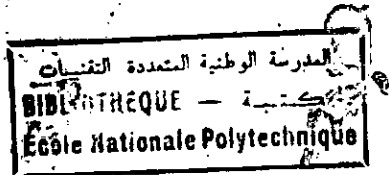


M0043/93A

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTÈRE DÉLÉGUÉ AUX UNIVERSITÉS
ET À LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DÉPARTEMENT DE GENIE CIVIL



THESE DE MAGISTER

Présentée par :

Djaffar SI BACHIR

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE
L'HYDRATATION DES CIMENTS ALUMINEUX
FILLERISES SUR LEUR COMPORTEMENT
MECANIQUE.

Soutenue le 30 Décembre 1993 devant le Jury :

M.K. BERRAH

Maître de Conférences

Président

B. TILIOUINE

Professeur

Rapporteur

M.T. ABADLIA

Maître de Conférences

Examineur

T. MESSAFER

Maître de Conférences

Examineur

R. BOUTÈMEUR

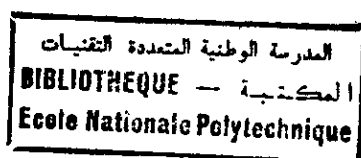
Chargé de Cours

Examineur

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTÈRE DÉLÉGUÉ AUX UNIVERSITÉS
ET À LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CIVIL



THESE DE MAGISTER

Présentée par :

Djaffar SI BACHIR

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE
L'HYDRATATION DES CIMENTS ALUMINEUX
FILLERISÉS SUR LEUR COMPORTEMENT
MECANIQUE.

Soutenue le 30 Décembre 1993 devant le Jury :

M.K. BERRAH	Maître de Conférences	Président
B. TILIOUINE	Professeur	Rapporteur
M.T. ABADLIA	Maître de Conférences	Examinateur
T. MESSAFER	Maître de Conférences	Examinateur
R. BOUTEMEUR	Chargé de Cours	Examinateur

REMERCIEMENTS



Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à Monsieur le Professeur B. TILIOUINE pour avoir dirigé ce travail de recherche, pour son entière disponibilité malgré ses nombreuses occupations, pour ses précieux conseils ainsi que ses encouragements permanents.

Il m'est aussi particulièrement agréable de remercier vivement Monsieur M.K. BERRAH, Maître de Conférences à l'E.N.P, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de thèse.

Ma profonde reconnaissance va également à Monsieur M.T. ABADLIA, Maître de Conférences à l' I.N.M de Boumerdes, et à Monsieur T. MESSAFER, Maître de Conférences à l' E.N.P, qui ont bien voulu examiner ce travail de recherche et faire partie du comité de lecture.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur R. BOUTEMEUR, Chargé de Cours à l'E.N.P, pour avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter de faire partie du jury de thèse.

Enfin, je ne saurais conclure sans exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont apporté leur aide précieuse à la réalisation de ce travail, et particulièrement Monsieur BOUHADEF, Maître de Conférences à l'I.G.C de l'USTHB, pour la mise au point finale de ce travail.

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A MES PARENTS

A MA FEMME

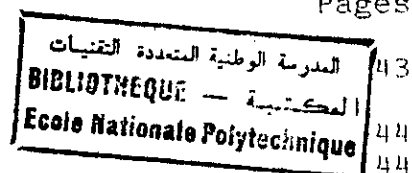
A MA FILLE OUAFA

A MON FILS SEDDIK AMINE

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

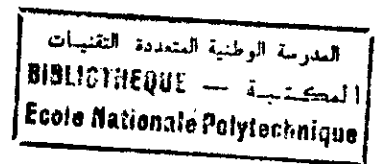
	Pages
INTRODUCTION	2
CHAPITRE I. ETUDE DE L'HYDRATATION DES CEMENTS ALUMINEUX FILLERISES	6
I.1. METHODE EXPERIMENTALE	7
I.1.1. Caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques des matériaux utilisés	7
I.1.1.1. Le ciment	7
a) Composition chimique pondérale	
b) Constituants minéralogiques	
c) Caractéristiques physiques	
I.1.1.2. Les fillers	10
I.1.2. Préparation et conservation des éprouvettes	11
I.1.3. Mode d'étude des ciments alumineux fillérisés	11
I.1.4. Expérimentation	
I.1.5. Interprétation d'un diffractogramme de rayons X	13
I.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DE COMPOSITION ET DE CONSERVATION	14
I.2.1. Influence de la nature du filler	14
I.2.1.1. Filler siliceux	14
I.2.1.2. Filler calcaire	15
I.2.1.3. Conclusion	21
I.2.2. Influence de la finesse du filler	23
I.2.2.1. Conclusion	23
I.2.3. Influence de la teneur en filler	26
I.2.3.1. Filler siliceux	27
I.2.3.2. Filler calcaire	30
* cas des mélanges à F/C = 0,084	
* cas des mélanges à F/C = 1,2	
I.2.3.3. Conclusion	34
I.2.4. Influence de la teneur en eau	37
I.2.4.1. Filler siliceux	37
I.2.4.2. Filler calcaire	40
* cas avec excès d'eau	
* cas avec peu d'eau	
I.2.4.3. Conclusion	43



I.2.5. Influence de la température de cure	43
I.2.5.1. Filler siliceux	44
I.2.5.2. Filler calcaire	44
* conservation à 5°C	
* conservation à 20°C	
* conservation à 40°C	
I.2.5.3. Conclusion	52
I.3. CONCLUSION	52
<u>CHAPITRE II. ETUDE DE LA MICRODURETE</u>	55
II.1. METHODE EXPERIMENTALE	55
II.1.1. Dispositif expérimental	55
II.1.1.1. Principe de fonctionnement	56
II.1.1.2. La mise en charge	56
* vitesse de mise en charge	
* durée de maintien de la charge	
* conclusion	
II.1.2. Mode opératoire	58
II.2. ANALYSE DES RESULTATS	59
II.2.1. Influence de la nature du filler	59
II.2.1.1. Ciment alumineux à filler siliceux	
II.2.1.2. Ciment alumineux à filler calcaire	
II.2.2. Influence de la surface spécifique du filler	62
II.2.3. Influence de la teneur en filler	64
II.2.3.1. Ciment alumineux à filler siliceux	
II.2.3.2. Ciment alumineux à filler calcaire	
II.3. CONCLUSION	68
<u>CHAPITRE III. ETUDE DE LA ZONE DE CONTACT GRANULAT-PATE DE CIMENT</u>	70
III.1. METHODE EXPERIMENTALE	72
III.1.1. Préparation des éprouvettes mixtes	72
III.1.2. Méthode d'étude d'éprouvettes mixtes	73
III.2. MISE EN EVIDENCE D'UNE ZONE PARTICULIERE AU VOISINAGE DES GRANULATS	75

III.2.1. Analyse d'éprouvettes mixtes par Diffraction des Rayons X	75
III.2.2. Analyse d'éprouvettes mixtes par microduremètre	78
III.3. CONCLUSION	81
CHAPITRE IV. ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES MICRO-BETONS ALUMINEUX	84
IV.1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX EXPERIMENTES	85
IV.2. PREPARATION D'EPROUVETTES D'ESSAI	85
IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE COMPOSITION ET DE CONSERVATION	87
IV.3.1. Influence de la nature des granulats	87
IV.3.1.1. Micro-bétons siliceux	
IV.3.1.2. Micro-bétons calcaires	
IV.3.2. Influence de la teneur en granulats	92
IV.3.2.1. Micro-bétons siliceux	
IV.3.2.2. Micro-bétons calcaires	
* cas des micro-bétons à G/C = 0,084	
* cas des micro-bétons à G/C = 0,4	
IV.3.3. Influence de la teneur en eau	95
IV.3.3.1. Micro-bétons siliceux	
IV.3.3.2. Micro-bétons calcaires	
* cas des micro-bétons à E/C = 0,65	
* cas des micro-bétons à E/C = 0,35	
IV.3.4. Influence de la température de cure	104
IV.3.4.1. Micro-bétons siliceux	
IV.3.4.2. Micro-bétons calcaires	
* cas des micro-bétons conservés à 5°C	
* cas des micro-bétons conservés à 40°C	
IV.4. CONCLUSION	112
CONCLUSION GENERALE	119
BIBLIOGRAPHIE	124

NOTATIONS UTILISEES



C : CaO (la chaux)

A : Al₂O₃ (Alumine)

\bar{C} : CO₂ (Dioxyde de carbone)

H : H₂O (eau)

S : SiO₂ (Silice)

$\bar{C}\bar{C}$: CaCO₃ (Calcite)

MgO: (Oxyde de magnesium)

FeO: (Oxyde de fer)

CA : CaO.Al₂O₃ (Aluminate monocalcique)

C₁₂A₇ : 12CaO.7Al₂O₃ (Aluminate de calcium)

C₂S : Ca₂SiO₄ (Silicate de calcium)

C₄AF : 4CaO.Al₂O₃.FeO₃ (Ferrite de calcium)

CAH₁₀ : CaAl₂(OH)₆.6H₂O (Aluminate monocalcique 10-hydrate)

C₂AH₈ : Ca₂Al₂(OH)₁₀.3H₂O (Aluminate dicalcique 8-hydrate)

AH₃ : 2Al(OH)₃ (Gibbsite)

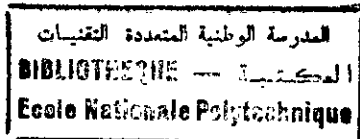
C₄A \bar{C} H₁₁ : 3CaO.Al₂O₃.CaCO₃.11H₂O (Monocarboaluminate
de calcium hydraté)

C₄A \bar{C} _{0.5}H₁₂ : 4CaO.Al₂O₃.1/2CO₂.12H₂O (Hemicarboaluminate
de calcium hydraté)

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION



Les ciments alumineux ont été découverts dès le début du siècle en 1908 par BIED [1]. Ce sont des liants hydrauliques fabriqués à partir de matériaux alumineux et de matériaux calcaires par fusion ou clinkerisation suivie d'un broyage fin.

Les ciments alumineux, en raison de la haute température de leur préparation (1500 °c) qui s'élève jusqu'à fusion, sont appelés ciments fondus. Ils sont de teinte nettement plus foncée que les autres ciments, par suite de la présence de sels ferreux dans leur composition.

Les ciments alumineux ont un durcissement très rapide (grande résistance initiale). Un dégagement rapide de chaleur d'hydratation, dans ces ciments, conduit à une élévation importante de la température du béton qui favorise ainsi le bétonnage par temps froid.

Utilisé en béton armé, le ciment alumineux n'attaque pas les fers, malgré l'absence de chaux libre (qui existe dans les Portland ayant fait prise). La protection des fers est due à l'alumine.

Le ciment alumineux est un ciment qui est capable de performances mécaniques, surtout à la compression, bien supérieures à celles des ciments portland, entre autres.

Toutefois, l'utilisation des ciments alumineux n'est pas très étendue pour diverses raisons très probablement liées, à une méconnaissance du phénomène de leur d'hydratation.

Comme nous avons pu le constater, à travers la bibliographie, la majorité des travaux antérieurs traitent de l'hydratation de l'aluminate monocalcique pur. Ces travaux ont montrés que les aluminates de calcium hydratés métastables se transforment en composés stables. Cette transformation est appelée "conversion".

Ce n'est que bien plus tard que des chercheurs ont constatés que ce phénomène de conversion pouvait être à l'origine de la chute des résistances mécaniques des ciments alumineux. Cette spécificité de ces derniers a été souvent attribuée :

- à une modification de l'état de cristallisation du gel d'alumine. Les propriétés liantes de ce gel se détérioreraient lorsque l'alumine hydraté cristallise [2],[3].

- à l'augmentation de la porosité consécutive à la conversion des hydrates hexagonaux en hydrates cubiques et à la libération d'eau qui l'accompagne [4],[5],[6] et [7].

- à la diminution de la quantité d'eau combinée dans les hydrates causée par la conversion et à l'augmentation de la quantité d'eau remplissant les petits pores. Elle peut, en outre, être causée par la diminution de la surface des hydrates due au changement de morphologie [8].

CUSSINO et al [9] ont montré que les mortiers et bétons de ciment alumineux, préparés avec des granulats calcaires, présentaient des résistances mécaniques élevées, sans manifestation sensible du phénomène de conversion par la formation d'un carboaluminate de calcium hydraté plus stable que les aluminates hexagonaux.

De plus, la conversion provoque une augmentation de porosité tandis que la formation de carboaluminate la réduit de 42 % [10]. Par ailleurs, MEHTA et al [11] ont remarqué au microscope électronique, à balayage que la formation de carboaluminate, en retranchant de l'eau et en empêchant la formation de C_3AH_6 , réduit la formation de macropores.

Il est donc essentiel de rechercher une meilleure connaissance des mécanismes d'hydratation des ciments alumineux afin de mieux comprendre leur comportement physique et mécanique et remédier ainsi aux mécomptes parfois observés.

C'est pourquoi, notre objectif de recherche est d'analyser les modifications apportées au phénomène de conversion par l'association de fillers calcaires au ciment alumineux industriel et de relier les résultats de cette analyse aux propriétés mécaniques de ce même ciment en présence de granulats calcaires.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté l'influence des paramètres de composition et de conservation sur les réactions d'hydratation et de conversion du ciment alumineux en présence de fillers calcaire ou siliceux. A cet effet, nous avons procédé à des essais physico-chimiques par diffractions des rayons X réalisés sur des ciments alumineux fillérisés.

Dans le deuxième chapitre, nous avons tenté d'analyser les conséquences des réactions d'hydratation sur la microdureté des ciments alumineux fillérisés. Pour cela, nous avons utilisé un microduremètre de type Vickers.

Dans le troisième chapitre, aux fins de mieux comprendre la liaison mise en jeu au niveau de l'interface pâte de ciment-granat, des analyses de diffraction des rayons X et de microdureté sur éprouvettes mixtes d'âges différents ont été effectuées.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous avons procédé à des essais de résistance mécanique à la compression sur des ciments alumineux en présence de granulats aussi bien calcaires que siliceux. Les résultats de l'influence des paramètres de composition et de conservation obtenus par les études physico-chimiques sont corroborés à ceux de l'étude du comportement mécanique des micro-bétons de ciments alumineux.

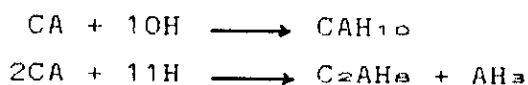
CHAPITRE I

CHAPITRE I

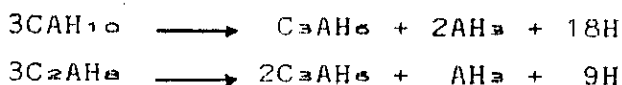
ETUDE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS ALUMINEUX FILLERISES

L'hydratation de l'aluminate monocalcique CA, constituant essentiel du ciment alumineux, conduit à la formation d'aluminates de calcium hydratés qui sont à l'origine de la prise et du durcissement, de la même manière que les silicates de calcium hydratés le sont pour les ciments Portland. Cette hydratation est un phénomène très complexe et la nature des phases hydratées formées dépend à la fois de la température et du temps [12], [13].

Lorsque l'aluminate monocalcique s'hydrate à une température au dessous de 30°C, il donne principalement naissance à deux aluminates hydratés hexagonaux CAH₁₀ et C₂AH₈ selon les réactions d'hydratation suivantes :



Ces deux aluminates hexagonaux se transforment en la forme stable d'aluminate hydraté, C₃AH₆, cristallisant dans le système cubique [14]. Cette transformation, appelée "conversion", a lieu selon les réactions suivantes :



La formation de C₃AH₆ est accompagnée de la précipitation de l'aluminate hydraté sous forme de gibbsite AH₃.

La plupart des travaux sur les modifications de l'hydratation de CA en présence de calcaire ont été effectués à partir d'aluminate monocalcique pur.

Dans ce chapitre, nous allons étudier, de façon globale, l'influence de la nature du filler, de sa surface spécifique, et des paramètres de composition, ainsi que de la température de conservation sur l'hydratation d'un ciment alumineux industriel fillérisé ; terme qui correspond à des mélanges de ciment alumineux et de fillers calcaires ou siliceux broyés. A cet effet, nous allons procéder à des essais physico-chimiques par diffraction des rayons X, réalisés sur le ciment alumineux fillérisé.

I. 1. METHODE EXPERIMENTALE

Nous allons analyser les réactions d'hydratation des ciments alumineux en présence de fillers calcaires ou siliceux.

I. 1. 1. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES, MINERALOGIQUES ET PHYSIQUES DES MATERIAUX UTILISES

I. 1. 1. 1. Le ciment

Il s'agit d'un ciment alumineux dont nous donnons la composition chimique, l'analyse minéralogique et les caractéristiques physiques :

a) Composition chimique pondérale

Eléments principaux	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO
%	38	39	4,5	16
Eléments secondaires	TiO ₂	MgO	SO ₃	
%	1,8	0,5	0,2	

tableau n°1

b) Constituants minéralogiques

L'analyse par diffraction des rayons X (fig. I.1) montrent que les principaux constituants anhydres détectés sont :

Les aluminates de calcium CA , C₁₂A₇
 Les silicates de calcium βC₂S
 Les ferrites de calcium C₄AF

c) Caractéristiques physiques

Surface spécifique blaine : 280 m²/kg
 Masse spécifique : 3,23 10³ kg/m³

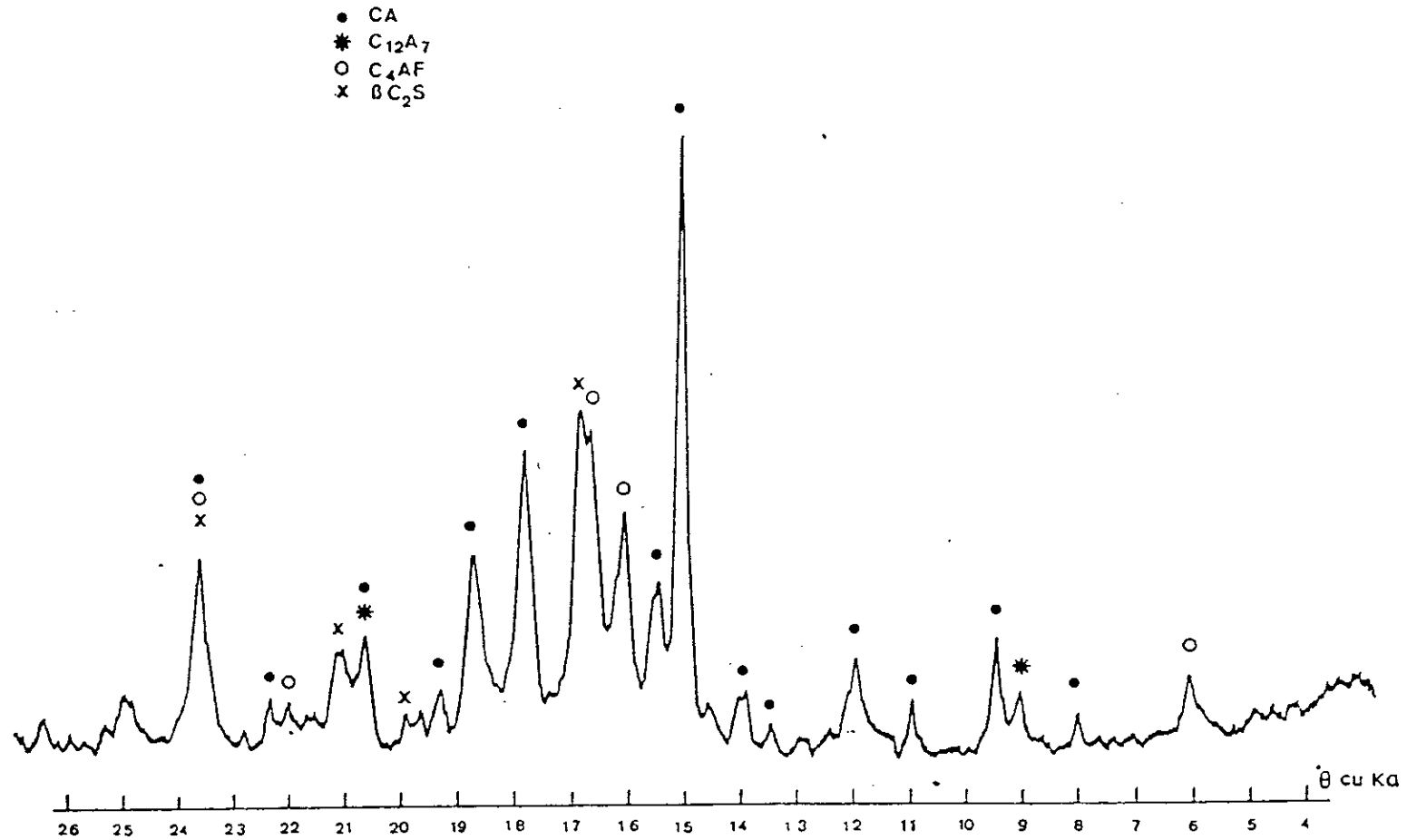


Fig. I.1 - Diffractogramme de rayons X d'un ciment alumineux anhydre

I.1.1.2. Les fillers

Ils sont définis comme des produits obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches naturelles ou non, ils agissent principalement, grâce à une granulométrie appropriée sur certaines qualités de ciment. Les fillers sont inertes s'ils n'ont aucune action chimique sur les ciments en présence d'eau ; ils sont actifs s'ils ont, même partiellement, des propriétés hydrauliques en présence de ciment et d'eau.

Deux types de fillers broyés dont les résultats de l'analyse minéralogique figurent au tableau n°2 ont été utilisés pour la confection des éprouvettes destinées à l'analyse physico-chimique par diffraction des rayons X.

	CaCO ₃	SiO ₂	MgO	FeO	indosé	nature
Filler calcaire	99.6	-	0.3	<0.02	-	calcite
Filler siliceux	-	98.7	-	0.05	1.3	quartz

Tableau n°2

Le quartz est un minéral stable qui ne réagit pas avec notre ciment [15] ; il est utilisé pour confectionner des ciments aluminés fillérisés témoins.

I.1.2. PREPARATION ET CONSERVATION DES EPROUVETTES

Les ciments fillérisés sont des mélanges de ciment, de filler et d'eau dans des rapport pondéraux qui seront précisés ultérieurement.

Les matériaux, dont la température est stabilisée avant le malaxage à 20°C, sont malaxés mécaniquement à sec, pendant 10 secondes afin d'obtenir un mélange homogène.

Le gâchage des ciments fillérisés est effectué avec de l'eau déminéralisée. Après malaxage à la spatule, le ciment fillérisé est placé dans un moule cylindrique de PVC, de 25 mm de diamètre fermé hermétiquement.

Les divers échantillons sont conservés, dès le début de la cure, dans des enceintes à température contrôlée (5°C 20°C 40°C

Dans tous les essais présentés aux chapitres I et II de ce mémoire, le volume des éprouvettes sera limité et gardé constant dans le but d'éliminer une cause importante de modification de la nature et de la quantité des hydrates formés.

I.1.3. MODE D'ETUDE DES CIMENTS ALUMINEUX FILLERISES

C'est en grande partie par l'emploi des rayons X qu'ont été acquises les connaissances modernes sur la structure des matériaux. L'utilisation des techniques radiocristallographiques est, actuellement, courante dans les laboratoires d'étude des matériaux.

Nous avons choisi d'analyser les réactions d'hydratation des ciments alumineux fillérisés par diffraction des rayons X. Cette technique physico-chimique d'étude des matériaux nous renseigne notamment sur :

- la structure : vitreuse, cristallisée, mixtes ;
- la nature des phases cristallisées ;
- les proportions de ces phases cristallines.

Cependant, il est nécessaire de prendre certaines précautions expérimentales :

- La dimension des fillers doit être faible par rapport à la surface d'échantillon irradiée par le faisceau de rayons X. nous avons choisi une dimension maximum des grains égale à 40 μm .

- Les échantillons étudiés doivent être homogènes pour que la surface étudiée soit représentative des teneurs en constituants cristallisés de l'échantillon. Nous avons vérifié qu'il en était ainsi en analysant successivement plusieurs sections du même échantillon.

- Les conditions d'irradiation pour chaque essai d'une même série doivent être maintenues constantes, en particulier la puissance de l'alimentation de l'anticathode du tube de rayon x.

I.1.4. EXPERIMENTATION

L'échantillon, broyé en poudre fine (grains < 40 μm), est placé dans un porte échantillon où il offre une face plane au rayonnement. Il tourne à une vitesse de θ°/min . Un détecteur, fixé sur le goniomètre, tourne à raison de $2\theta^\circ/\text{min}$ et mesure le rayonnement diffracté. On obtient ainsi un diagramme donnant l'intensité I diffusée en fonction de l'angle θ .

Connaissant la longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé on calcule les valeurs des distances réticulaires d d'après la relation de BRAGG : $2d \cdot \sin\theta = \lambda$.

Les intensités I des réflexions seront supposées proportionnelles aux hauteurs h des pics mesurés à partir de la ligne de base XX.

I.1.5. INTERPRETATION D'UN DIFFRACIOGRAMME DE RAYONS X

Si la ligne de base présente une bosse importante ceci indique qu'une partie du matériaux est vitreux, dans la mesure où le diagramme comporte, outre, des pics; un diagramme réduit à une (ou deux) bosses révèle un matériaux entièrement vitreux.

Si le diagramme comporte des pics bien marqués et un fond continu plat ceci est l'indication d'un matériau cristallisé.

Un minéral A est effectivement présent dans la poudre si le diffractogramme comporte toute la série des réflexions caractéristiques (d, I) indiquées dans la fiche correspondante.

A différentes périodes de conservation l'échantillon broyé en poudre fine est soumis à l'analyse par diffraction des rayons X dans le but de suivre l'évolution, en fonction du temps, des quantités de produits cristallisés présent dans le ciment alumineux fillérisés.

Ces quantités sont obtenues à partir de la hauteur des pics mesuré au dessus de la ligne du fond continu. Ces pics de diffraction de rayons X sont enregistrés puis exprimés en unité arbitraire proportionnelle à cette hauteur.

I.2. INFLUENCE DES PARAMETRES DE COMPOSITION ET DE CONSERVATION

Nous allons analyser l'influence de la nature du filler, de sa surface spécifique, des rapports filler/ciment et eau/ciment, ainsi que de la température de cure, sur les réactions d'hydratations et de conversion des ciments alumineux fillérisés.

I.2.1. INFLUENCE DE LA NATURE DU FILLER

Nous avons effectués des analyses sur des éprouvettes confectionnées avec des fillers de nature calcaire ou siliceux mélangés à du ciment alumineux dans un rapport pondéral filler/ciment (F/C) égal à 0,4. Le gâchage a été fait avec de l'eau déminéralisée dans un rapport eau/ciment (E/C) égal à 0,65. Ces éprouvettes sont conservées, dès le début de la cure, dans une enceinte à 20° C.

I.2.1.1. Filler siliceux

D'après les résultats de A. BACHIORRINI [16], l'hydratation d'un mélange CA/quartz n'est guère différente de celle de CA pur. Ceci montre que la dispersion d'un aluminat dans un agrégat fin, pratiquement inerte chimiquement, ne modifie pas de façon sensible la cinétique d'hydratation.

A température ambiante (20°C), les principaux produits d'hydratation du ciment alumineux, détectés dès les premiers jours par diffraction des rayons X sont :

- CAH_{10} caractérisé par sa raie à 7,16 Å (6,2 °θ CuKα) ;
- C_2AH_6 caractérisé par sa raie à 10,7 Å (4,1 °θ CuKα).

CAH_{10} se forme le premier, après quelques heures de gâchage, tandis que C_2AH_6 se forme plus tard. La vitesse de sa précipitation est plus lente que celle de CAH_{10} car une température plus élevée est nécessaire pour sa formation. Cela confirme l'hypothèse retenue par M.MURAT [17].

Les courbes des figures (I.2) et (I.3) illustrent les évolutions, en fonction du temps de conservation, des quantités de produits hydratés présent dans un mélange ciment + filler siliceux + eau.

L'analyse de ces courbes montre :

- que la diminution de la quantité de C_2AH_6 est beaucoup plus rapide que celle de CAH_{10} (fig. I.2), ce qui confirme le résultat de S.UEDA[8]. Le composé néo-formé au cours de la poursuite de l'hydratation est alors essentiellement CAH_{10} ; cet hydrate se transforme complètement après six mois.
- que la conversion des aluminates CAH_{10} et C_2AH_6 en C_3AH_6 , réaction accompagnée de la formation de gibbsite AH_3 (Fig. I.3) ;

I.2.1.2. Filler calcaire

Contrairement au mécanisme d'hydratation en présence de filler siliceux, les carbonates de calcium accélèrent l'hydratation de l'aluminate monocalcique [18].

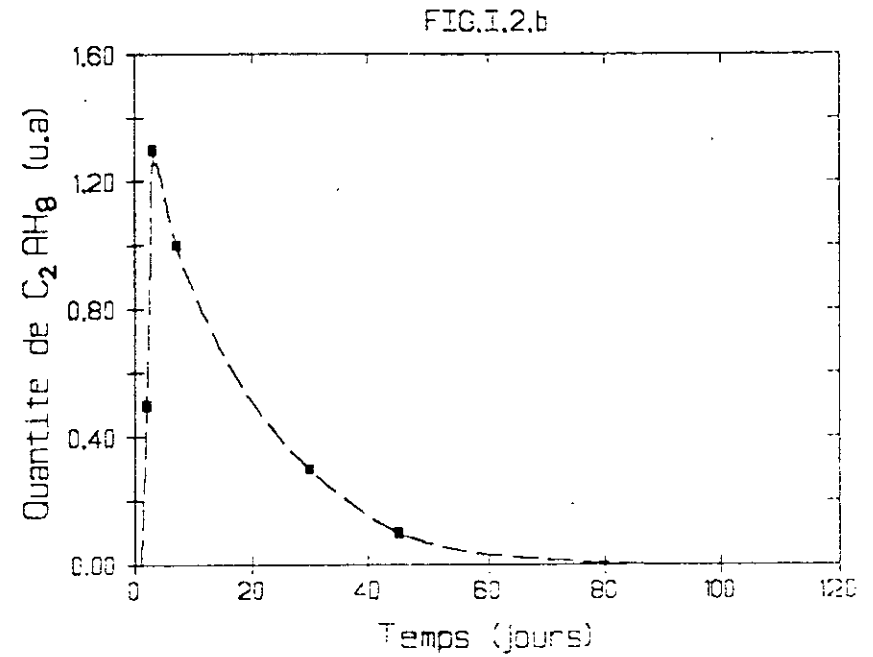
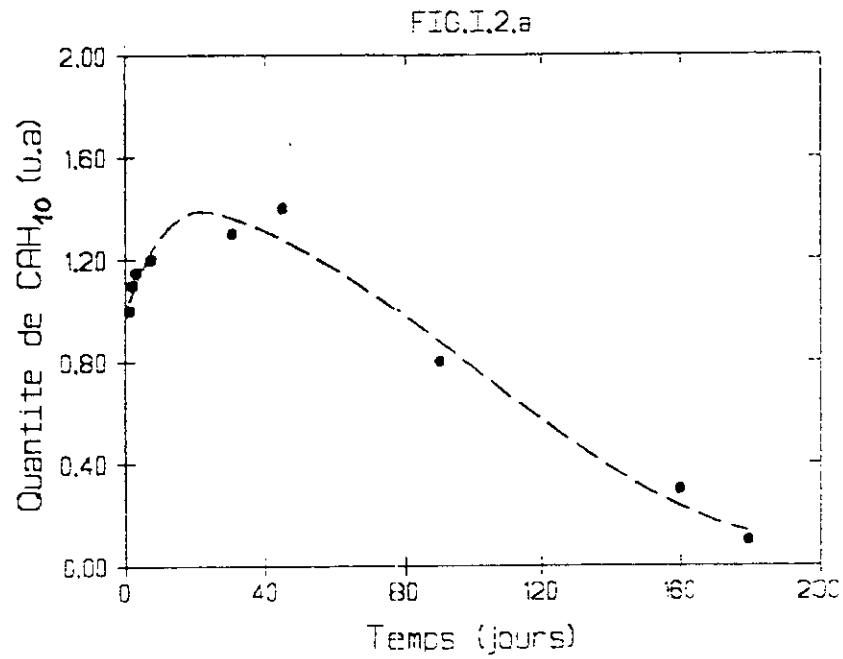


Fig. I.2 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à fillers siliceux. (E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

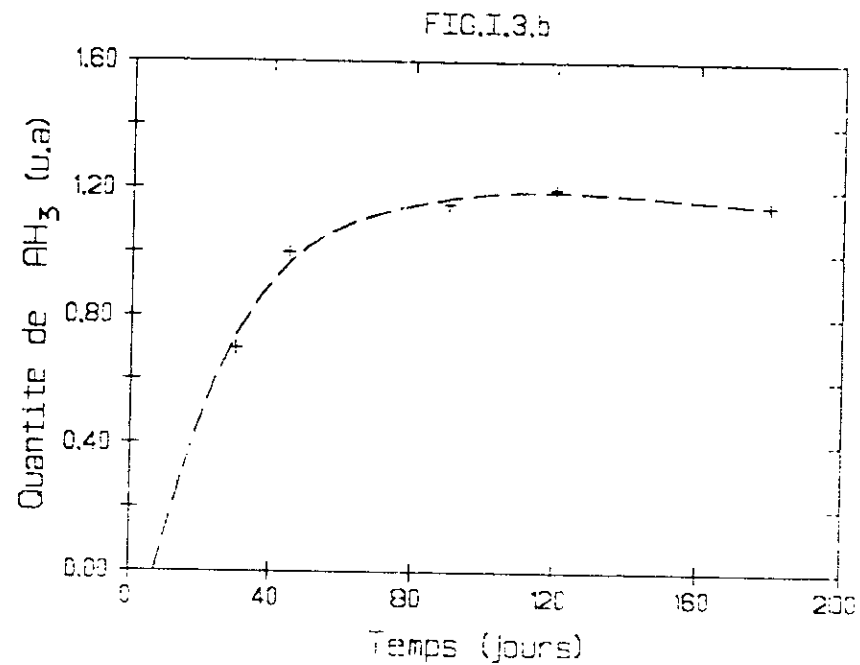
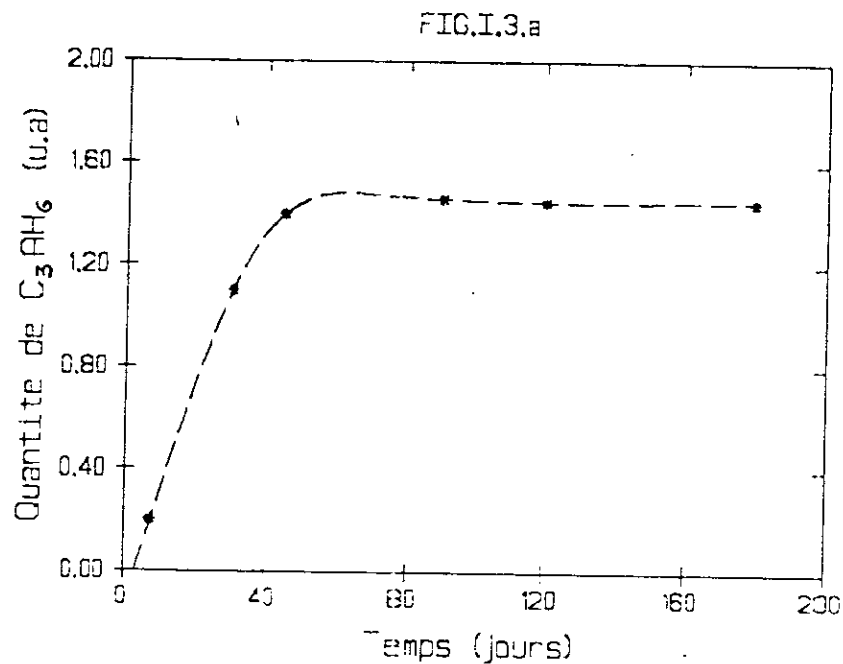


Fig. I.3 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux fillérisé. ($E/C=0,65$; $F/C=0,4$; $SS=380 \text{ m}^2/\text{Kg}$; $T=20^\circ\text{C}$)

L'analyse des résultats (Fig. I.4) et (fig. I.5) montre que, par rapport au mécanisme d'hydratation en présence de filler siliceux, on constate que :

- C_2AH_6 n'est jamais détecté ;
- Les quantités de CAH_{10} sont plus importantes que celles obtenues avec le filler siliceux (fig. I.4.a) ;
- Le retard de la conversion des aluminates hexagonaux en cubiques est importante. En effet, après six mois de conservation, ce composé n'est pas apparu, contrairement au cas de filler siliceux où la quantité d'aluminate cubique est importante ;
- La quantité de CA anhydre résiduel est toujours inférieure à celle observée dans le cas des fillers siliceux (fig. I.4.b), ce qui montre le rôle accélérateur de l'hydratation joué par la calcite. Ce résultat a déjà été mis en évidence par A. BACHIORRINI [19] avec des études calorimétriques. Notre étude, en diffraction de rayons x, a permis de le confirmer.

