition interfaciale entre granulats et pâte de ciment

VI.3.2 Effets physico-chimiques

La présence des graviers peut influencer la microstructure de la pâte de ciment, en agissant sur la précipitation des cristaux, via la "présence" de germes qui vont favoriser la création et le développement des espèces cristallines.

D'autre part, vu la composition chimique de la pâte de ciment et son pH élevé (± 13), le fluide interstitiel pourrait réagir chimiquement avec des éléments de granulat. Les granulats calcaires sont moins "inertes" que les granulats siliceux à ce genre de sollicitations chimiques : par exemple, la réaction du C_3A avec certaines formes de calcaire ($CaCO_3$) pourra donner des *carboaluminates*.

VI.3.3 Phénomènes physico-chimiques

VI.3.3.1 Phénomènes influencés par l'hydratation

La quantité de chaleur dégagée par l'hydratation de la pâte de ciment sera partiellement absorbée par les granulats, qui sont plus ou moins conducteurs.

Les modifications de volume de la pâte de ciment vont se répercuter sur le volume du béton mais en tenant compte qu'une partie de ce volume est inerte. D'autre part, si les granulats s'appuient les uns sur les autres, le retrait de la pâte de ciment située dans les vides entre les granulats ne se répercutera pas au niveau du volume extérieur du béton.

Ce retrait interne empêché peut générer des tensions internes dans la pâte de ciment, tensions qui pourraient dépasser la cohésion de celle-ci et conduire à des fissures internes. Une teneur plus élevée en granulats entraîne cependant un retrait global plus faible.

VI.3.3.2 Phénomènes non influencés directement par l'hydratation

VI.3.3.2.1 Ségrégation – ressuage

Vu les différences entre les masses volumiques des divers constituants, il faut s'attendre à ce que sous l'effet de la pesanteur les éléments sédimentent. Les plus gros éléments sédimentent plus rapidement. Ces déplacements du gravier vont provoquer un mouvement d'eau vers le haut. L'eau en se déplaçant entraîne les éléments qui, vu leur finesse, sont moins attirés vers le bas ou sont plus freinés à cause de leur surface spécifique.

Finalement, en cas de sédimentation du granulats, la couche supérieure de la surface du béton est formée d'eau et de particules fines. On obtient, d'une part un matériau non homogène, et d'autre part l'eau située en surface va avoir tendance à s'évaporer, ce qui va entraîner d'autres inconvénients pour le béton (fissuration, hydratation incomplète, ...).

La mesure conventionnelle du ressuage peut être réalisée selon les prescriptions de la norme NBN B 15-226.

VI.3.3.2.2 Retrait à l'état plastique

La ségrégation engendre le ressuage; ensuite, ce volume d'eau va avoir tendance à s'évaporer si l'humidité de l'air le permet (humidité inférieure à 100 % H.R.). La vitesse d'évaporation sera fonction du degré d'humidité de l'air, de la température, de la vitesse de déplacement de l'air sur la surface du béton, etc. Le volume d'eau évaporé sera à soustraire du volume du béton.

Ensuite, si l'eau située entre les grains de ciment, de sable et de gravier s'évapore, ces éléments solides vont se rapprocher via les tensions superficielles. Ce déplacement des grains, s'il est empêché par frottement sur les couches inférieures qui sont encore complètement immergées dans l'eau, va provoquer des tensions dans un matériau qui n'a pas encore de cohésion et ainsi être à l'origine de fissures. Ces fissures sont plus larges en surface et leur largeur diminue lorsque l'on va vers l'intérieur du béton.

Le retrait à l'état plastique peut aussi se produire sans ressuage et donnera les mêmes effets. Le développement des fissures est fonction de la cinétique de création des tensions mécaniques et de la cinétique de création de la cohésion du béton. Si les tensions se développent après que le béton a acquis une cohésion suffisante, les tensions, si elles restent faibles, auront un effet moindre sur la fissuration.

VI.3.3.3 Propriétés rhéologiques du béton frais

Le béton frais est une dispersion dans l'eau de particules solides allant de quelques centièmes de microns (fumée de silice) à plusieurs dizaines de millimètres (gros gravier), en passant par des particules de 20 ou 30 microns (granulométrie moyenne du ciment).

Lorsqu'on tente de déformer ce matériau, on constate qu'il ne se comporte pas comme un fluide "parfait" (newtonien) mais qu'il présente des comportements rhéologiques particuliers (seuil de cisaillement, thixotropie, ...).

Les mesures classiques de viscosimétrie ne sont généralement pas pratiquées sur les bétons mais celles-ci sont remplacées par des mesures "conventionnelles" qui décrivent la facilité avec laquelle un béton peut s'écouler dans un coffrage. La plupart des essais conventionnels datent de plus de 50 ans et sont encore utilisés actuellement vu leur caractère "universel". Les principaux essais sont :

- l'affaissement au cône d'Abrams (Slump test),
- l'étalement à la table à secousses (Flow test),

- l'essai au consistomère Vebé.

La norme belge NBN B 15-001 définit principalement 4 classes de consistance (Tableau VI-4).

Tableau VI-4 : classes de consistance du béton frais

Consistance	Affaissement [mm]	Étalement	Essai VeBe [s]
Terre humide	$S_1 = 10 \text{ à } 45$	$F_0 = \leq 1,19$	$V_0 = \geq 31$
Ferme	$S_2 = 5 \text{ à } 95$	$F_1 = 1,20 \text{ à } 1,49$	$V_1 = 30 \text{ à } 21$
Plastique	$S_3 = 100 \text{ à } 150$	$F_2 = 1,50 \text{ à } 1,79$	$V_2 = 20 \text{ à } 11$
Fluide	$S_4 = > 150$	$F_3 = 1,80 \text{ à } 2,09$	$V_3 = 10 \text{ à } 5$
		$F_4 = \geq 2,10$	$V_4 = < 4$

VI.4 Béton durci

VI.4.1 Introduction

Il n'est pas possible de définir a priori les propriétés et caractéristiques des bétons sur base de sa composition chimique. D'autre part, lorsqu'on parle de caractéristiques, il y a lieu de préciser s'il s'agit de caractéristiques physiques ou chimiques intrinsèques ou s'il s'agit de propriétés déterminées au moyen d'essais conventionnels normalisés.

Les difficultés rencontrées pour caractériser un béton, proviennent du fait que c'est un matériau *composite*, qu'il est *poreux* et en constante *évolution* (réaction interne et interaction avec l'environnement).

Pour définir un béton, il y a donc lieu de préciser :

- sa composition précise;
- son historique précis depuis sa fabrication (conditions de serrage, de conservation et de maturation);
- ses interactions avec l'environnement dépendant aussi des surfaces d'échanges avec l'environnement et en particulier du rapport surface/volume de l'élément.

VI.4.2 Structure, cohésion et porosité

VI.4.2.1 Détermination de la porosité

La porosité du composite est évaluée indirectement en mesurant la quantité d'eau qui peut pénétrer dans un volume déterminé de béton. Cette détermination est réalisée selon la norme NBN B 15-215. Une masse de béton est plongée dans l'eau à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant (jusqu'à ce que la différence entre deux lectures successives soit inférieure à 0,1 %) (masse M_1). L'éprouvette est ensuite placée dans une étuve réglée à $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. On pèse l'éprouvette régulièrement; lorsque la différence de masse entre deux lectures successives est inférieure à 0,1 %, on obtient la masse sèche du béton (masse M_0).

L'absorption d'eau est alors donnée par $(M_1 - M_0)/M_0$ (%).

Pour obtenir l'absorption d'eau en volume (porosité ouverte du béton), il y a lieu de multiplier le résultat par la densité du béton soit environ 2,4.

Résultats : pour un béton normal, l'absorption d'eau ≈ 6 % soit 14,4 % en volume.

En fait, le béton a absorbé 0,14 unité de volume pour 1 volume de béton.

Sachant que l'eau a rempli principalement la porosité de la pâte de ciment (pores de gel, capillaires divers, microfissures) et de la zone de transition et que, dans un béton classique, la proportion de pâte de ciment représente environ 0,3 unité de volume et pour 0,7 unité de volume pour le granulat, la porosité définie par cette mesure indique que la pâte de ciment a une porosité accessible de 0,14/0,3 ($\approx 50\%$) si les granulats utilisés ont une porosité quasi nulle.

Plus cette porosité est élevée, plus la cohésion du matériau est faible. La phase continue du composite représente la phase la plus faible du composite. La cohésion de la phase continue du composite et sa porosité sont fortement influencées par le rapport E/C.

VI.4.2.2 Détermination de la résistance à la compression

Conventionnellement, la résistance à la compression est déterminée par mesure de la résistance à l'écrasement d'un cube (150mm) ou d'un cylindre ($\Phi 150$ et H300mm) en béton âgé de 28 jours, fabriqué et conditionné dans des conditions normalisées (EN 12390). La résistance à la compression se calcule à l'aide de la formule :

$$f_c = F_{\max}/A$$

avec F_{\max} = la charge de rupture (N) et A = la section de rupture (mm^2).

Le cube de 150mm d'arête constitue l'éprouvette de référence. La norme NBN B 15-220 (addendum n° 1) permet de calculer les facteurs de conversion pour les autres types d'éprouvettes.

Comme le béton est un matériau composite présentant des hétérogénéités plus ou moins importantes, les résultats des mesures effectuées sur lot d'éprouvettes de même composition et maturation, présentent une certaine dispersion autour de la moyenne des résultats f_{cm} . Il faut définir la dispersion et la moyenne pour obtenir la résistance en compression caractéristique f_{ck} , qui est définie comme la valeur de la résistance en dessous de laquelle peut tomber 5 % de la population de toutes les mesures possibles de résistances effectuées sur ce béton :

$$f_{ck} = f_{cm} - 1,64 s \quad (s = \text{l'écart quadratique moyen})$$

La norme EN 206-1 définit plusieurs classes de résistance des bétons; celles-ci sont obtenues par mesure de la résistance caractéristique en compression sur des éprouvettes (cube ou cylindre) à l'âge de 28 jours. Les éprouvettes cubiques ont 15 cm de côté et les éprouvettes cylindriques ont un diamètre de 15 cm et une hauteur de 30 cm (Tableau VI-5).

Tableau VI-5 : classes de résistance des bétons (N/mm^2)

Classe de résistance	C12/15 (*)	C16/20	C20/25 (*)	C25/30 (*)	C30/37 (*)	C35/45	C40/50 (*)	C45/55	C50/60 (*)
f_{ck} cyl. (N/mm^2)	12	16	20	25	30	35	40	45	50
f_{ck} cub. (N/mm^2)	15	20	25	30	37	45	50	55	60

pour éviter la trop grande multiplication des exigences, on recommande les classes marquées (*).

Le module d'élasticité est évalué au départ d'un essai de compression pour lequel on enregistre la déformation en fonction de la tension. On peut aussi calculer le module d'élasticité tangent à partir de la relation suivante:

$$\text{Module tangent : } E_c = 10000 (f_{ck \text{ cyl}} + 8)^{1/3}$$

La norme NBN B15-230 définit le module sécant pour une tension qui correspond à $0,4 \times f_{ck \text{ cyl}}$

$$E_{c \text{ sec}} = 9500 (f_{ck \text{ cyl}} + 8)^{1/3}$$

Le coefficient de Poisson, pour $\sigma_c < 0,5 f_{ck \text{ cyl}}$, varie entre 0,15 et 0,20.

VI.4.2.3 Détermination de la résistance à la traction

Dans un essai de résistance à la compression, on sollicite la pâte de ciment et le granulat. Mais si ceux-ci ont une granularité bien choisie, une partie des efforts se transmet de granulat à granulat, via une mince couche de pâte de ciment qui est comprimée à l'état "confiné".

Dans un essai de traction, les efforts sont également repris par la pâte de ciment et par les matériaux des auréoles de transition. Comme ces matériaux ont une cohésion faible, il n'est pas anormal que les performances soient faibles. De plus, la présence de microfissuration (par exemple due au retrait empêché de la pâte de ciment) va constituer des amorces de rupture. La fragilité de l'auréole de transition se traduira par la faible adhérence entre la pâte de ciment et le granulat. Pour évaluer le comportement du béton en traction, on distingue les essais de :

- traction pure (NBN B 15-211);
- traction par fendage (EN 12390-6);
- traction par flexion (NBN B 15-214).

En général, la résistance à la traction pure représente 1/10 de la résistance à la compression sur cube. Connaissant la résistance caractéristique à la compression sur cylindre de diamètre 150 et de hauteur 300 mm ($f_{ck \text{ cyl}}$), la résistance moyenne en traction f_{ctm} peut être calculée selon :

$$f_{ctm} = 0,3 (f_{ck \text{ cyl}})^{2/3}$$

En général, la résistance à la traction directe est égale à $0,9 \times$ la résistance à la traction par fendage ou est égale à $0,5 \times$ la résistance à la traction par flexion.

VI.5 Prescription des bétons : définition des cibles

VI.5.1 Principes

Afin que les divers intervenants se comprennent, les composants et les exigences ont été normalisés: les normes, soit décrivent les méthodes d'évaluation des caractéristiques des matériaux constitutifs ou des bétons, soit définissent les exigences à obtenir. Les normes EN 206-1 et NBN B 15-001 servent de référence en matière de spécification. Ces documents définissent principalement

les moyens de spécifier un béton. Ils permettent de « commander » un béton à performances spécifiées, en mentionnant :

- (A) : la classe de résistance du béton durci.
- (B1) : le domaine d'utilisation
- (B2) : la classe d'environnement.
- (C) : la classe de consistance du béton frais.
- (D) : la dimension maximale du gros granulat du béton.

L'utilisateur peut exprimer des exigences (E) complémentaires (par exemple le type de ciment, la compatibilité du béton frais avec un certain mode de mise en œuvre, etc.).

On désigne ces exigences par les cibles à atteindre. Il s'agit en général d'obtenir un béton le plus compact possible en tenant compte des conditions précises de mise en place. Les cibles décrites ci-après, définies sur base de deux exigences normatives, fixent les limites, pas les quantités ni les qualités : elles ne permettent donc pas de réaliser un calcul de formulation. Elles donnent toutefois une information précieuse quant aux exigences minimales sur le béton.

Les normes NBN EN 206-1 et NBN B 15-001 prévoient 2 cibles (la résistance et la consistance) et deux autres exigences intervenant au début ou après la processus de mise au point de la formulation : il s'agit de la dimension D_{max} du plus gros granulat et de la classe d'environnement, qui fixe des valeurs maximales pour le rapport pondéral eau/ciment (E/C) et des valeurs minimales pour la teneur en ciment (C) (kg/m^3 de béton frais).

VI.5.2 Cibles "spécifiées"

VI.5.2.1 Résistance caractéristique en compression (A)

La première cible spécifiée concerne la "classe de résistance", désignée par $C_{XX/YY}$. Cette valeur est généralement définie dans le cadre du calcul de la structure. A défaut, elle peut être évaluée sur base de la Figure VI-5, qui fournit quelques indications de résistance minimale en fonction de l'ouvrage à réaliser.

Donnée de base A: choisir la classe de résistance									
CLASSE	C8/10	C12/15	C16/20	C20/25	C25/30	C30/37	C35/45	C40/50	C45/55
$f_{ck,cyl}$	8	12	16	20	25	30	35	40	45
$f_{ck,cube}$	10	15	20	25	30	37	45	50	55
CLASSE	C50/60	C55/67	C60/75	C70/85	C80/95	C90/105	C100/115		
$f_{ck,cyl}$	50	55	60	70	80	90	100		
$f_{ck,cube}$	60	67	75	85	95	105	115		
$f_{ck,cyl}$: résistance sur cylindre (N/mm^2 ; cyl. de 300 mm de hauteur x 150 mm de diam.)						Les éprouvettes sont conservées pendant 28 jours à $(20\pm 2)^\circ C$ sous eau ou dans une chambre où l'humidité relative est $\geq 95\%$			
$f_{ck,cube}$: résistance sur cube (N/mm^2 ; cube de 150 mm de côté)									

Figure VI-5: choix de la classe de résistance d'un béton

Chacune des deux désignations est importante : la résistance sur cylindre $f_{c,cyl}$ est utilisée dans le calcul des constructions en béton tandis que la résistance sur cube $f_{c,cube}$ intervient dans le contrôle de la qualité du béton.