Nous pouvons également constater, sur la figure (I.5), la formation de deux carboaluminates de calcium :

-le premier, l'hémicarboaluminate, (fig. I.5.a), de formule $C_4\bar{A}C_2O_5H_{12}$ caractérisé, en se reportant aux données de R. FISCHER [20], par sa raie à $8,2 \text{ \AA}$ ($5,4^\circ$ θ $CuK\alpha$) ;

-le second, le monocarboaluminate, (fig. I.5.b), de formule $C_4\bar{A}CH_{11}$, caractérisé par sa raie à $7,6 \text{ \AA}$ ($5,8^\circ$ θ $CuK\alpha$) [20].

Ces deux composés se forment par réaction entre les hydrates CAH_{10} et C_2AH_6 et les ions carbonates du filler, selon un mécanisme analogue à celui déjà observé dans les ciments Portland [21].

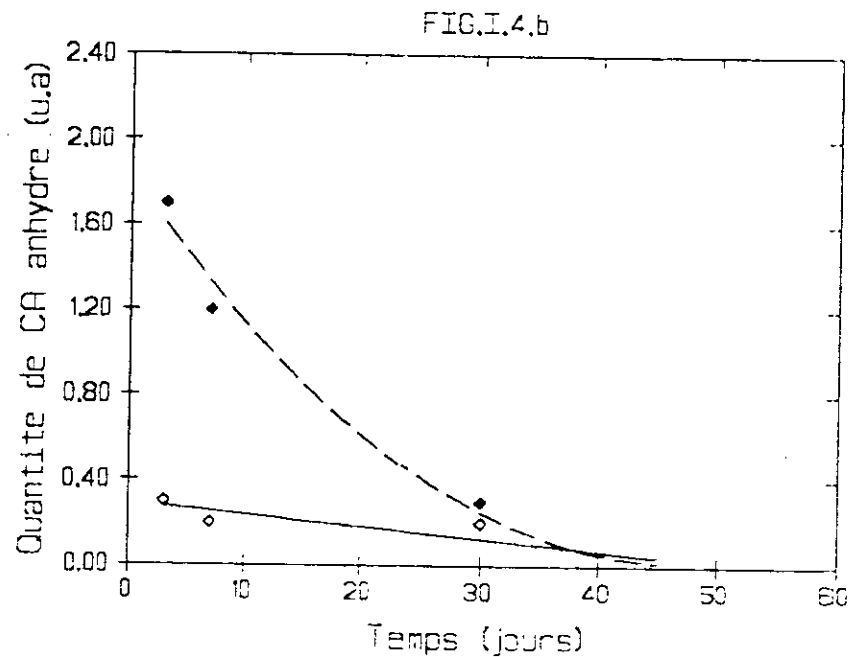
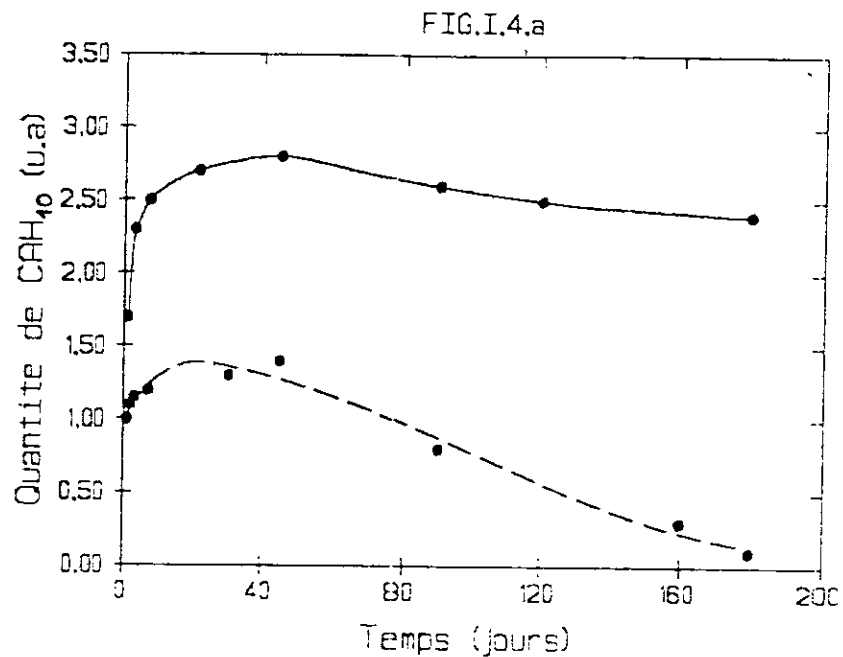


Fig. I.4 - Influence de la nature du filler sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantites d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux fillérisé.
 (E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)
 — Filler calcaire --- Filler siliceux

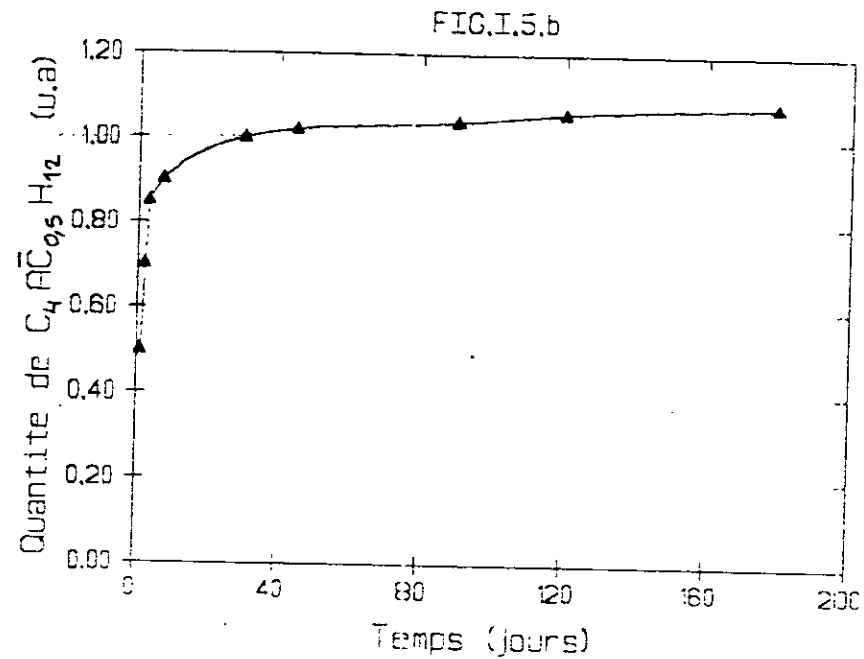
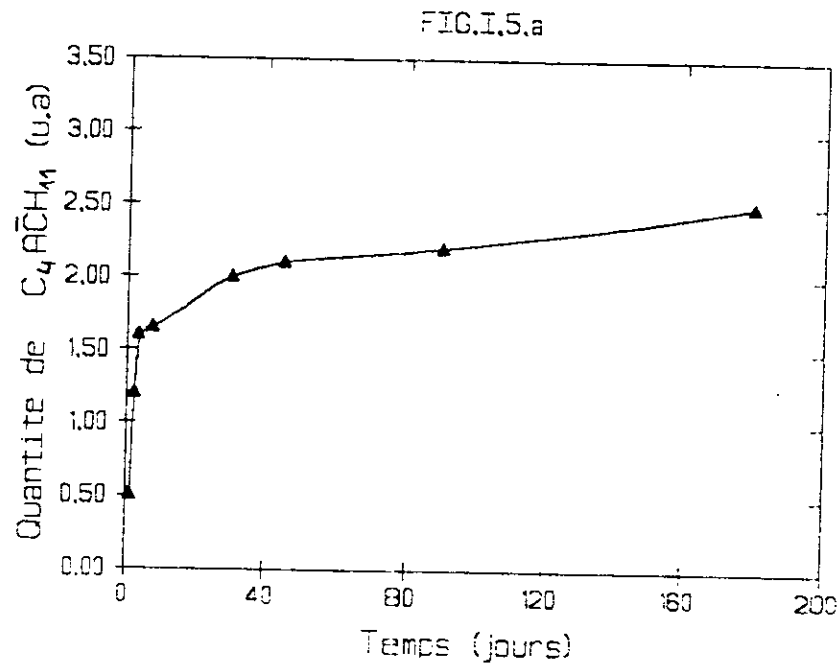
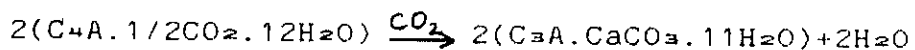


Fig. I.5 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates hydratés dans un ciment alumineux fillérisé. (E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

Vraisemblablement, la transformation de C_2AH_8 et CAH_{10} s'opère en deux étapes :

La formation de l'hémicarboaluminate puis du monocarboaluminate, selon la réaction :



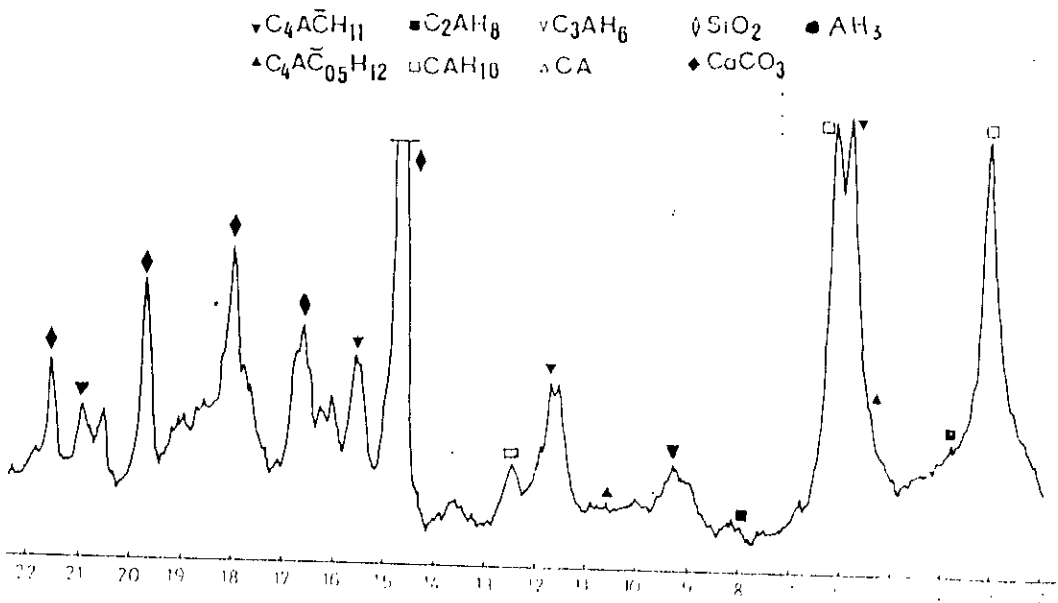
A.NEGRO [22] a montré que le carboaluminate de calcium hydraté se forme en lieu et place des hydrates hexagonaux selon la réaction:



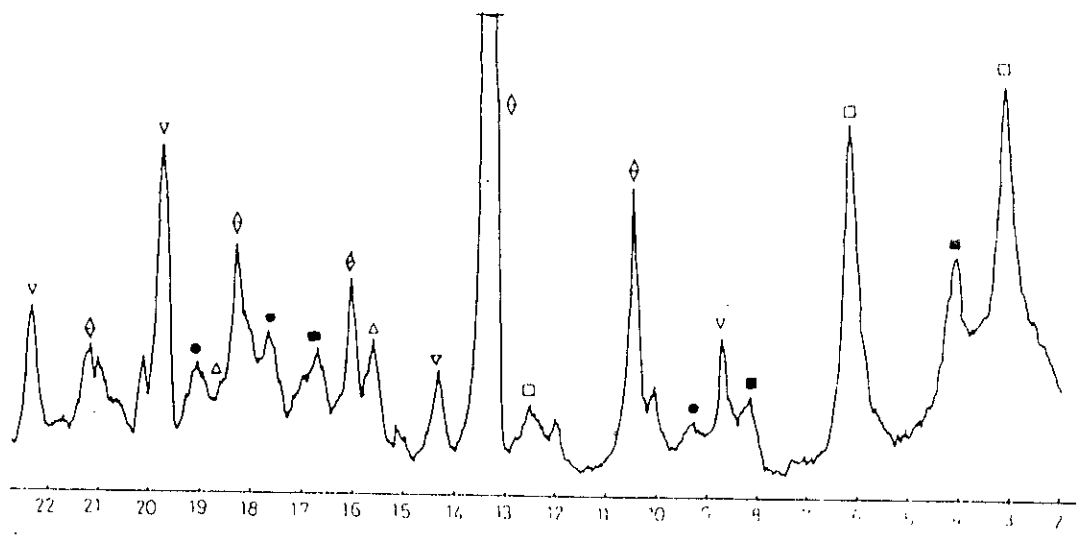
Nous avons représenté sur la figure (I.6), à titre d'exemple, deux diagrammes de diffraction des rayons X des ciments alumineux fillérisés aussi bien avec le filler siliceux qu'avec le filler calcaire. Il est bien sûr évident que les figures (I.2), (I.3), (I.4) et (I.5) sont le résultat du dépouillement de plusieurs diagrammes effectués à différentes périodes de conservation (3-7-21-45 jours, 3-6 mois).

I.2.1.3. Conclusion

Nous avons pu noter clairement le rôle positif apporté par l'association de filler de nature calcaire au ciment alumineux fillérisés. En effet, la présence du filler calcaire retardent fortement le phénomène de conversion par formation de carboaluminates.



Filler calcaire



Filler siliceux

Fig. I.6 - Diagramme de diffraction de rayons X des ciments alumineux fillérisés âgés de 4 semaines.
 (E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; T=20°C)

I.2.2. INFLUENCE DE LA FINESSE DU FILLER

Afin de mettre en évidence l'influence de la finesse du fillèr sur l'hydratation des ciments alumineux fillérisés, nous avons confectionné des éprouvettes avec des fillers calcaires de surfaces spécifiques différentes (60-380-600 m²/kg) mesurées avec l'appareil Blaine. Les rapports pondéraux eau/ciment et fillèr/ciment retenus sont respectivement égaux à 0,65 et 0,4.

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons x des éprouvettes de ciment alumineux fillérisés illustrés par les figures (I.7) et (I.8) montrent que :

- le C₂AH₃ ne se forme que pour de faibles surfaces spécifiques (Fig. I.7.a), c'est à dire dans le cas où la surface relative de la calcite est la plus faible. La quantité d'eau disponible pour l'hydratation est alors plus élevée, ce qui provoque la formation de C₂AH₃ par élévation de température.
- d'autres part, que l'augmentation de la surface spécifique de la calcite accélère les réactions d'hydratation de la pâte de ciment (Fig. I.7.b).
- les quantités de carboaluminates formées sont d'autant plus importantes que la surface spécifique du fillèr est élevée (fig. I.8). Ceci nous laisse penser que l'accélération de l'hydratation de CA augmente avec la surface spécifique de la calcite

I.2.2.1. Conclusion

Autrement dit, nous pouvons conclure que l'influence de la nature du fillèr sur les réactions de conversion sera, de la sorte, plus facilement mise en évidence en utilisant un fillèr de grande surface spécifique.

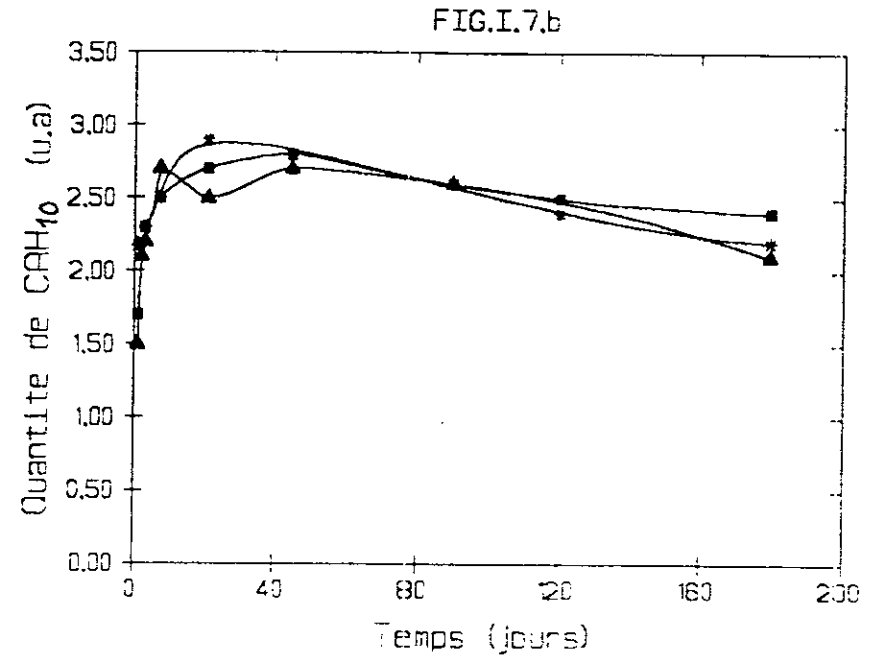
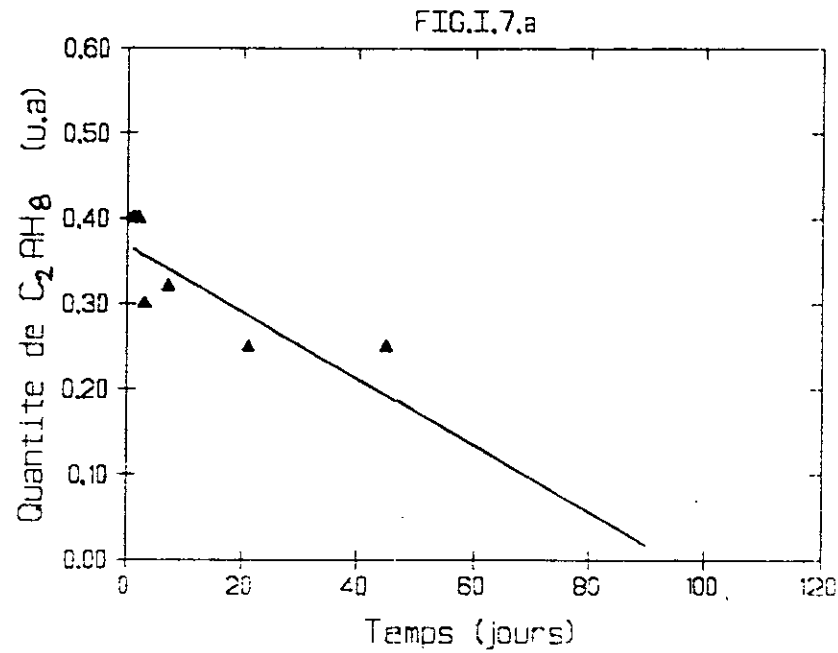


Fig. I.7 - Influence de la surface spécifique des fillers calcaires sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux fillérisé ($E/C=0,65$; $F/C=0,4$; $T=20^{\circ}C$).

▲ $SS=60 \text{ m}^2/\text{Kg}$ ■ $SS=380 \text{ m}^2/\text{Kg}$ * $SS=600 \text{ m}^2/\text{Kg}$

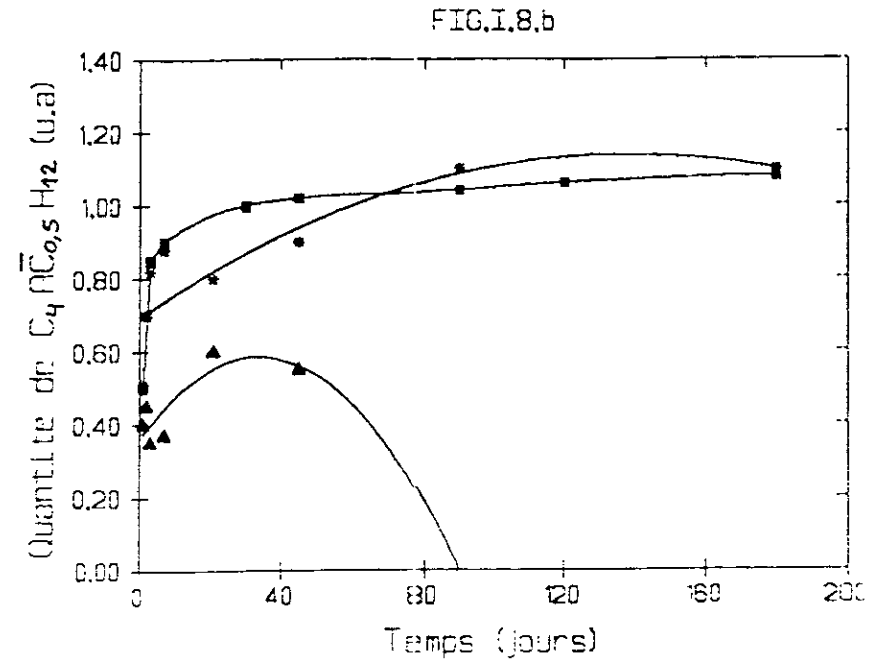
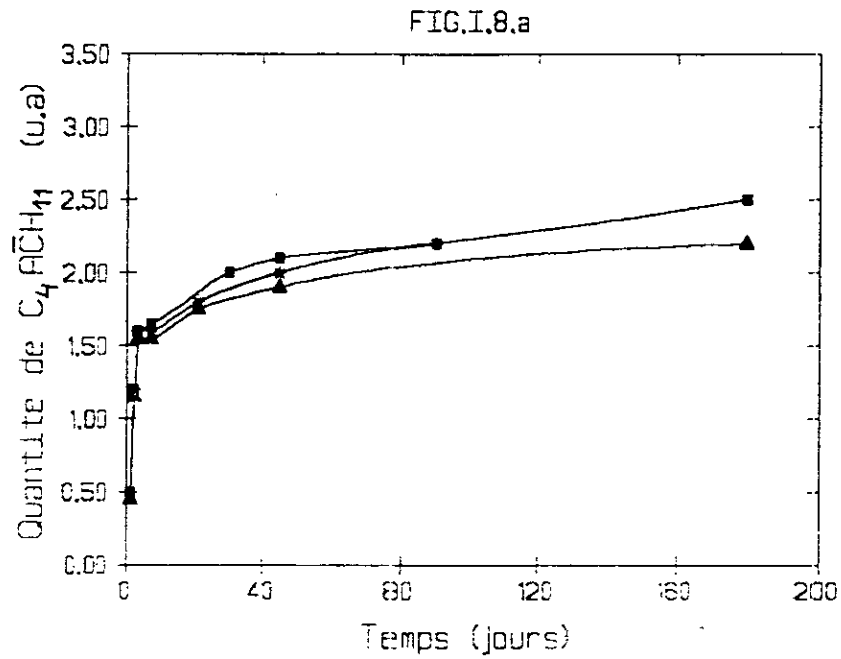


Fig I.8 - Influence de la surface spécifique des fillers calcaires sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates hydratés dans un ciment alumineux fillérisé.

(E/C=0,65 ; F/C=0:4 ; T=20°C).

▲ SS=60 m²/Kg ■ SS=380 m²/Kg * SS=600 m²/Kg

I.2.3. INFLUENCE DE LA TENEUR EN FILLER

Les quantités relatives des produits d'hydratation du ciment alumineux dépendent évidemment des proportions des divers constituants anhydres.

Si la cure a lieu à 20°C, la température effective du matériau évolue sous l'effet du dégagement de chaleur dû à l'hydratation, lui même lié à la quantité de ciment utilisée.

Pour mieux cerner l'influence de ce paramètre, nous avons confectionné deux types de mélange dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau ci dessous.

rapport pondéral	filler/ciment	eau/solide
mélange 1	0,084	0,5
mélange 2	1,2	0,5

Tableau n°3 : Caractéristiques des ciments fillérisés utilisés

Dans le mélange 1, le choix du rapport filler/ciment a été à partir du rapport massique calcite sur aluminat monocalcique correspondant à la réaction stoechiométrique :



qui est égal à $\bar{CC}/3CA = 0,21$. En tenant compte du pourcentage de CA dans le ciment alumineux, à savoir 40 % [16], on aboutit au rapport calcite/ciment égal à $0,21 * 0,4 = 0,084$.

Dans le mélange 2, nous avons choisi arbitrairement le rapport $\overline{C\bar{C}}/CA = 75/25 = 3$ c'est à dire un rapport filler/ciment égal à $3 * 0,4 = 1,2$ [22].

Les proportions pondérales des mélanges donnant des consistances voisines, pour un rapport eau/solide égal à 0,5, sont les suivantes :

* filler/ciment = 0,084 ; eau/ciment = 0,54

* filler/ciment = 1,2 ; eau/ciment = 1,1

I.2.3.1. Filler siliceux

Les courbes des figures (I.9) et (I.10) traduisent l'évolution, en fonction du temps de conservation, des quantités d'hydrates formés dans le cas des ciments alumineux à filler siliceux. Nous remarquons :

- que la diminution du rapport filler/ciment favorise la formation de C_2AH_6 au détriment de CAH_10 (Fig. I.9). D'autre part, la conversion totale de CAH_{10} est accélérée en formant de grandes quantités de C_3AH_6 et AH_3 (Fig. I.10). La différence de teneur en ciment dans les deux mélanges est importante ce qui conduit à des températures effectives différentes ;

- de façon systématique dans nos essais, un décalage entre les instants d'apparition de C_3AH_6 et AH_3 , ce dernier étant détecté plus tardivement. Ce résultat peut s'expliquer par le retard de cristallisation de l'alumine hydraté [23], lequel rend impossible son identification par diffraction des rayons X au début de sa formation.

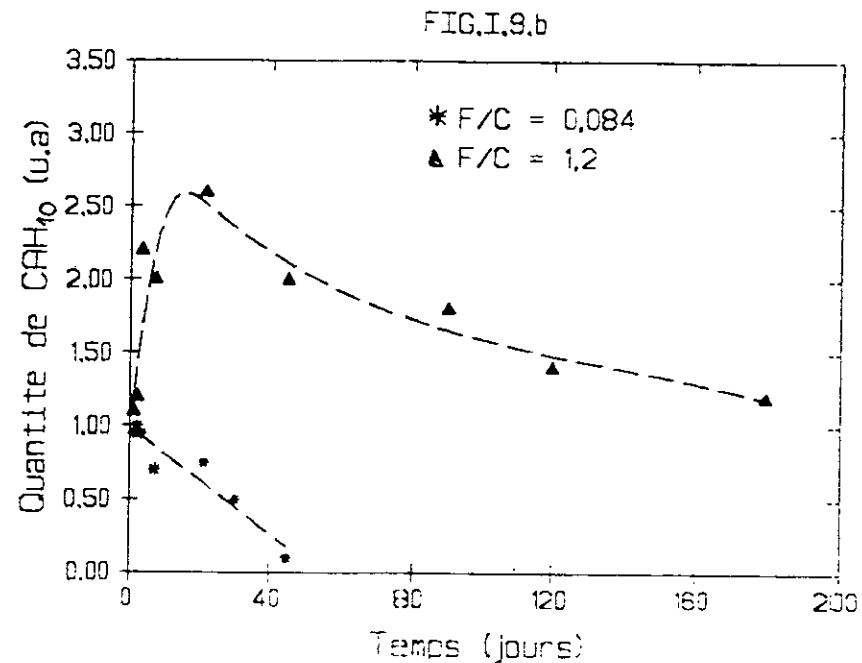
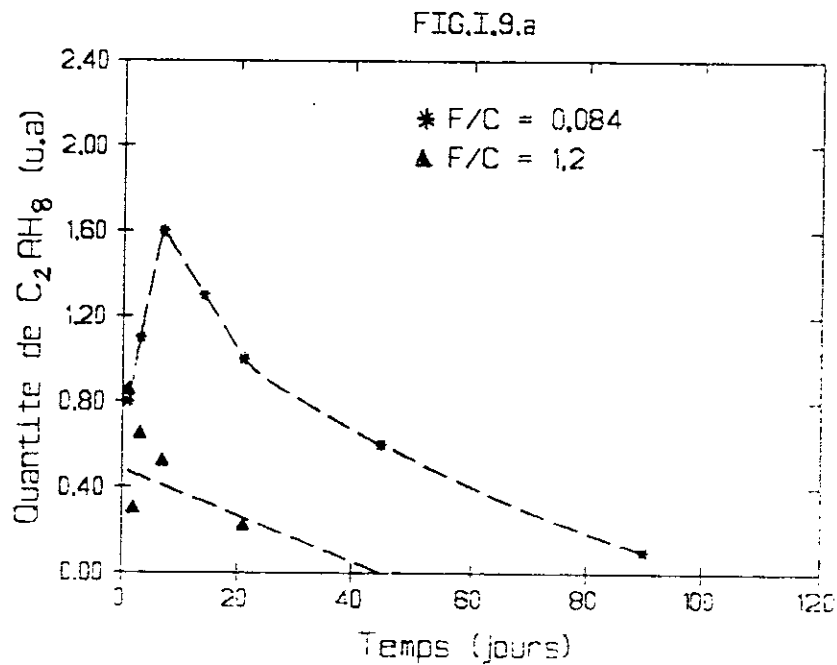


Fig. I.9 - Influence de la teneur en filler siliceux sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux fillérisé.
(E/S=0,5 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

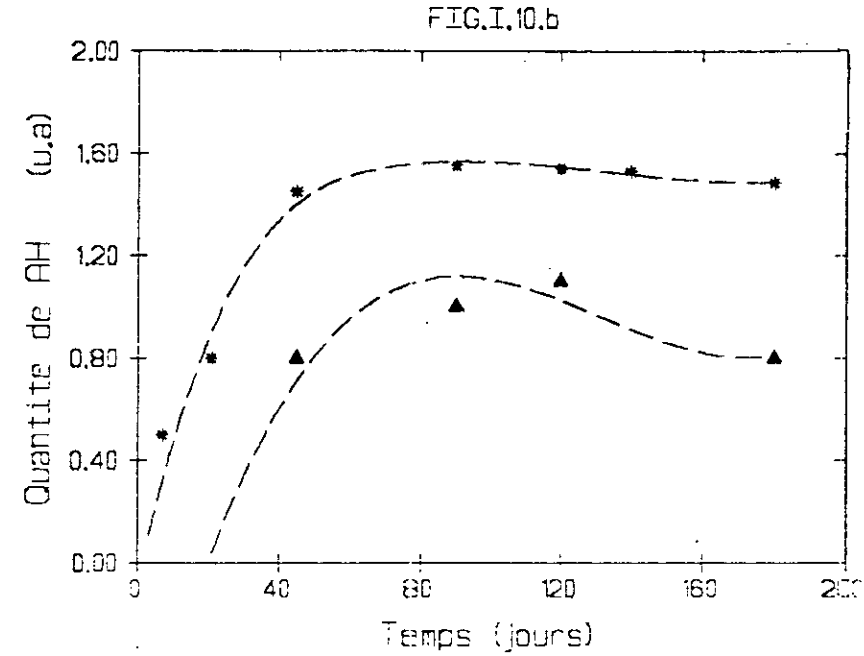
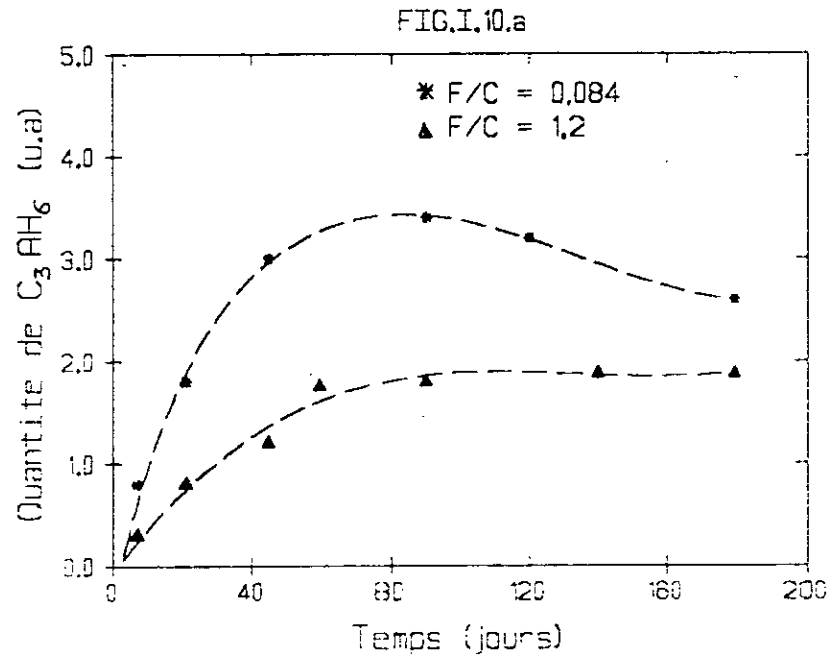


Fig. I.10 - Influence de la teneur en fillers siliceux sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux fillérisé.
(E/S=0,5 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

I.2.3.2. Filler calcaire

Nous présentons ci-après les résultats d'analyses par diffraction des rayons X effectuées sur des ciments alumineux à filler calcaire de même caractéristiques que celles indiquées au tableau n°3. Nous avons également rappelés, à titre de comparaison, les résultats obtenus avec les ciments à filler siliceux.

* Cas des mélanges à faible teneur en filler

(filler/ciment = 0,084)

Les courbes illustrées par les figures (I.11), (I.12) et (I.13) représentent les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates et de carboaluminates dans les ciments alumineux à faible teneur en filler calcaire. Elles permettent de constater que :

- Les quantités de C_2AH_6 présentes aux jeunes âges sont notablement inférieures à celles observées avec le filler siliceux contrairement aux quantités de CAH_{10} (Fig. I.11) ;
- C_2AH_6 et la gibbsite AH_3 cristallisée apparaissent respectivement après une semaine et trois semaines, mais en quantités moins importantes que dans le cas des ciments à filler siliceux (Fig. I.12) ;
- Les quantités de $C_4A\bar{C}_0.5H_{1.2}$ diminuent progressivement avec le temps de conservation alors que celles de $C_4A\bar{C}H_{1.1}$ augmentent (Fig. I.13).

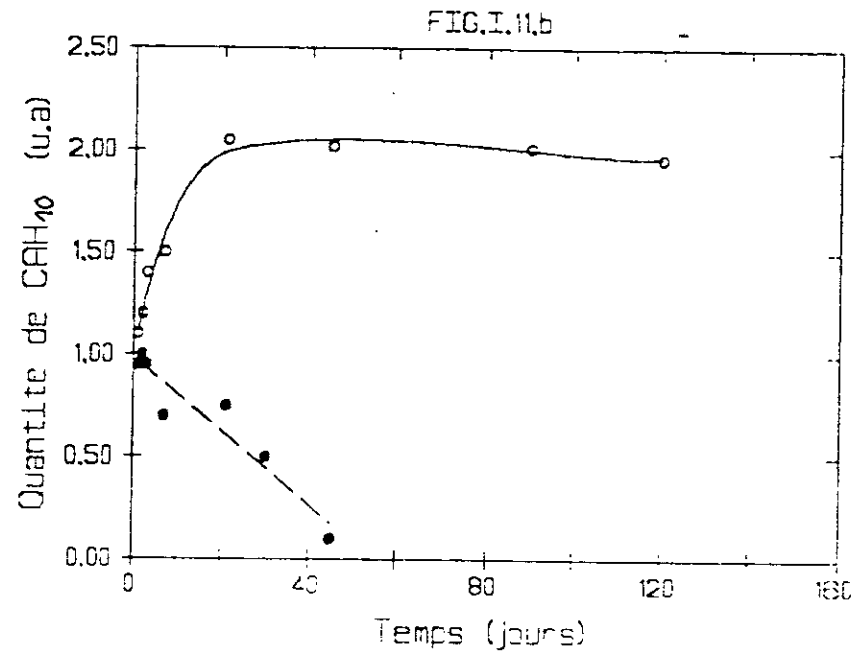
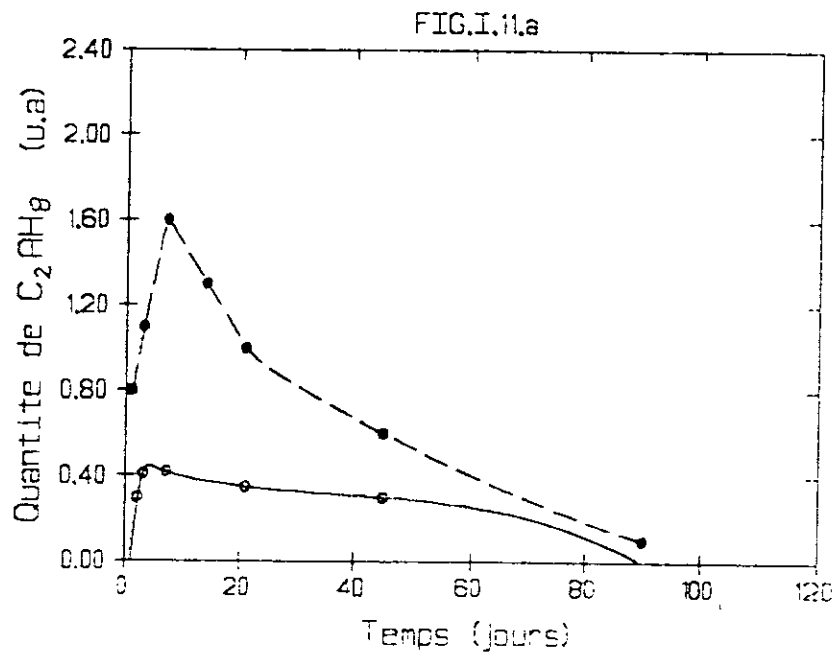


Fig. I.11 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à faible teneur en filler.

($E/S=0,5$; $F/C=0,084$; $SS=380 \text{ m}^2/\text{Kg}$; $T=20^\circ\text{C}$)

— Fillers calcaires --- Fillers siliceux

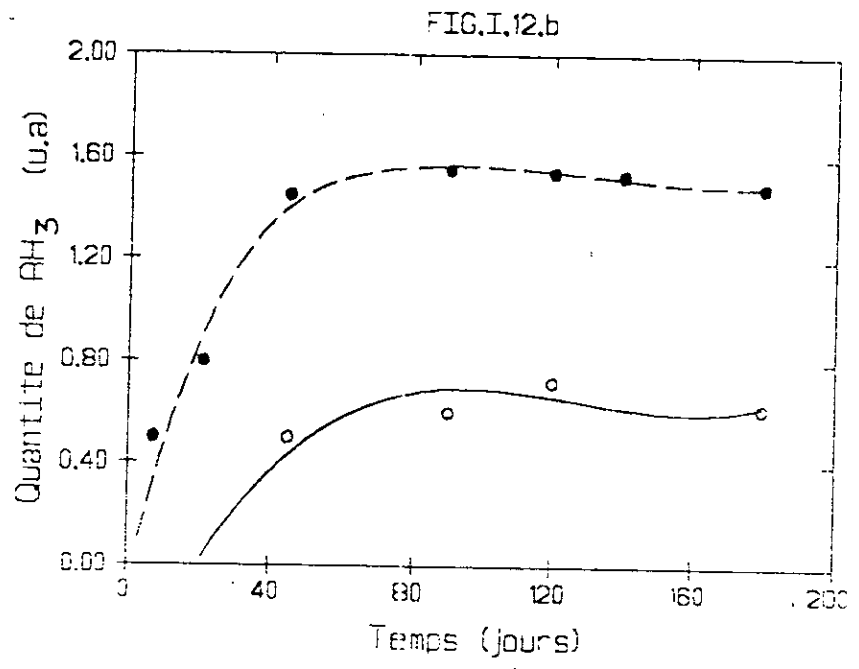
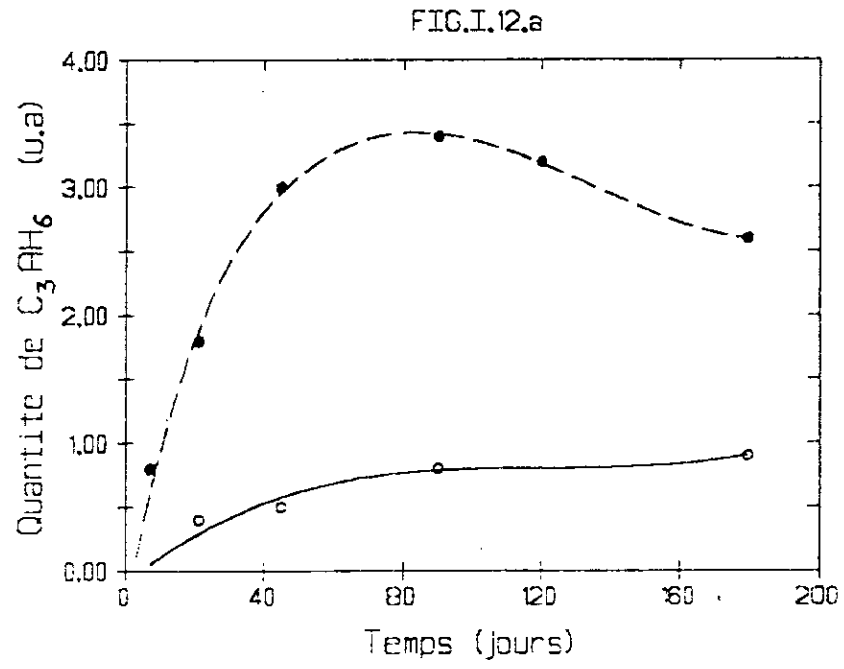


Fig. I.12 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à faible teneur en filler.

(E/S=0,5 ; F/C=0,084 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

— Fillers calcaires --- Fillers siliceux

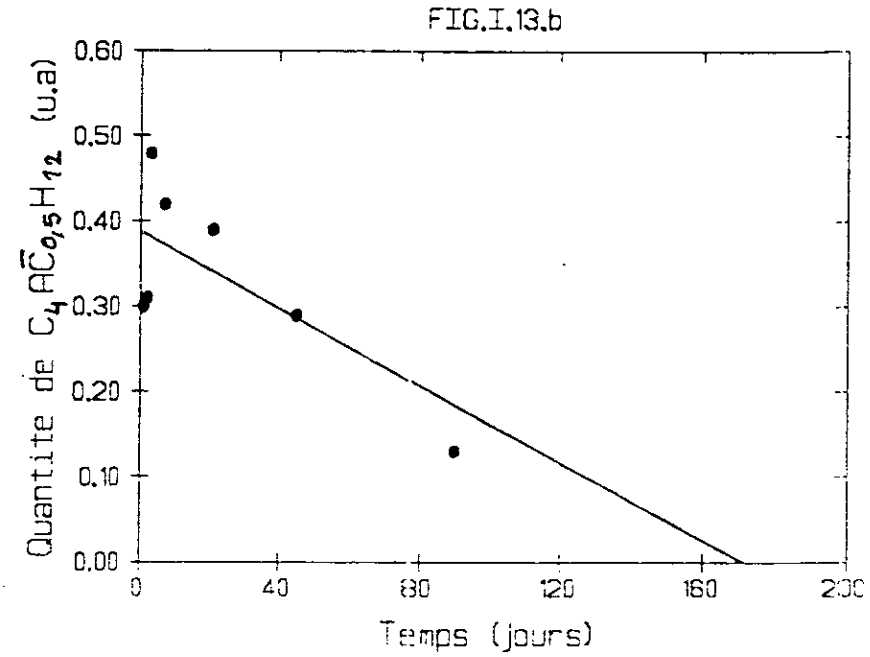
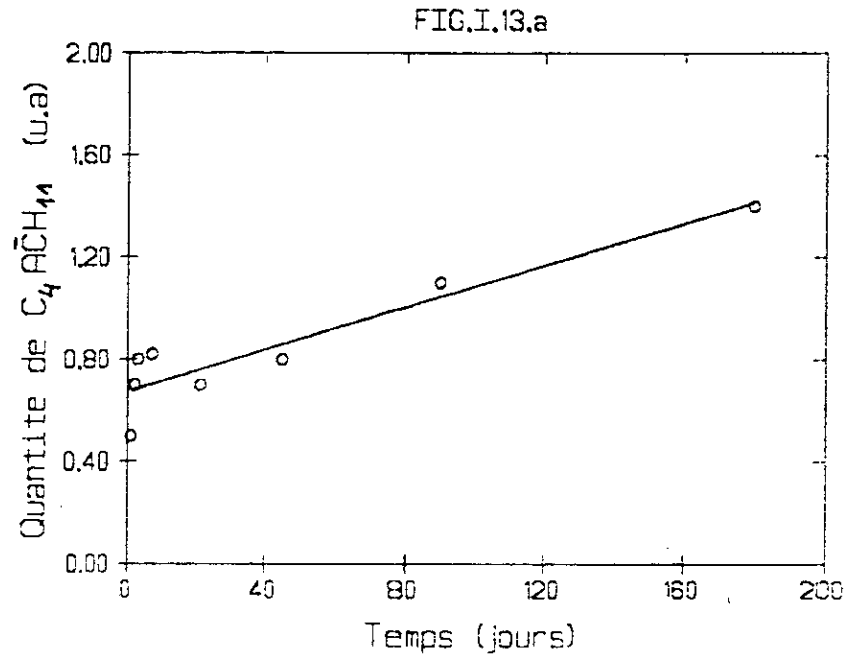


Fig. I.13 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates hydratés dans un ciment alumineux à faible teneur en filler calcaire.

(E/S=0,5 ; F/C=0,084 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

* Cas des mélanges à forte teneur en filler
(filler/ciment = 1,2)

Par rapport au cas précédent, les figures (I.14) et (I.15) amènent les remarques suivantes :

- les quantités de CAH_{10} sont légèrement supérieures à celles obtenues en présence de filler siliceux (fig. I.14) ;

- l'absence de C_2AH_6 , alors qu'il se forme avec les fillers siliceux ;

- La conversion n'apparaît pas après six mois de conservation, alors que du C_3AH_6 est détectable dès le jeune âge dans les ciments alumineux à filler siliceux. Le rôle retardateur de la conversion joué par la calcite est ici très important.

- La croissance continue des quantités de $C_4A\bar{C}O_{0.5}H_{12}$ et $C_4A\bar{C}H_{11}$ (Fig. I.15).

I.2.3.3. Conclusion

L'étude de ce paramètre de composition filler/ciment, nous permet de dire que, la formation de carboaluminates subsiste même pour une faible valeur de la teneur en filler calcaire. Par contre, l'augmentation de cette dernière conduit à des quantités remarquables de carboaluminates qui retardent le phénomène de conversion. Le rôle retardateur joué par le filler calcaire est ici très important.

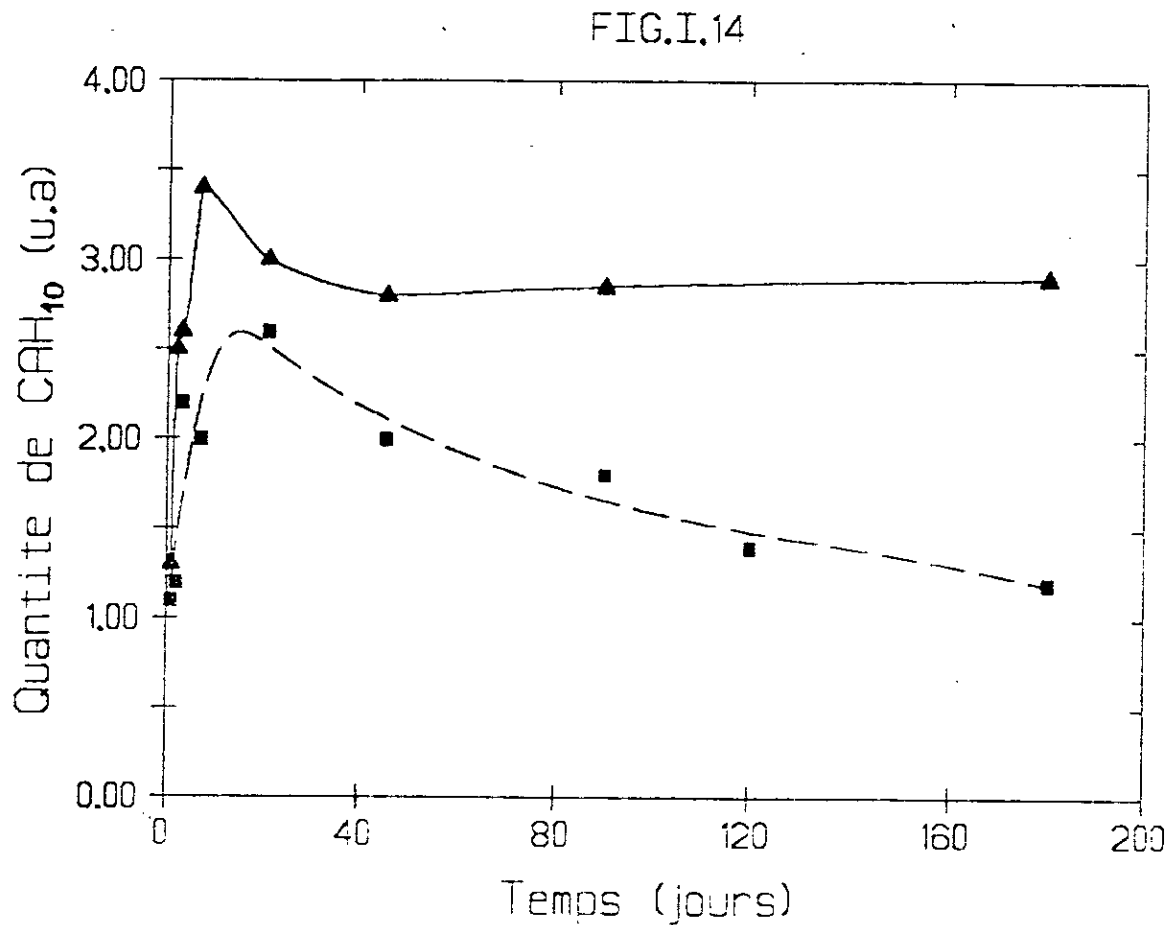


Fig. I.14 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à forte teneur en filler.

($E/S=0,5$; $F/C=1,2$; $SS=380 \text{ m}^2/\text{Kg}$; $T=20^\circ\text{C}$)

— Filler calcaire - - - Filler siliceux

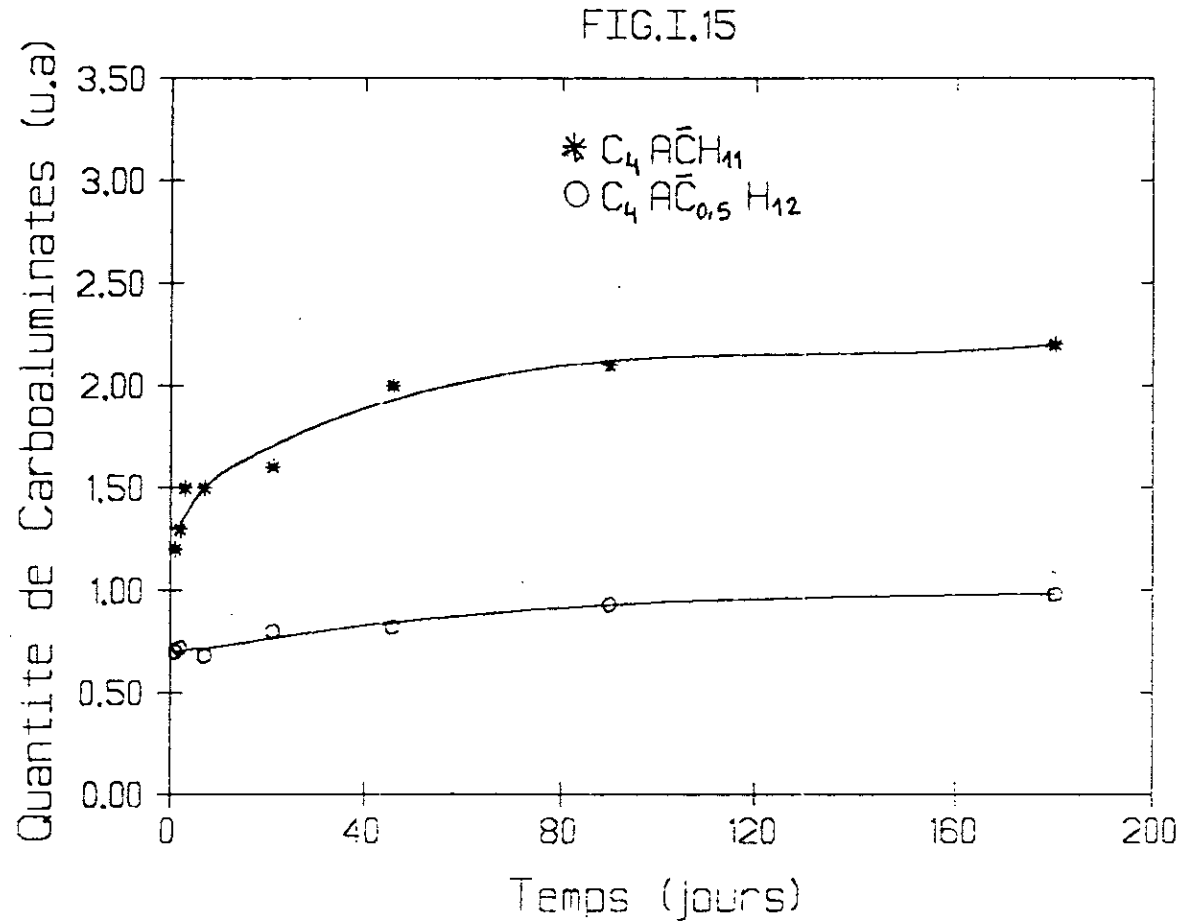


Fig. I.15 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à forte teneur en filler calcaire.

($E/S=0,5$; $F/C=1,2$; $SS=380 \text{ m}^2/\text{Kg}$; $T=20^\circ\text{C}$)

I.2.4. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU

Afin de mettre en évidence l'influence de la teneur en eau sur l'hydratation des ciments alumineux fillérisés, nous avons confectionnés deux types d'éprouvettes préparées selon les compositions suivantes :

mélange avec	rapport eau/ciment	rapport filler/ciment
excès d'eau	0,65	0,4
peu d'eau	0,35	0,4

Tableau n°4

I.2.4.1. Filler siliceux

Les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'hydrates, pour les deux valeurs de la teneur en eau adoptées, sont consignées dans les figures (I.16) et (I.17).

Nous pouvons remarquer que la conversion des aluminates de calcium hydratés hexagonaux est plus rapide lorsqu'il y a augmentation de la teneur en eau dans les ciment alumineux fillérisés (fig. I.16). Dans ce cas, les quantités totales de C_3AH_6 et de AH_3 (fig. I.17) en fin de conversion sont par ailleurs plus importantes. Ce résultat confirme celui de D.C. TEYCHENNE [24] qui indique que l'effet de conversion est d'autant plus important que le rapport eau/ciment est élevé.

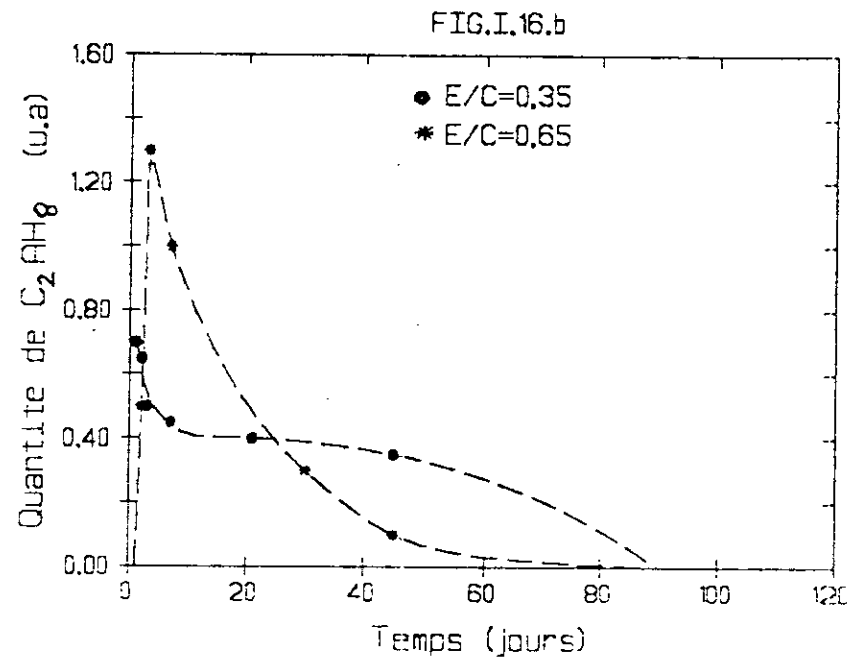
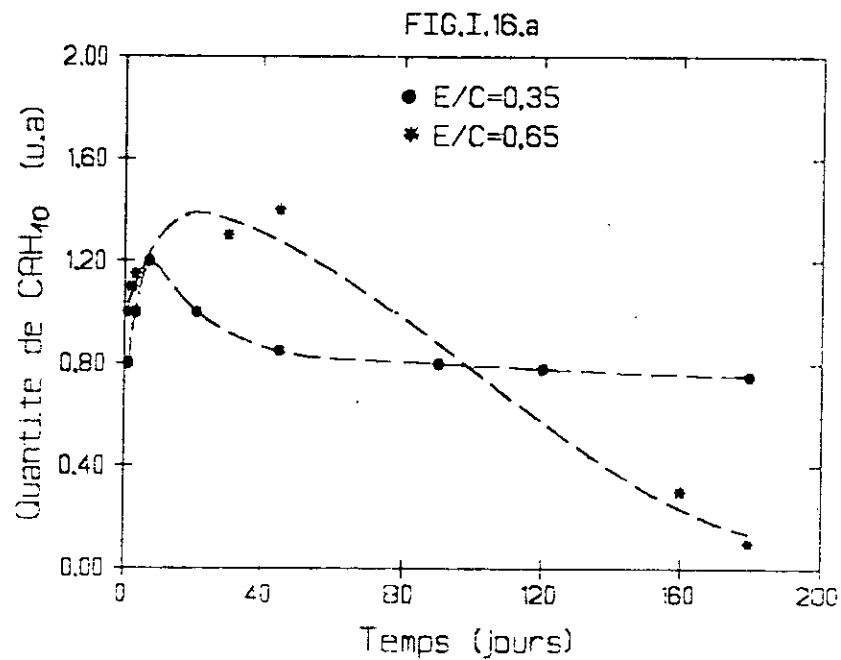


Fig. I.16 - Influence de la teneur en eau sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à fillers siliceux.
(F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

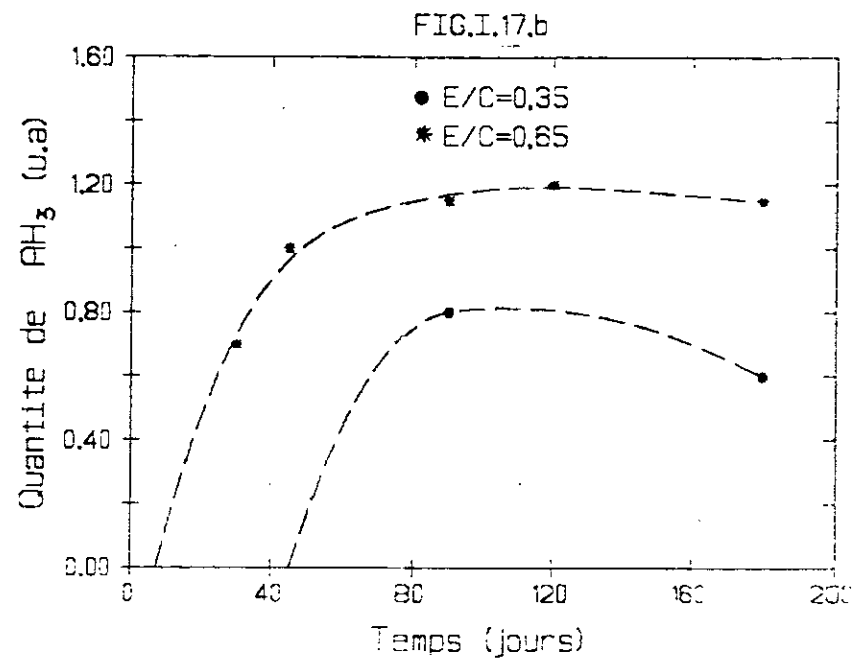
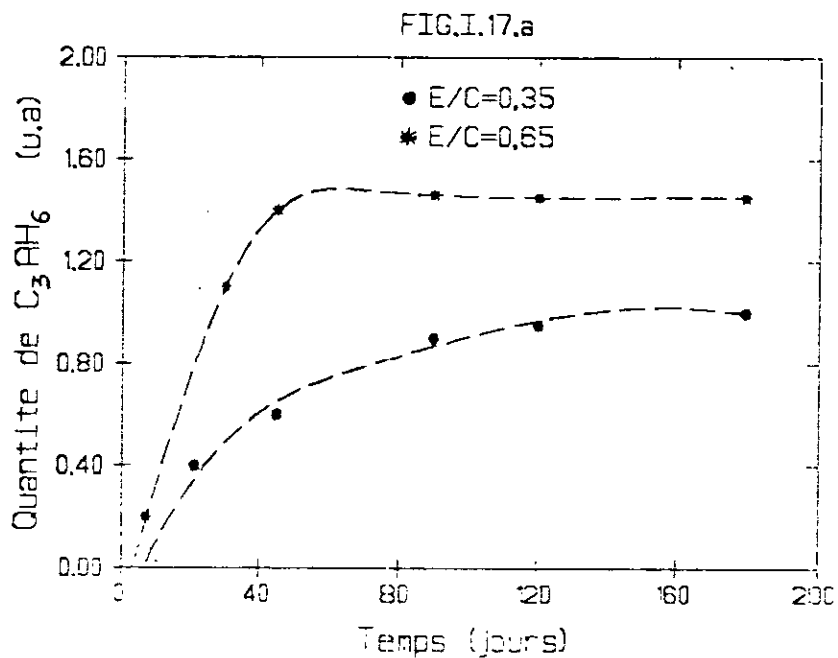


Fig. I.17 - Influence de la teneur en eau sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à fillers siliceux.
(F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

I.2.4.2. Filler calcaire

les résultats des analyses par diffraction des rayons X présentées correspondent à deux cas :

* Cas avec excès d'eau (eau/ciment = 0,65)

Comme nous l'avons indiqué au § I.2.1.b, nous constatons la croissance continue des quantités de carboaluminate au détriment du phénomène de conversion. Ceci peut s'expliquer par une grande mobilité des ions aluminates qui résulte de cet excès d'eau ainsi qu'une accélération de la diffusion des ions carbonates.

* Cas avec peu d'eau (eau/ciment = 0.35)

Il apparaît clairement, sur les figures (I.18) et (I.19), que la diminution de la teneur en eau entraîne les remarques suivantes :

- la quantité de CAH_{10} est voisine, aux jeunes âges, de celle obtenue avec le filler siliceux (Fig. I.18) ;
- C_2AH_6 n'est pas détecté alors qu'il existe en présence de filler siliceux ;
- Une diminution rapide de la quantité de $C_4A\bar{C}_0.5H_{12}$ qui disparaît après sept jours (Fig. I.19.a) ;

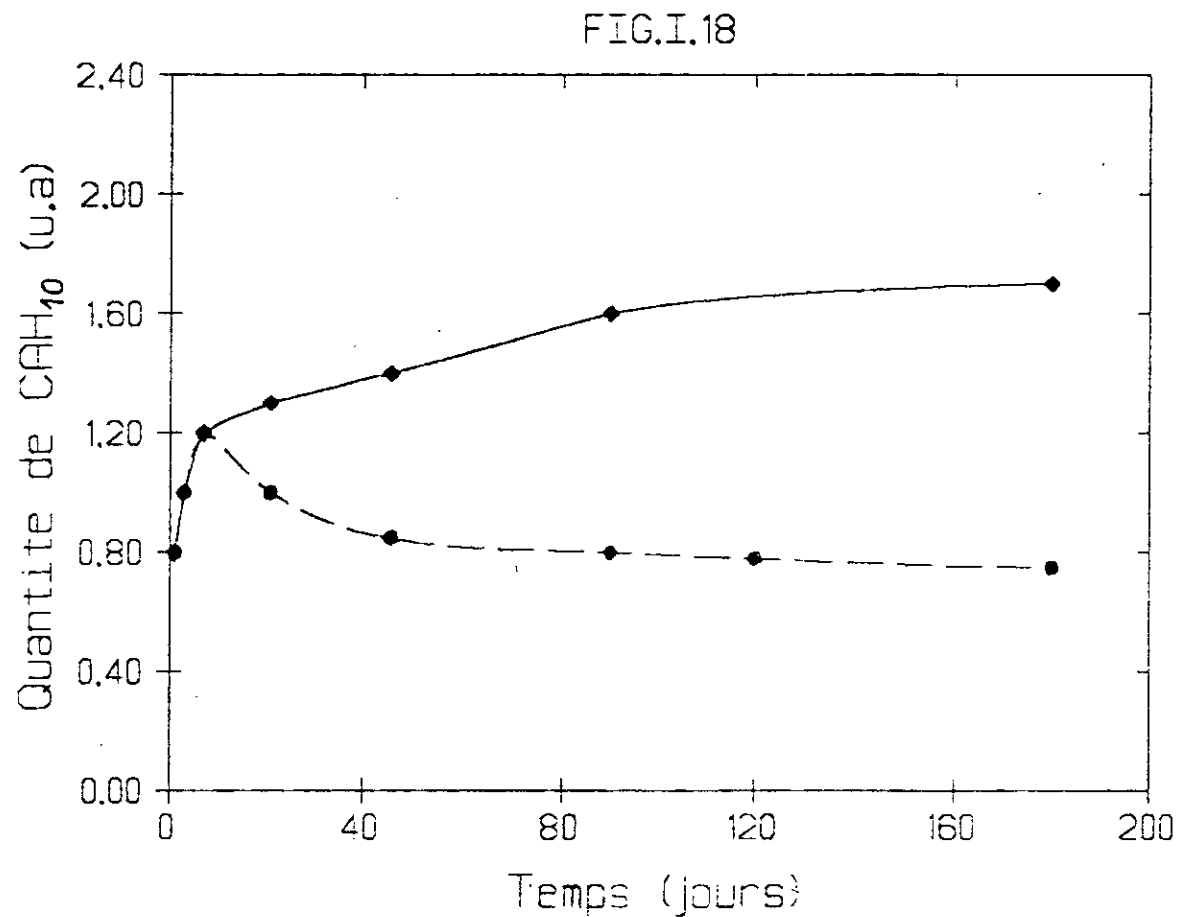


Fig. I.18 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à faible teneur en eau.

(E/C=0,35 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

— Fillers calcaires - - - Fillers siliceux

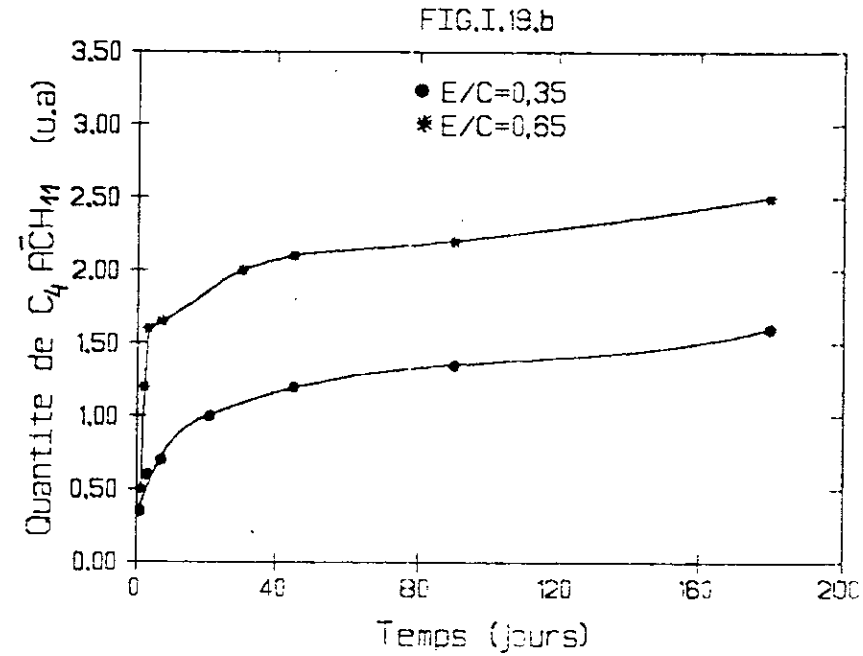
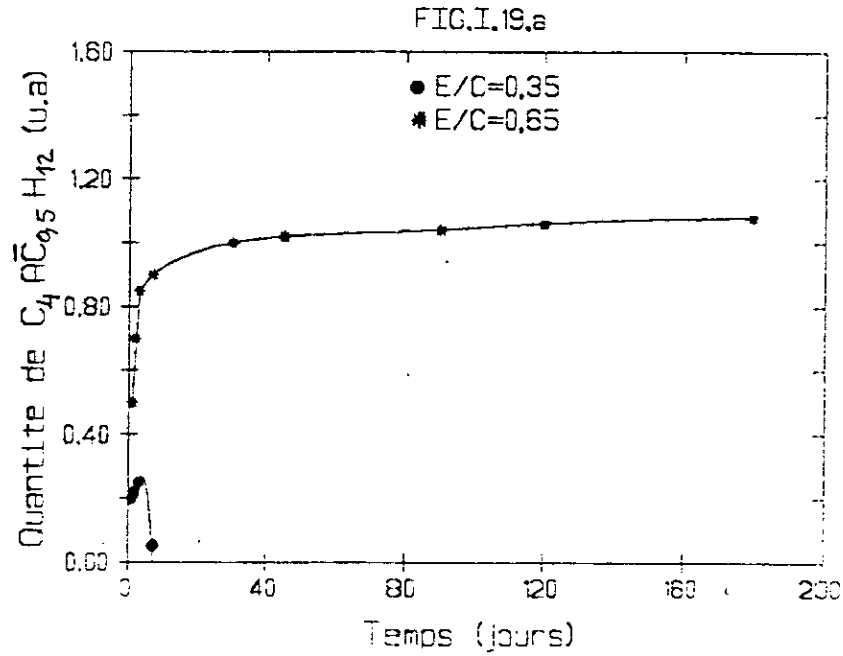


Fig. I.19 - Influence de la teneur en eau sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates hydratés dans un ciment alumineux à fillers calcaires.
(F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

- Une croissance continue de $C_4A\bar{C}H_{11}$, mais néanmoins en quantité moins importante que pour le rapport eau/ciment égal à 0,65 (Fig. 1.19.b). C'est à dire, qu'aux faibles rapports eau/ciment, la quantité d'eau disponible n'est suffisante ni pour une dissolution significative de la calcite, ni pour une hydratation complète du ciment.