Avant de sélectionner une classe de résistance, il convient de vérifier la résistance minimale exigée pour des raisons de durabilité (§VI.5.2.3).

VI.5.2.2 *Domaine d'utilisation (B1)*

Le domaine d'utilisation indique si le béton est non armé, armé voire précontraint (Tableau VI-6). Pour chaque domaine d'utilisation, la norme définit la teneur maximum admissible en ions chlorés, afin d'éviter les risques liés à la corrosion de l'acier.

Tableau VI-6: domaines d'utilisation du béton (NBN EN 206-1 et NBN B 15-001)

Domaine d'utilisation		Teneur maximum admissible [% Cl ⁻]
BNA	Béton non armé	≤ 1,0
BA	Béton armé	≤ 0,40
BP	Béton précontraint	≤ 0,20

Les ions chlorés peuvent être présents dans les ciments, les granulats, les adjuvants, ...etc.

VI.5.2.3 *Classes d'environnement et exigences de durabilité (B2)*

La norme européenne définit 6 classes d'exposition (Tableau VI-7), en relation avec le risque de corrosion des armatures (XC, XD, XS) ou l'attaque chimique du béton (XF, XA).

Tableau VI-7: classes d'exposition définies dans la norme NBN EN 206-1

Classe	Risque
X0	Aucun risque de corrosion ni d'attaque (risque 0)
XC	Corrosion induite par <u>C</u> arbonatation
XD	Corrosion induite par les chlorures dont l'origine est autre que marine (<u>D</u> eicing slats)
XS	Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer (<u>S</u> ea water)
XF	Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage (<u>F</u> rost)
XA	Attaques chimiques (<u>A</u> gressive environment)

Ces différentes classes d'exposition, qui sont elles-mêmes subdivisées en sous-classes, correspondent à des environnements bien précis et les principales conditions d'utilisation rencontrées dans la réalité (Annexe V.1 : classes d'exposition vs situation réelle).

Au niveau belge, la norme NBN B 15-001 traduit la norme européenne en fonction de la situation spécifique du pays en 13 classes d'environnement (Tableau VI-8). Généralement, une seule classe suffit à définir l'environnement dans lequel le béton est exposé. Les relations entre classes d'exposition et classes d'environnement sont données en Annexe V.2.

Tableau VI-8: classes d'environnement (NBN B 15-001)

CLASSE	DESCRIPTION
E0	Environnement non agressif (uniquement valable pour béton non armé)
EI	Application intérieure (parois intérieures des habitations ou de bureaux)
EE	<i>Application extérieure</i>
EE1	Pas de gel (fondation sous le niveau de gel,...)
EE2	Gel, mais pas de contact avec la pluie (garage ouvert couvert, vide sanit., passage ouvert dans un bâtiment,...
EE3	Gel et contact avec la pluie (murs extérieurs exposés à la pluie,...)
EE4	Gels et agents de déverglaçage (éléments d'infrastructure routière,...)
ES	<i>Environnement marin</i>
	<i>Pas de contact avec l'eau de mer, mais bien avec de l'air marin (jusqu'à 3 km de la côte) et/ou avec de l'eau saum</i>
ES1	Pas de gel (fondations sous le niveau de gel exposées à de l'eau saumâtre,...)
ES2	Gel (murs extérieurs de bâtiments en zone côtière,...)
	<i>Contact avec de l'eau de mer</i>
ES3	Eléments immergés
ES4	Eléments exposés aux marées et aux éclaboussures (murs de quai,...)
EA	<i>Environnement agressif (toujours en combinaison avec une des classes d'environnement ci-dessus)</i>
EA1	Environnement à faible agressivité chimique
EA2	Environnement d'agressivité chimique modérée
EA3	Environnement à forte agressivité chimique

Ces classes d'environnement sont traduites en termes de propriétés minimales du béton : rapport E/C, teneur en ciment, résistance caractéristique en compression. Le type de béton est désigné par T(E/C). A nouveau, 10 types de béton ont été désignés dans la norme (Tableau VI-9).

Tableau VI-9: types de bétons (NBN B 15-001)

Désignation	E/C _{max}	C _{min}	(f _c) _{min}	Teneur en air minimale du béton frais en % pour D _{max}		
				20 à 31,5 mm	11,2 à 16 mm	5,6 à 10 mm
T(1,50)	1,50	-	C8/10	-	-	-
T(1,00)	1,00	-	C12/15	-	-	-
T(0,65)	0,65	260	C16/20	-	-	-
T(0,60)	0,60	280	C20/25	-	-	-
T(0,55)	0,55	300	C25/30	-	-	-
T(0,55A)	0,55	300	C20/25	4	5	6
T(0,50)	0,50	320	C30/37	-	-	-
T(0,50A)	0,50	320	C25/30	4	5	6
T(0,45)	0,45	340	C35/45	-	-	-
T(0,45A)	0,45	340	C30/37	4	5	6

Le Tableau VI-10 permet alors de mettre en correspondance les classes d'environnement avec les exigences appliquées aux propriétés des bétons.

Pour rappel, les valeurs données dans le Tableau VI-10 sont des valeurs limites à respecter, de façon à concevoir un béton suffisamment résistant d'un point de vue mécanique, mais aussi vis-à-vis de l'environnement d'utilisation, en sachant le mettre en œuvre dans de bonnes conditions

d'ouvrabilité (§§ I.3.2.4 et 5). Il reste maintenant à réaliser le dimensionnement à proprement parler, en calculant les différentes quantités des composants, sur base de leur nature et de leurs propriétés intrinsèques.

Tableau VI-10: exigences de durabilité (NBN B 15-001) pour les bétons non armés (BNA), armés (BA) et précontraints (BP).

Classe d'environnement		Exigences de durabilité			
symb.	Description	BNA		BA ou BP	
		Type de béton	Autres exigences	Type de béton	Autres exigences
E0	Environnement non agressif	T(1,00)	(6)		
E1	Application intérieure	T(1,00)		T(0,65)	
EE	Application extérieure				
EE1	Pas de gel	T(1,00)		T(0,60)	
EE2	Gel, mais pas de contact avec la pluie	T(0,55)	(1) (3) (4)	T(0,55)	(1) (2) (3) (4)
EE3	Gel et contact avec la pluie	T(0,55)	(1) (3) (4)	T(0,50)	(1) (2) (3) (4)
EE4	Gel et agents de déverglaçage (présence d'eau contenant des agents de déverglaçage provenant soit de sa fonte sur place, soit de projections, soit de ruissellement)	T(0,45) of T(0,50)A	(1) (3) (4) (7)	T(0,45) ou T(0,45)A	(1) (2) (3) (4) (7)
ES	Environnement marin				
	Pas de contact avec de l'eau de mer, mais bien avec de l'air marin (jusqu'à 3 km de la côte) et/ou avec de l'eau saumâtre				
ES1	Pas de gel	T(0,60)		T(0,50)	
ES2	Gel	T(0,55)	(1) (3) (4)	T(0,50)	(1) (2) (3) (4)
	Contact avec de l'eau de mer				
ES3	Éléments immergés	T(0,55)		T(0,45)	
ES4	Éléments exposés aux marées et aux éclaboussures	T(0,45) ou T(0,50)A	(1) (3) (4) (7)	T(0,45) ou T(0,45)A	(1) (2) (3) (4) (7)
EA	Environnement agressif				
EA1	Environnement à faible agressivité chimique suivant le tableau 2 du NBN EN 206-1:2001	T(0,55)	(5) (8)	T(0,55)	(5) (8)
EA2	Environnement d'agressivité chimique modérée suivant le tableau 2 du NBN EN 206-1:2001	T(0,50)	(5) (8)	T(0,50)	(5) (8)
EA3	Environnement à forte agressivité chimique suivant le tableau 2 du NBN EN 206-1:2001	T(0,45)	(5) (8)	T(0,45)	(5) (8)

(1) La résistance au gel des granulats doit être mesurée suivant la norme NBN EN 1367-1:2000 ou NBN EN 1367-2:1998.
(2) En cas d'utilisation de ciment CEM I et ajout de plus de 33 % de cendres volantes par rapport à la teneur en ciment, la valeur du coefficient k est 0.
En cas d'utilisation de ciment CEM III/A et ajout de plus de 25 % de cendres volantes par rapport à la teneur en ciment, la valeur du coefficient k est 0.
(3) Lors d'ajout au béton de cendres volantes avec une perte au feu comprise entre 5 et 7 %, il y a lieu (outre les exigences formulées à l'article 5.2.5.2.2) de ne pas excéder une quantité de cendres volantes en masse de 25 % par rapport au dosage de ciment en masse. On peut toutefois s'écarter de cette exigence pour autant que l'on ait exécuté des essais d'aptitude à l'emploi selon le prescrit de l'annexe J de la NBN EN 206-1:2001.
(4) Dans le cas de ciments CEM II/B-V, CEM II/B-M (V-...) et CEM V/A sur le sac et/ou le bon de livraison desquels il est mentionné que les cendres volantes utilisées ont une perte au feu de 7 %, ces ciments ne peuvent être utilisés que dans la mesure où la teneur en cendres volantes de ces ciments n'excède pas 25 % de la somme des constituants principaux et secondaires (selon la NBN EN 197-1:2000). On peut toutefois s'écarter de cette exigence pour autant que l'on ait exécuté des essais d'aptitude à l'emploi selon le prescrit de l'annexe J de la NBN EN 206-1:2001.
(5) Un ciment à haute résistance aux sulfates (conforme à la NBN B12-108:2002) doit être utilisé si la teneur en sulfate est > 500 mg/kg dans l'eau ou > 3000 mg/kg dans le sol.
(6) Le béton de type T(1,50) n'est autorisé que dans des cas exceptionnels de bétons non armés tels que, par exemple, les bétons de propreté de fondation.
(7) Béton sans air entraîné sauf si imposé par le prescripteur en fonction du risque de dégâts dus au gel.
(8) Voir paragraphe 6 du tableau 1 et tableau 2 de la norme NBN EN 206-1:2001.

VI.5.2.4 Classes de consistance (C)

L'ouvrabilité est caractérisée très partiellement via des essais de consistance (Figure VI-6). Les deux essais normalisés les plus courants sont l'essai au cône d'Abrams (Slump test) où on mesure la hauteur d'affaissement d'un cône en béton (NBN EN 12350-2) et l'essai à la table à secousses où l'on exprime l'accroissement de diamètre dû à l'étalement du béton suite à 15 chocs normalisés

(NBN EN 12350-5). Ces normes sont différentes des anciennes normes belges utilisées (NBN B 15-232 et NBN B 15-233) ; en particulier, le classement est légèrement différent, de même que le matériel d'essai.

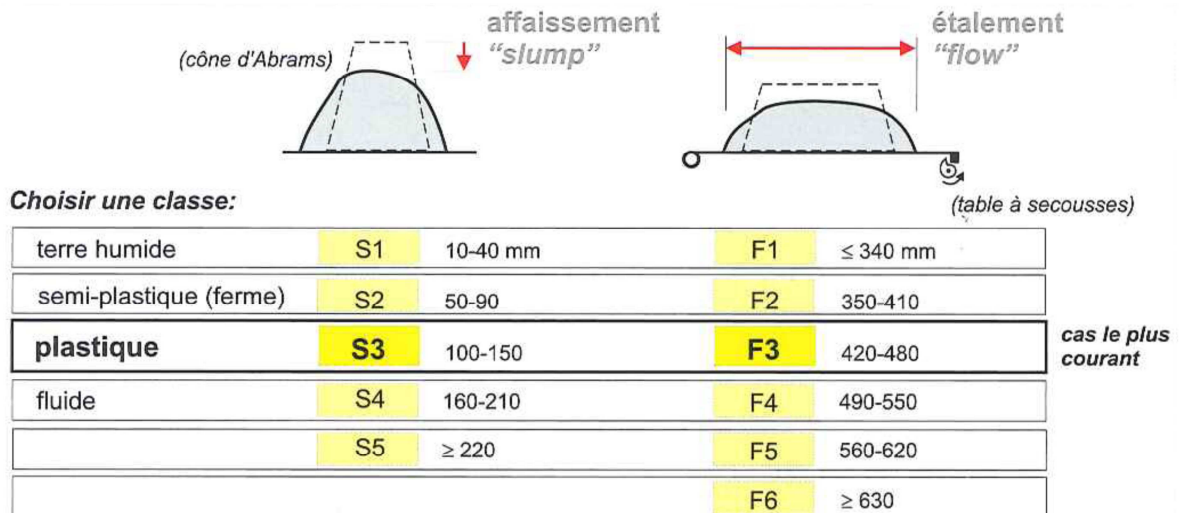


Figure VI-6: choix de la classe de consistance d'un béton (NBN EN 12350-2 et NBN EN 12350-3)

La cible "consistance" est censée représenter l'ouvrabilité du béton frais. L'ouvrabilité désigne les caractéristiques du béton frais en relation avec sa fabrication, son transport, sa mise en place, son serrage, son traitement (cure).

Un béton "ouvrable" signifie un béton facile à malaxer, qui ne présente pas de ségrégation pendant le transport, qui se met en place facilement dans le moule ou le coffrage et autour des armatures, qui se compacte facilement, qui ne présente pas de ségrégation ni de ressuage après mise en place, qui fait prise et durcit selon un planning compatible avec la mise en œuvre et la durée prévue de décoffrage, ...etc. Le béton devra éventuellement être "pompable" ou "auto-nivellant" (mise en place sans compactage).

On comprend que la "consistance" normalisée ne couvre pas l'ensemble de ces exigences mais constitue un point de départ "normalisé".

VI.5.2.5 Diamètre maximum du gros granulat (D)

La dimension nominale maximale des granulats (D_{max}) est la valeur supérieure (D) d'un calibre normalisé (d/D). Il existe 13 dimensions nominales maximales de granulats (Figure VI-7).

Donnée de base D: choisir la dimension nominale maximale du granulat (D_{max})													
Choisir D_{max} dans cette série:	6	8	10	11	12	14	16	20	22	32	40	45	63

Figure VI-7: dimensions nominales maximales de granulats suivant NBN EN 12620

Le calibre des granulats doit être sélectionné [3] de telle sorte que le béton puisse:

- entourer complètement les armatures lors de la mise en place,
- être compacté de manière correcte sans entraîner de ségrégation.

Il est habituellement d'usage de ne pas sélectionner un diamètre supérieur à (Figure VI-8):

- $1/5$ de la plus petite distance entre les parois de coffrage (a),
- $1/5$ de l'épaisseur de la dalle (b),
- $3/4$ du plus petit écartement entre les barres d'armature (c), sauf en cas d'armatures soudées. Dans ce cas, c'est 1,5 fois la plus petite distance.
- $1/4$ de l'espace libre entre les armatures longitudinales utilisées pour la fabrication de pieux moulés dans les sols (d),
- $2/5$ de l'épaisseur de la couche de compression d'un plancher composite (e),
- l'épaisseur d'enrobage (f).

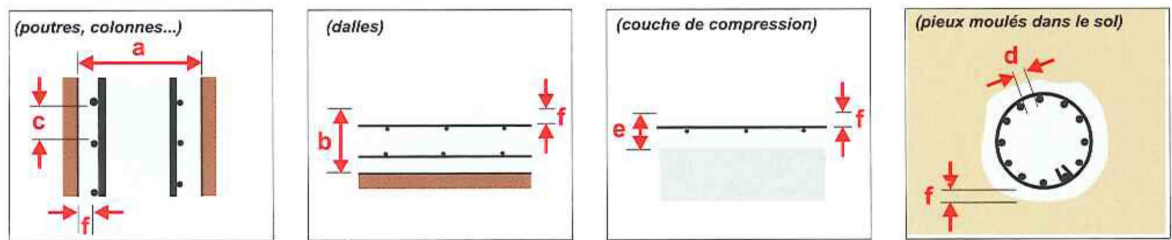


Figure VI-8: dimensions minimales à respecter pour le coulage des bétons

VI.5.3 Exemples d'applications courantes

Quelques applications courantes sont répertoriées dans le Tableau VI-11. Ces informations sont données à titre purement exemplatif [2].

Tableau VI-11: spécifications de bétons pour quelques applications fréquentes

TYPE D'APPLICATION:	DONNÉES À COMPLÉTER :					
	A	B		C	D	E ⁽⁴⁾
		B1 ⁽¹⁾	B2 ⁽²⁾⁽³⁾			

1. FONDATIONS

Fondations non armées pour constructions légères (terrasse, box de garage...)	C25/30	BNA	EE3	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
Fondations non ou légèrement armées (poutres de ceinture, semelles...)						
non exposés au gel	C20/25	BNA	EE1	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
exposés au gel	C25/30	BNA	EE3	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
Béton pour pieux, puits.....	C25/30	BA	EE1	S1-S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾

2. CAVES, SILOS, RESERVOIRS

Béton armé pour murs de cave, constructions étanches...						
non exposés au gel						
a) épaisseurs de paroi ≥ 20 cm	C25/30	BA	EE1	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
b) épaisseurs de paroi de 10 à 20 cm	C25/30	BA	EE1	S3	14, 16 ou 20	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
exposés au gel						
a) épaisseurs de paroi ≥ 20 cm	C30/37	BA	EE3	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
b) épaisseurs de paroi de 10 à 20 cm	C30/37	BA	EE3	S3	14, 16 ou 20	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
Silos couloirs	C35/45	BA	EA3 et EE3	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
Fosses à fumier						
au-dessus du niveau du sol	C30/37	BA	EA2 et EE3	S3	20, 22 ou 32	⁽⁹⁾ , ⁽¹¹⁾
au-dessous du niveau du sol (cave dans une étable).....	C30/37	BA	EA2 et EE1 ⁽¹²⁾	S3	20, 22 ou 32	⁽⁹⁾ , ⁽¹¹⁾

3. CONSTRUCTIONS

Béton pour structures portantes en béton armé						
climat intérieur sec	C25/30	BA	EI	S3	20, 22 ou 32	
extérieur (gel, pas de contact avec la pluie).....	C25/30	BA	EE2	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
extérieur (gel, contact avec la pluie).....	C30/37	BA	EE3	S3	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾

4. SOLS, PARKINGS, ROUTES ...

Béton pour allées, trottoirs, terrasses, ... ⁽⁵⁾	C25/30	BNA	EE3	⁽⁸⁾	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
Béton pour parkings, voies d'accès (véhicules légers),	C35/45	BA	EE4	⁽⁸⁾	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾
Béton pour sols industriels (intérieur) ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾	C25/30	BA	EI	⁽⁸⁾	20, 22 ou 32	
Béton pour sols industriels (extérieur) ⁽⁶⁾	C35/45	BA	EE4	⁽⁸⁾	20, 22 ou 32	⁽¹⁰⁾ , ⁽¹¹⁾

- (1) BNA = béton non armé; BA= béton armé; BP = béton précontraint.
- (2) Les applications ne sont PAS sensées se situer en environnement marin.
- (3) Hormis les silos couloirs et les fosses à lisier, le béton est supposé ne pas être exposé à un environnement d'agressivité chimique faible, modérée ou forte. En pratique, il faut chaque fois vérifier si l'environnement ne contient pas de substances chimiquement nocives pour le béton (comme par exemple les sulfates dans le sol ou l'eau souterraine).
- (4) Ces exigences complémentaires peuvent concerner les composants, le béton frais, la mise en œuvre et/ou le béton durci.
- (5) Dans l'hypothèse où le béton non armé n'est pas en contact avec des sels de déverglaçage. Si c'est le cas, il faut prescrire un C35/45 (donnée de base A) et EE4 (donnée de base B2).
- (6) Aucun traitement de surface éventuel n'est pris en compte.
- (7) Dans l'hypothèse où le sol n'est pas en contact avec de l'eau chargée en sels de déverglaçage ou de l'eau ruisselante provenant de véhicules ou de machines rentrant à l'intérieur.
- (8) Dépend de la méthode de mise en œuvre.
- (9) Ciment à haute résistance aux sulfates (ciment HSR).
- (10) Il faut vérifier que l'eau ou le sol en contact avec le béton ne contiennent aucun sulfate. A partir d'une teneur en sulfates > 500 mg/l dans l'eau et 3000 mg/kg dans le sol, il faut recourir à l'emploi d'un ciment à haute résistance aux sulfates (ciment HSR selon la norme NBN B12-108). Ceci doit être spécifié comme exigence complémentaire.
- (11) Au contact de l'eau, il existe un danger d'une réaction alcalis-silice. L'article 5.2.3.4 de la norme NBN B15-001:2004 contient des règles de prévention de cette réaction, comme l'utilisation d'un ciment avec une teneur en alcalis limitée (ciment LA selon la norme NBN B12-109). L'utilisation d'un ciment LA doit être spécifiée comme exigence complémentaire.
- (12) EE3 pour des murs de cave exposés au gel.

CHAPITRE VII : PIERRES ARTIFICIELLES

VII.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 granulats 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 granulats 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.

VII.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.

VII.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.

VII.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).

VII.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.

VII.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 VII-1).

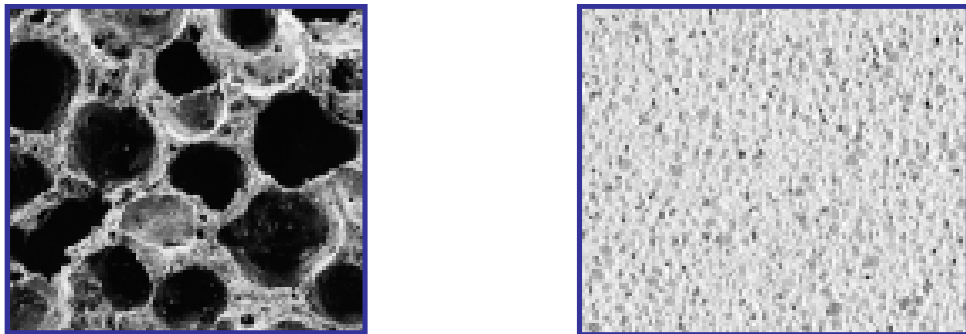


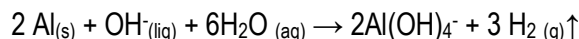
Figure VII-2 : vue des macrocellules (0,5 – 2mm) formées lors du dégagement d'hydrogène

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 VII-1).

Tableau VII-1 : caractéristiques moyennes des bétons cellulaires

Propriétés	
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 ≤ ρ < 450 (kg/m³).

Coefficient de conductivité thermique de calcul λ_U est égal à 0,125 W/mK

Résistance à la compression: f_{bk} ≥ 3 N/mm² (valeur caractéristique).

VII.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.

VII.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 $160/250\mu\text{m}$, 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 gélivité. 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).

VII.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 granulats 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 ségrégeraient 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 VII-2).

Tableau VII-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 ($\lambda = 0,20 \text{ kcal/m.H.}^\circ\text{C}$). Les bétons de pouzzolane ne peuvent être armés.

VII.7 Fibres-ciment

VII.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/mm². 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/mm² 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/mm² 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/mm²
- dans le sens circonférentiel : 3 N/mm²
- dans le sens de l'axe du tuyau : 3 N/mm²

La résistance en compression est quasi indépendante de la direction de la sollicitation et vaut environ 60 N/mm². Le module d'élasticité est de l'ordre de 18.000 à 18.500 N/mm². 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, de 0,33 calorie/h m².m, contre 0,95 pour la brique céramique pleine.

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.

VII.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'enflamment 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 VIII : PIERRES NATURELLES

VIII.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 VIII-1):

- les roches éruptives;
- les roches sédimentaires;
- les roches métamorphiques.

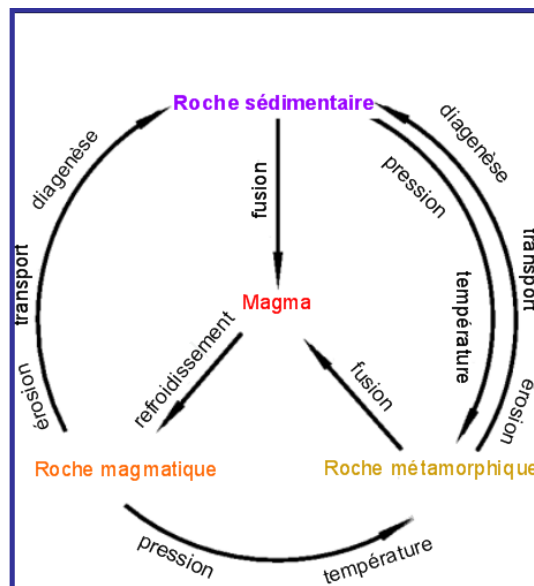


Figure VIII-1: cycle géologique

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.

VIII.2 Natures de roches

VIII.2.1 Roches éruptives

Les roches éruptives (

Figure VIII-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.

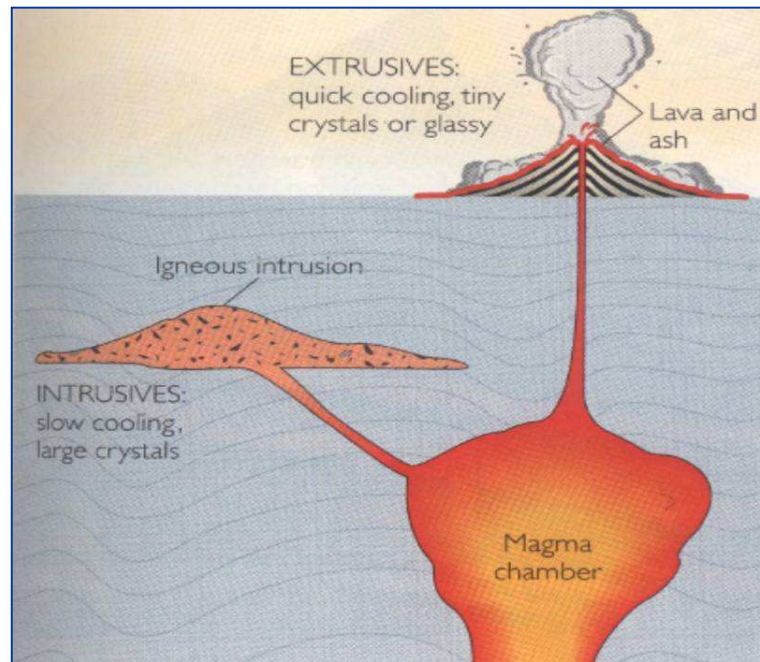


Figure VIII-2 : formation des roches éruptives

VIII.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 $(\text{Na}_2\text{O})_i (\text{CaO})_j (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2)_m$: 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.

VIII.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.

VIII.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.

VIII.2.2 Roches sédimentaires

Les roches sédimentaires proviennent de la désagrégation des roches éruptives et sont, en général, formées par des dépôts stratifiés (

Figure VIII-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.

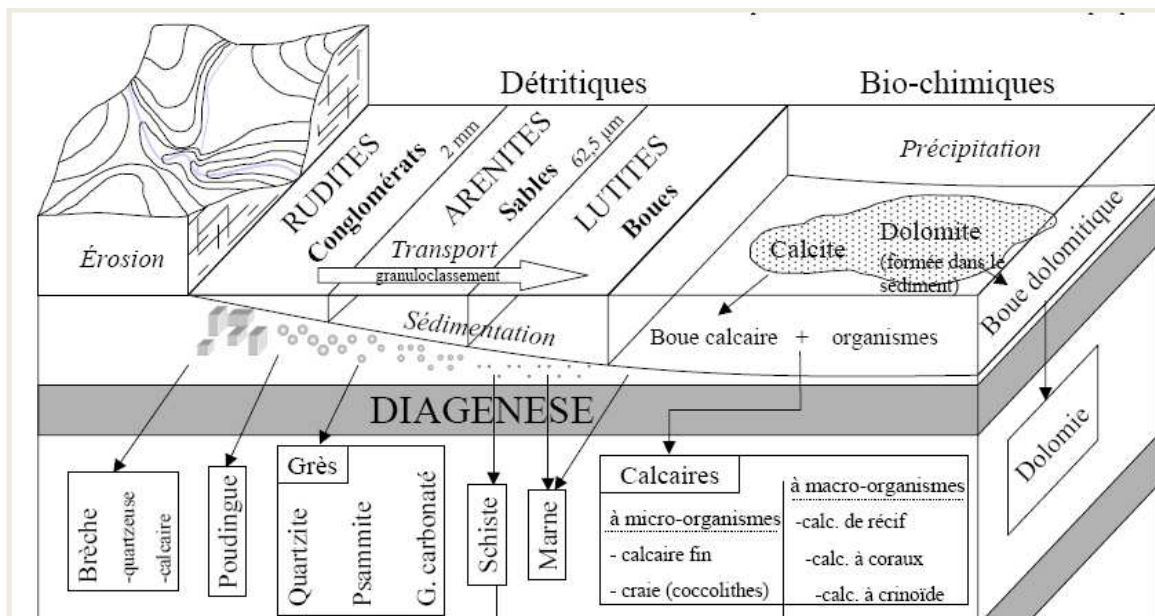


Figure VIII-3: diagenèse des roches sédimentaires

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.

VIII.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.

VIII.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.

VIII.2.2.3 Grès

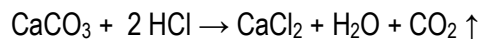
Les grès sont formés de grains siliceux agglomérés par un ciment, soit siliceux, soit argileux, soit calcaire, soit mixte (grès quartzeux argilifères, grès quartzeux argilo-calcaireux ...). Certains grès, les grès *arkoses*, sont formés de grains siliceux reliés par un ciment feldspathique. Ce sont des 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.

VIII.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'anhydrite (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.

VIII.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 VIII-1: échelle de dureté du calcaire).

Tableau VIII-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.

VIII.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.

VIII.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.

VIII.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 feuilletée.

VIII.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.

VIII.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.

VIII.2.3.5 Quartzites

Les quartzites sont des roches cristallo-phylliènes, 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.

VIII.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 exploitable 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.

VIII.4 Caractères distinctifs et propriétés physiques des pierres

VIII.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 jointifs 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 cavernueuses.

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.

VIII.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.

VIII.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 VIII-1).

VIII.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-avant ;
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.

VIII.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.

VIII.4.6 Gélivité et résistance aux agents extérieurs

La gélivité d'une pierre est une déficience qui la conduit à éclater sous l'effet du gel. Une pierre gélive répond à deux conditions : elle absorbe l'eau et elle ne résiste pas à l'accroissement de volume dû à la congélation. Elle est donc à la fois poreuse², hygroscopique³ et de faible résistance. Les pierres gélives se rencontrent surtout parmi les calcaires et parfois les grès. Les calcaires gélifs se fragmentent. Les lamelles se décollent souvent des parois. Les grès s'épaufront ; on dit qu'ils se moulinent. Des pierres de qualité acceptable peuvent se montrer gélives 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 également résulter d'un processus continu, par effet hygroscopique, d'eau souterraine chargée en chlorures et en sulfates (*eaux séléniteuses*). 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 matériau.

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.

VIII.5 Propriétés mécaniques

VIII.5.1 Résistance en compression

Les résistances en compression des pierres naturelles varient de quelques unités à quelques centaines de MPa (Tableau VIII-2 Tableau VIII-2et Tableau VIII-3).

Tableau VIII-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 VIII-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

VIII.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)

VIII.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 IX : MATERIAUX SILICATES – LES VERRS

IX.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 IX-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 IX-1 schématise 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).

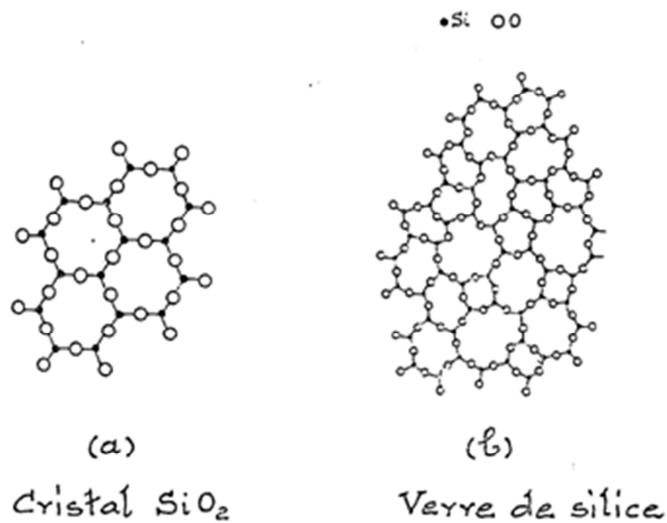


Figure IX-1: matériau cristallin et matériau amorphe

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 IX-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.