I.2.4.3. Conclusion

Il apparaît clairement que pour ces deux valeurs de la teneur en eau, le phénomène de conversion est retardé dans le cas des ciments alumineux à filler calcaire. nous pouvons remarquer également que la diminution de la teneur en eau conduit à une croissance continue du monocarboaluminate (mais en quantité moins importante que pour un rapport E/C=0,65) et à une diminution rapide de l'hemicarboaluminate qui disparaît après sept jours.

I.2.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CURE

L'influence de la température de cure sur les réactions d'hydratation a été étudiée sur des ciments alumineux fillérisés conservés à des températures de 5°C, 20°C et 40°C. Les rapports pondéraux eau/ciment et filler/ciment retenus sont respectivement égaux à 0,65 et 0,40.

I.2.5.1. Filler siliceux

Les courbes des figures (I.20) et (I.21) confirment clairement la modification importante des phases hydratées par la température de cure qui accélère la vitesse d'hydratation ainsi que la vitesse de conversion. D'où l'intérêt accru de l'utilisation des ciments alumineux aux basses températures.

A 5°C, on trouve également la précipitation des deux aluminates hexagonaux (Fig. I.20), mais absence des phases hydratées C_3AH_6 et AH_3 . Par contre pour la température de 40°C, seuls ces derniers hydrates se forment en quantités beaucoup plus importantes que pour des températures moins élevées (Fig. I.21).

I.2.5.2. Filler calcaire

* Conservation à 5°C

A partir des résultats indiqués sur les figures (I.22) et (I.23), nous remarquons que :

- la teneur en CAH_{10} est assez voisine de celle trouvée avec les ciments alumineux à filler siliceux (Fig. I.22) ;
- C_2AH_6 ne se forme pas alors qu'il existe en présence de filler siliceux ;
- la conversion n'a pas encore lieu, à six mois, quelque soit la nature du filler ;
- les quantités de $C_4A\bar{C}_0.5H_{1.2}$ et $C_4A\bar{C}_1.1$ évoluent légèrement, le premier en diminuant et le second en augmentant (Fig. I.23).

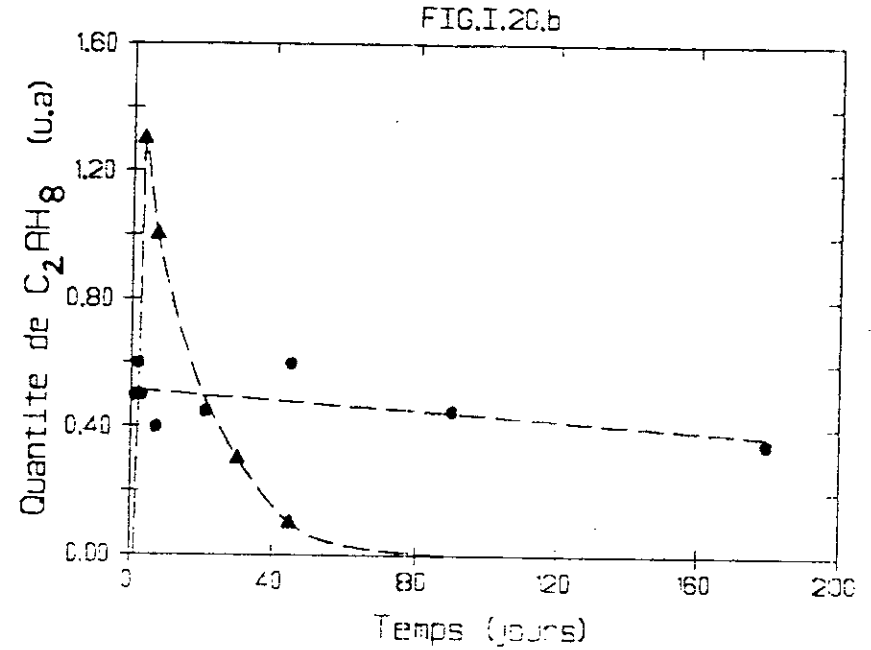
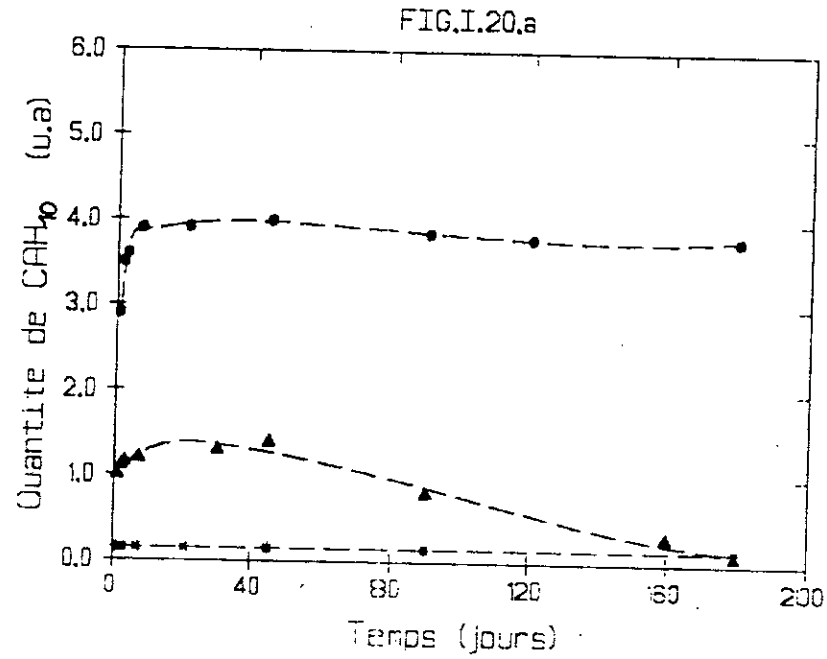


Fig. I.20 - Influence de la température de cure sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantité d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à fillers siliceux.
 (E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg)

● I=5°C ▲ I=20°C * I=40°C

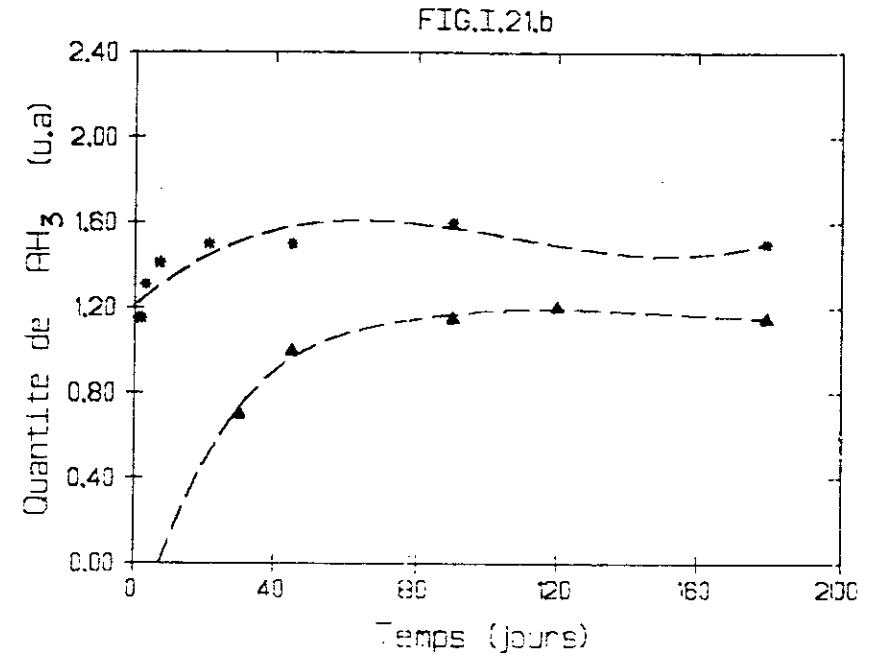
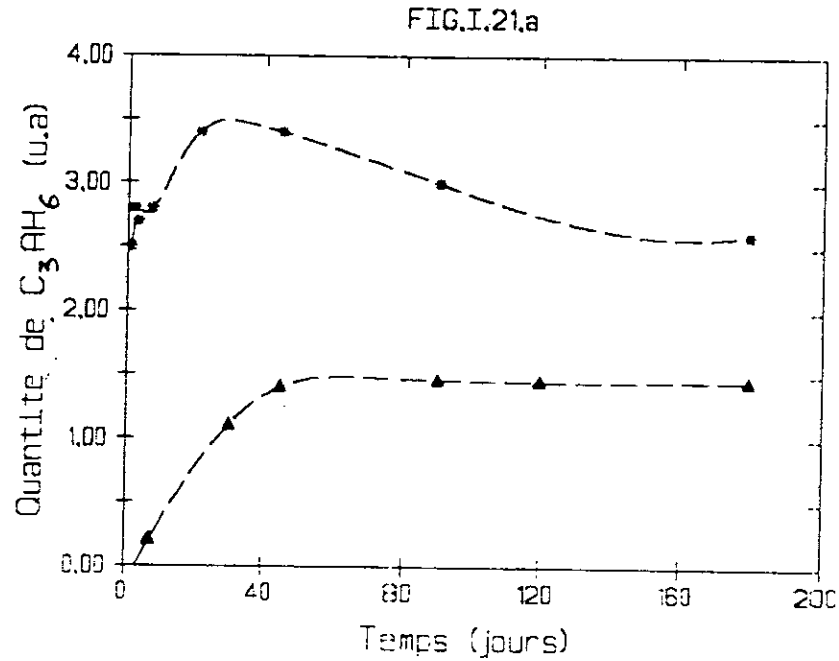


Fig. I.21 - Influence de la température de cure sur les variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à fillers siliceux.

(E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg)

▲ T=5°C

* T=40°C

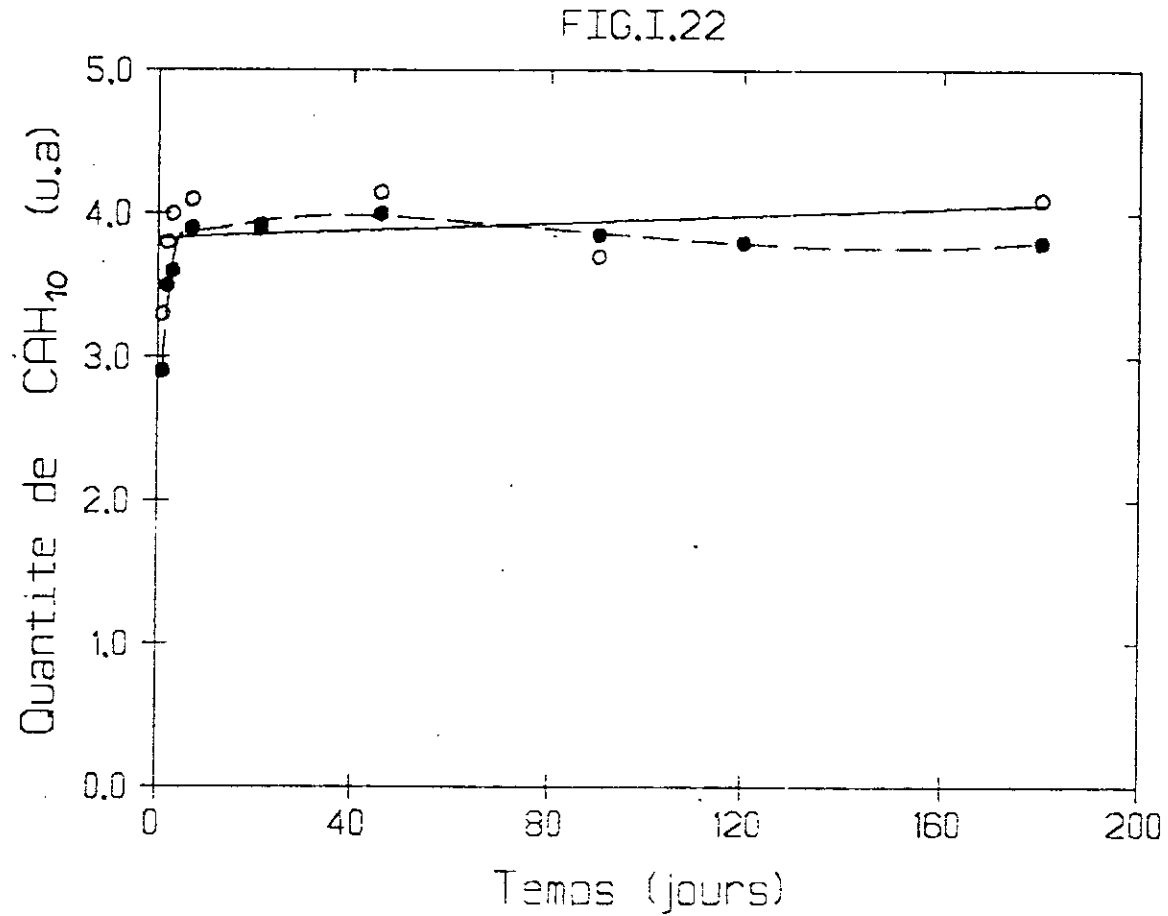


Fig. I.22 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux fillérisé à basse température.

(E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=5°C)

— Fillers calcaires --- Fillers siliceux

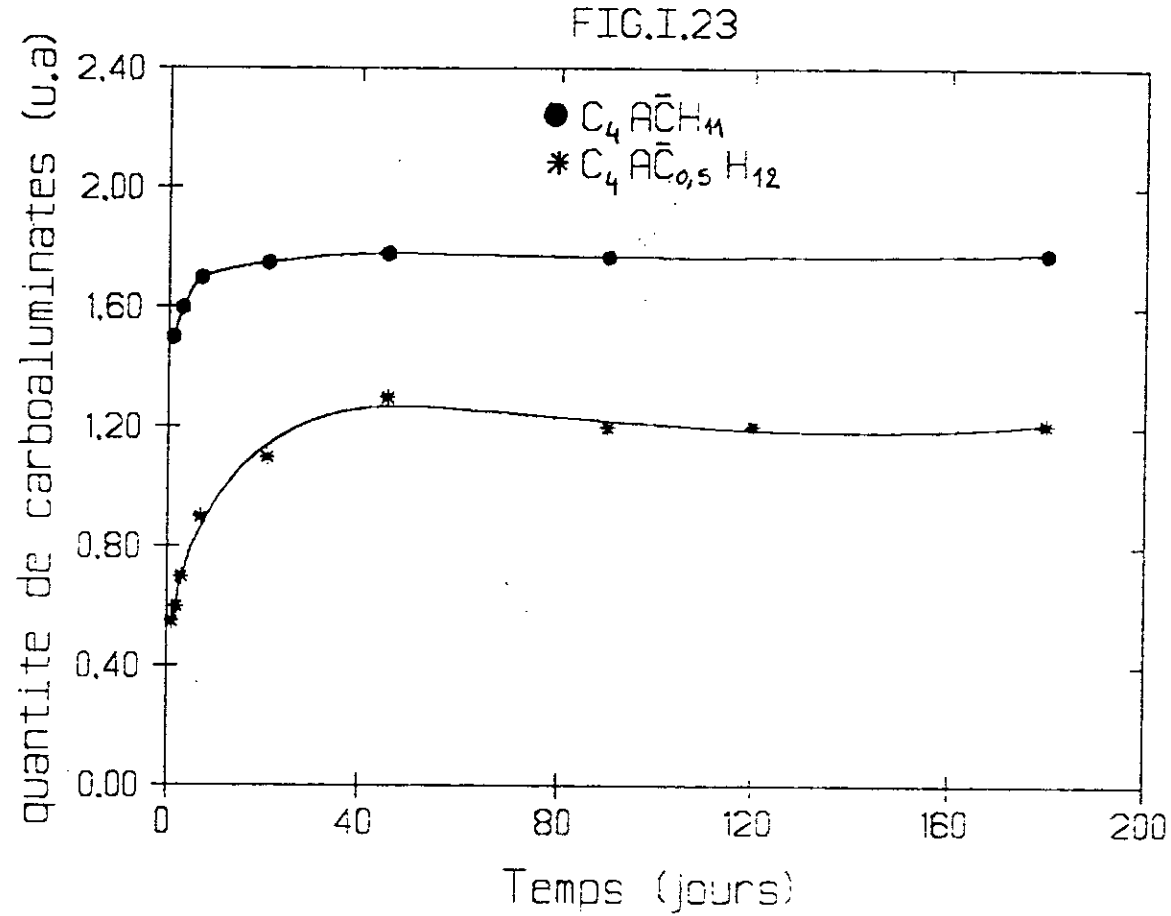


Fig. I.23 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates hydratés dans un ciment alumineux à fillers calcaires à basse température.

(E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=5°C)

* Conservation à 20°C

Nous les avons étudiés précédemment ; rappelons les résultats déjà mentionnés au § I.2.1.b à savoir :

- formation rapide des carboaluminates ;
- absence remarquable du phénomène de conversion contrairement au cas des ciments alumineux à filler siliceux.

* Conservation à 40°C

Nous constatons dans ce cas (Fig. I.24) et (Fig. I.25) :

- l'absence de CAH_{10} et C_2AH_6 aussi bien avec les fillers calcaire que siliceux, ce qui peut nous laisser penser qu'ils ne se forment pas à cette température ;
- qu'à cette température le filler calcaire réagit encore pour former des quantités de carboaluminates qui diminuent rapidement au cours du temps de conservation (Fig. I.24) ;
- l'apparition de C_3AH_6 et AH_3 dès le début de l'hydratation (Fig. I.25). Toutefois, il convient de remarquer qu'à température élevée (40°C), la présence de filler calcaire ne se manifeste plus par un retard de conversion, mais seulement par une diminution de la teneur en aluminat cubique C_3AH_6 , teneur qui demeure cependant nettement moins importante que dans le cas des ciments alumineux à filler siliceux.

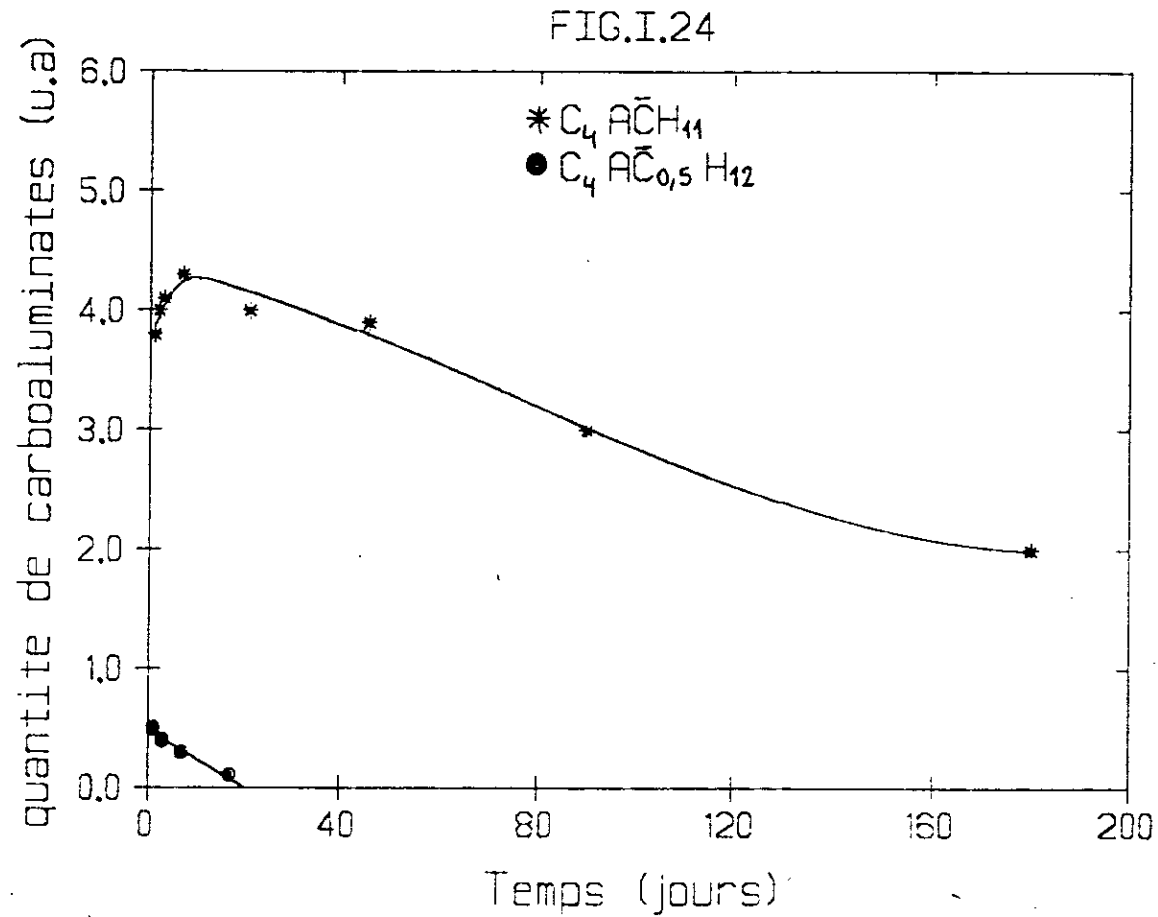


Fig. I.24 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités de carboaluminates hydratés dans un ciment alumineux à fillers calcaires à température élevée.

(E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=40°C)

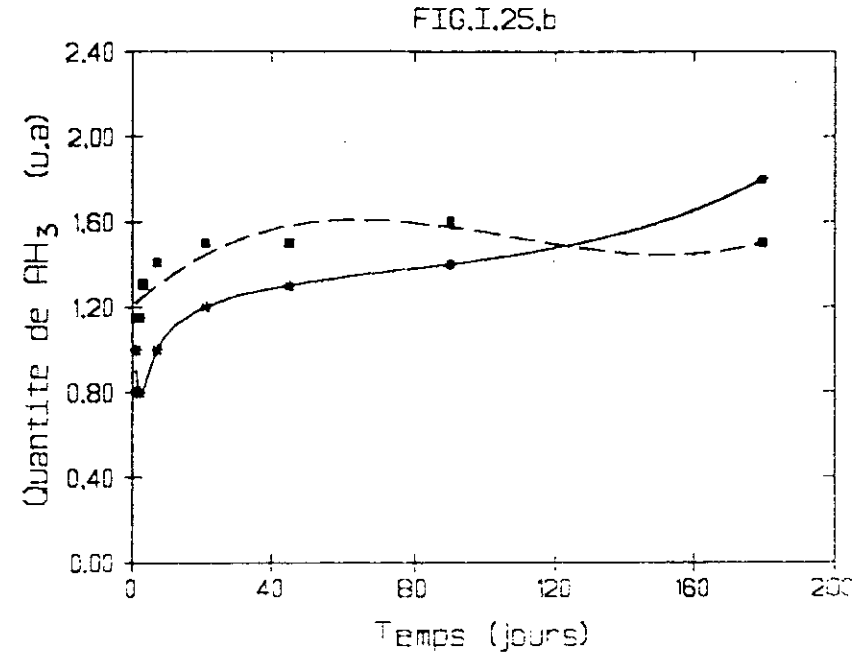
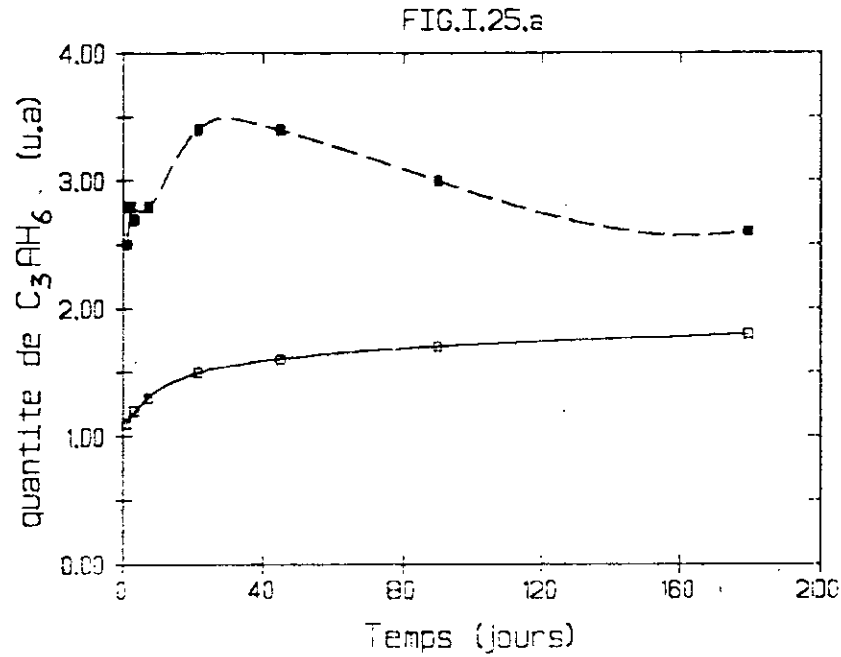


Fig. I.25 - Variations, en fonction du temps de conservation, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans un ciment alumineux à température élevée.

(E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=40°C)

— Fillers calcaires - - - Fillers siliceux

I.2.5.3. Conclusion

Dans le cas des ciments alumineux à filler siliceux, les résultats obtenus confirment clairement la modification importante des phases hydratés par la température de cure qui accélère la vitesse d'hydratation ainsi que la vitesse de conversion. D'où l'intérêt accru de l'utilisation des ciments alumineux aux basses températures.

Par contre dans le cas des ciments à filler calcaire, les résultats des essais de diffraction des rayons X montrent que la réaction avec la calcite se produit indépendamment de la température de cure (à 5°C, à 20°C ou à 40°C). Dans tous les cas, la réaction conduit, en l'absence du phénomène de conversion, à la formation des carboaluminates.

I.3. CONCLUSION

Ces analyses physico-chimiques, par diffraction des rayons X, effectuées sur les ciments alumineux fillérisés montrent :

- que contrairement au mécanisme d'hydratation en présence de filler siliceux, le filler calcaire accélèrent l'hydratation de de l'aluminate monocalcique et retardent fortement la conversion des aluminates hexagonaux en aluminate cubique par les formations successives de deux carboaluminates : l'hemicarboaluminate puis le monocarboaluminate ;

- que la conversion en C_3AH_6 , ou la réaction avec la calcite, est plus rapide avec C_2AH_3 qu'avec CAH_10 ;

- que l'influence de la surface spécifique, se traduit par une vitesse d'hydratation d'autant plus lente que la surface spécifique est faible. Dans ce cas il y a formation de l'aluminate bicalcique hexagonal ;

- que la formation de carboaluminates subsiste même pour une faible valeur de la teneur en filler calcaire. Par contre, l'augmentation de cette dernière conduit à des quantités remarquables de carboaluminates qui retardent le phénomène de conversion. Le rôle retardateur joué par le filler calcaire est ici très important ;

- que l'influence de la teneur en eau, se traduit par le retard du phénomène de conversion quel que soit la valeur du rapport eau/ciment comprise entre 0,35 et 0,65.

- que l'influence de la température de cure correspond à une modification importante des phases hydratés et une accélération de la vitesse d'hydratation ainsi que la vitesse de conversion. D'où l'intérêt accru de l'utilisation des ciments alumineux aux basses températures.

- que la réaction avec la calcite se produit aussi bien à 5°C, à 20°C ou à 40°C. Dans tous ces cas, elle se déroule en deux étapes, à savoir la formation de l'hémicarboaluminate puis du monocarboaluminate. Ces réactions accélèrent l'hydratation du ciment et retardent fortement la conversion des aluminates hexagonaux en aluminate cubique.

- qu'à température élevée (40°C), la présence de filler calcaire ne se manifeste plus par un retard de conversion, mais seulement par une diminution de la teneur en aluminate cubique C_3AH_6 , teneur qui demeure cependant nettement moins importante que dans le cas des ciments alumineux à filler siliceux.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

ETUDE DE LA MICRODURETE DES CIMENTS ALUMINEUX FILLERISES

Les analyses, par diffraction des rayons X, effectuées précédemment ont mis en évidence le rôle joué par le filler calcaire sur la cinétique d'hydratation et de conversion des ciments alumineux fillérisés.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la microdureté d'éprouvettes identiques à celles déjà employées pour l'étude de l'hydratation des ciments alumineux fillérisés de façon à pouvoir relier les résultats des analyses physico-chimiques à ceux des essais de microdureté.

II.1. METHODE EXPERIMENTALE

II.1.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons utilisé un microduremètre VICKERS qui est un instrument de mesure complémentaire de microscopes métallographiques. Cet appareil est "à mise en charge directe" c'est à dire que la mise en charge est directement appliquée sous forme de poids. Le sens du pénétrateur est obligatoirement celui du haut vers le bas. Le microscope de mesures possède les deux grossissements suivants: 100 x et 400 x.

II.1.1.1. Principe de fonctionnement

L'essai de microdureté VICKERS est un essai de dureté effectué avec des charges inférieures à 200 g et de préférence inférieures à 100 g.

La profondeur de pénétration de la pyramide est 1/7 du diamètre de l'empreinte. Cela correspond, pour les petites valeurs de microdureté (diamètre de l'empreinte $d = 3 \mu\text{m}$ à $15 \mu\text{m}$), à une pénétration de $0.5 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$, valeurs qui sont alors de l'ordre de grandeur de la rugosité des surfaces rectifiées. Il est donc évident que ces empreintes ainsi que les valeurs de dureté qui s'en déduisent sont soumises à l'influence fortuite de toutes sortes de perturbations superficielles mécaniques et chimiques.

La formule qui permet de calculer la microdureté VICKERS à partir de la longueur d de la diagonale d'empreinte est:

$$Hv = 1854 p/d^2 \quad \text{avec } p \text{ en grammes et } d \text{ en microns}$$

II.1.1.2. La mise en charge

Nous allons décrire l'influence de deux facteurs de cette mise en charge qui peuvent modifier notablement la mesure :

*** vitesse de mise en charge**

Il est évident que la vitesse de mise en charge a une influence sur la mesure de la microdureté. L'examen de dureté VICKERS, étant théoriquement un essai statique devrait être exécuté avec une vitesse infiniment petite.

Il est établi que, dans le domaine de la macrodureté, l'application d'une vitesse de mise en charge de quelques 0,1 mm/s n'a aucune influence mesurable sur les valeurs de dureté. Ceci n'est cependant plus vrai pour l'essai de microdureté parce que le rapport entre l'énergie cinétique du mouvement et le travail total augmente quand le diamètre d'empreinte diminue.

Le calcul et l'expérience montrent qu'il ne faut pas dépasser des vitesses de pénétration de 10 $\mu\text{m/s}$ pour un diamètre de 15 μm , et de 20 $\mu\text{m/s}$ pour un diamètre de 50 μm .

*** Durée de maintien de la charge**

Lorsque la pleine charge est atteinte et qu'on la maintient, le diamant continue à pénétrer dans l'éprouvette comme conséquence du fluage. Les risques de vibrations, imprévisibles et souvent inévitables, qui peuvent fausser de façon importante la valeur mesurée de la dureté, incitent à limiter la durée du maintien à 5 secondes. Ce temps est choisi arbitrairement puisque le fluage est un phénomène continu.

*** Conclusion**

Il est recommandé, pour les essais de microdureté, d'indiquer la vitesse de mise en charge et la durée du maintien de la charge et de maintenir ces facteurs constants lors d'une série de mesures pour pouvoir faire valablement une comparaison de ces résultats.

II.1.2. MODE OPERATOIRE

D'une façon générale, la préparation des échantillons à examiner doit satisfaire aux conditions suivantes:

- la surface doit être plane et perpendiculaire à l'axe du pénétrateur .
- le polissage doit être poussé à un point tel que la lecture des empreintes ne soit pas gênée par la rugosité ou les raies laissées par le produit du polissage.
- la profondeur de l'écrouissage provoquée éventuellement par le procédé de polissage ne doit pas dépasser celle de la pénétration envisagée du diamant.

Après différentes périodes de conservation, les éprouvettes sont sciées et polies à sec ; les sections ainsi obtenues sont soumises à l'essai de microdureté.

II.2. ANALYSE DES RESULTATS

Les principaux résultats de l'analyse des effets de la nature du filler, sa surface spécifique, ainsi que sa teneur sur la microdureté des ciments alumineux fillérisés sont présentés ci-après.

II.2.1. INFLUENCE DE LA NATURE DU FILLER

Afin d'étudier l'influence de la nature du filler, nous avons préparé des éprouvettes de ciment alumineux fillérisés de rapports pondéraux filler/ciment = 0,4 et eau/ciment = 0,65.

II.2.1.1. Ciment alumineux à filler siliceux

La courbe de la figure (II.1) représente les variations de la microdureté des ciments alumineux à filler siliceux en fonction du temps de conservation. Les résultats obtenus montrent que la microdureté de ces ciments diminue progressivement avec le temps.

A partir des résultats des analyses de diffraction des rayons X mentionnées au chapitre I, la diminution de la microdureté correspond à la baisse des teneurs en CAH_{10} et C_2AH_6 ainsi qu'à la croissance de C_3AH_6 .

La conversion des aluminates hexagonaux en aluminate cubique conduit à une augmentation de la porosité et à la libération d'eau qui accompagne la transformation, ceci peut ainsi être responsable de la diminution de la microdureté des ciments alumineux à filler siliceux.

II.2.1.2. Ciment alumineux à filler calcaire

Les courbes de la figure (II.2) montrent l'emploi des fillers calcaires pour confectionner des éprouvettes de ciment alumineux fillérisé, permet d'obtenir des microduretés qui augmentent en fonction du temps de conservation contrairement à l'emploi de filler siliceux.