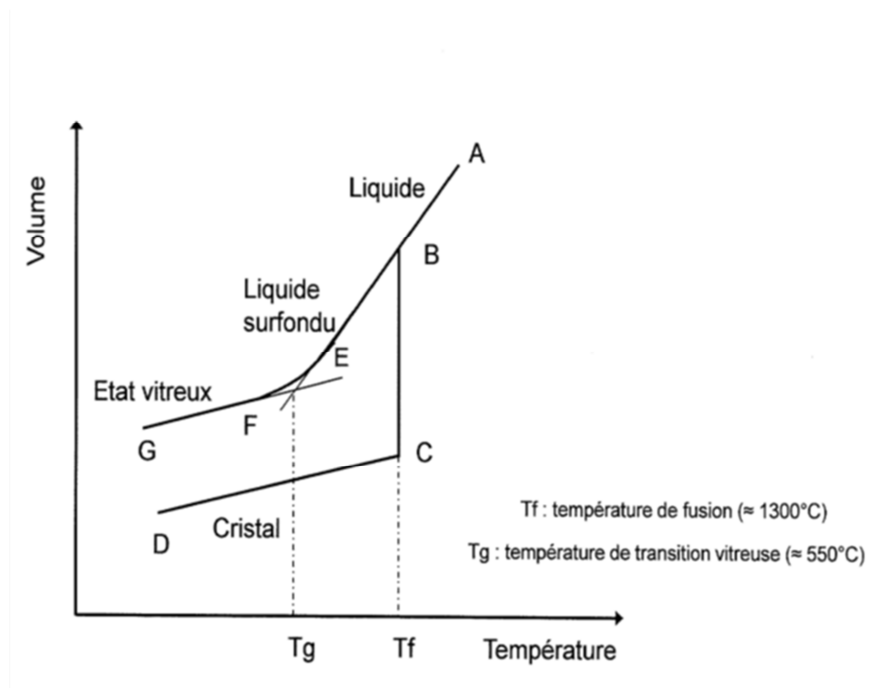


Figure IX-2 : diagramme de refroidissement du verre

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 IX-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 T_g 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 T_f .

La zone autour de T_g est appelée *zone de transformation* ou *domaine de figeage*. Entre T_f et T_g , 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 moulant 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 IX-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).

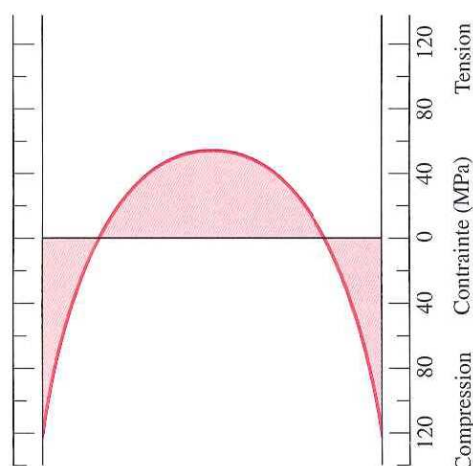


Figure IX-3 : état des tensions dans le verre à vitre suite au processus de refroidissement

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.

IX.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.

IX.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.

IX.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 (MnO₂) 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.

IX.2.3 Fabrication du verre - les étapes de fabrication

Les différentes étapes de la fabrication du verre sont:

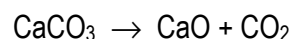
- la préparation, le broyage et le dosage des matières premières;
- la fabrication du verre proprement dite, par fusion suivie d'un façonnage;
- le façonnage, qui peut comprendre selon les cas : le soufflage, le coulage ou l'étirage;
- le recuit;
- le refroidissement lent ou la trempe dans certains cas.

IX.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.

IX.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 CO₂ 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.

IX.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 IX-4).

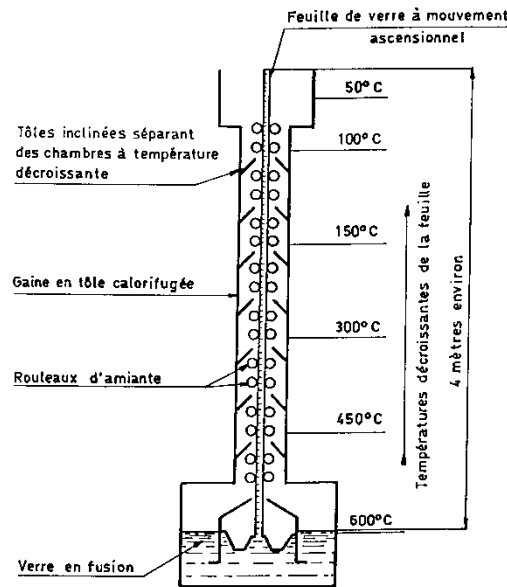


Figure IX-4 : schéma de fabrication du verre par étirage à plat (procédé FOURCAULT)

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 IX-5).

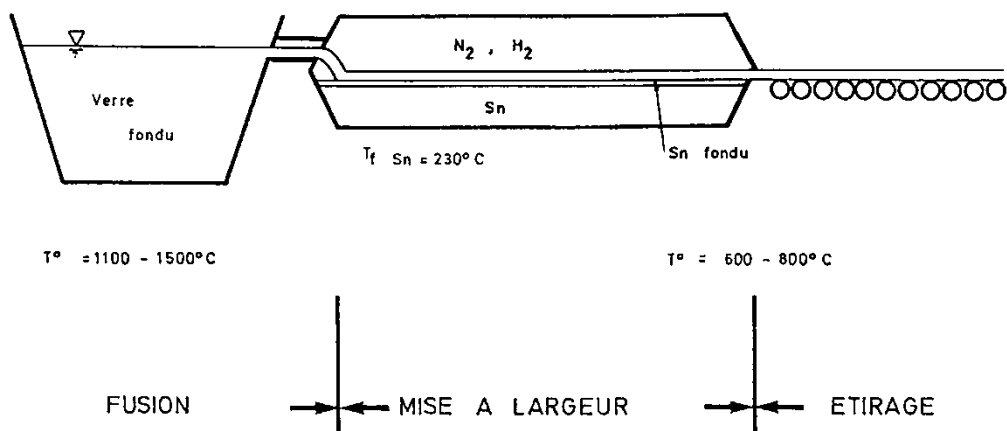


Figure IX-5 : schéma de fabrication du verre par flottation

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 $50 \times 10^{-8} \text{ m/m}^\circ\text{C}$.

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 coupage des précédentes. Elles se présentent sous forme de tapis ou mat qui servent également au renforcement du polyester (Figure IX-6).



(a)



(b)

Figure IX-6: fibres de verre sous forme de tissu (a) et de mat (b)

IX.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 IX-7).

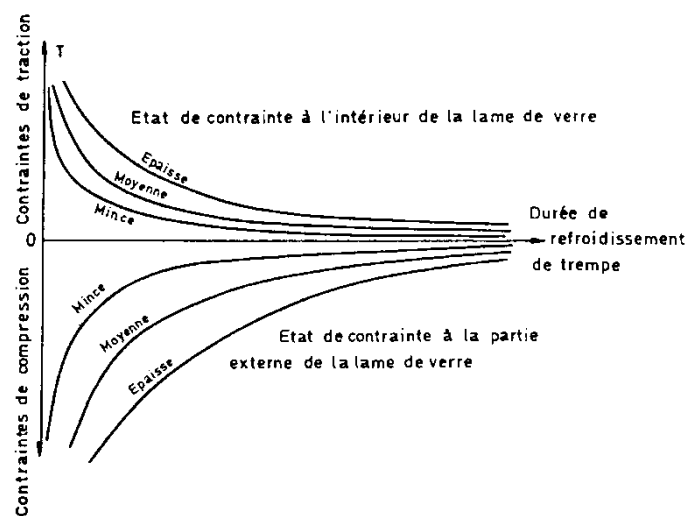


Figure IX-7 : influence de la durée du refroidissement et de l'épaisseur des feuilles de verre sur les contraintes internes

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 IX-8). C'est la **trempe**.

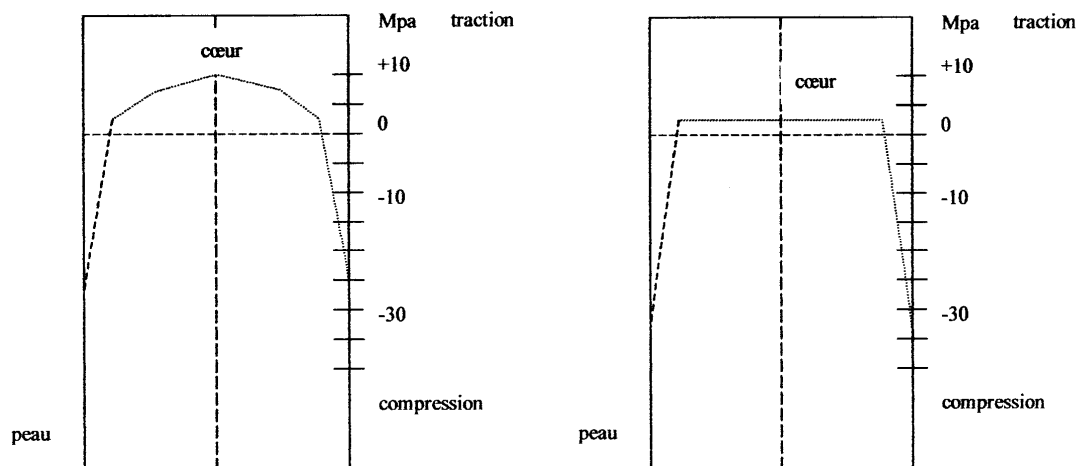


Figure IX-8: tensions internes dans un verre après refroidissement et après un traitement de trempe

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.

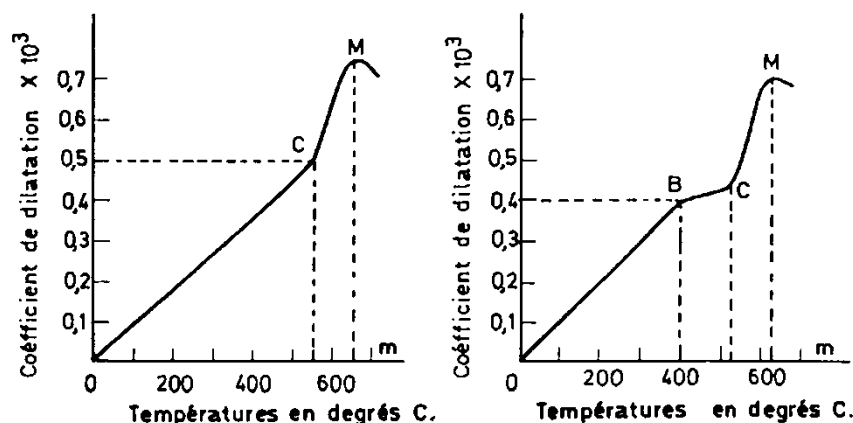
Alors qu'avec un refroidissement mal conduit, on peut obtenir des fragilités extrêmes, avec une trempe convenable, on obtient un verre qui, sous sollicitation importante, se fragmente en petits morceaux qui restent enchevêtrés et qui ne sont pas très coupants; c'est le cas du **verre "sécurité"**.

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 IX-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 IX-9) : un peu au-dessus de 500°C, la dilatation croît plus vite que précédemment.



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.

IX.3 Propriétés physiques et mécaniques du verre

IX.3.1 Transparence 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 0,4 μm de longueur d'onde pour le violet jusqu'à 0,8 μm pour le rouge. Le spectre solaire comprend une petite partie de rayons ultraviolets et une bande plus large d'infrarouge (de 0,8 à 2,5 μm 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.

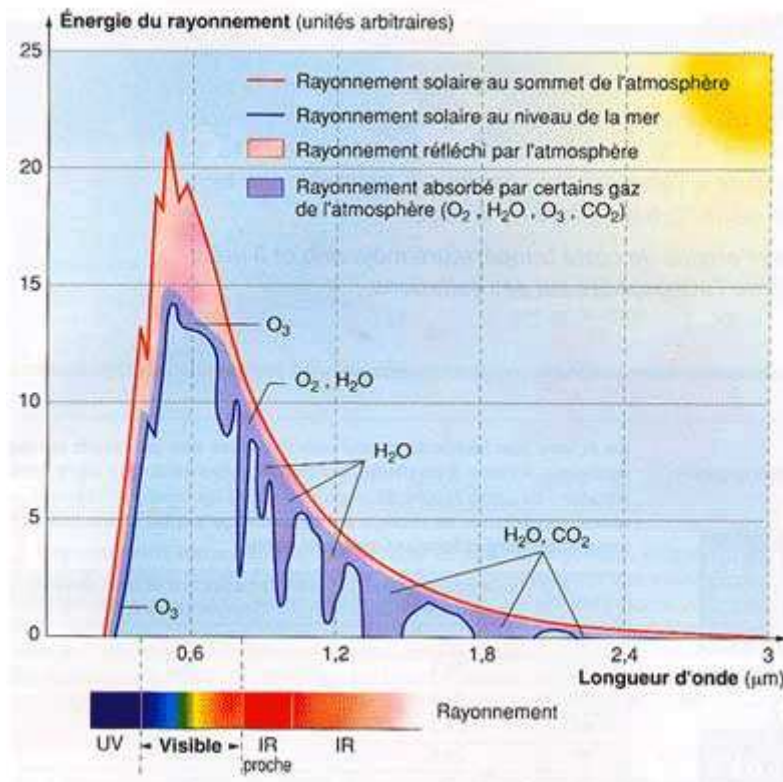


Figure IX-10 : spectre solaire

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.

IX.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.

IX.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 IX-2**).

Tableau IX-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

IX.3.4 Porosité du verre

La porosité du verre est nulle pour les gaz et les liquides.

IX.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 140.10^{-5} (cal/cm³.sec) et de 180.10^{-5} pour le crown alors qu'il est de 350.10^{-5} pour le marbre et de 0,1 pour l'acier.

IX.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.

IX.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 IX-3).

Tableau IX-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 IX-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 IX-4.

Tableau IX-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.

IX.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 100N/mm² et compression \approx 1.000N/mm²).

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.

IX.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 volatil 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 X : MATERIAUX SILICATES – LES CERAMIQUES

X.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.

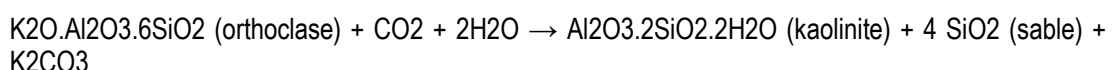
On distingue souvent les ***céramiques traditionnelles*** (surtout à base d'argiles et de silicates) telles que poteries, réfractaires classiques et porcelaine, des ***néocéramiques***. Ce vocable recouvre de nombreux produits plus ou moins récents tels que les céramiques isolantes d'oxydes purs, les 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...).

X.2 Céramiques traditionnelles

X.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 ($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$) 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, Fe₂O₃), la chaux (CaO), la magnésie (MgO) et les oxydes alcalins (Na₂O, K₂O) ; 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 X-1.

Tableau X-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	

X.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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ 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.

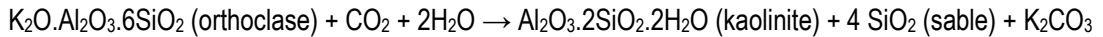
Entre-temps, la masse argileuse fond et, lors du refroidissement subséquent, une vitrification se produit ; elle sera d'autant plus complète que la température atteinte par la masse argileuse aura été plus élevée. Le critère principal à la base de la classification des produits céramiques est donc la 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 X-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 X-1.