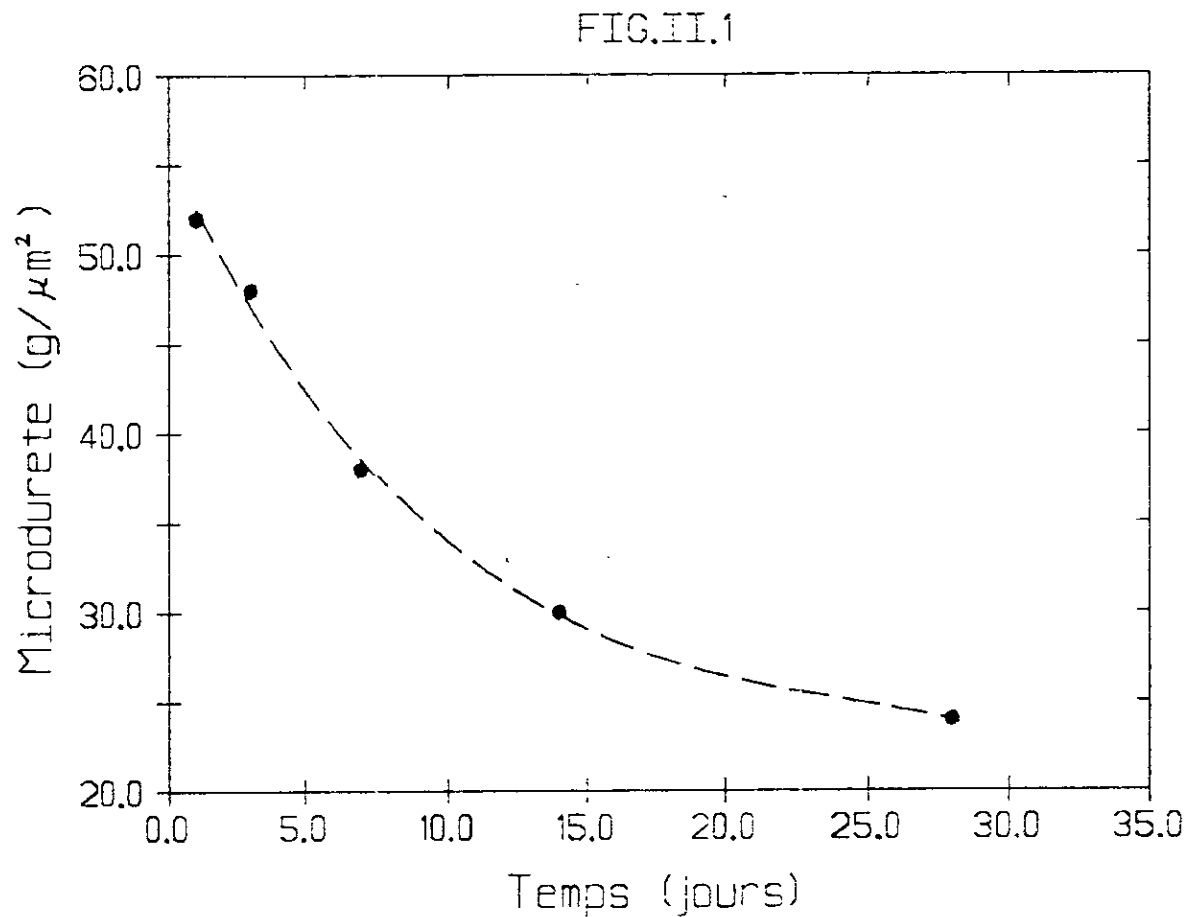


Fig. II.1 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la microdureté des ciments alumineux à fillers siliceux.
($E/C=0,65$; $F/C=0,4$; $SS=380 \text{ m}^2/\text{Kg}$; $T=20^\circ\text{C}$)

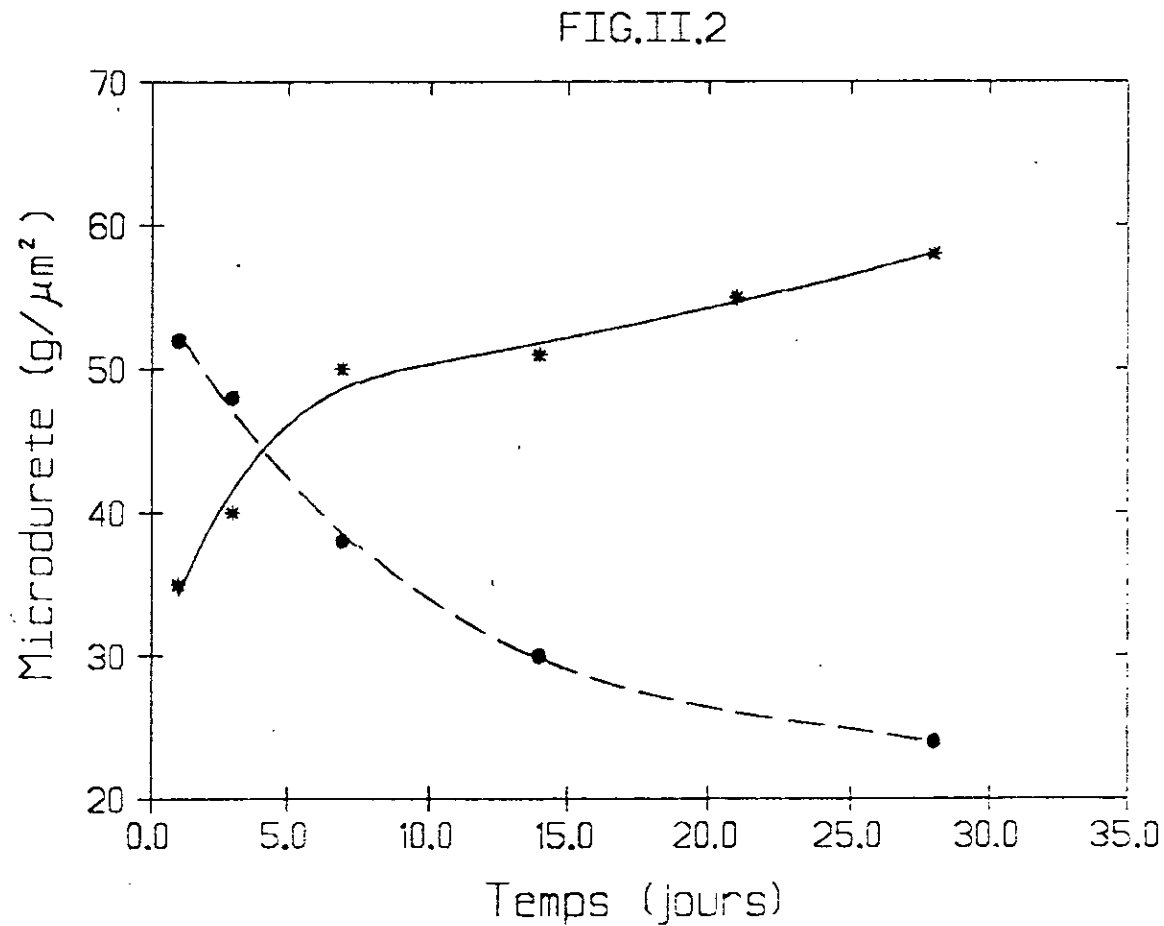


Fig. II.2 - Influence de la nature des fillers sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.

(E/C=0,65 ; F/C=0,4 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

— Filler calcaire --- Filler siliceux

La meilleure microdureté des ciments alumineux à filler calcaire s'explique clairement par la formation de carboaluminates au détriment du phénomène de conversion. Par contre, dans le cas des ciments à filler siliceux la diminution de la microdureté est associée à une baisse de la teneur en aluminates hexagonaux ainsi qu'à la croissance de la quantité d'aluminate cubique comme indiqué au § I.2.1).

II.2.2. INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE BLAINE DU FILLER

La plupart des études mettent davantage l'accent sur la répartition granulaire que sur la détermination de surface spécifique pour la prévision des propriétés des ciments.

Pour mieux cerner l'influence de la finesse du filler sur la microdureté des ciments alumineux fillérisés, trois séries d'éprouvettes sont confectionnées avec des fillers calcaires de surfaces spécifiques différentes (60-380-600 m²/kg), gâchées aux rapports eau /ciment = 0,65 et filler/ciment = 0,4.

Les résultats de la figure (II.3), montrent que l'augmentation de la surface spécifique du filler calcaire entraîne une diminution de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.

Toutefois, il convient de rappeler (§ 1.2.2) que cette augmentation de la surface spécifique qui favorise la formation de carboaluminates en quantité plus importante ne signifie pas pour autant une augmentation de la microdureté des ciments fillérisés.

En effet, ceci peut aisément s'expliquer par le fait que les grains les plus fins mobilisent en général une quantité d'eau plus importante susceptible d'engendrer une porosité plus élevée des ciments alumineux fillérisés, par rapport aux grains de dimension supérieure.

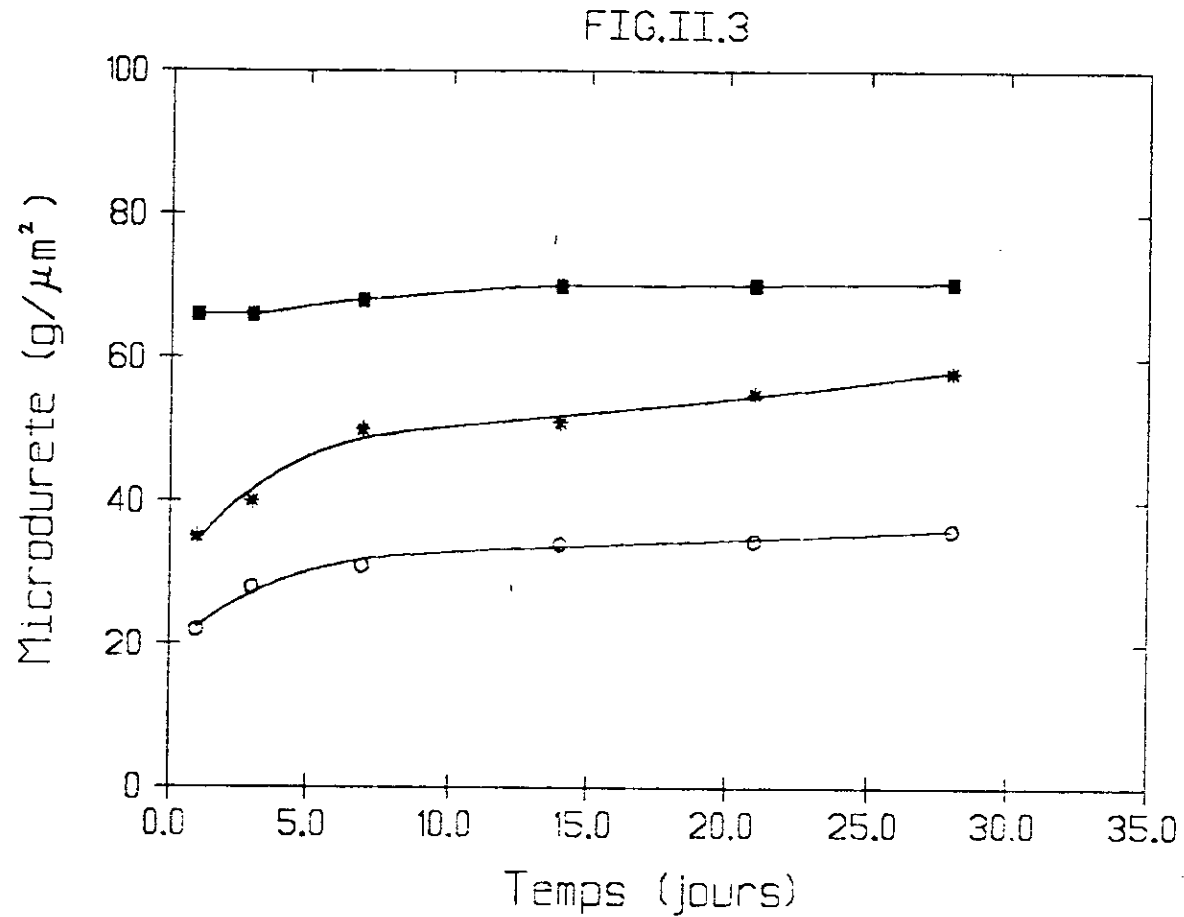


Fig. II.3 -Influence de la surface spécifique des fillers calcaires sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.

(E/C=0,65 ; C/F=0,4 ; T=20°C)

■ SS = 60 m²/Kg * SS = 380 m²/Kg ○ SS = 600 m²/Kg

II.2.3. INFLUENCE DE LA TENEUR EN FILLER

Afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre, nous avons effectué des essais de microdureté sur des éprouvettes de ciment alumineux fillérisé de rapports pondéraux filler/ciment égaux à 0,084 et 1,2 et gâchées avec un rapport E/S=0,5.

II.2.3.1. Ciment alumineux à filler siliceux

les résultats de la figure (II.4), indiquent que quel que soit la valeur de la teneur en filler siliceux (comprise entre 0,084 et 1,2) la microdureté diminue avec le temps de conservation. Cette diminution de la microdureté correspond à la formation de quantités importantes d'aluminate cubique.

II.2.3.2. Ciment alumineux à filler calcaire

Les résultats de la figure (II.5) indiquent également qu'une augmentation de la teneur en filler calcaire conduit à une diminution de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.

De manière équivalente, on peut conclure que l'augmentation de teneur en ciment alumineux correspond à une augmentation de la microdureté. Cette observation est clairement illustrée sur les courbes associées au rapport F/C=0,084 (paramètre caractéristique d'une pâte pratiquement pur).

Il convient de remarquer (fig. II.6) que la microdureté des ciment alumineux à filler calcaire est nettement supérieure à celle des ciments à filler siliceux quelque soit le rapport filler/ciment.

FIG.II.4

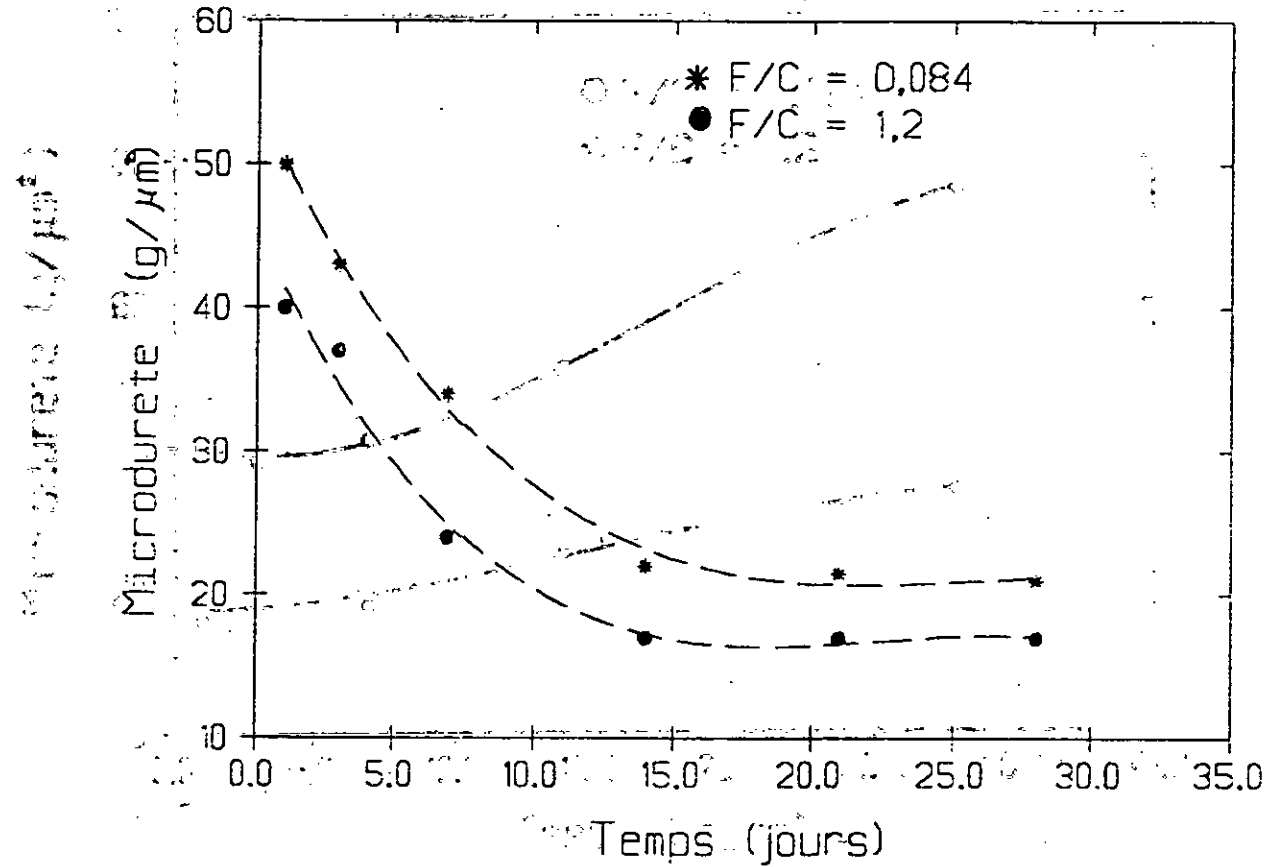


Fig. II.4 - Influence de la teneur en fillers siliceux sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.
(E/s=0,5 ; SS=380 m²/Kg ; T=20°C)

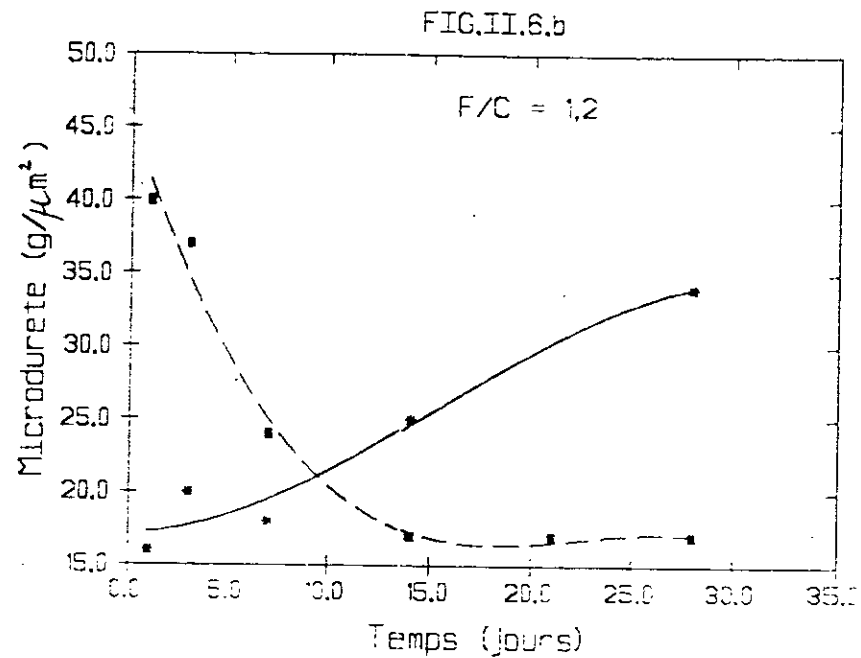
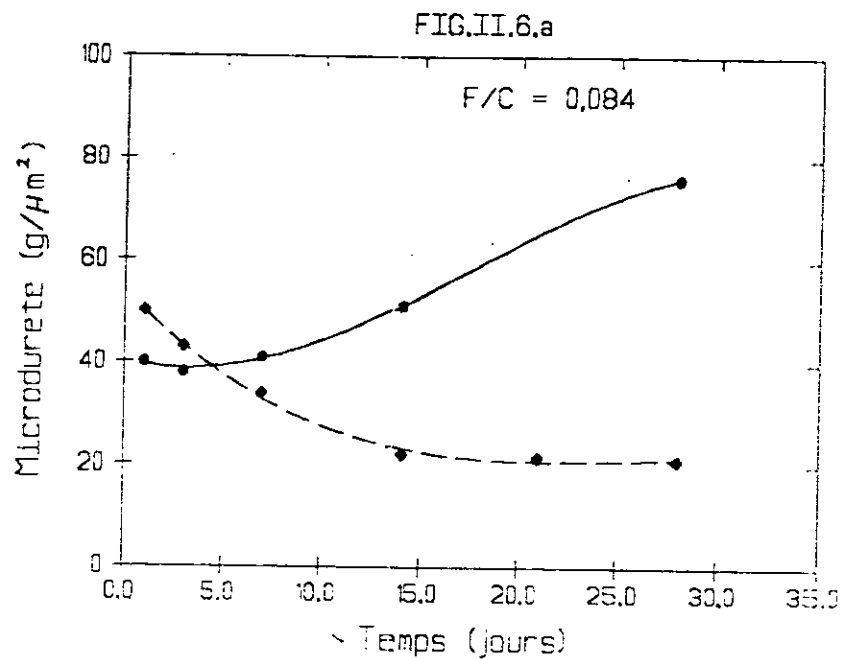


Fig. II.6 - Influence de la teneur en fillers sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.

(E/S=0,5 ; SS=380 m²/Kg ; I=20°C)

— Fillers calcaires - - - Fillers siliceux

II.3. CONCLUSION

A partir de l'étude de l'évolution de la microdureté, en fonction du temps de conservation, des ciments alumineux fillérisés nous pouvons montrer :

- que l'emploi de filler calcaire permet d'éviter la chute de la microdureté constatée avec le filler siliceux.
- que l'augmentation de la surface spécifique du filler calcaire et de sa teneur entraîne une diminution sensible de la microdureté des ciments alumineux fillérisés.

Autrement dit, le filler calcaire agit, sur la microdureté des ciments alumineux, à la fois par sa nature minéralogique et sa finesse.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

ETUDE DE LA ZONE DE CONTACT GRANULAT - PATE DE CIMENT

Le béton est constitué de pâte de ciment durcie et de granulats de dimensions variables. Les résistances dépendent donc de toutes les caractéristiques de la pâte durcie et de celles des granulats. Mais elles sont également fortement influencées par les caractéristiques physiques et mécaniques de l'interface entre la pâte et les granulats.

Après avoir étudié, au premier chapitre, l'influence des paramètres de composition, de conservation et de la nature du filler sur les mécanismes d'hydratation et de conversion des ciment alumineux fillérisés.

Nous allons, dans ce chapitre, analyser les modifications locales de l'hydratation et de la microdureté de la pâte de ciment alumineux causées par la présence d'un granulat de nature aussi bien calcaire que siliceuse.

Les travaux sur le rôle minéralogique et l'état de surface des granulats sur la liaison pâte de ciment-granat ont été rapportés par MASO [25]. L'interface pâte de ciment granulat, appelée auréole de transition, a été mise en évidence dans le cas des ciments Portland et trouvée moins résistante que le liant parce que plus poreuse. Cette auréole gouverne la qualité de l'adhérence entre la pâte durcie et le granulat et, par conséquent, la résistance de leur liaison.

Dans le cas de granulats réactifs, la zone entre pâte de ciment et granulat est plus complexe. MASO [25] schématise comment l'utilisation de tels granulats peut modifier la résistance de l'auréole en jouant sur la nature et la forme des hydrates qu'elle contient.

FARRAN [26], qui^x le premier, a étudié les mécanismes de liaison entre la pâte de ciment alumineux et les matériaux enrobés. Il a montré :

- que le liant dépose sur les granulats une pellicule de composition différente de celle de la masse de la pâte, et que l'intimité de la liaison, avec le granulat, varie avec la nature de celui-ci. L'excellent comportement de la calcite est dû notamment à une dissolution superficielle au contact de la pâte ;
- qu'au cours de la prise d'un béton de ciment alumineux, la surface des matériaux inertes enrobés est recouverte en quasi-totalité par un aluminat monocalcique hydraté, tandis que la réaction superficielle de la calcite " conduit à la formation d'un aluminat tétracalcique contenant un carbonato-aluminat de chaux en solution solide ".

Pour ce qui nous concerne nous allons, dans une première étape, chercher à savoir s'il existe une zone particulière au voisinage des granulats analogue à l'auréole de transition mise en évidence dans le cas des ciments Portland dans laquelle la nature et la forme des hydrates détectés par diffraction des rayons X diffère de celle du coeur de la pâte.

Dans une deuxième étape, nous allons présenter l'analyse, par microdureté, de cette zone de transition dans le cas de la pâte de ciment alumineux au contact de granulat de marbre ou de quartz.

III.1. METHODE EXPERIMENTALE

La technique mise au point par FARRAN et al [27], qui a étudié les faces de rupture des éprouvettes mixtes, puis modifiée par OLLIVIER [28] a été employée pour l'analyse expérimentale de la liaison entre la pâte de ciment alumineux et le granulats.

III.1.1. PREPARATION DES EPROUVETTES MIXTES

Les granulats se présentent sous forme de cylindre dont une face a été polie avec différents abrasifs jusqu'au diamant de granulométrie de cinq microns de manière à obtenir un état de surface permettant la localisation de l'interface après confection des éprouvettes mixtes.

Le gâchage des pâtes de ciment est effectué avec de l'eau dans un rapport pondéral eau/ciment=0,45. La pâte fraîche de ciment alumineux est placée dans un moule cylindrique en PVC, de 2.5 cm de diamètre, contre la face polie du granulats.

Dès la fin de la mise en oeuvre, les éprouvettes mixtes sont conservées dans une ambiance à 20°C et saturée en humidité. Au moment choisi, pour l'observation, l'éprouvette est démoulée, puis rompue. La rupture des éprouvettes est facilitée grâce à la présence d'un anneau en matière plastique placé à la périphérie du granulats cylindrique. Cet anneau joue le rôle d'une entaille et rend la rupture de l'éprouvette mixte au voisinage de l'interface plus aisée.

Nous avons constaté que la séparation des éprouvettes mixtes, avec granulats de quartz, est plus facile qu'avec le granulats de marbre ; ceci semble être dû à la présence d'une couche complexe de phases hydratées en contact intime avec les grains d'agrégat réactif (marbre). L'adhérence entre le liant et l'agrégat, par création de liaisons purement chimiques, est ainsi favorisée.

III.1.2. METHODE D'ETUDE D'EPROUVETTES MIXTES

Les surfaces de rupture des éprouvettes sont analysées par diffraction de rayons x et par microdureté, dès leur séparation, afin d'éviter la carbonatation atmosphérique des phases hydratées.

Après l'étude de l'interface, nous analysons successivement différentes sections de l'éprouvette de la pâte. Nous utilisons, pour cela, la méthode mise au point par OLLIVIER [28] dans ses travaux. Nous rappelons le principe de la méthode à la figure (III.1).

Grâce aux précautions indiquées précédemment, la rupture des éprouvettes mixtes se produit au voisinage immédiat de l'interface. Des sections planes successives et parallèles au granulats initialement poli sont obtenues par abrasion progressive.

La distance d séparant chaque surface ainsi obtenue, de celle du granulats, est obtenue comme suit :

- on détermine tout d'abord, par double pesée, la masse m de la pâte recueillie sur un disque d'abrasif de grains $22 \mu\text{m}$;

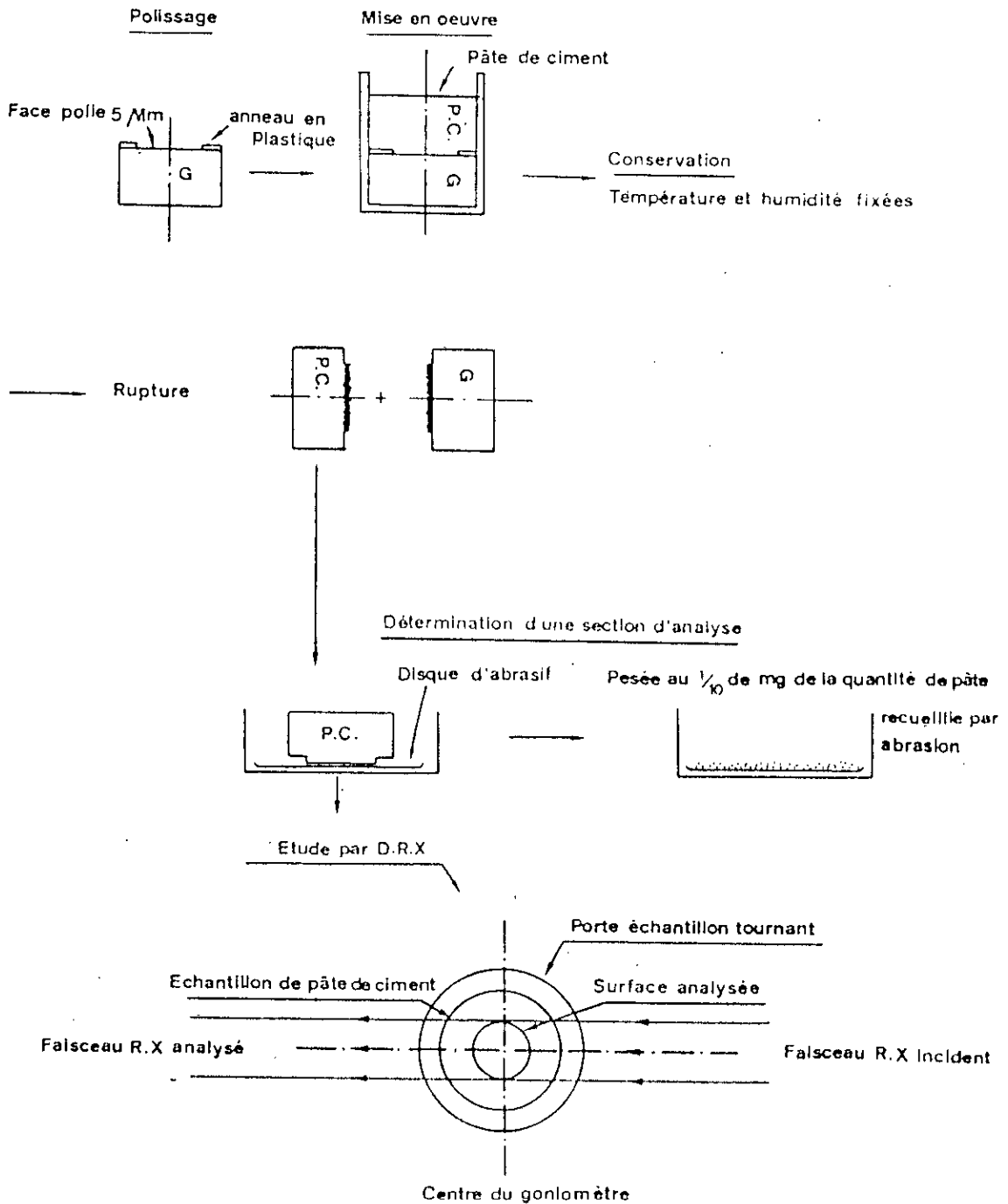


Fig. III.1 - Représentation schématique de la méthode expérimentale des éprouvettes mixtes.

- on détermine ensuite la masse volumique de la pâte de ciment étudiée ;

Si Σm représente la somme des masses successives recueillies par abrasion, la section mise à jour peut être localisée, au moyen de la relation $d = \Sigma m / \rho \cdot s$.

ρ représente la masse volumique de la pâte de ciment et s la section mise à jour.

Finalement nous avons cherché à connaître l'évolution de la microdureté et des teneurs de chacune des phases présentes dans la pâte, en fonction de la distance au granulat.

III.2. MISE EN EVIDENCE D'UNE ZONE PARTICULIERE AU VOISINAGE DES GRANULATS

Afin de mettre en évidence l'existence d'une zone de transition qui diffère du reste de la pâte de ciment alumineux, nous avons présentés les résultats des variations, en fonction de la distance au granulat, des quantités de phases hydratés et de la microdureté dans le cas du ciment alumineux, du premier chapitre, au contact de granulat aussi bien de marbre que de quartz.

III.2.1. ANALYSE D'EPROUVETTES MIXTES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les courbes des figures (III.2) et (III.3) illustrent les variations, en fonction de la distance au granulat, des quantités d'hydrates détectés par diffraction des rayons X dans la pâte de ciment alumineux. Nous remarquons que :

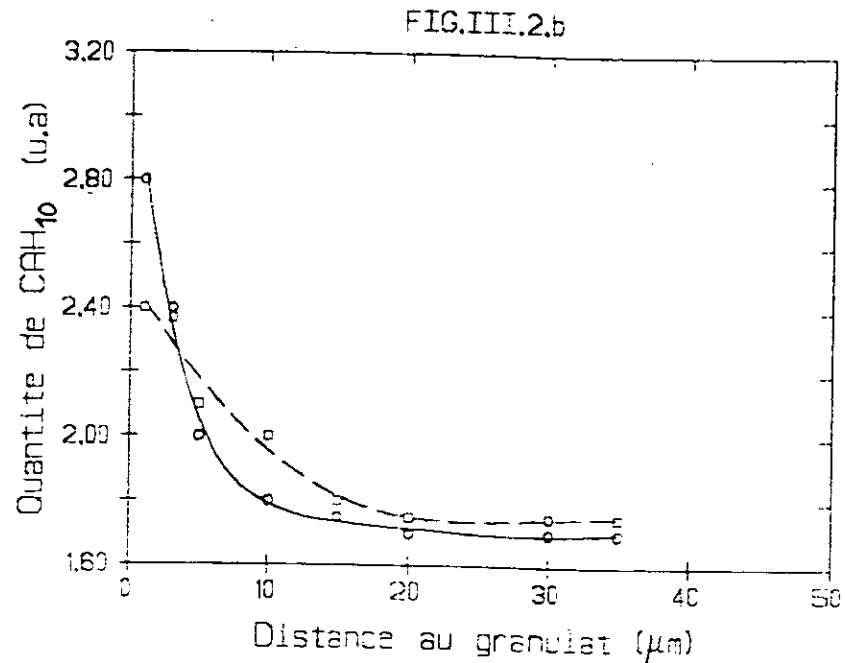
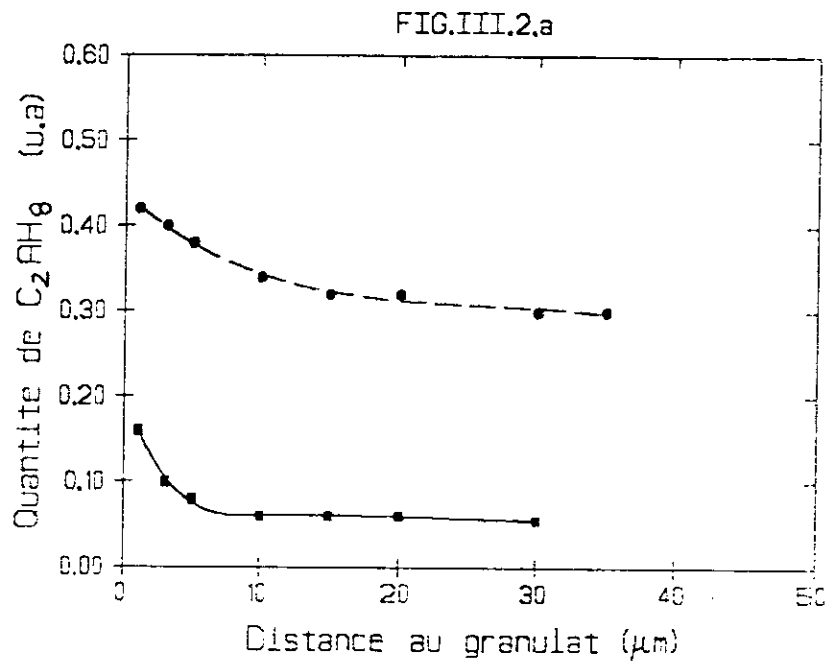


Fig. III.2 - Influence de la nature du granulat sur les variations, en fonction de la distance au granulat, des quantités d'aluminates de calcium hydratés dans la pâte de ciment alumineux.