Tableau X-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	

X.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 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* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 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 $Al_2O_3 \gamma$ qui réagit ensuite pour donner la *mullite* $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

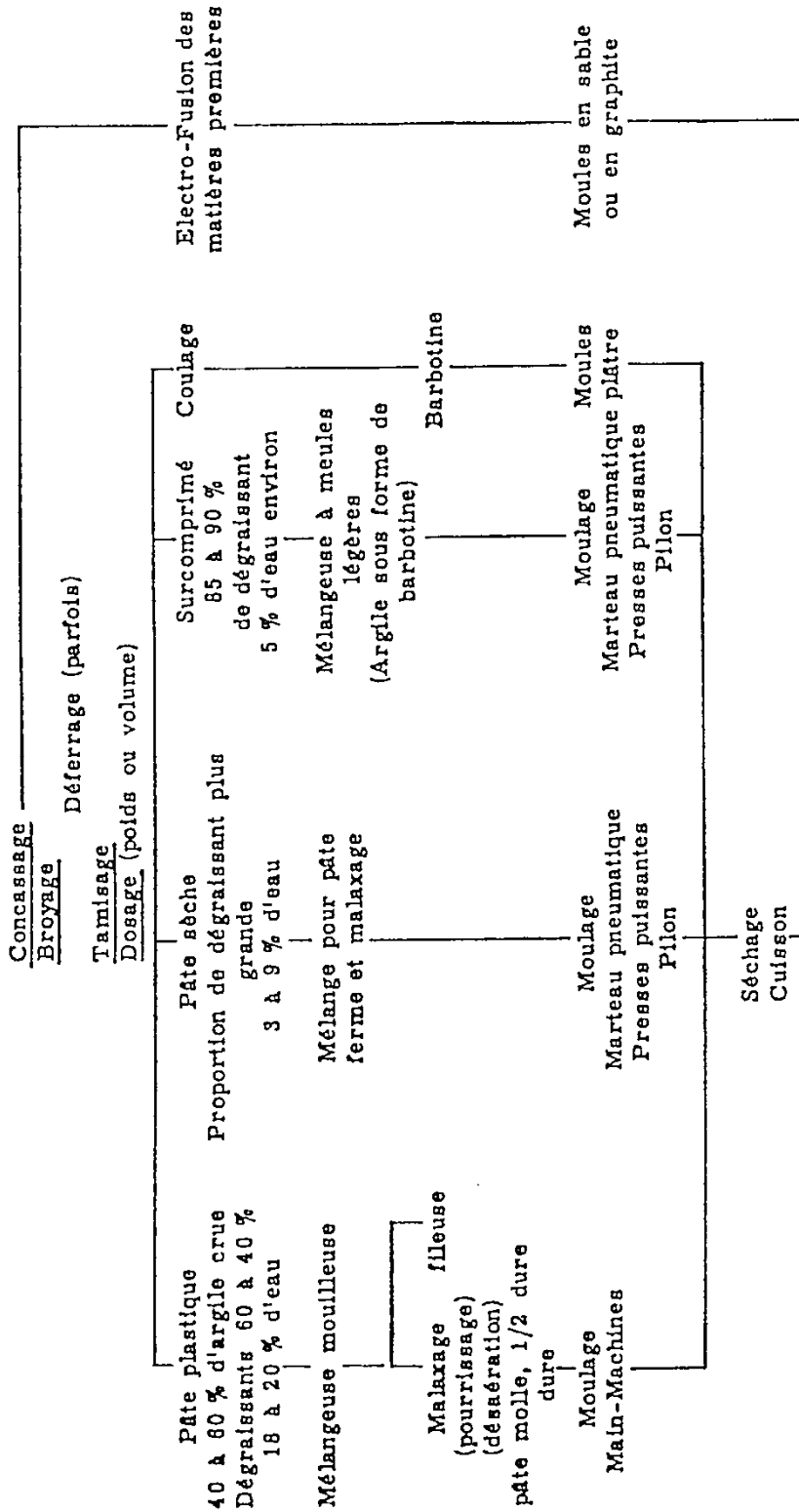
La température idéale pour cette formation est d'environ 1600°C mais, en pratique, elle s'effectue déjà vers 1000°C étant donné la présence de fondants. Toutes ces réactions sont exothermiques.

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 X-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

X.2.4 Préparation du mélange

X.2.4.1 Séchage des matières

L'argile prise à la carrière est abandonnée aux intempéries pendant un hiver (pourrissage). 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.

X.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.

X.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 jusque 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.

X.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.

X.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 50-100atm 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.

X.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.

X.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 ("jiggering"). 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 aplatit 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.

X.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 X-1) :

- 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.

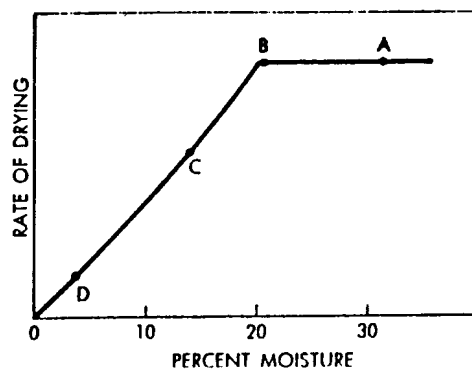
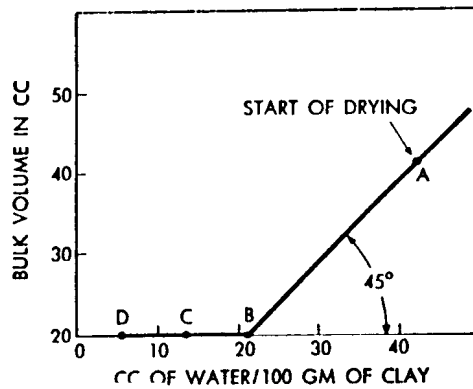
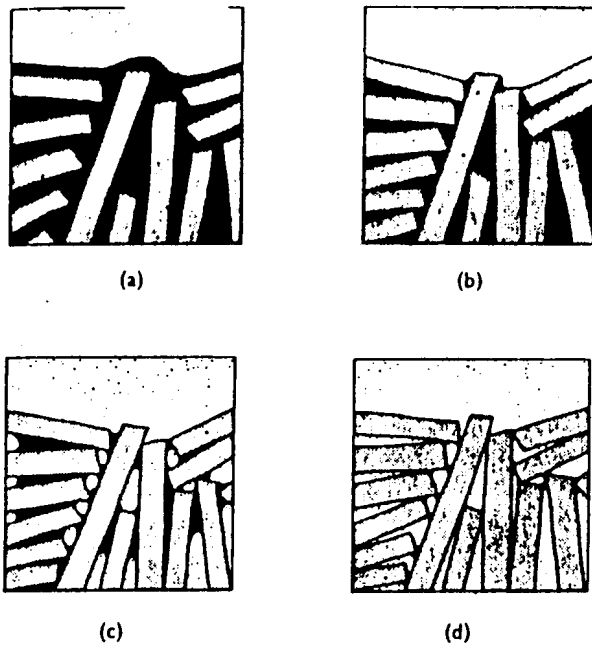


Figure X-1 : opération de séchage de la terre cuite

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.

X.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).

X.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 dépens 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 CO₂, SO₂, H₂ et O₂.

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 X-2 montre l'évolution de la densité d'une porcelaine en fonction du temps et de la température.

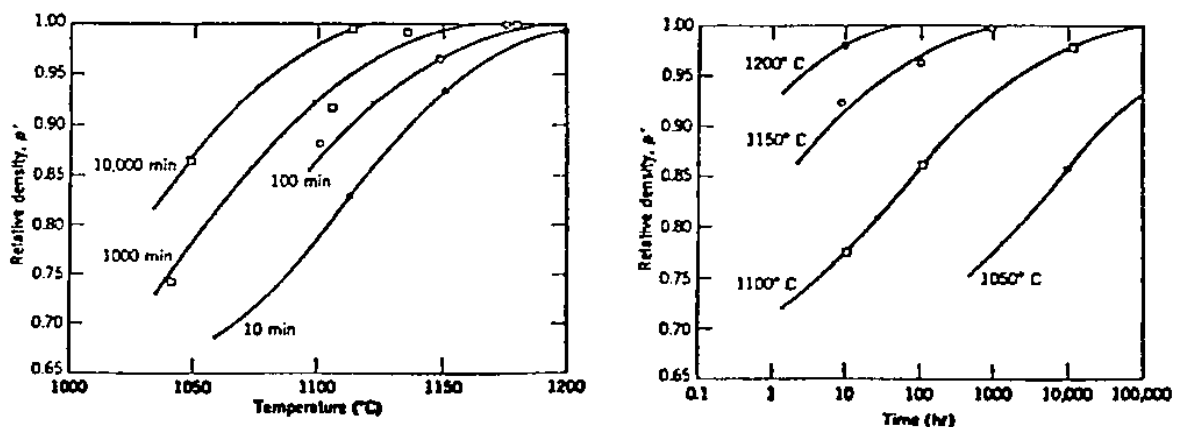


Figure X-2 : effets du temps et de la température de cuisson sur la densité d'une porcelaine

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 X-3. 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.

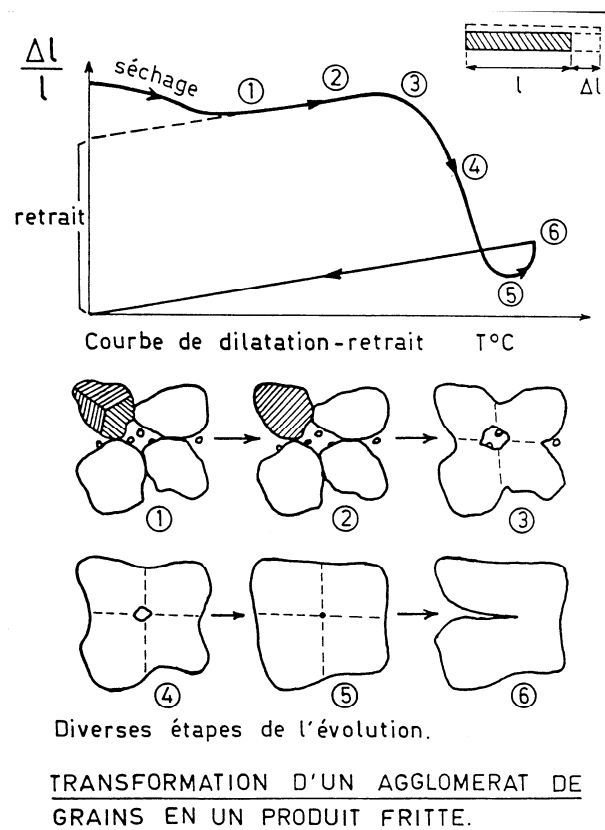


Figure X-3 : transformation d'un agglomérat de grains d'argile en un produit fritté

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.

X.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 X-4).
- 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 rejointes 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.

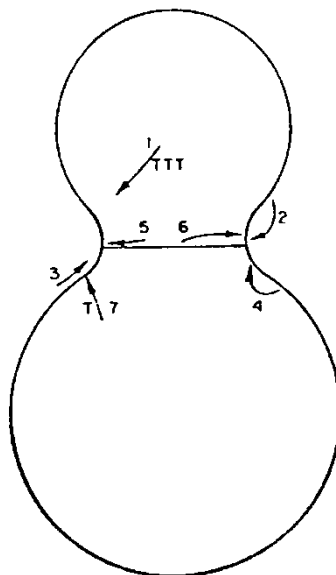


Figure X-4 : transport de matière lors du frittage

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 être également 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 X-5) 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.

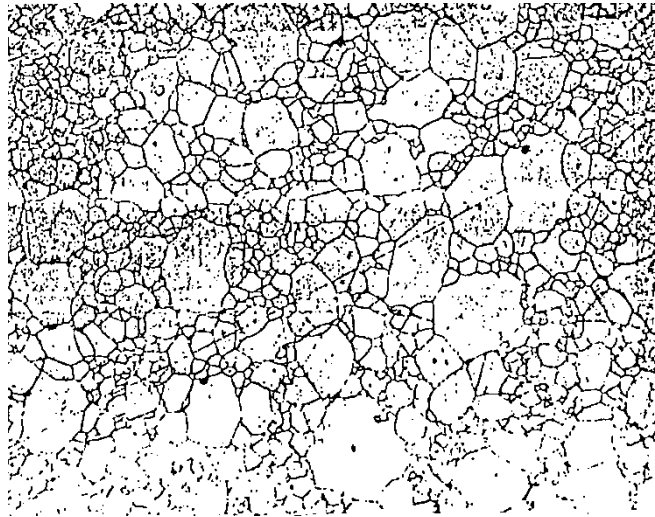


Figure X-5 : croissance discontinue dans un aluminate avec addition de magnésie
(les grains les plus gros ont $40\mu\text{m}$ de diamètre)

X.2.8 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.

X.3 Genres de produits céramiques

X.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 X-6). 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 X-3 : classification des principaux produits céramiques

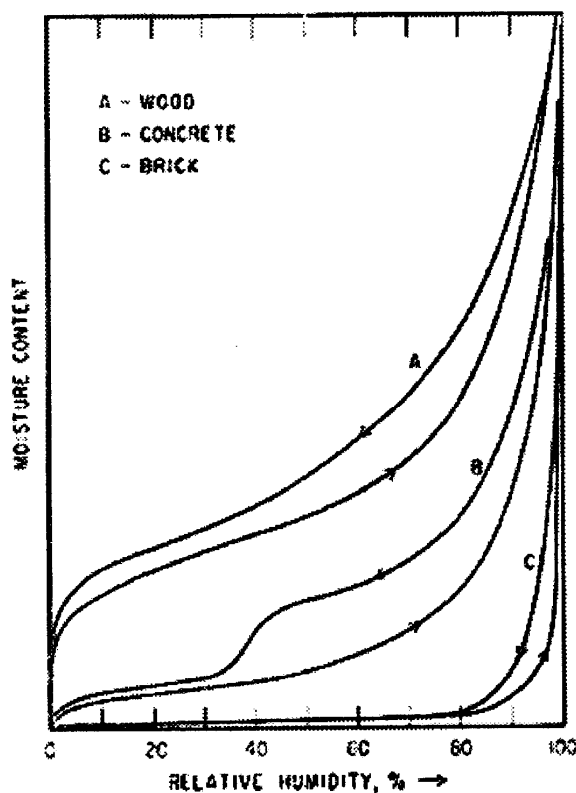
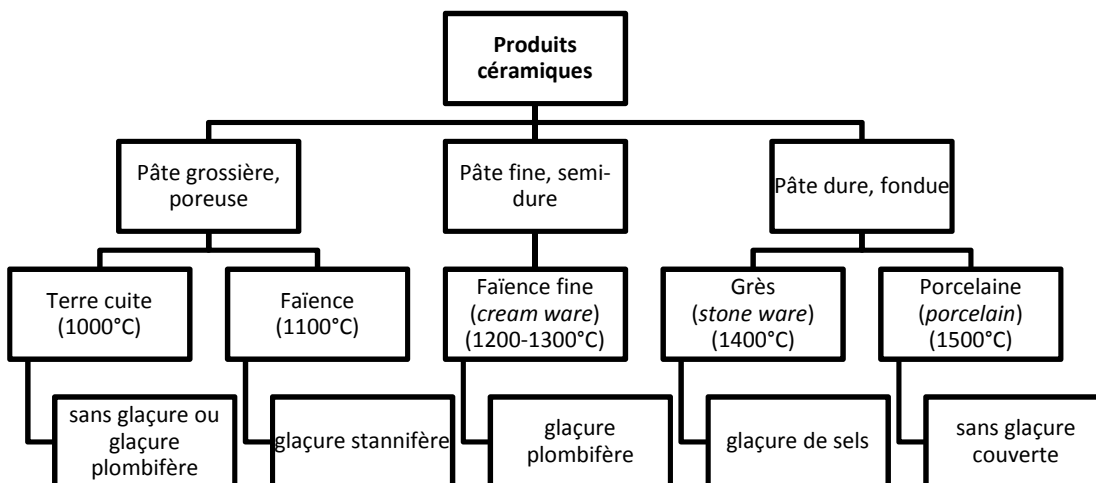


Figure X-6 : capacité d'absorption d'eau en fonction de l'humidité relative extérieure (A = bois – B = béton et C = brique en terre cuite)

X.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".

X.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".

X.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.

CHAPITRE XI : LE BOIS

XI.1 Composition, structure et propriétés

XI.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 XI-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-avant,
 - *phloème 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.

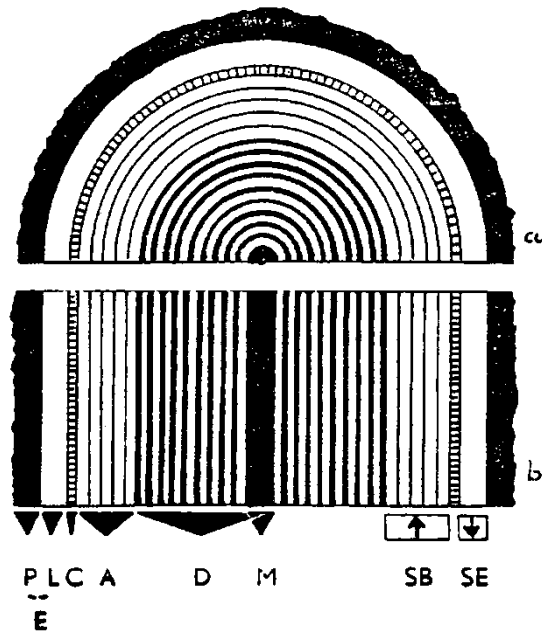


Figure XI-1 : coupe transversale et longitudinale d'un tronc d'arbre

A leur création, les cellules (**Figure XI-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).

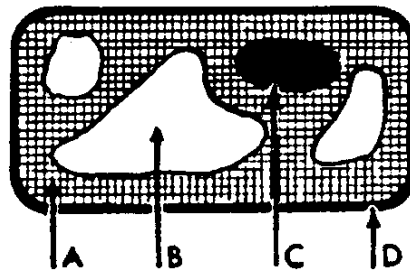
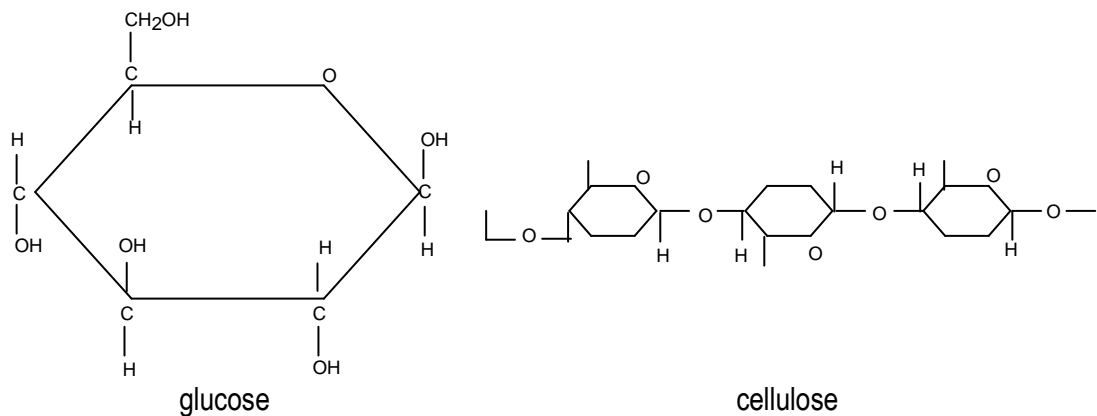


Figure XI-2 : composition d'une cellule
(A = protoplasme ; B = vacuole ; C = noyau ; D = paroi cellulaire)

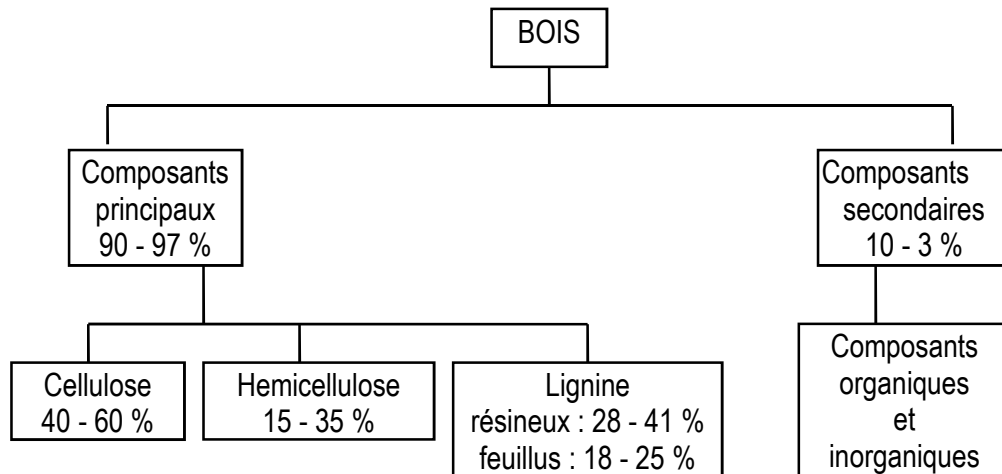
Les éléments nutritifs (glucose) sont assimilés par la cellule. Celle-ci utilise ce matériau pour consolider la paroi en construisant plusieurs couches de cellulose polymérique et d'hemicellulose.



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 XI-3**). La cellule présente une certaine résistance mécanique grâce à diverses couches de cellulose polymérique, couches elles-mêmes "cimentées" par des hemicelluloses.

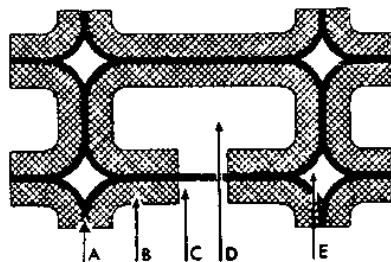


Figure XI-3 : composition de la cellule morte (A = paroi cellulaire originale ; B = épaissement de la paroi cellulaire ; C = ponctuation ; D = cavité cellulaire ; E = cavité intercellulaire)

La **Figure XI-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 "fretage" et assure la résistance en compression. L'épaisseur des couches varie entre 0,1 et 0,2 μm pour S_1 et S_3 et est de quelques microns pour S_2 .

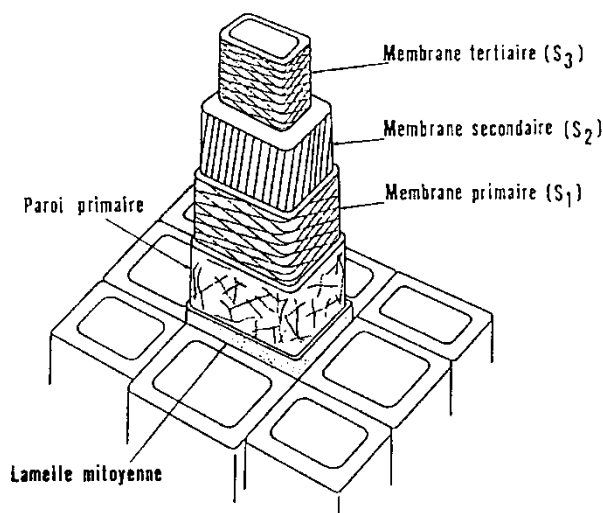


Figure XI-4 : composition (S_1 , S_2 et S_3) de la paroi cellulaire dans le bois

XI.1.2 Types de cellules

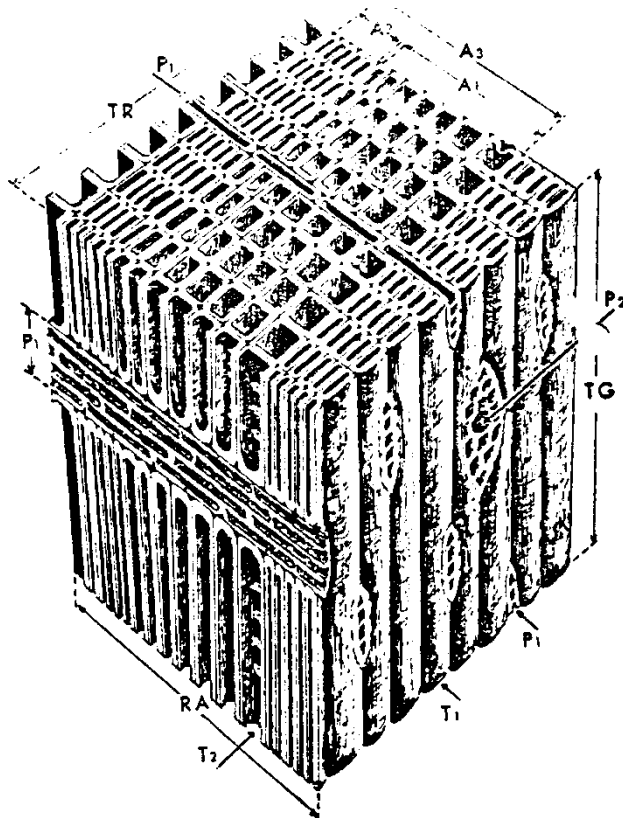
Les cellules créées au niveau du cambium ne sont pas toutes identiques. Il existe plusieurs types de cellules qui assurent des fonctions différentes ou qui sont différentes d'une espèce à une autre. En particulier, les cellules et leurs arrangements sont assez différentes selon qu'il s'agisse d'un résineux ou d'un feuillu.

XI.1.2.1 Caractérisation d'un bois résineux

La **Figure XI-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 circonférence de l'arbre vers la moelle. Il existe aussi des canaux résinifères.



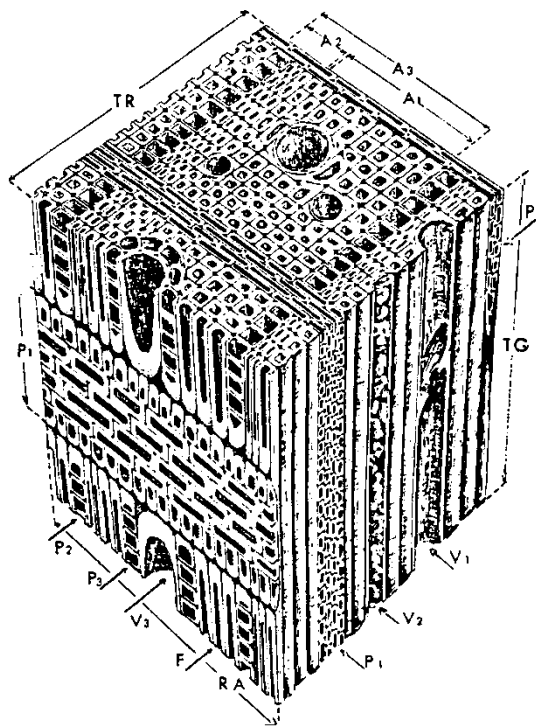
- TR = coupe transversale
- RA = coupe radiale
- TG = coupe tangentielle
- A₁ = bois initial
- A₂ = bois final
- T₁ = trachéide
- T₂ = trachéide avec ponctuations
- P₁ = parenchyme radial : rayon
- P₂ = parenchyme radial : rayon avec canal résinifère inclus

Figure XI-5 : schéma des éléments constitutifs de bois résineux

XI.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 XI-7**). 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 XI-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 thyllés
- V₃ = vaisseau entouré de parenchyme paratrachéal
- F = fibres
- P₁ = parenchyme radial : rayon
- P₂ = parenchyme axial terminal
- P₃ = parenchyme axial paratrachéal

Figure XI-6 : schéma des éléments de constitution de bois feuillus

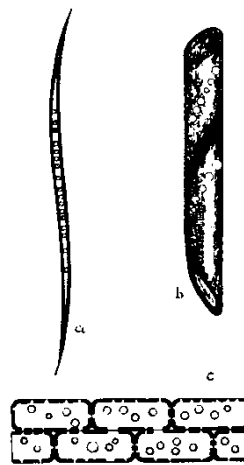


Figure XI-7 : schéma des tissus de cellules des tissus constitutifs du bois (a = fibre, b = vaisseau, c = parenchyme radial (rayon))

XI.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 XI-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.

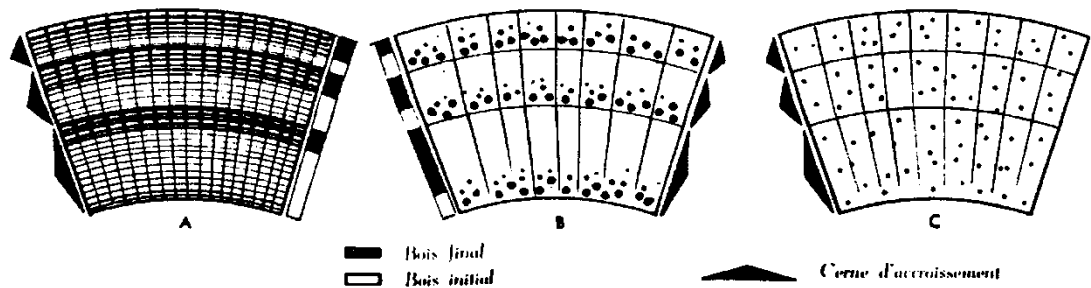


Figure XI-8 : observation des cerne du bois

XI.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.

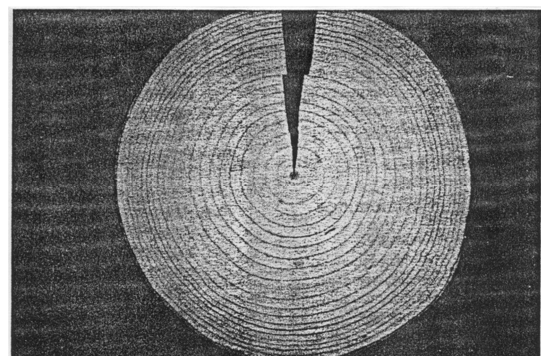
Lorsque la structure est formée, les besoins de la "couronne" de l'arbre sont plus limités et l'activité se concentre sur l'augmentation du diamètre du tronc. Les cellules de transport utilisées initialement deviennent peu à peu inutiles. Ces cellules se vident et on appelle *duraminisation* la transformation 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 XI-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 XI-9 (b)**).



(a) chêne



(b) épicéa

Figure XI-9 : différenciation de l'aubier dans deux types de bois d'œuvre

XI.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.

XI.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 XI-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'écarter les fibres et de provoquer une elongation 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 XI-1).

Tableau XI-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 XI-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 ($\omega = 10$ %).

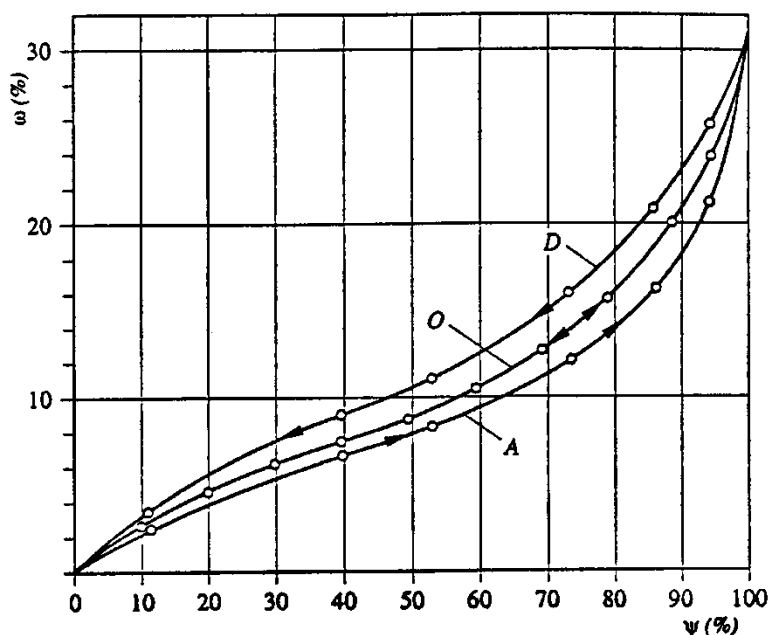


Figure XI-10 : diagramme d'équilibre entre l'humidité relative dans l'air et la teneur en eau du bois

XI.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 :

$$\rho_w = \frac{m_o (1 + 0,01 w)}{v_o (1 + 0,01 \beta w)}$$

dans laquelle m_o , v_o , ρ_o sont la masse, le volume et le poids spécifique du bois à teneur en eau nulle, β_v , le coefficient volumétrique de gonflement et w , le taux d'humidité.

XI.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 microfibrilles 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 XI-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 microfibrilles 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 XI-11).

En réalité, les valeurs du retrait ou gonflement dépendent de nombreux facteurs tels que les angles des 3 couches de microfibrilles.