(E/C=0,45 ; T=20°C) ; âge=30j)

— Granulat de marbre - - - granulat de quartz

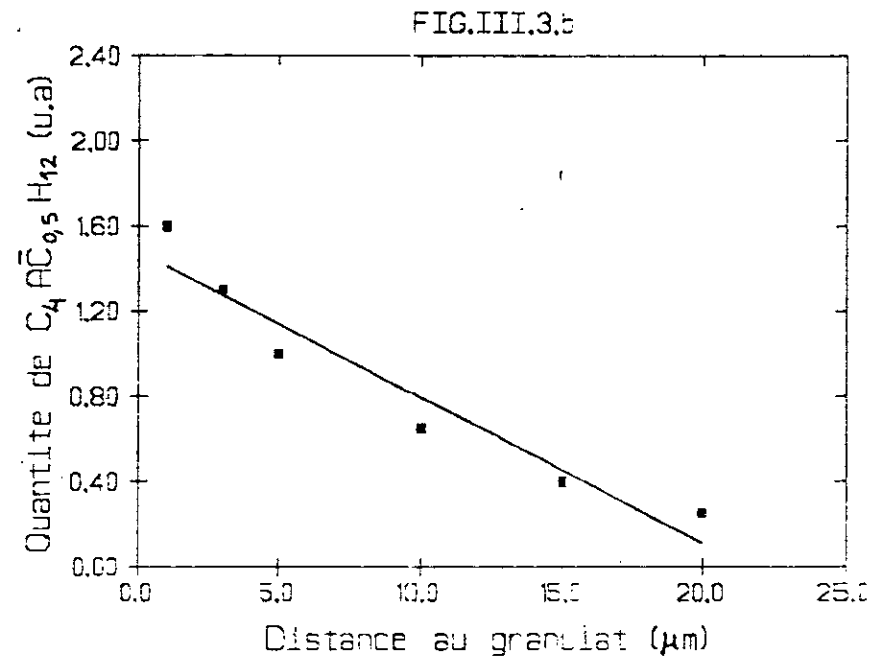
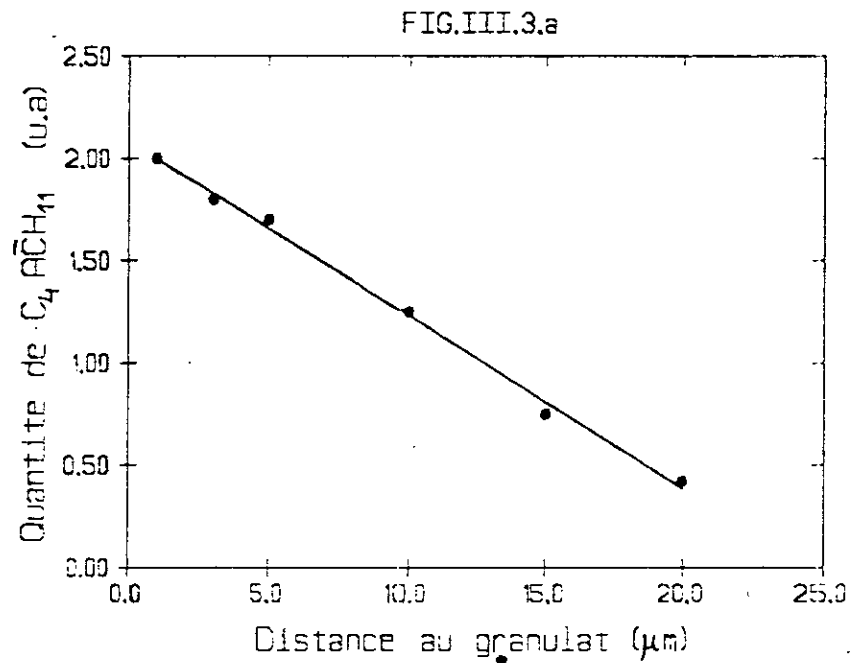


Fig. III.3 - Variations, en fonction de la distance au granulat de marbre, des quantites de carboaluminates dans la p \hat{a} te de ciment alumineux. (E/C=0,45 ; T=20 $^{\circ}$ c ; \hat{a} ge=30j)

- la quantité de C_2AH_6 , dans les éprouvettes mixtes avec marbre, est inférieure à celle observée avec le quartz (fig. III.2.a) ;

- la teneur en CAH_{10} est, au contraire, assez voisine dans l'auréole de transition pour les deux types de granulats (fig. III.2.b) ;

- corrélativement, il se forme des carboaluminates qui diminue en fonction de la distance au granulats de marbre (fig. III.3).

Les résultats de la figure (III.4) représentent deux diffractogrammes de rayons X effectués à 2 μm et 40 μm de la face de rupture du granulats de marbre dans une pâte de ciment gâchée dans un rapport eau/ciment égal à 0,45. Nous observons clairement que la formation des carboaluminates est limitée à l'auréole de transition.

L'hypothèse émise par BARRIOULET et Al [29], quant à l'existence d'une variation continue du rapport E/C pour les ciments Portland est confirmée par la mise en évidence d'un gradient de concentration en aluminates hydratés.

III.2.2. ANALYSES D'ÉPROUVETTES MIXTES PAR MICRODURETE

Les courbes de la figure (III.5), représentent l'évolution de la microdureté en fonction de la distance au granulats de la zone interfaciale. Les résultats qui y figurent sont la moyenne arithmétique de cinq mesures de microdureté effectuées sur chaque face de la pâte de ciment alumineux obtenue par abrasion.

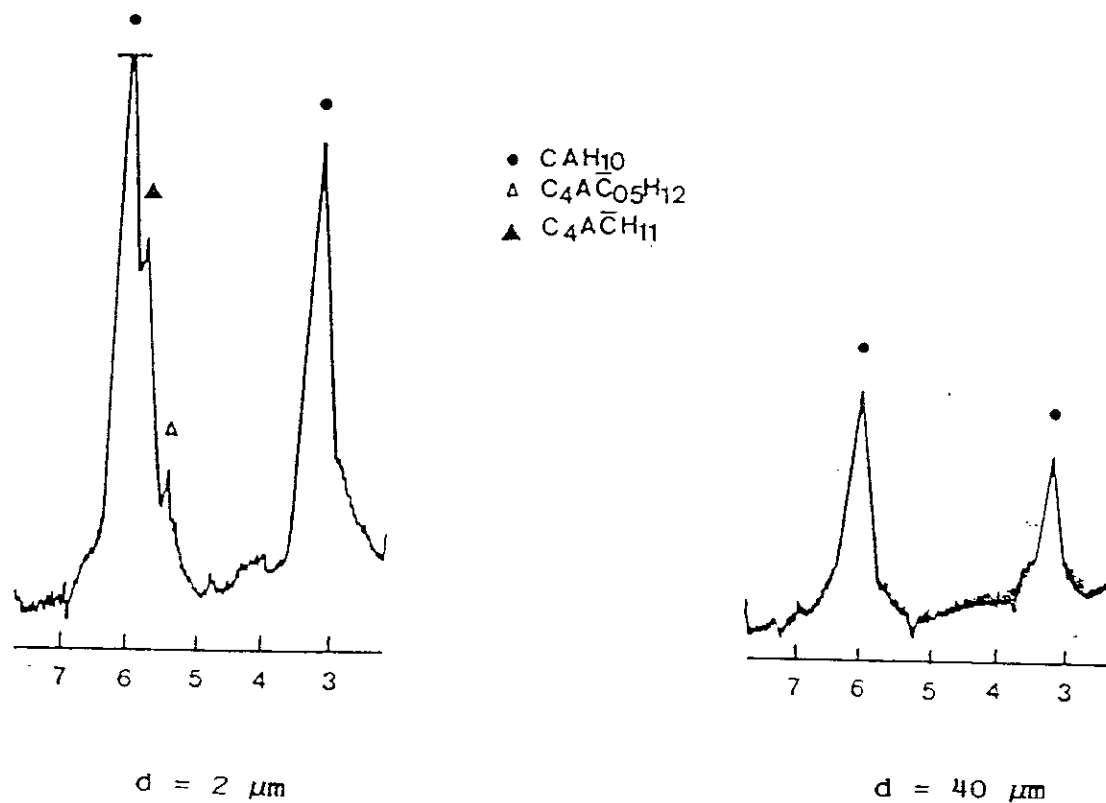


Fig. III.4 - Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X de deux sections de la pâte de ciment alumineux en fonction de la distance au granulat.
 (E/C=0,45 ; T=20°C ; âge = 30j)

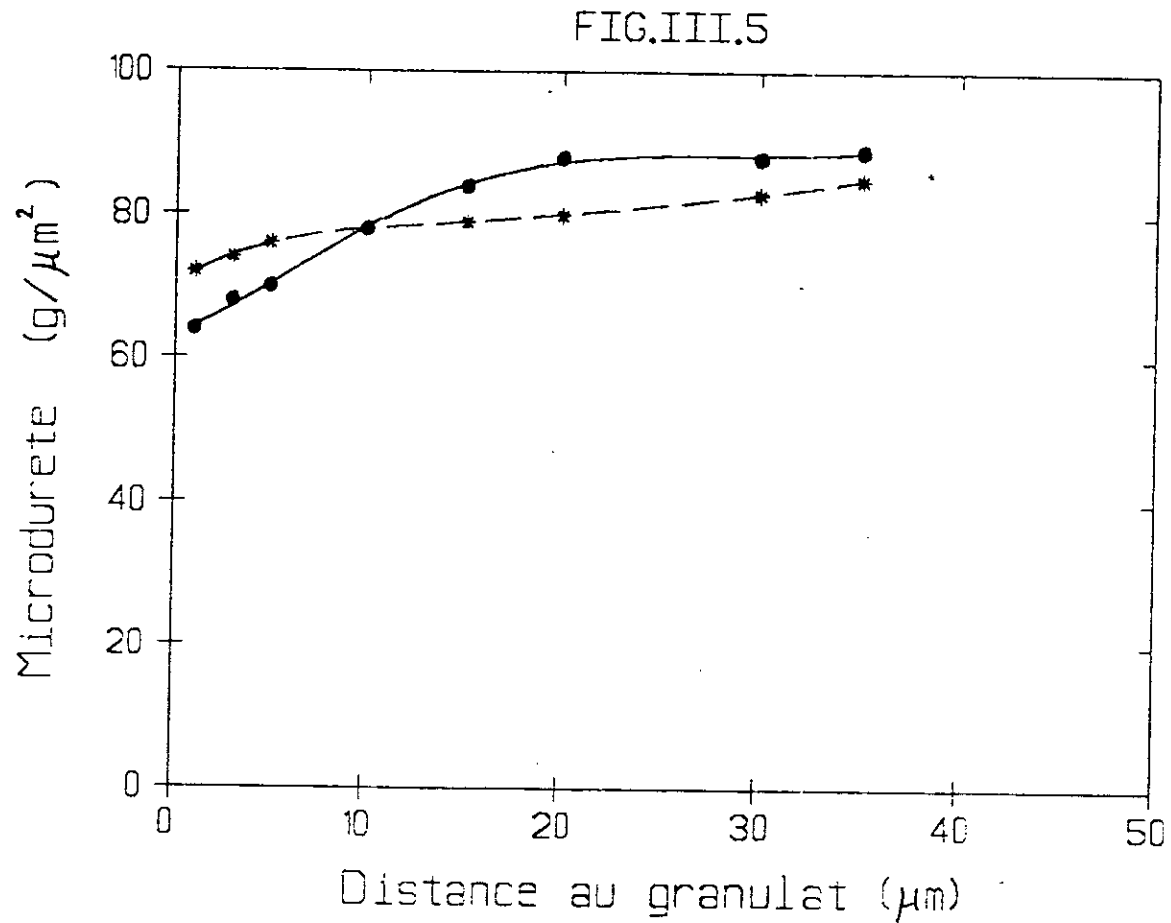


Fig. III.5 - Influence de la nature du granulat sur les variations, en fonction de la distance au granulat, de la microdureté de la pâte de ciment alumineux. (E/C=0,45 ; T=20°C ; âge=30j)

— Granulat de marbre - - - granulat de quartz

Ces résultats montrent que :

- la microdureté des éprouvettes mixtes avec marbre augmente depuis la face de rupture jusqu'au coeur de la pâte de ciment. Ce résultat peut trouver une explication par le fait que le rapport E/C réel augmente au voisinage du granulat. Ce gradient de concentration en eau est dû à une migration de l'eau vers le granulat, accompagnée d'un déplacement en solution des ions libérés au cours de l'hydratation. Ceci conduit à une augmentation de la porosité, d'où une diminution de la microdureté de la zone interfaciale.

- la microdureté de la pâte de ciment au contact de granulat de marbre est supérieure à celle au contact du granulat de quartz.

III.3. CONCLUSION

Les résultats de l'analyse d'éprouvettes mixtes de ciment alumineux ^{et} permis de mettre en évidence l'existence d'une auréole de transition au voisinage des granulats.

La nature minéralogique du granulat a une influence importante, dans l'auréole de transition, sur la microdureté de la pâte de ciment alumineux contrairement au coeur de la pâte où la microdureté est sensiblement identique indépendamment de la nature du granulat.

En présence de granulats calcaires, la microdureté de la pâte de ciment augmente depuis la face de rupture jusqu'au coeur de la pâte. Elle est supérieure à celle de la pâte au contact de granulat de quartz.

Avec les granulats calcaires, l'étude des réactions d'hydratation à l'interface pâte de ciment-granat confirme l'existence d'hémicarboaluminate et de monocarboaluminate. La formation de ces carboaluminates reste limitée à l'auréole de transition à cause vraisemblablement de la diffusion, dans la pâte de ciment alumineux, des carbonates libérés par la dissolution de la calcite qui reste confinée dans une épaisseur de quelques dizaines de microns, comme dans le cas des ciments portland [21].

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DES MICRO-BETONS ALUMINEUX

La principale qualité demandée aux ciments, en général, est de posséder une certaine résistance mécanique. Celle-ci est due à la texture même du ciment durci, produit de la réaction de la poudre de ciment avec l'eau, c'est-à-dire de l'hydratation de ses constituants. En effet, les caractéristiques des hydrates formés, leur morphologie, la façon dont ils se répartissent au sein de la pâte dans les espaces intergranulaires et le succès avec lequel ils remplissent ceux-ci, sont à l'origine des propriétés mécaniques.

Nous allons, dans ce chapitre, examiner l'influence, de paramètres identiques à ceux retenus pour l'étude des réactions d'hydratations, sur le comportement mécanique des micro-bétons alumineux afin de mettre en évidence la corrélation existant entre la microstructure des hydrates du ciment et le comportement mécanique des micro-bétons. Compte tenu des modifications de la surface spécifique du granulats sur l'étude physico-chimique, nous avons fréquemment effectué un diagramme de diffraction de rayon x sur les micro-bétons étudiés.

Ces derniers sont soumis à un chargement de compression monoaxiale appliqué rapidement (chargement monotone croissant jusqu'à la rupture).

IV.1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX EXPERIMENTES

Les bétons utilisés pour les essais sont en fait des micro-bétons constitués à partir de six classes de marbre ou de quartz concassé, dont la dimension du plus gros grain n'excède pas 3,15 mm.

Les pourcentages respectifs des différentes classes de granulat entrant dans la composition des micro-bétons sont déterminés à partir de la courbe granulométrique donnée sur la figure (IV.1).

Nous utilisons le ciment alumineux de la première partie dont les caractéristiques sont indiquées au tableau n°1. Afin d'éviter les variations de qualité, tout le ciment provenant d'une même livraison a été stocké dans des bidons étanches ouverts au fur et à mesure des besoins.

coulées avec du ciment alumineux

IV.2. PREPARATION D'EPROUVETTES D'ESSAI

L'homogénéité des différentes classes de granulats et du ciment s'est faite à sec, pendant six minutes, dans un malaxeur. Après introduction de l'eau, le malaxage s'est poursuivi pendant six minutes ; le mélange ainsi obtenu se moulait assez facilement sans ségrégation.

L'éprouvette est mise en place en trois couches, sensiblement égales, vibrées pendant cinq secondes dans des moules cylindriques en PVC, de 5 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur. Les moules sont étanches de manière à éviter les entrées d'air et les pertes de laitance.

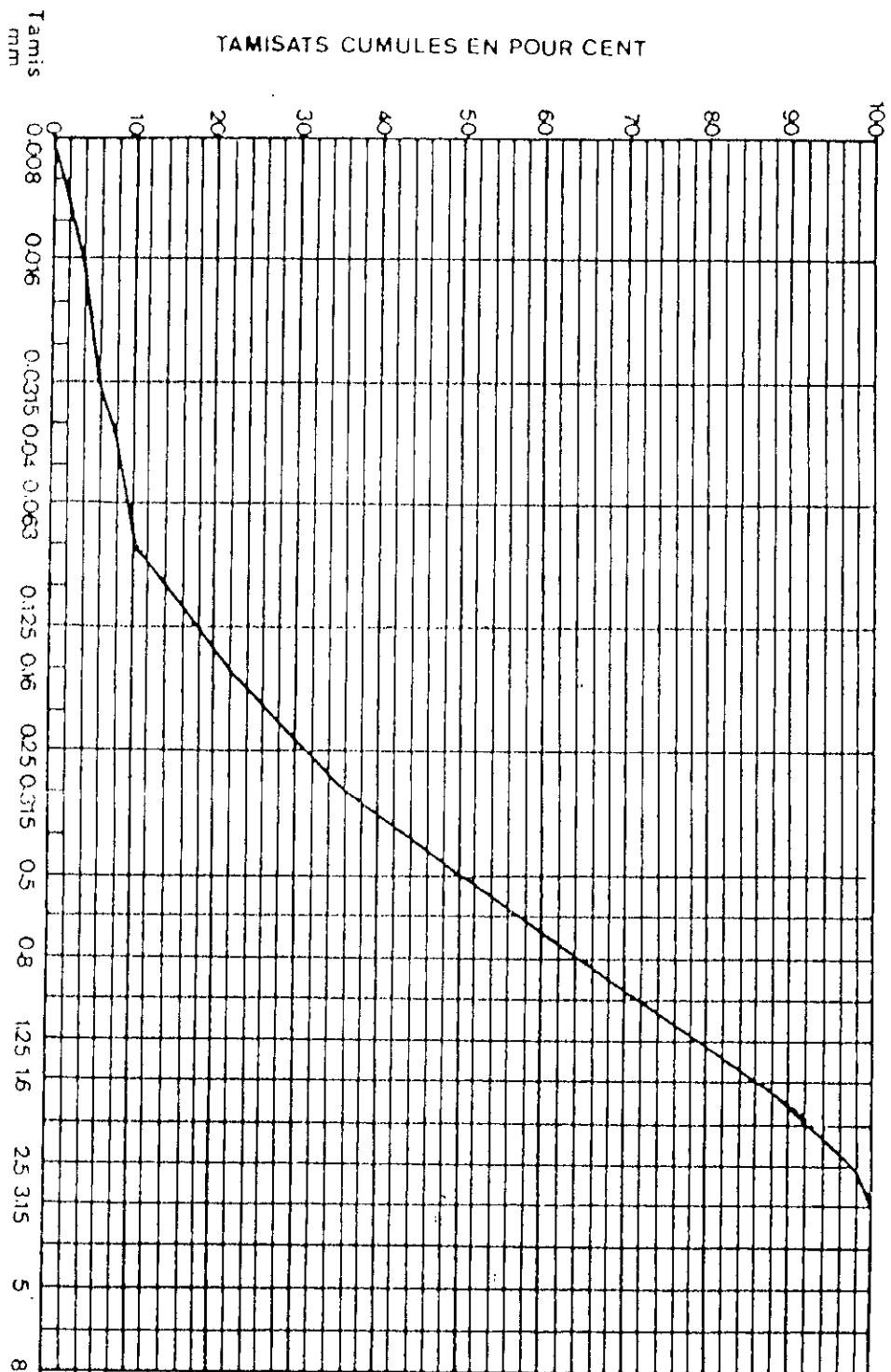


Fig. IV.1 - Courbe granulométrique des granulats

Les éprouvettes sont conservées dans leur moule pendant vingt quatre heures dans une enceinte à 100% d'humidité dont la température est contrôlée (5°c ; 20°c ; 40°c). Elles sont ensuite démoulées et conservées dans l'eau jusqu'au moment de l'essai.

Il a été confectionné vingt éprouvettes semblables dans chaque série. La totalité des éprouvettes d'une même série provenait de la même gâchée.

IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE COMPOSITION ET DE CONSERVATION

Les résultats consignés dans ce chapitre ont été obtenus à partir des essais de résistance mécanique à la rupture des micro-bétons de ciment alumineux. Ces résultats correspondent à une moyenne arithmétique entre les trois valeurs obtenues dans chaque cas.

L'étude de la résistance mécanique en compression des micro-bétons calcaires présente à la fois un intérêt scientifique et pratique. En effet, elle traduit la modification qu'apporte le granulats calcaire sur le comportement mécanique des micro-bétons alumineux.

IV.3.1. INFLUENCE DE LA NATURE DES GRANULATS

Nous avons effectué des essais de résistance mécanique sur des micro-bétons de ciment alumineux confectionnés avec des granulats de nature calcaire ou siliceuse dans des rapports pondéraux granulats/ciment et eau/ciment respectivement égaux à 2 et 0,5.

IV.3.1.1. Micro-bétons siliceux

La courbe de la figure (IV.2) montre clairement la chute de résistance mécanique des micro-bétons siliceux.

Rappelons que les résistances proviennent d'un remplissage de porosité par les hydrates [7]. Les analyses par diffraction de rayons x mentionnées au premier chapitre, illustrent le changement de morphologie des hydrates hexagonaux en hydrates cubiques, pour lequel on trouve une porosité élevée et une grande quantité d'eau libérée.

IV.3.1.2. Micro-bétons calcaires

Il apparaît clairement sur la figure (IV.3) :

- que contrairement au micro-béton siliceux, à de longues échéances, les résistances des micro-bétons calcaires sont élevées. Cette amélioration de résistance correspond à la formation des carboaluminates qui diminuent la conversion et par conséquent freinent l'augmentation de la porosité (fig. IV.4).

- qu'aux jeunes âges, la résistance mécanique des micro-bétons calcaires est moins importante que celle des micro-bétons siliceux. Ce résultat qui s'explique par le fait que les réactions des granulats calcaires ne sont pas très importantes dès les premiers jours.

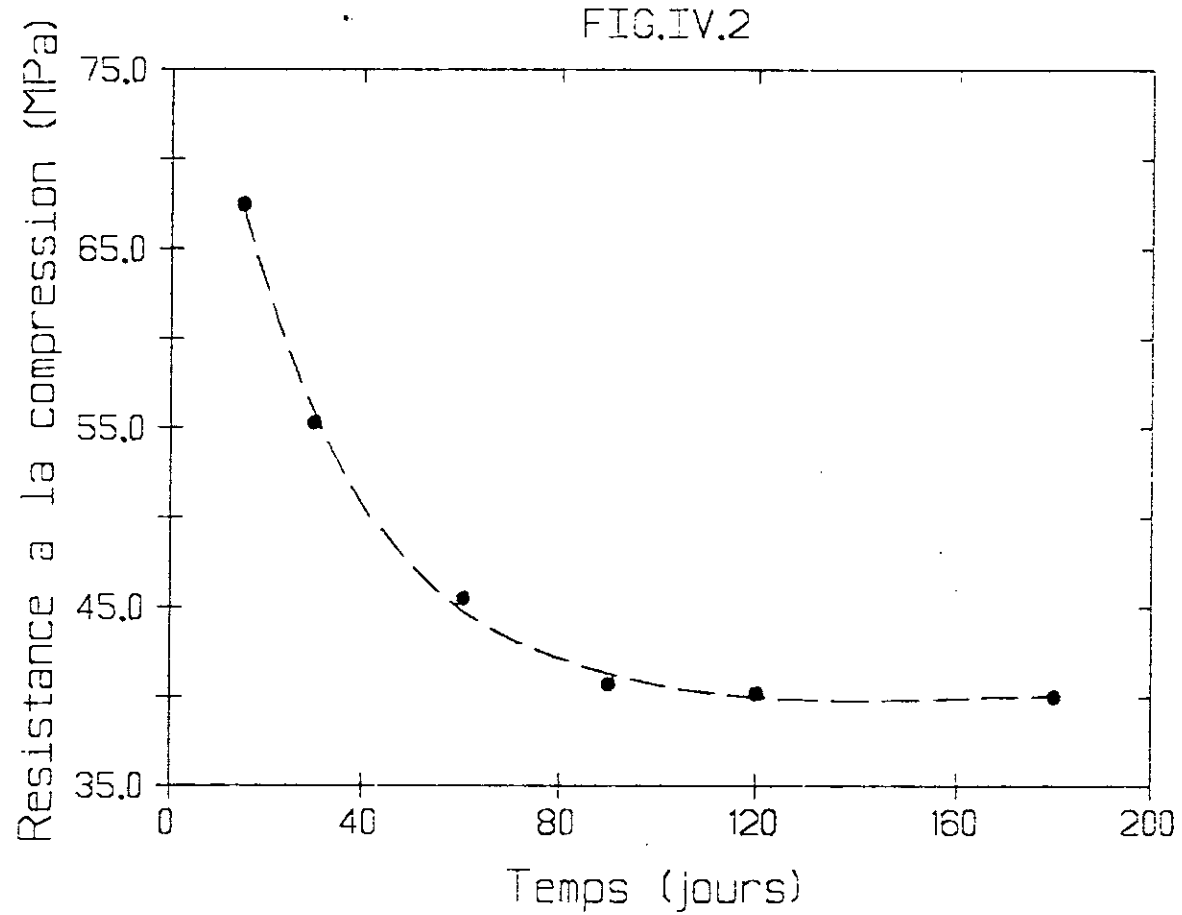


Fig. IV.2 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons siliceux.
(E/C=0,5 ; G/C=2 ; T=20°C)

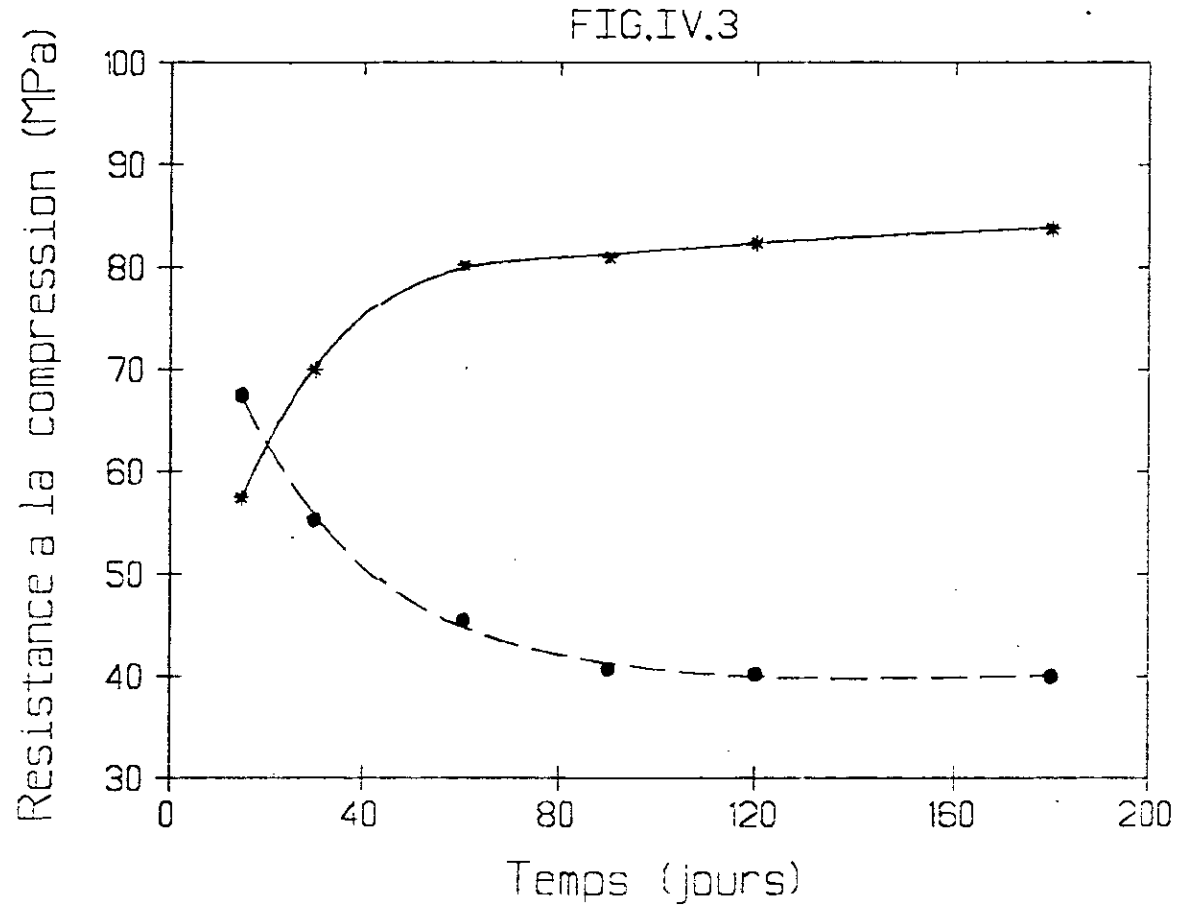


Fig. IV.3 - Influence de la nature des granulats sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons alumineux.

(E/C=0,5 ; G/C=2 ; T=20°C)

— Micro-bétons calcaires - - - Micro-bétons siliceux

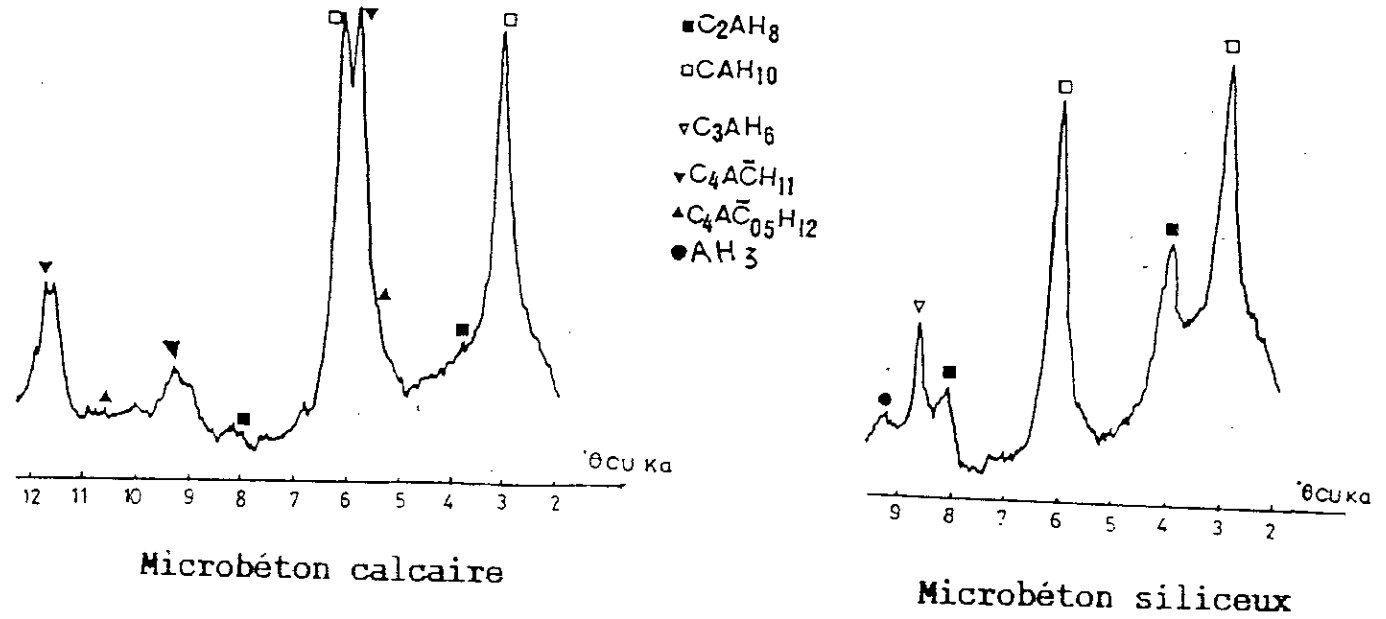


Fig. IV.4 - Diagrammes de diffraction de rayons x des micro-bétons
(E/C=0,5 ; G/C=2 ; conservé 1 mois dans l'eau à 20°C)

IV.3.2. INFLUENCE DE LA TENEUR EN GRANULAT

Afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre, nous avons considéré deux valeurs du rapport granulats/ciment égales à 0,084 et 0,4.

IV.3.2.1. Micro-bétons siliceux

L'analyse de diffractogrammes de rayons X (fig. IV.5) montre que la diminution de la teneur en granulats accélère la conversion des aluminates de calcium hexagonaux par formation d'aluminate cubique. On pourrait donc s'attendre à une diminution des résistances mécaniques en fonction de la diminution de la teneur en granulats, ce qui n'est pas le cas en pratique (fig. IV.6). Ce résultat n'est pas surprenant pour une teneur en granulats aussi faible que celle utilisée ici, ce qui correspond à des micro-bétons riches en ciment. On constate donc que la seule présence d'aluminate cubique en grande quantité ne peut être rendu responsable d'un affaiblissement des résistances.

IV.3.2.2. Micro-bétons calcaires

Les résultats de la figure (IV.7) représentent les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance mécanique des micro-bétons calcaires. Les résultats obtenus avec les micro-bétons siliceux y sont rappelés.

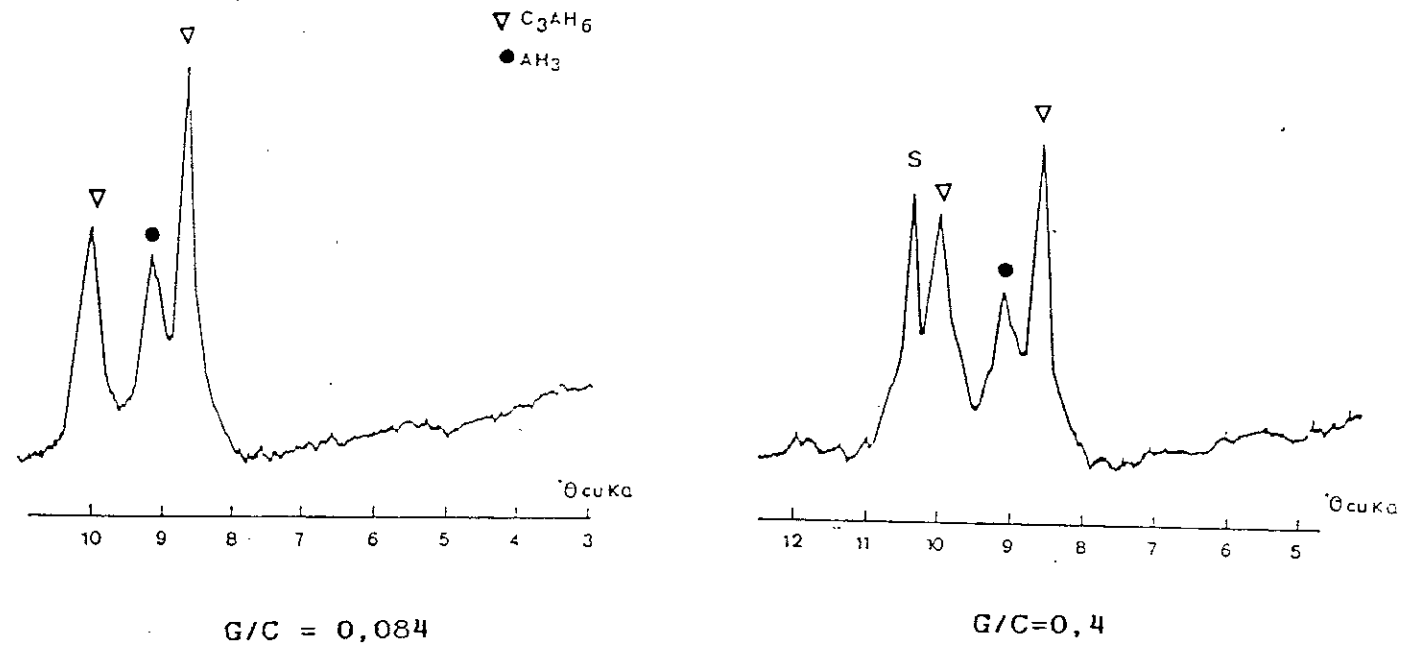


Fig. IV.5 - Diagrammes de diffraction de rayons x des micro-bétons siliceux à différentes teneurs en granulats.
 (E/C=0,4 ; conservé 1 mois dans l'eau à 20°C)

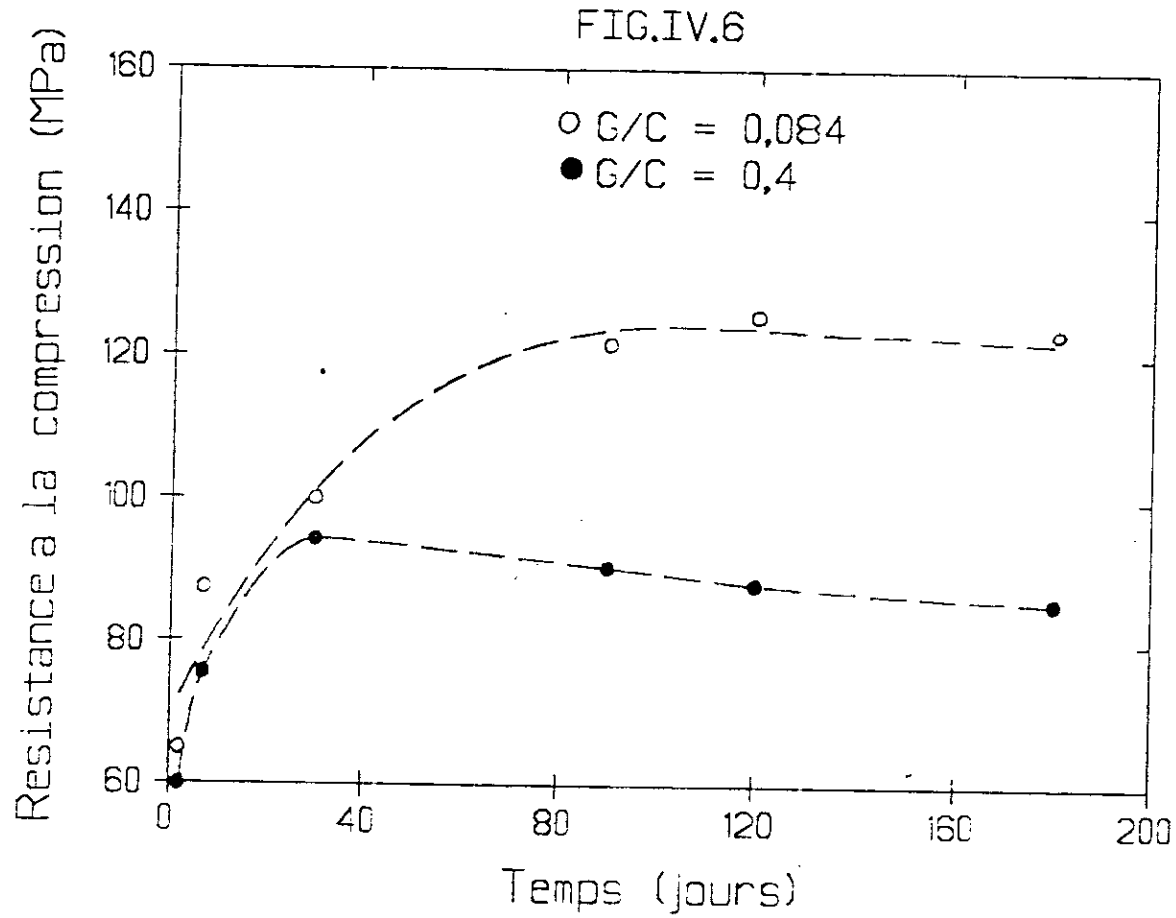


Fig. IV.6 -Influence de la teneur en granulat sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons siliceux. (E/C=0,4 ; T=20°C)

*** Cas des micro-bétons à G/C = 0,084**

Les courbes de la figure (IV.7.a) révèlent une légère augmentation des résistances des micro-bétons calcaires par rapport à celles des micro-bétons siliceux malgré une faible teneur en granulats calcaires.

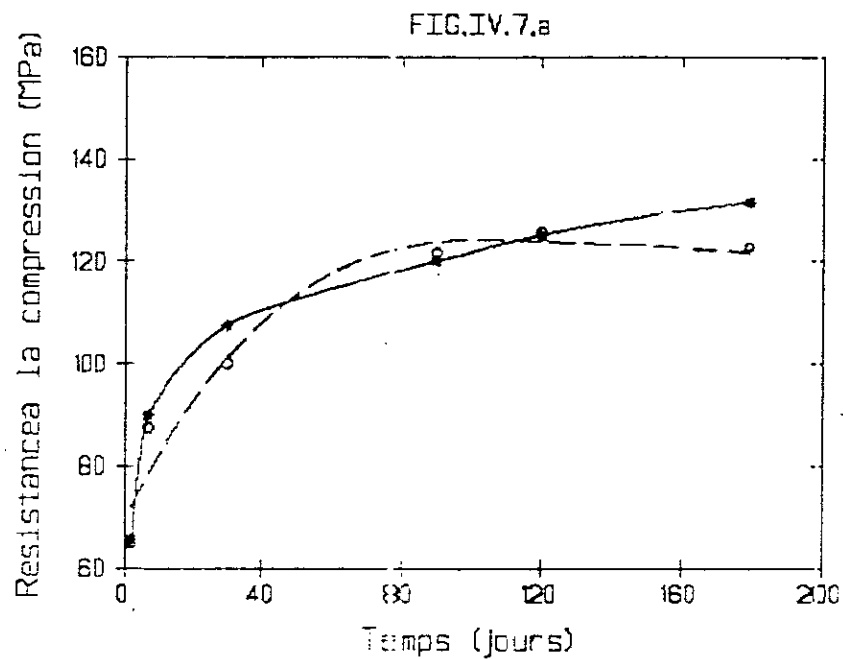
L'examen par diffraction des rayons x des micro-bétons relaté par la figure (IV.8.a), montre que les quantités d'hydrate cubique formées sont légèrement plus grandes dans le cas des micro-bétons siliceux que dans celui des micro-bétons calcaires où, par contre on peut observer l'apparition de carboaluminates.

*** Cas des micro-bétons à G/C = 0,4**

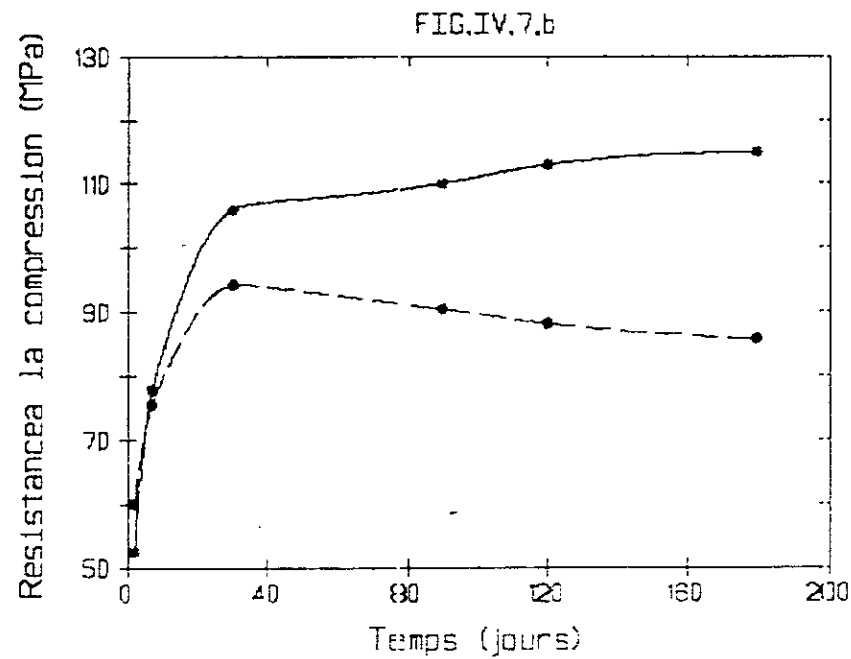
Les courbes représentées sur la figure (IV.7.b), indiquent qu'aux jeunes âges, les résistances des micro-bétons calcaires sont inférieures à celles mesurées avec des micro-bétons siliceux avant que la conversion n'ait lieu. Par contre, à de longues échéances, la formation de carboaluminates dans les micro-bétons calcaires (fig. IV.8.b) s'accompagne d'une augmentation de résistance qui devient plus importante que pour les micro-bétons siliceux.

IV.3.3. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU

Deux séries de micro-bétons sont confectionnés selon les rapports Granulat/ciment égal à 0,4 et eau/ciment égaux à 0,35 et 0,65.



G/C = 0,084



G/C = 0,4

Fig. IV.7 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons alumineux.
(E/C=0,4 ; T=20°C)
— Micro-bétons calcaires - - - Micro-bétons siliceux

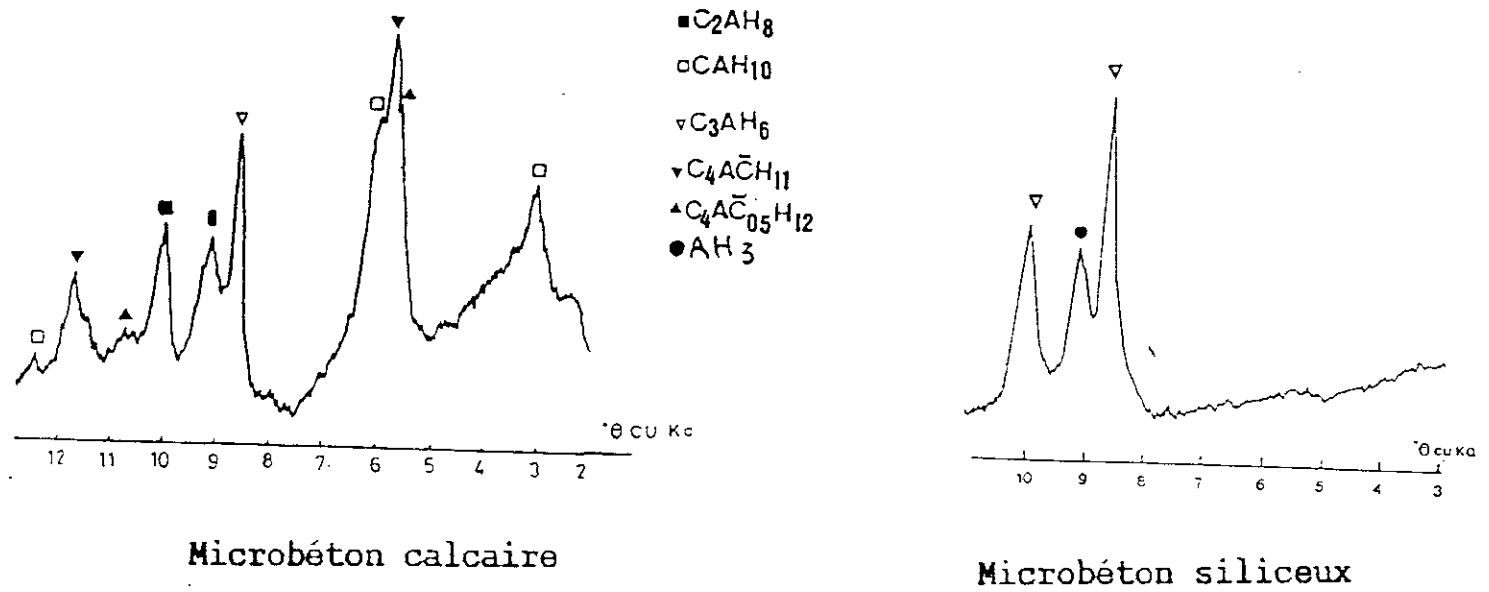


Fig. IV.8.a - Diagrammes de diffraction des rayons x des micro-bétons conservé 1 mois dans l'eau à 20°C. (E/C=0,4 ; G/C=0,084).

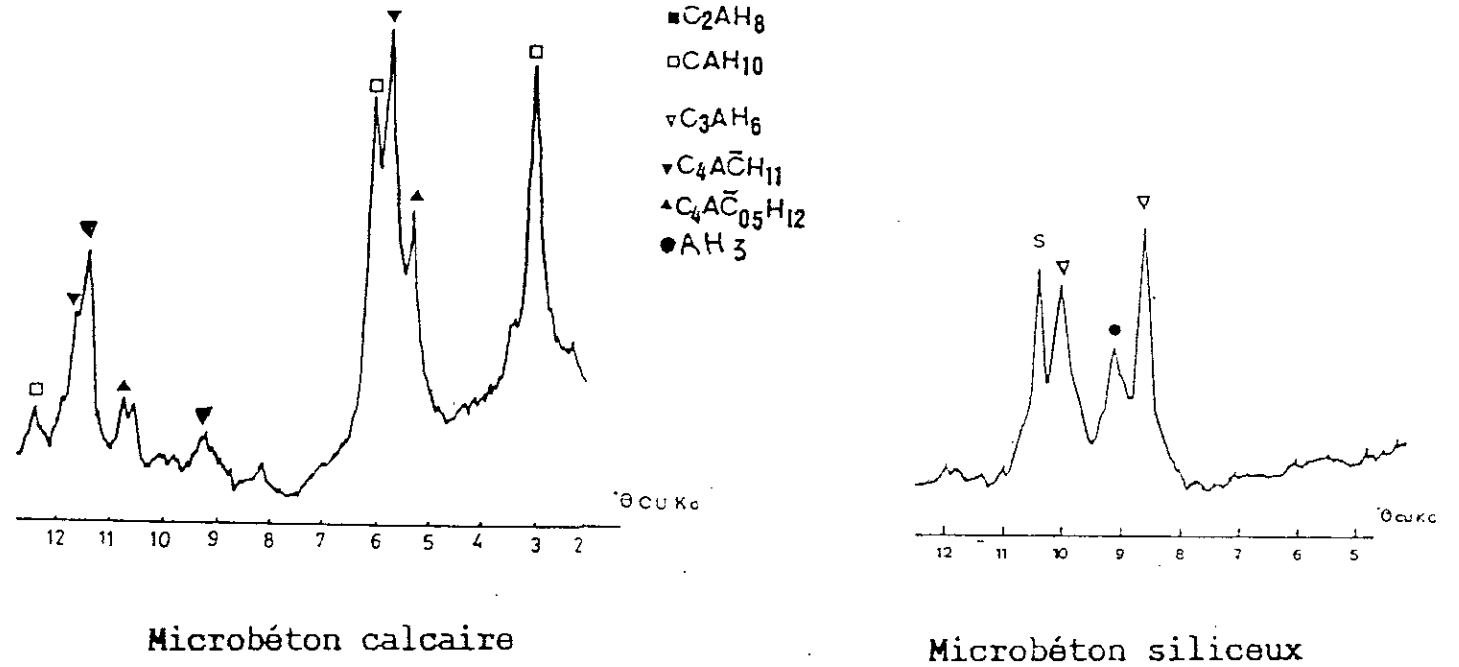


Fig. IV.8.b - Diagrammes de diffraction des rayons x des micro-bétons conservé 1 mois dans l'eau à 20°C. (E/C=0,4 ; G/C=0,4).

IV.3.3.1. Micro-bétons siliceux

La figure (IV.9) confirme que les résistances des micro-bétons de ciment alumineux peuvent être améliorées en gâchant avec peu d'eau, malgré la transformation des hydrates hexagonaux en cubiques. En outre, plus la vitesse de transformation est lente plus la résistance minimale est élevée [24].

L'examen par diffraction de rayons x des micro-bétons siliceux confirme ce résultat (fig. IV.10). La teneur en aluminates cubiques augmente en même temps que le rapport E/C.

La faiblesse des résistances à la rupture des micro-bétons confectionnés avec une grande quantité d'eau provient de la grande porosité due, d'une part à l'excès d'eau après hydratation, et d'autre part à la conversion.

IV.3.3.2. Micro-bétons calcaires

Les résultats présentés à la figure (IV.11) montre également que la résistance des micro-bétons calcaires est plus importante lorsque le rapport E/C diminue. En effet, un excès d'eau est doublement défavorable car d'une part, il marque l'apparition d'une porosité nouvelle et d'autre part l'eau a un effet intrinsèque néfaste sur la cohésion [8].

* Cas des micro-bétons à forte teneur en eau

Sur la figure (IV.12), nous constatons qu'habituellement, aux jeunes âges, la résistance des micro-bétons calcaires est inférieure à celle des micro-bétons siliceux.

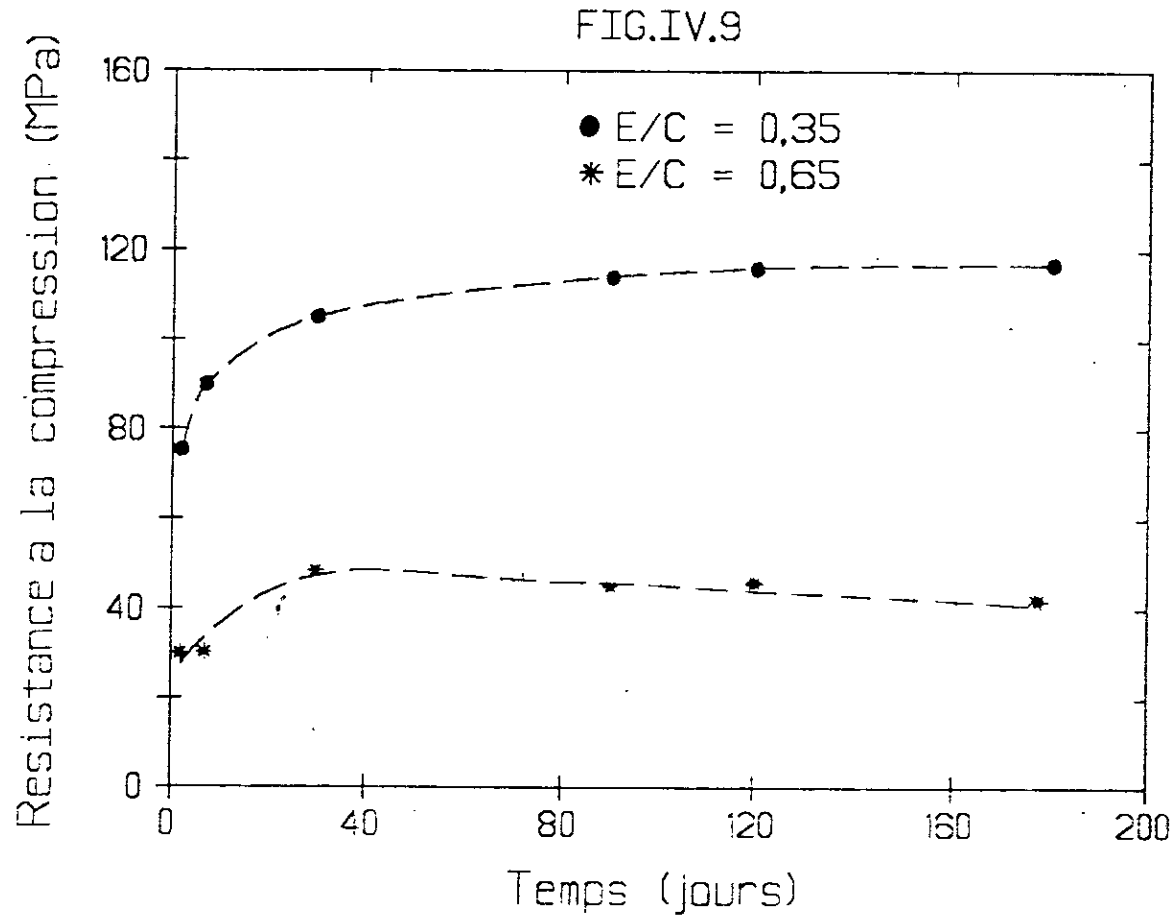


Fig. IV.9 - Influence de la teneur en eau sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons siliceux ($G/C=0,4$; $T=20^{\circ}\text{C}$)

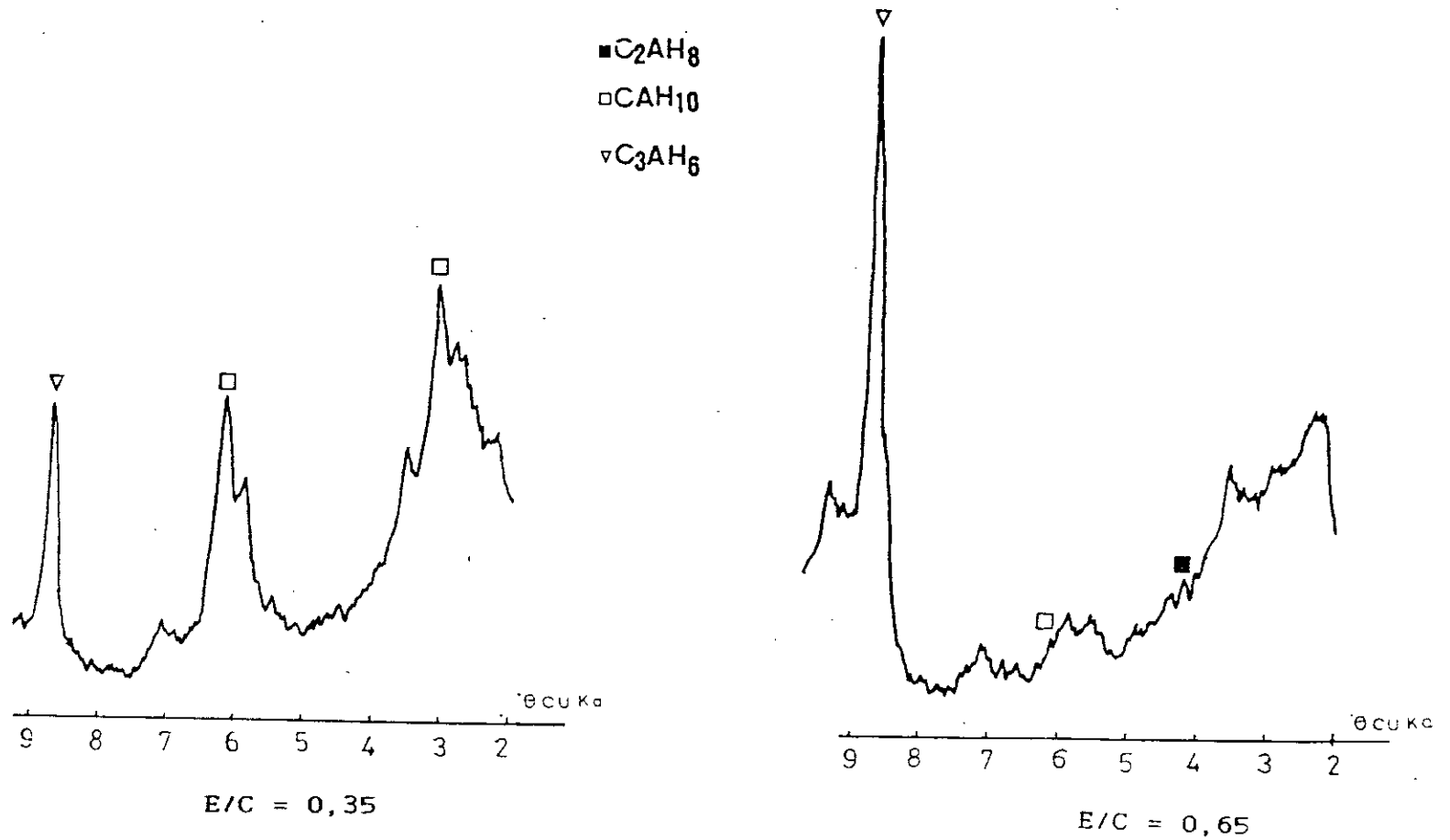


Fig. IV.10 - Diagrammes de diffraction de rayons x des micro-bétons siliceux. ($G/C=0,4$; conservé 1 mois dans l'eau à $20^\circ C$)

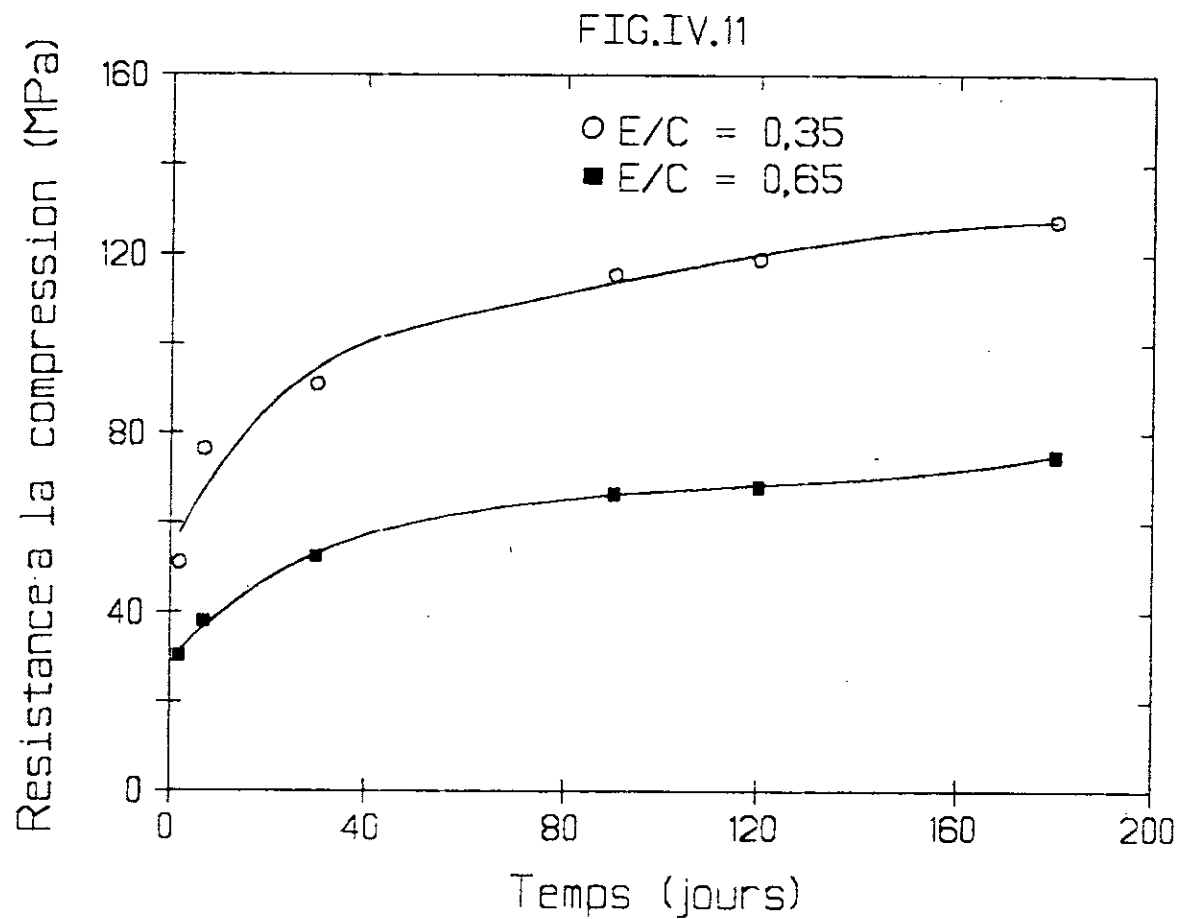


Fig. IV.11 - Influence de la teneur en eau sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons calcaires.
(G/C=0,4 ; T=20°C)

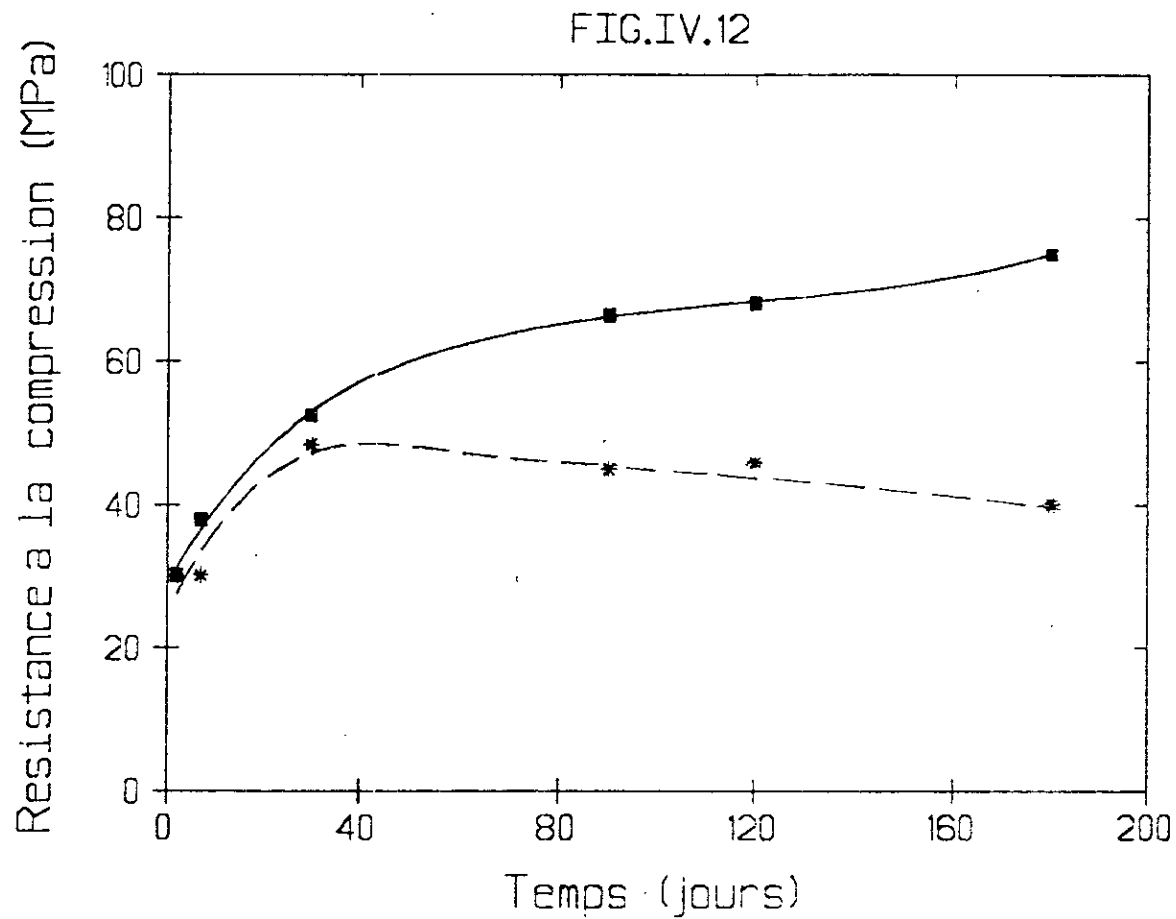


Fig. IV.12 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons à teneur en eau élevée. ($E/C=0,65$; $G/C=0,4$; $T=20^{\circ}\text{C}$)
— Micro-bétons calcaires --- Micro-bétons siliceux

L'inversion de ce résultat est probablement due ici à la grande quantité d'eau utilisée, ce qui accélère la conversion et la formation directe d'aluminate cubique dans les micro-bétons siliceux.

Par contre, dans le cas des micro-bétons calcaires, la forte teneur en eau favorise la formation rapide de carboaluminate (fig. IV.13), donc l'acquisition de résistances à la rupture relativement plus élevées.

* Cas des micro-bétons à faible teneur en eau

Pour les faibles teneurs en eau, (fig. IV.14), la résistance mécanique des micro-bétons calcaires est plus petite que celle des micro-bétons siliceux jusqu'à trois mois puis tendent à se rapprocher. Cette différence peut s'expliquer à l'aide de l'analyse par diffraction des rayons x par :

- une faible quantité de carboaluminates formés dans les micro-bétons calcaires (fig. IV.13) ;
- une faible quantité d'aluminate cubique formé dans les micro-bétons siliceux (fig. IV.10). Cette différence se maintient jusqu'à trois mois à partir desquelles les teneurs en carboaluminates et en aluminate cubique commencent à être considérables

IV.4.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CURE

Les micro-bétons étudiés sont conservés à 5°C, 20°C et 40°C. Les rapports pondéraux, granulats/ciment et eau/ciment, utilisés sont égaux à 0,4.

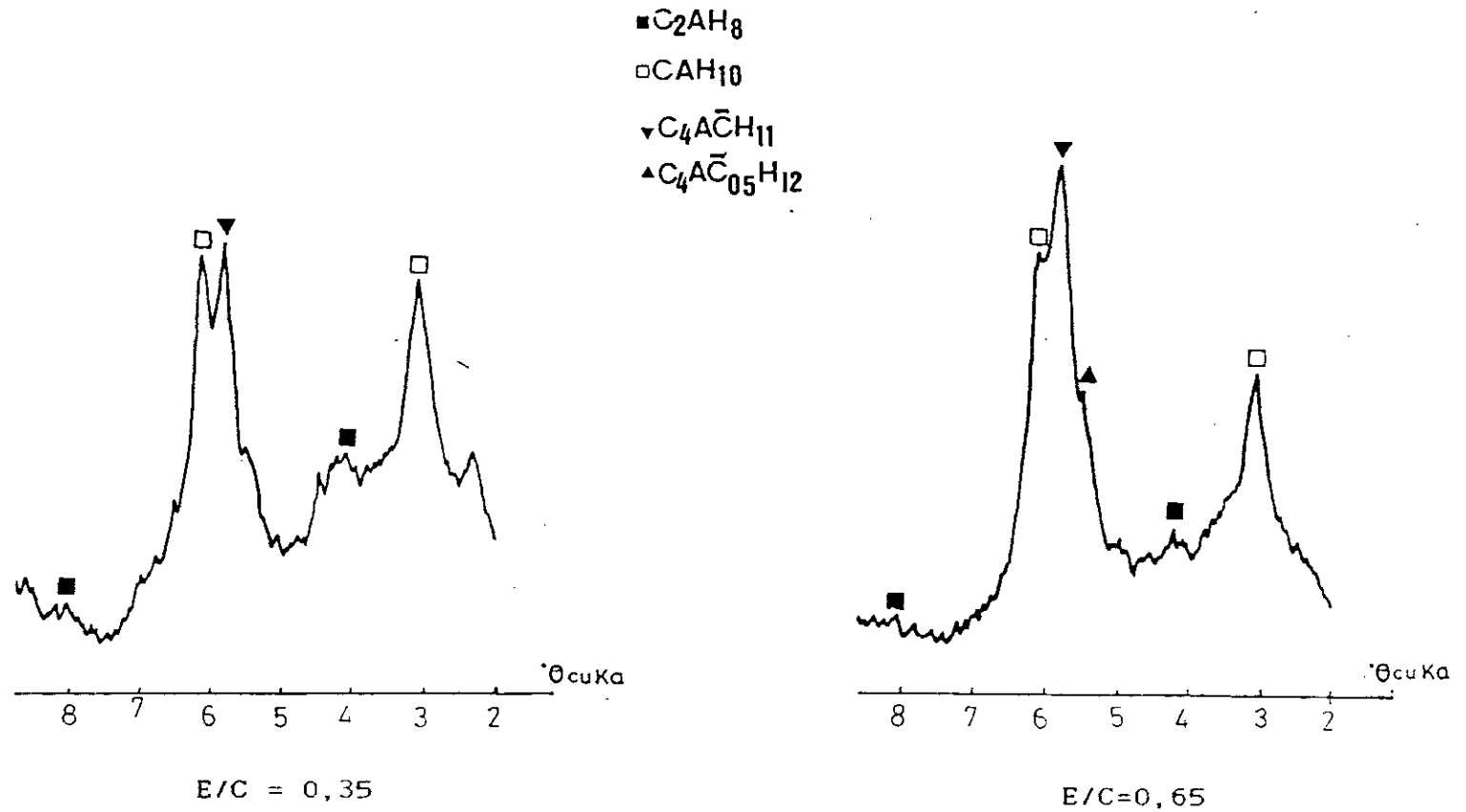


Fig. IV.13 - Diagrammes de diffraction de rayons x des micro-bétons calcaires ($G/C=0,4$; conservés 1 mois dans l'eau à $20^{\circ}C$).