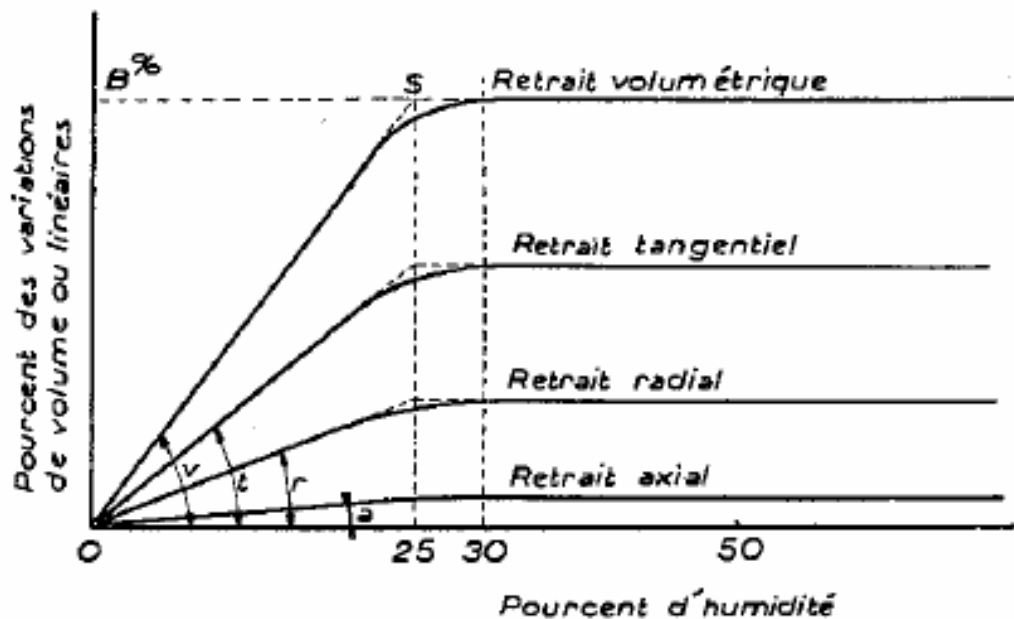


Figure XI-11 : évolution du retrait en fonction du pourcentage d'humidité

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)*.

$$h_2 = h_1 \left[1 + \frac{\beta}{100} (w_2 \cdot w_1) \right]$$

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 préférablement 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 XI-12).

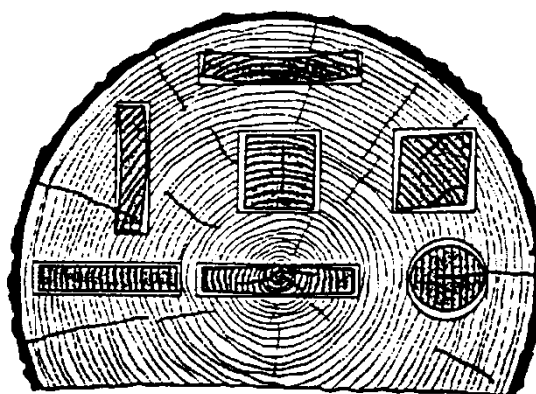


Figure XI-12 : effet du mode de découpe sur la déformation des pièces de bois.

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 XI-13 et **Tableau XI-2**).

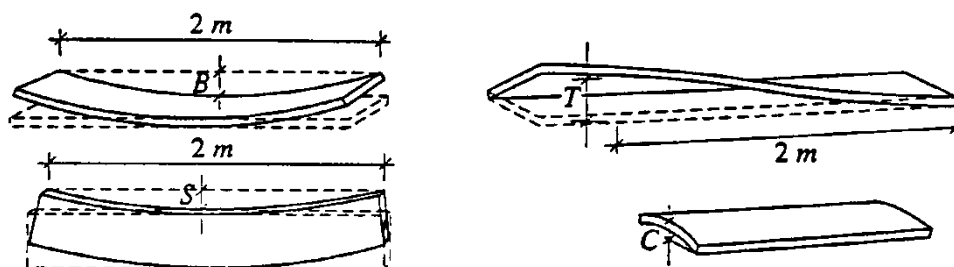


Figure XI-13 : paramètres de distorsions du bois

Tableau XI-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	

XI.2.4 Propriétés mécaniques en fonction de la teneur en humidité

L'eau en s'introduisant entre les microfibrilles des cellules va affaiblir les liaisons secondaires entre les microfibrilles (liaisons hydrogène et Van der Waals). Ceci va provoquer une diminution de la résistance et du module (Tableau XI-3). L'effet est moins prononcé pour les sollicitations mécaniques qui font intervenir des microfibrilles parallèles à la direction de la tension (par exemple : traction dans le sens longitudinal).

Tableau XI-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

XI.2.5 Comportement mécanique à long terme

La Figure XI-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.

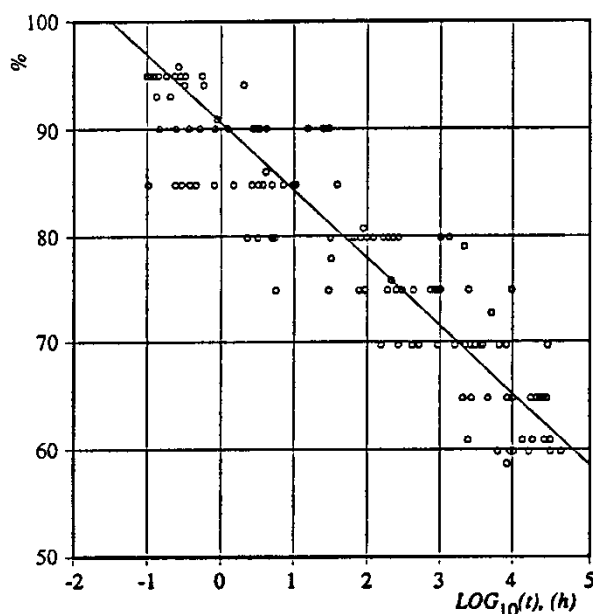


Figure XI-14 : diminution de la résistance en fonction du temps

XI.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 XI-15).

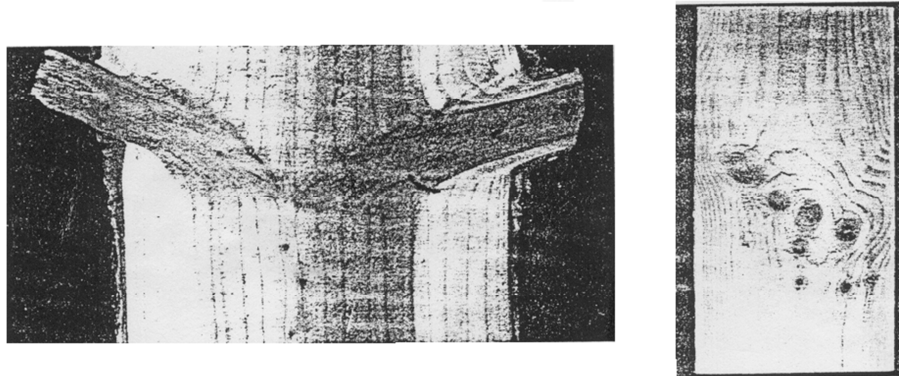


Figure XI-15 : défauts dans le bois

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.

XI.3 Durabilité

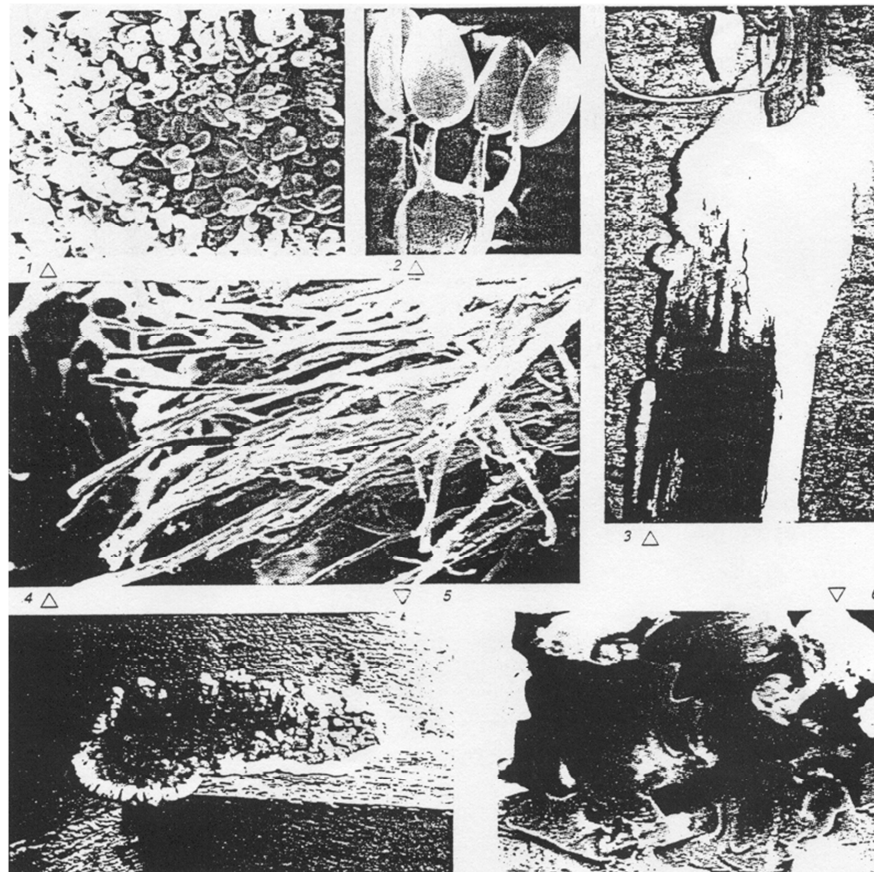
Parmi les paramètres de l'environnement climatique, ce sont les paramètres biologiques qui affectent plus particulièrement les cellules du bois. Les paramètres biologiques sont de deux ordres : les champignons et les insectes.

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.

XI.3.1 Mécanismes d'attaque du bois par les champignons

XI.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 XI-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 XI-16 : développement des champignons lignivores

XI.3.1.2 Appareil végétatif

Le mycélium est formé d'un ensemble de filaments (de 0,5 à 7 μ m); 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 XI-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.

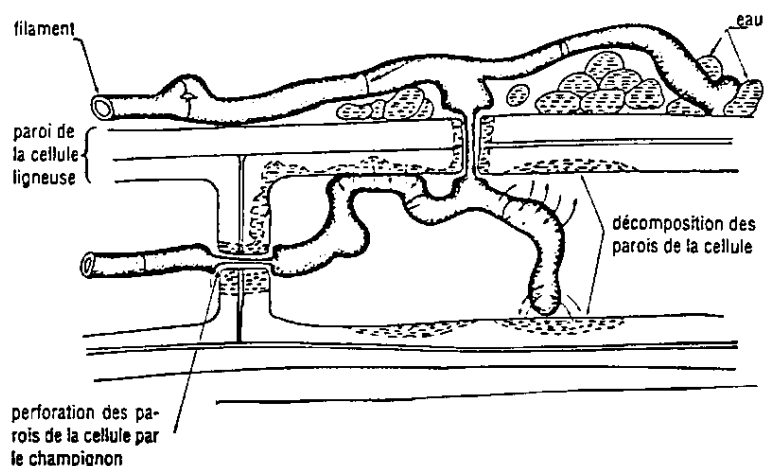


Figure XI-17 : développement du mycélium dans la structure cellulaire du bois

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 mэрule) qui peuvent former des rhyzomorphes et puiser de l'eau à un endroit et l'utiliser à un autre endroit du mycélium.

XI.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 μ m). 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.

XI.3.1.4 Conditions requises pour la formation et le développement

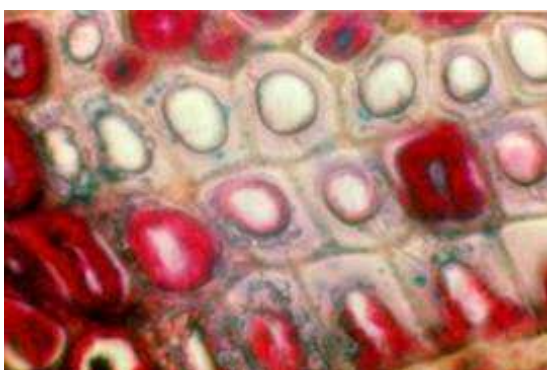
Pour enclencher un processus de dégradation, il y a lieu de réunir une série de conditions. Les conditions énoncées ci-après sont variables d'une espèce à l'autre de champignon:

- 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).

XI.3.1.5 Types de dégradations

Les champignons lignivores peuvent conduire à deux types de dégradations : la pourriture cubique et la pourriture fibreuse (Figure XI-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 méréule 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 méréule

Figure XI-18 : différents types de pourriture du bois

XI.3.1.5.1 Méréule (*Serpula lacrymans*)

Les exigences de développement de la méréule 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 méréule 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 méréule 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, boursouffure, bombement,...) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Le stade final de la dégradation peut être atteint en quelques mois si les exigences décrites ci-avant sont rencontrées.

Aucune essence de bois ne résiste à la méréule 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.

XI.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 mērule, la possibilité de transporter de l'eau via les rhyzomorphes 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 mērule si l'humidité reste élevée; il affecte la cellulose mais la lignine n'est pas consommée.

XI.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 XI-19 résume les informations concernant ces trois champignons.

DESCRIPTION DU CHAMPIGNON	DESCRIPTION DU BOIS ATTAQUÉ	CROISSANCE	REMARQUES
<p><i>Serpula lacrimans</i> (F : mûrle (pleureuse) - NL : huiszwam - D : Hausschwamm - E : dry rot)</p> <p>Mycélium :</p> <ul style="list-style-type: none"> - blanchâtre - cotonneux 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 jaunâtre, 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> <ul style="list-style-type: none"> - se forment exceptionnellement dans les bâtiments et sont alors résupinées et de teinte olive à brunâtre <p>Spores :</p> <ul style="list-style-type: none"> - brun foncé, rarement observées 	<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> <ul style="list-style-type: none"> - blanc cassé, se forment exceptionnellement dans les bâtiments 	<ul style="list-style-type: none"> - teinte claire ou rougeâtre - aspect cubique ou déformé - 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 XI-19 : effets des attaques du bois par les champignons

XI.3.2 Attaque du bois par les insectes xylophages

XI.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.

XI.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 xylophage.

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).

XI.3.2.3 Description de quelques insectes xylophages

XI.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 XI-20a).

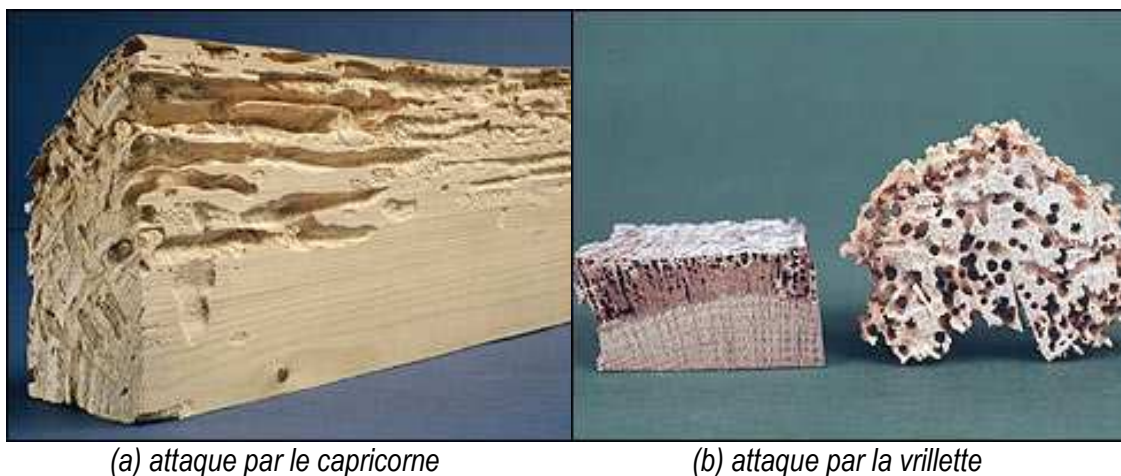


Figure XI-20 : attaque du bois par les insectes

XI.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 XI-20b).

XI.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.

XI.3.3 Mesures préventives et curatives contre les attaques biologiques des bois

XI.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.

XI.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 hydrodispensables.

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 (≥ 100 l/m³);
- le trempage long (quelques dizaines de minutes à quelques heures (≥ 40 l/m³);
- l'aspersion sous tunnel ou pulvérisation (≥ 20 l/m³);
- le badigeonnage (≥ 10 l/m³).

Le Tableau XI-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 XI-4 : niveaux de préservation requis en fonction des risques d'utilisation dans le bâtiment

Niveaux de risque		Exemples d'applications	Risques		PROCEDE HOMOLOGUE (STS)	METHODES DE TRAITEMENT (selon le produit et la destination)
CLASSE EHC*	AMBIANCE D'UTILISATION		CHAMPIGNONS LIGNIVORES	INSECTES XYLOPHAGES		
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.....	11
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.....	14
Figure I-7 : cristal de Na Cl (sel de déneigement).....	16
Figure I-8 : structure spatiale des molécules covalentes.....	17
Figure I-9 : esquisse de l'évolution du degré d'organisation des atomes avec l'augmentation de la température.....	22
Figure I-10 : structure d'une chaîne macromoléculaire : (a) squelette carboné; (b) molécule de polyméthylène (polyéthylène, $(-\text{CH}_2-)_n$).....	23
Figure I-11 : représentation schématique des polyéthylènes : (a) linéaires; (b) ramifiées; (c) réticulées.....	25
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).....	26
Figure I-13 : interaction entre les particules.....	27
Figure I-14 : tableau comparatif des valeurs de la limite élastique R_e pour différents types de matériaux.....	28
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.....	31
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].....	32
Figure I-17 : comportement de divers corps élastiques et plastiques.....	33
Figure I-18 : modèle de HOOKE.....	34
Figure I-19 : modèle de NEWTON.....	35
Figure I-20 : effet du temps sur les modèles de HOOKE et de NEWTON.....	35
Figure I-21 : modèle de MAXWELL.....	36
Figure I-22 : corps de MAXWELL sous fluage.....	37
Figure I-23 : courbe de fluage du PMMA en cisaillement à 20°C.....	38
Figure I-24 : corps de KELVIN.....	38
Figure I-25 : fluage du corps de KELVIN.....	39
Figure I-26 : modèle de BOLTZMANN.....	40
Figure I-27 : courbes rhéologiques d'état.....	42
Figure I-28 : courbes rhéologiques d'état du mortier frais en fonction de la concentration en sable pour l'état de repos et sous vibration solide.....	44
Figure I-29 : mémoire élastique des corps viscoélastiques.....	45
Figure I-30 : hystérésis de cisaillement.....	46
Figure I-31 : fausse thixotropie.....	47
Figure I-32 : écoulement de COUETTE.....	48
Figure I-33 : viscosimètre HOEPLER.....	50
Figure I-34 : coupe Ford.....	51
Figure I-35 : empilement des grains inertes dans un mortier/béton.....	53
Figure I-36 : schéma illustrant les différentes sortes de pores dans les briques.....	54

Figure I-37 : illustration de l'emprisonnement de l'air dans les pores d'une brique.....	54
Figure I-38 : intensité du bruit produit par diverses activités humaines.....	57
Figure I-39 : courbe contrainte-déformation illustrant l'effet de fibres d'acier incorporées dans la matrice cimentaire (R 4) par rapport au béton plein (R 6).....	59
Figure I-40 : résistance des matériaux à 6 types d'attaques environnementales.....	60
Figure I-41 : effet de la température sur la résistance à l'impact.....	61
Figure II-1 : structure moléculaire.....	68
Figure II-2 : évolution des propriétés des polymères avec leur poids moléculaire.....	70
Figure II-3 : polymères et répartition des masses moléculaires.....	71
Figure II-4 : structure des polymères semi-cristallins.....	75
Figure II-5 : évolution de la rigidité des polymères avec la température.....	75
Figure II-6 : évolution de la rigidité et du volume spécifique des polymères avec la température.....	76
Figure II-7 : évolution thermique des propriétés des polymères.....	78
Figure II-8 : comportement thermomécanique d'un polymère semi-cristallin.....	79
Figure II-9 : ligne de calandrage.....	87
Figure II-10 : installation d'extrusion (coupe schématique partielle).....	87
Figure II-11 : thermoformage des feuilles et films.....	87
Figure II-12 : presse de moulage par injection à piston (coupe schématique partielle).....	88
Figure II-13 : courbe $\sigma - \epsilon$ pour le nylon.....	97
Figure II-14 : application du moulage au contact.....	106
Figure II-15 : fabrication des mousses polyuréthannes.....	111
Figure II-16 : arbre de type Hevea pour la récolte du caoutchouc naturel.....	112
Figure III-1 : distillation fractionnée du pétrole et obtention des bitumes.....	118
Figure III-2 : structure colloïdale des bitumes.....	119
Figure III-3 : composition chimique des bitumes.....	120
Figure III-4 : essai de pénétration à l'aiguille.....	121
Figure III-5 : dispositif d'essai pour la mesure de la température de ramollissement.....	122
Figure III-6 : dispositif d'essai pour la mesure de la température Fraass.....	122
Figure III-7 : évolution de la pénétration des bitumes en fonction de la température.....	125
Figure III-8 : indice de pénétration des bitumes.....	126
Figure III-9 : relation entre la pénétration et le temps.....	126
Figure III-10 : valeur relative des coefficients A et B dans la relation exprimant la pénétration en fonction du temps et de la température.....	127
Figure III-11 : relation entre la pénétration et la viscosité.....	129
Figure III-12 : Bitumen Test Data Chart (pour un bitume 80/100).....	130
Figure III-13 : Bitume Test Data Chart pour différents types de bitumes.....	131
Figure III-14 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et de la durée d'application de la charge.....	132
Figure III-15 : évolution du module de rigidité en fonction de la température et du type de bitume (solicitation de 200 cycles/seconde).....	133
Figure III-16 : diagramme de Van der Poel.....	134
Figure III-17 : évolution de la susceptibilité thermique des bitumes modifiés avec la température.....	136
Figure III-18 : compatibilité entre les élastomères et les bitumes, en fonction du rapport asphaltènes/maltènes.....	137
Figure III-19 : effet du soufre sur la viscosité des bitumes (en fonction de la température).....	138
Figure III-20 : effet de la modification des bitumes par du caoutchouc naturel (non vulcanisé).....	139
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>).....	140
Figure IV-1 : aqueduc de Segovie (ciment romain).....	141
Figure IV-2 : utilisation de ciments modernes pour la fabrication de bétons apparents.....	141

Figure IV-3 : courbe granulométrique d'un ciment à base de clinker Portland (type CEM I 52,5)	145
Figure IV-4 : diagramme ternaire C, S, A pour le clinker Portland (I) et le laitier (II).....	148
Figure IV-5 : opérations successives de fabrication de la fonte dans le haut-fourneau.....	151
Figure IV-6 : description du processus de fabrication des ciments	155
Figure IV-7 : clinkérisation dans le four rotatif (source Holcim – processus par voie sèche).....	158
Figure IV-8 : concasseur à boulets.....	159
Figure IV-9 : entreposage du ciment dans les silos.....	159
Figure IV-10 : évaluation de la classe de résistance des ciments	161
Figure IV-11 : essais sur mortier frais	161
Figure IV-12 : produits de l'hydratation du clinker Portland	164
Figure IV-13 : effets du sulfate de calcium sur l'hydratation du clinker.....	165
Figure IV-14 : évolution des constituants d'un ciment Portland en fonction du temps.....	165
Figure IV-15 : vue microscopique du ciment (de la poudre au gel)	166
Figure IV-16 : examen microscopique du gel de tobermorite.....	167
Figure V-1 : fours à chaux.....	177
Figure V-2 : hydratation d'un bloc de chaux vive à l'air libre	178
Figure V-3 : formation du gypse (ou du CaSO_4).....	184
Figure VI-1 : différents types de granulats	187
Figure VI-2 : fuseau granulométrique – graviers 4/14 et 4/32	189
Figure VI-4 : dosages (à titre d'exemple) réalisés en volume sur chantier [1].....	193
Figure VI-5 : zone de transition interfaciale entre granulats et pâte de ciment.....	195
Figure VI-6: choix de la classe de résistance d'un béton	200
Figure VI-7: choix de la classe de consistance d'un béton (NBN EN 12350-2 et NBN EN 12350-3) ...	204
Figure VI-8: dimensions nominales maximales de granulats suivant NBN EN 12620.....	204
Figure VI-9: dimensions minimales à respecter pour le coulage des bétons.....	205
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 VII-1).	
Figure VII-1 : vue des macrocellules (0,5 – 2mm) formées lors du dégagement d'hydrogène.....	209
Figure VII-1: cycle géologique.....	215
Figure VII-2 : formation des roches éruptives	217
Figure VII-3: diagénèse des roches sédimentaires	219
Figure VIII-1: matériau cristallin et matériau amorphe.....	228
Figure VIII-2 : diagramme de refroidissement du verre	229
Figure VIII-3 : état des tensions dans le verre à vitre suite au processus de refroidissement.....	230
Figure VIII-4 : schéma de fabrication du verre par étirage à plat (procédé FOURCAULT).....	233
Figure VIII-5 : schéma de fabrication du verre par flottation.....	233
Figure VIII-6: fibres de verre sous forme de tissu (a) et de mat (b).....	234
Figure VIII-7 : influence de la durée du refroidissement et de l'épaisseur des feuilles de verre sur les contraintes internes.....	235
Figure VIII-8: tensions internes dans un verre après refroidissement et après un traitement de trempé	236
Figure VIII-9 : courbe de dilatation du verre et avec recuit.....	236
Figure VIII-10 : spectre solaire	238
Figure IX-4 : opération de séchage de la terre cuite	253
Figure IX-5 : effets du temps et de la température de cuisson sur la densité d'une porcelaine.....	255

Figure IX-6 : transformation d'un agglomérat de grains d'argile en un produit fritté	256
Figure IX-7 : transport de matière lors du frittage.....	257
Figure IX-5 : croissance discontinue dans un aluminat avec addition de magnésie.....	259
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)	260
Figure X-1 : coupe transversale et longitudinale d'un tronc d'arbre.....	263
Figure X-2 : composition d'une cellule	263
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).....	264
Figure X-4 : composition (S ₁ , S ₂ et S ₃) de la paroi cellulaire dans le bois	265
Figure X-5 : schéma des éléments constitutifs de bois résineux.....	266
Figure X-6 : schéma des éléments de constitution de bois feuillus	267
Figure X-7 : schéma des tissus de cellules des tissus constitutifs du bois (a = fibre, b = vaisseau, c = parenchyme radial (rayon)).....	267
Figure X-8 : observation des cernes du bois.....	268
Figure X-9 : différenciation de l'aubier dans deux types de bois d'œuvre	268
Figure X-10 : diagramme d'équilibre entre l'humidité relative dans l'aire et la teneur en eau du bois ..	270
Figure X-11 : évolution du retrait en fonction du pourcentage d'humidité	271
Figure X-12 : effet du mode de découpe sur la déformation des pièces de bois.....	272
Figure X-13 : paramètres de distorsions du bois.....	272
Figure X-14 : diminution de la résistance en fonction du temps.....	273
Figure X-15 : défauts dans le bois.....	274
Figure X-16 : développement des champignons lignivores.....	275
Figure X-17 : développement du mycélium dans la structure cellulaire du bois.....	276
Figure X-18 : différents types de pourriture du bois	277
Figure X-19 : effets des attaques du bois par les champignons.....	279
Figure X-20 : attaque du bois par les insectes	280

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	18
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	34
Tableau I-6 : viscosité cinématique de quelques fluides	41
Tableau I-7 : coefficients de conductivité thermique λ (en W/m.K)	55
Tableau I-8 : résistance en traction de quelques matériaux courants	58
Tableau II-1 : portion relative des polymères dans diverses industries en 2003 (Association of Plastics Manufacturers Europe, 2004)	64
Tableau II-2 : consommation Européenne de polymères dans la construction	64
Tableau II-3 : propriétés du chlorure de polyvinyle	85
Tableau II-4 : propriétés de polymères et copolymères à base de styrène	90
Tableau II-5 : propriétés des polyméthacrylates	91
Tableau II-6 : propriétés physiques et mécaniques de polyoléfines	92
Tableau II-7 : propriétés des nylons	98
Tableau II-8 : propriétés du téflon	98
Tableau II-9 : exemple de caractéristiques de résine époxy	102
Tableau II-10 : exemple de caractéristiques de résine polyester	106
Tableau II-11 : caractéristiques physiques et mécaniques des principaux caoutchoucs	116
Tableau III-1 : bitumes de distillation directe	123
Tableau III-2 : bitumes oxydés	124
Tableau III-3 : effets de la modification des bitumes oxydé par un polymère à chaînes libres et un élastomère	137
Tableau IV-1 : composition des liants hydrauliques anciens et modernes	142
Tableau IV-2 : nomenclature des constituants chimiques et hydrauliques des ciments	144
Tableau IV-3 : matières minérales à la base de la composition des clinkers	146
Tableau IV-4 : constituants chimiques du clinker	147
Tableau IV-5 : constituants hydrauliques du clinker	148
Tableau IV-6 : comportement des constituants hydrauliques du clinker	149
Tableau IV-7 : composition chimique des laitiers	152
Tableau IV-8 : voies de fabrication du ciment	156
Tableau IV-9 : processus de fabrication du clinker par voie humide	156
Tableau IV-10 : processus de fabrication du clinker par voie sèche	157
Tableau IV-11 : dénomination et composition des ciments normalisés (pourcentages en masse ¹)	160
Tableau IV-12 : exigences mécaniques et physiques sur les ciments	162
Tableau IV-13 : exigences chimiques sur les ciments	162
Tableau IV-14 : état de l'eau dans la réaction d'hydratation du ciment	168
Tableau IV-15 : structure et répartition de l'eau après hydratation du ciment (E/C = 0,4)	169
Tableau IV-16 : évolution de la structure de la pâte de ciment durcie en fonction de E/C	169
Tableau IV-17 : structure et répartition de l'eau après hydratation du ciment (E/C \neq 0,4)	170
Tableau IV-18 : progression des grains de ciment trempés dans l'eau	171
Tableau IV-19 : domaines d'utilisations des ciments	172
Tableau IV-20 : comportement vis-à-vis des sulfates	173
Tableau IV-21 : comportement vis-à-vis des acides	173
Tableau IV-22 : comportement vis-à-vis des sels de magnésium	173
Tableau V-1 : calcination du calcaire et obtention de la chaux vive	177

Tableau V-2 : hydratation de la chaux vive en chaux hydratée [Dumont 1999 et OATES 1998].....	178
Tableau V-3 : caractéristiques physiques de la chaux	178
Tableau V-4 : indice d'hydraulicité et prise de différentes chaux hydrauliques	180
Tableau V-5 : composition type de chaux hydraulique.....	180
Tableau VI-1 : définitions des granulats et sables.....	187
Tableau VI-2 : fuseaux granulométriques des pierres concassées [NBN B 11-101 (1975)].....	188
Tableau VI-4 : composition en poids de béton (<i>à titre d'exemple</i>).....	194
Tableau VI-5 : classes de consistance du béton frais	197
Tableau VI-6 : classes de résistance des bétons (N/mm ²).....	198
Tableau VI-7: domaines d'utilisation du béton (NBN EN 206-1 et NBN B 15-001).....	201
Tableau VI-8: classes d'exposition définies dans la norme NBN EN 206-1	201
Tableau VI-9: classes d'environnement (NBN B 15-001).....	202
Tableau VI-10: types de bétons (NBN B 15-001).....	202
Tableau VI-11: exigences de durabilité (NBN B 15-001) pour les bétons non armés (BNA), armés (BA) et précontraints (BP).	203
Tableau VI-12: spécifications de bétons pour quelques applications fréquentes	205
Tableau VI-1: caractéristiques moyennes des bétons cellulaires.....	210
Tableau VI-2: résistance en compression à 28 jours et densité de bétons légers de pouzzolane	212
Tableau VII-1: échelle de dureté du calcaire.....	220
Tableau VII-2: résistance en compression sur pierres naturelles.....	225
Tableau VII-3 : résistance en compression en regard de la densité des pierres.....	225
Tableau VIII-1 : composition de quelques types de verres.....	228
Tableau VIII-2 : densité de différentes catégories de verres	239
Tableau VIII-3 : dilatation thermique des verres.....	240
Tableau VIII-4 : pondérations des titres des constituants des verres - calcul du coefficient de dilatation thermique	240
Tableau IX-1: composition typique en céramique fine.....	247
Tableau IX-2 : résumé de la fabrication des réfractaires silico-alumineux et alumineux	248
Tableau IX-3 : classification des principaux produits céramiques	260
Tableau X-1 : taux d'humidité du bois (pourcentage par rapport à la masse du bois sec).....	269
Tableau X-2 : classe de bois par rapport aux types de distorsion	272
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.....	273
Tableau X-4 : niveaux de préservation requis en fonction des risques d'utilisation dans le bâtiment.....	1