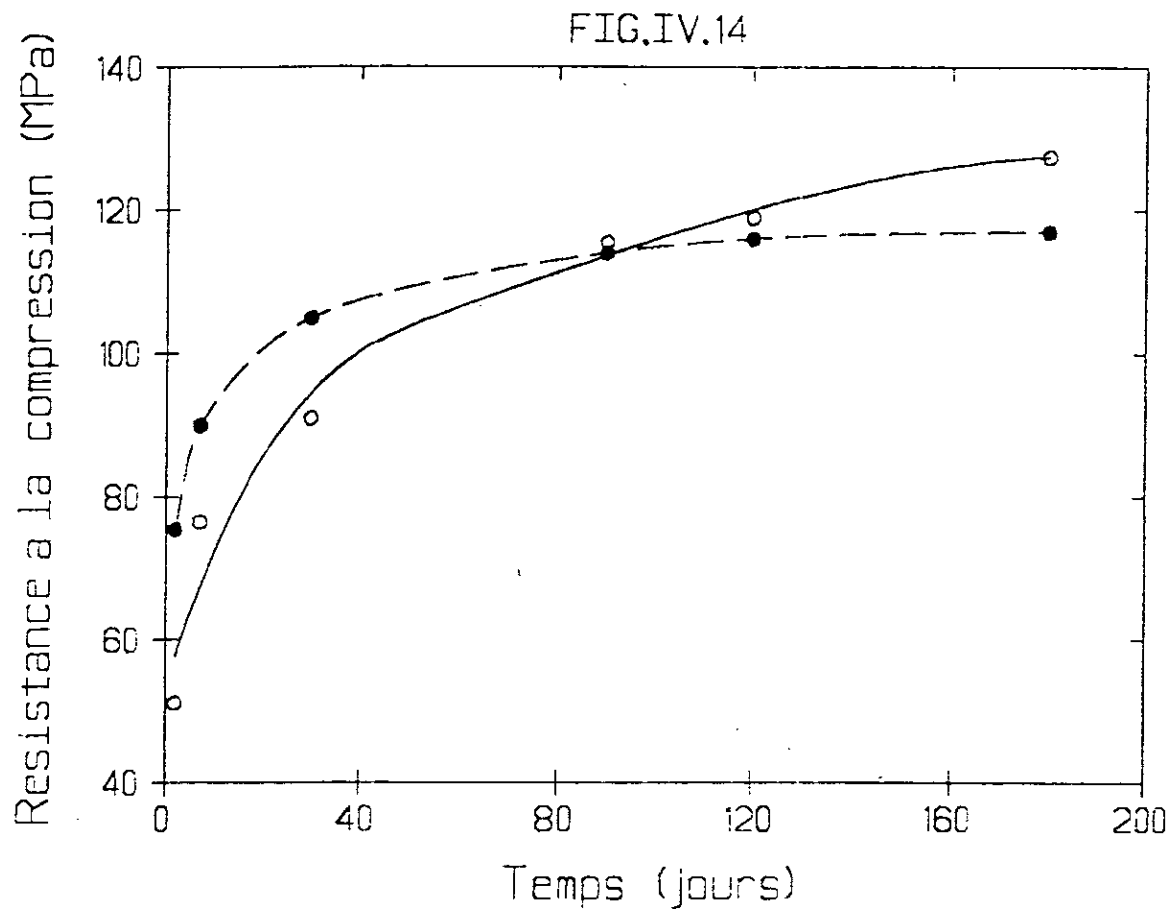


Fig. IV.14 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons à faible teneur en eau. ($E/C=0,35$; $G/C=0,4$; $T=20^{\circ}\text{C}$)
—— Microbéton calcaire - - - - Microbéton siliceux

IV.4.4.1. Micro-bétons siliceux

La figure (IV.15), relative à la variation, en fonction du temps, de la résistance mécanique de trois micro-bétons siliceux conservés à 5°, 20°C et 40°C, indique que les différences de résistances, moins importantes aux températures de 5°C et 20°C aux jeunes âges, augmentent avec le temps de conservation.

La figure (IV.16) montre qu'à la température de 5°C, la conversion est juste amorcée. Comme par ailleurs il subsiste toujours de l'aluminate monocalcique anhydre, l'eau libérée en cours de conversion peut être mobilisée pour la poursuite de l'hydratation de la pâte. Si la cure est effectuée à 40°C, les aluminates cubiques se forment initialement et directement et la résistance est plus faible.

IV.4.4.2. Micro-bétons calcaires

Comme dans le cas précédent, les courbes représentées sur la figure (IV.17), montrent que l'augmentation de la température conduit à la diminution des résistances à la rupture des micro-bétons.

Les diffractogrammes de rayons X, (fig. IV.18), illustrent clairement que cette diminution de résistance correspond à des quantités de carboaluminates relativement faibles et à l'apparition du phénomène de conversion par augmentation de température de conservation.

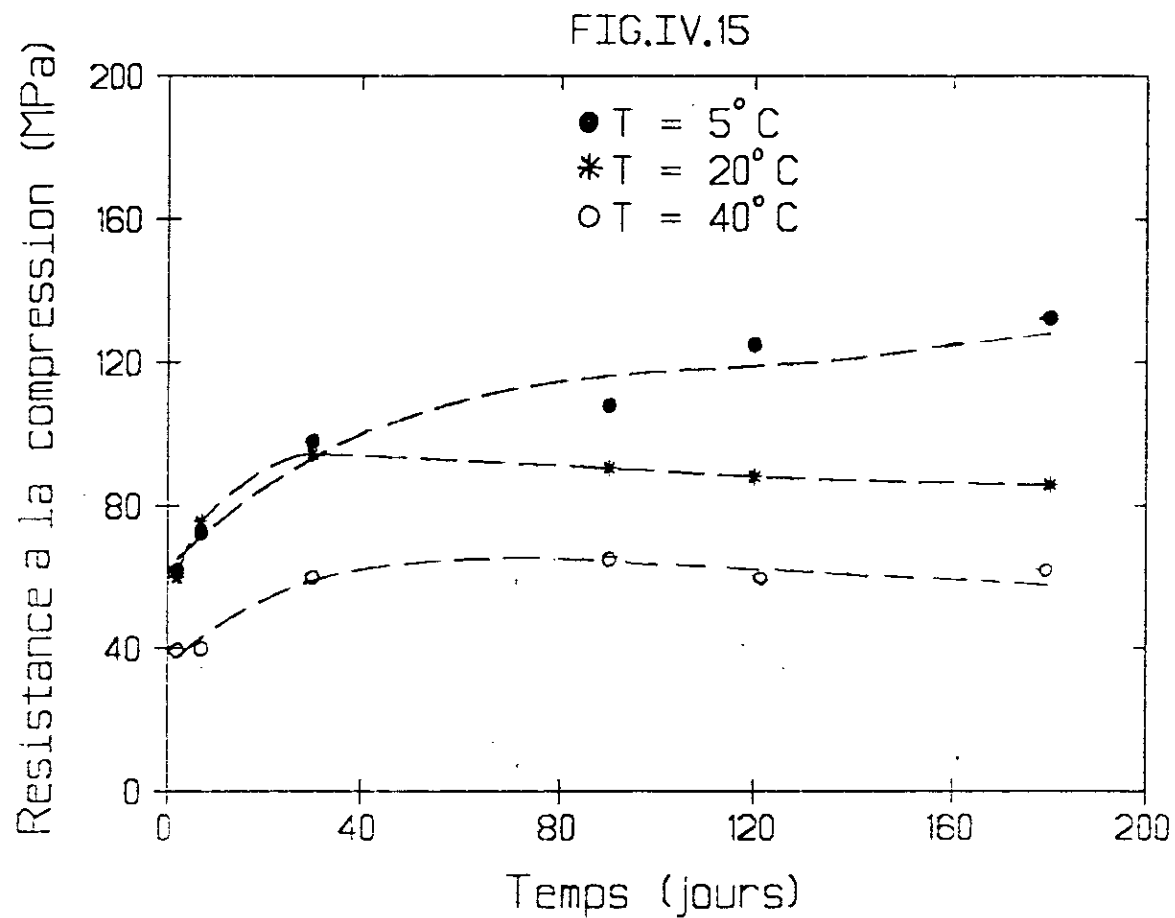


Fig. IV.15 - Influence de la température de cure sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons siliceux.
(E/C=0,4 ; G/C=0,4)

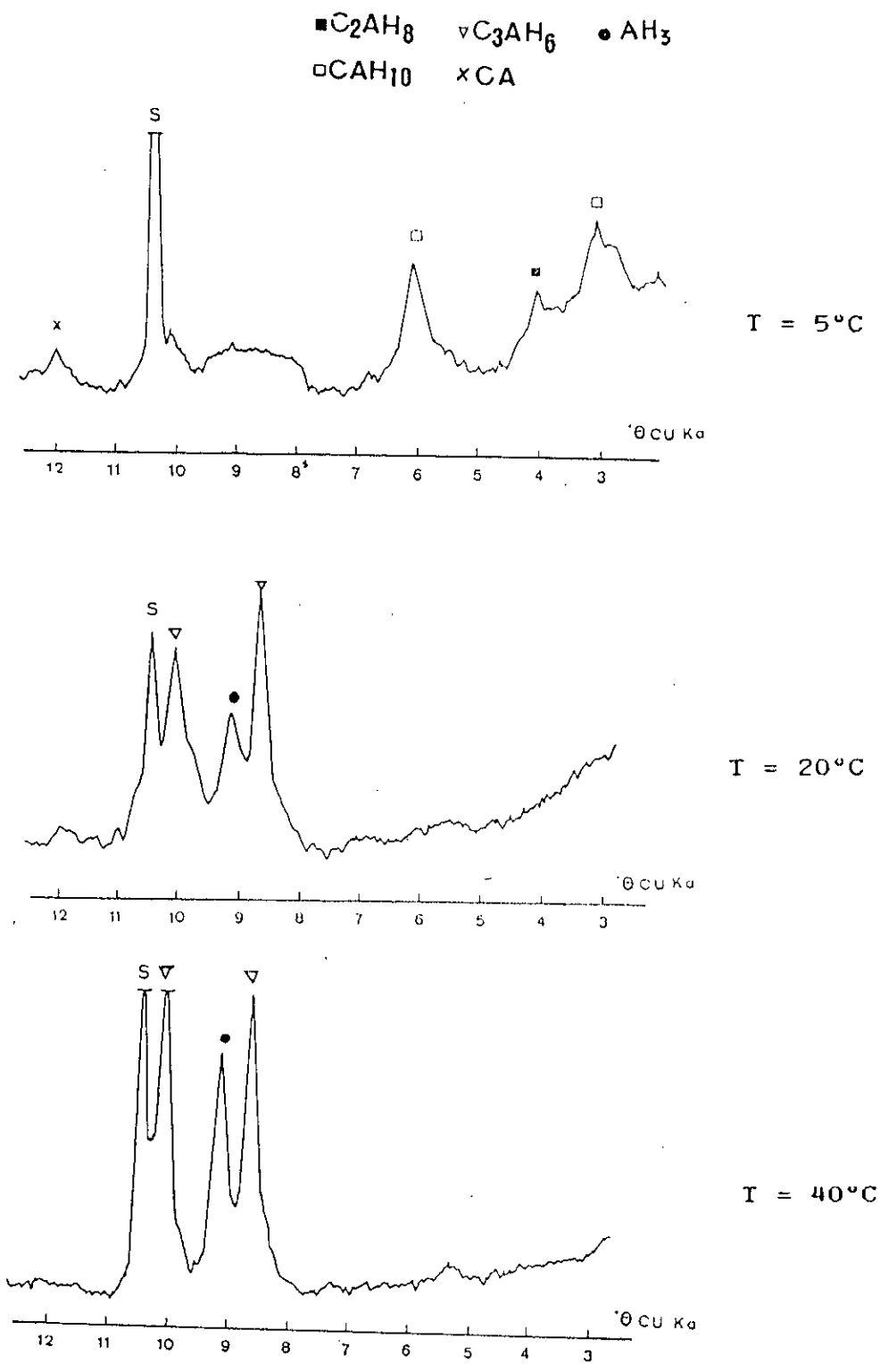


Fig.IV.16 - Diagrammes de diffraction de rayons x des micro-bétons siliceux conservés 1 mois dans l'eau.
 (E/C=0,4 ; G/C=0,4)

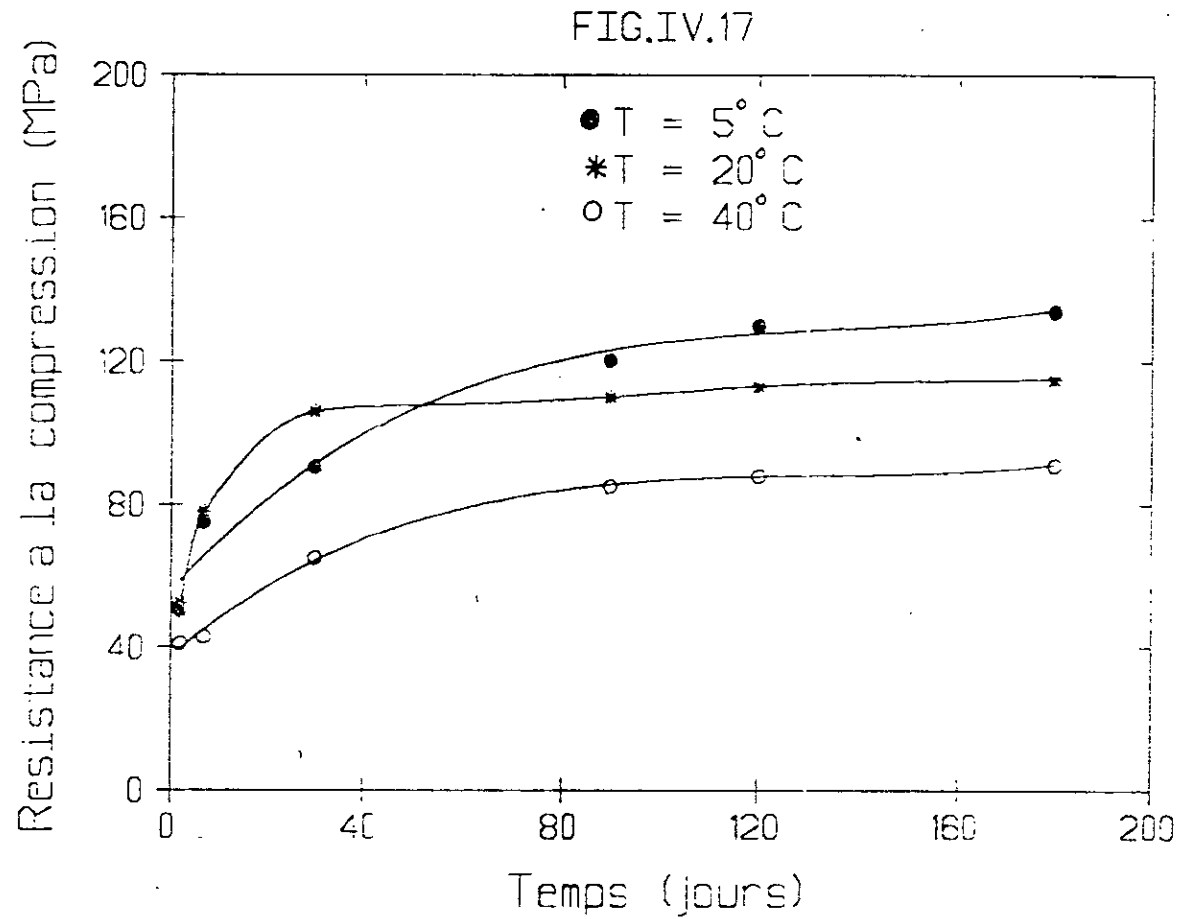


Fig. IV.17 - Influence de la température de cure sur les variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons calcaires.
(E/C=0,4 ; G/C=0,4)

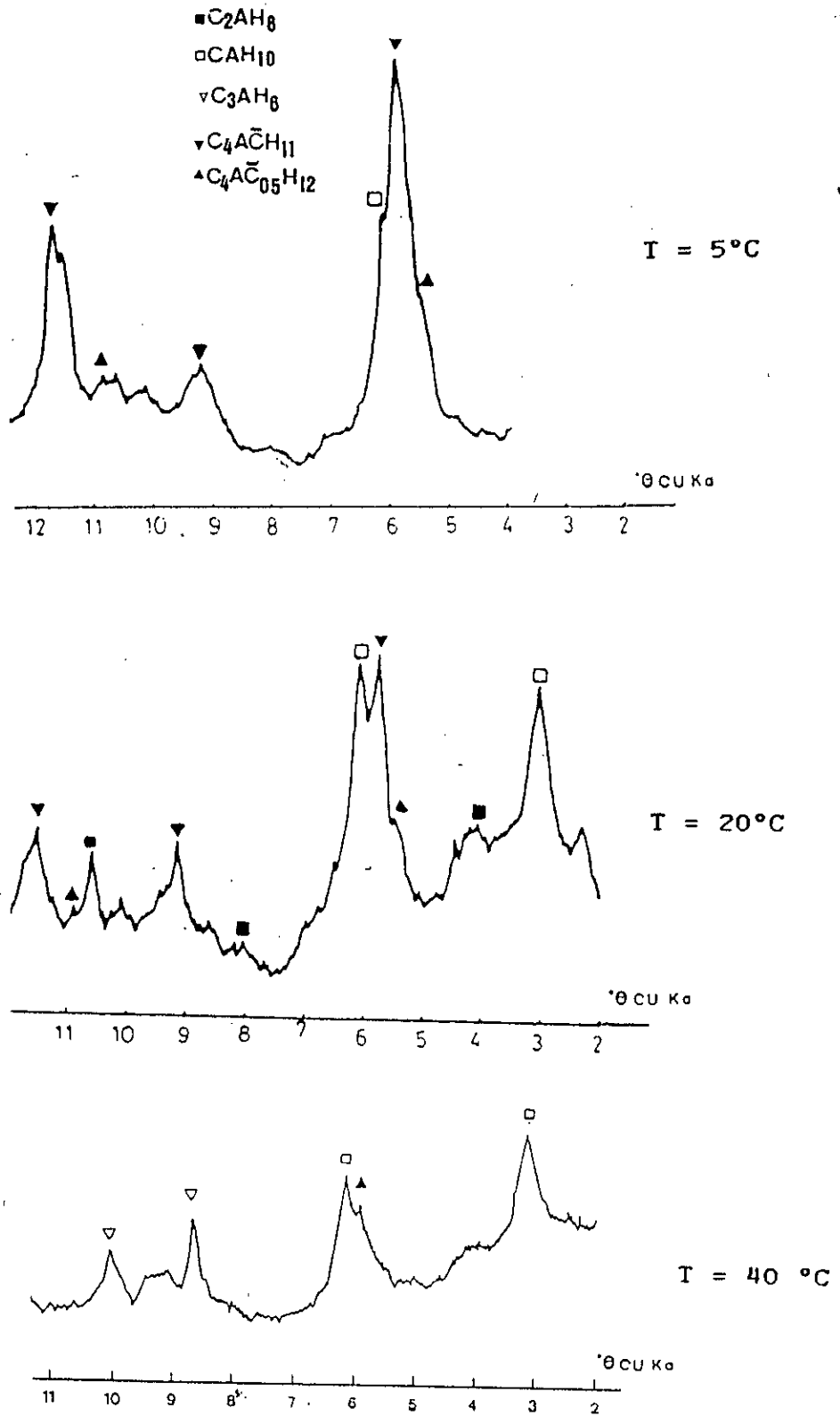


Fig. IV.18 - Diagrammes de diffraction de rayons x des micro-bétons calcaires conservés 1 mois dans l'eau. (E/C=0,4 ; G/C=0,4)

* Cas des micro-bétons conservés à 5°C

Les courbes présentées à la figure (IV.19) indiquent que le rôle joué par la nature du granulats sur les résistances mécaniques n'est pas significatif. Ces résistances sont, dans les deux cas, exceptionnellement élevées.

Ces résultats semblent être fortement liés aux données de diffraction des rayons X puisque le phénomène de conversion est retardé à basse température (fig. IV.20).

* Cas des micro-bétons conservés à 40°C

Les diffractogrammes des rayons X représentés par la figure (IV.21) montrent qu'à 40°C, les réactions d'hydratation du granulats siliceux avec la pâte de ciment alumineux conduit directement à la formation d'aluminate cubique. A cette température, par contre, les granulats calcaires réagissent encore pour former des carboaluminates. Ce qui explique l'accroissement de résistance constaté avec les granulats calcaires contrairement aux granulats siliceux (IV.22).

IV.5. CONCLUSION

Ces travaux expérimentaux sur l'étude des résistances mécaniques à la rupture des micro-bétons calcaires et siliceux montrent :

- que l'emploi de granulats calcaires pour la confection de micro-bétons évite la chute de résistance mécanique observée avec les granulats siliceux.

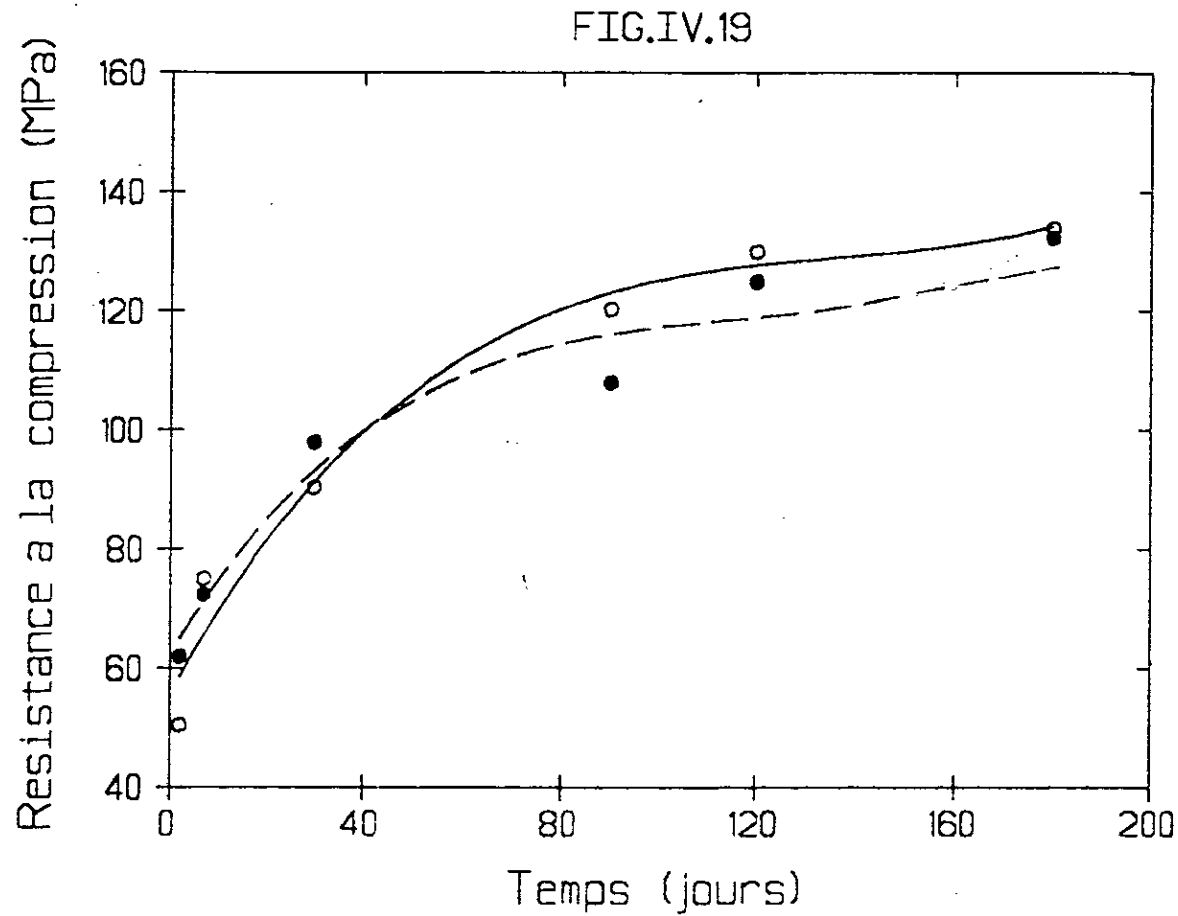


Fig. IV.19 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons à basse température. ($E/C=0,4$; $G/C=0,4$; $T=5^{\circ}\text{C}$)
— Micro-bétons calcaires --- Micro-bétons siliceux

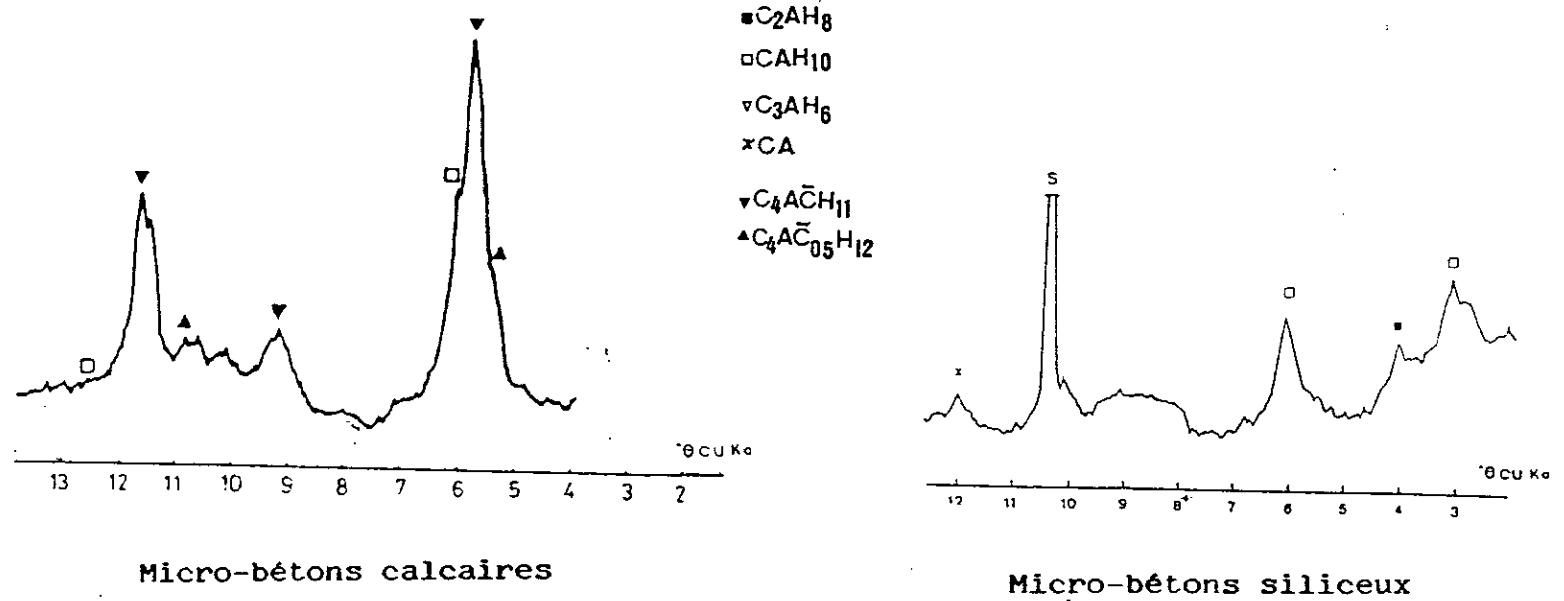


Fig. IV.20 - Diagrammes de diffraction des rayons x des micro-bétons conservé 1 mois dans l'eau à 5°C. (E/C=0,4 ; G/C=0,4)

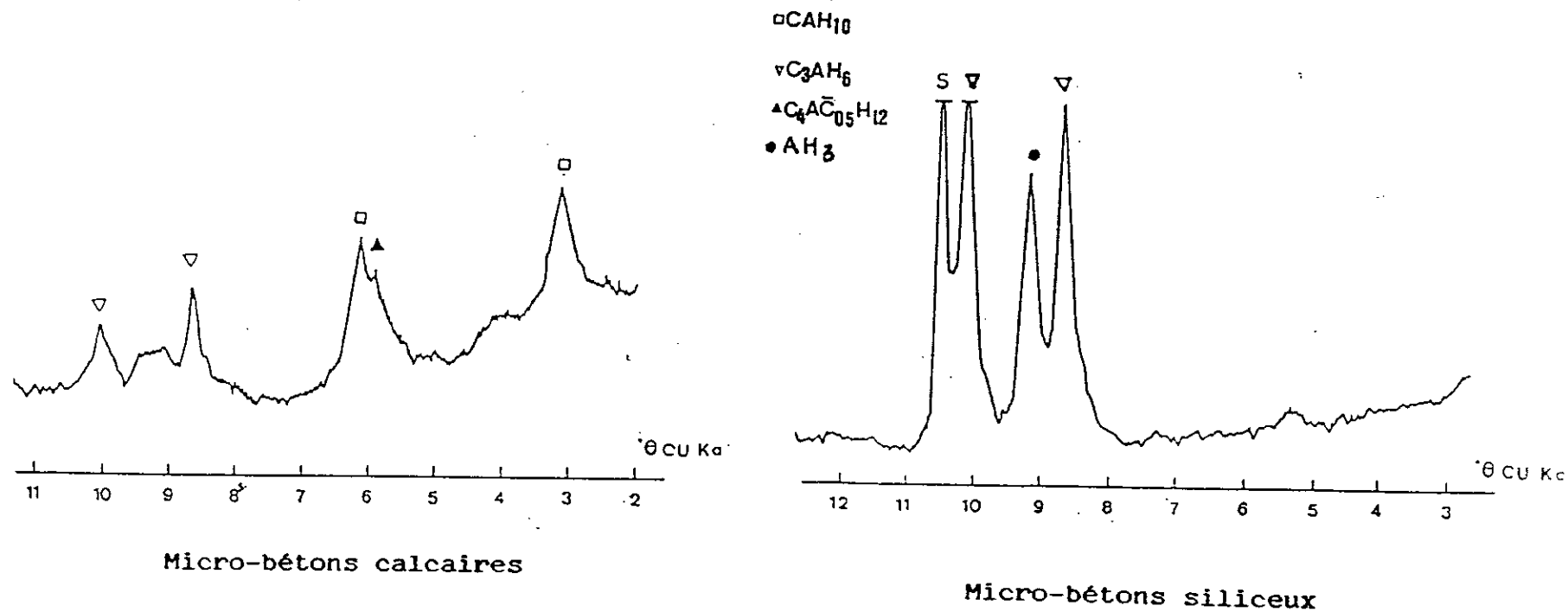


Fig. IV.21 - Diagrammes de diffraction des rayons x des micro-bétons conservé 1 mois dans l'eau à 40°C. (E/C=0,4 ; C/G=0,4)

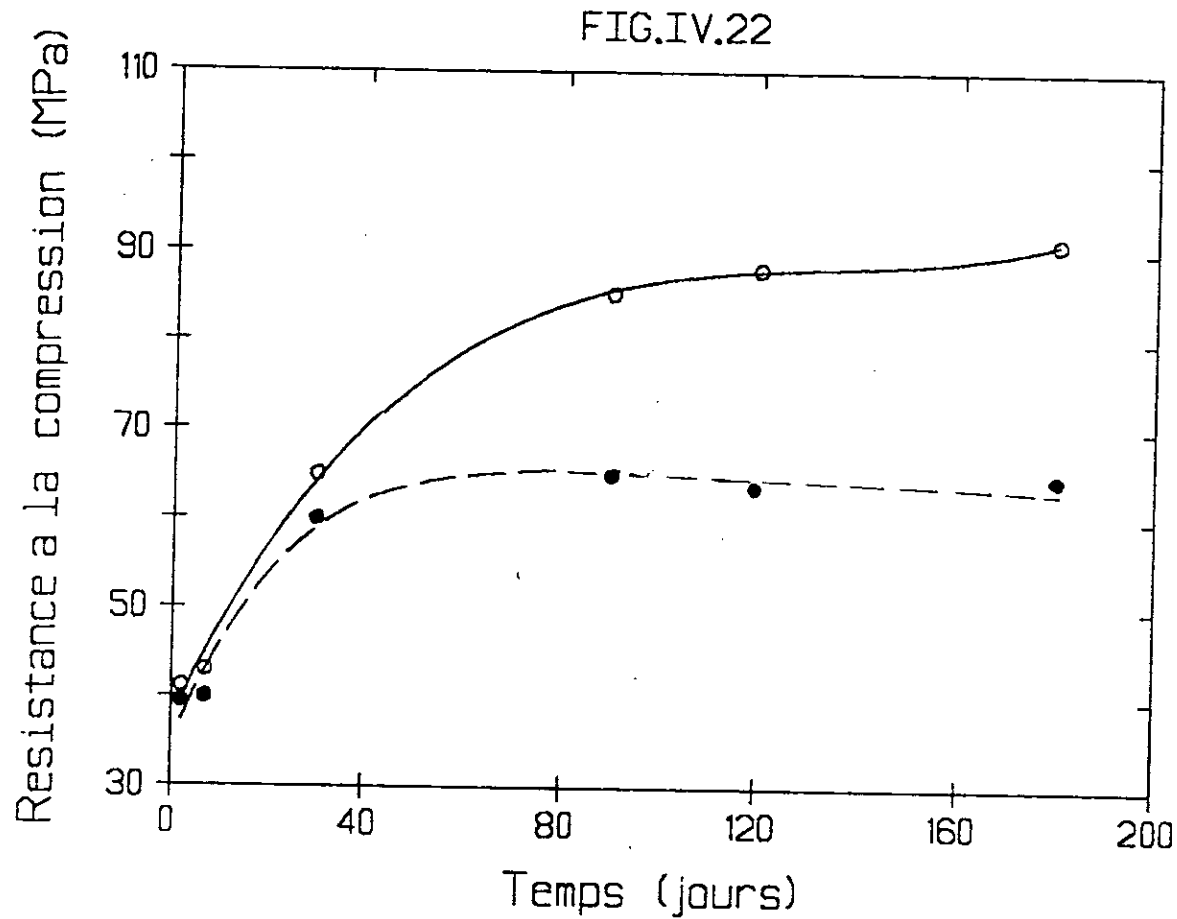


Fig. IV.22 - Variations, en fonction du temps de conservation, de la résistance à la compression des micro-bétons à température élevée. ($E/C=0,4$; $G/C=0,4$; $T=40^{\circ}\text{C}$)
— Micro-bétons calcaires - - - Micro-bétons siliceux

- que les résistances des micro-bétons calcaires restent encore plus élevées que celles des micro-bétons siliceux pour des teneurs en granulats relativement faible
- que les résistances à la rupture peuvent être améliorées en gâchant avec une quantité d'eau relativement faible ;
- que l'influence de la température, se traduit par des résistances mécaniques d'autant plus importantes que la température de cure diminue. d'où l'utilisation accru des ciments alumineux a basse température.

On constate qu'il existe une bonne corrélation entre l'amélioration des résistances mécaniques à la rupture en compression simple des micro-bétons calcaires, la formation de carboaluminates, et le retard de conversion qui en résulte.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif essentiel de notre travail était d'étudier les réactions d'hydratation des ciments alumineux fillérisés et d'examiner l'influence de ces réactions sur le comportement mécanique des micro-bétons.

Dans un premier chapitre consacré à l'analyse des modifications apportées au mécanisme d'hydratation par l'association de fillers calcaires au ciment alumineux, les principaux résultats obtenus ont montrés :

- que la calcite accélère les réactions d'hydratation du ciment alumineux et réagit avec lui en formant deux carboaluminates de calcium :

* l'hemicarboaluminate de formule $C_4A\bar{C}O_{0.5}H_{1.2}$, caractérisé par sa raie à $8,2 \text{ \AA}$ ($5,4^\circ \theta$ $\text{CuK}\alpha$).

* le monocarboaluminate de formule $C_4A\bar{C}H_{1.1}$, caractérisé par sa raie à $7,6 \text{ \AA}$ ($5,8^\circ \theta$ $\text{CuK}\alpha$).

Ces deux composés se forment par réaction entre les aluminates de calcium hydratés $CAH_{1.0}$ et C_2AH_6 et les ions carbonates des fillers ;

- que ces carboaluminates de calcium retardent fortement la conversion des aluminates de calcium hexagonaux ($CAH_{1.0}$ et C_2AH_6) en aluminate de calcium hydraté (C_3AH_6) cristallisant dans le système cubique ;

- que les quantités de carboaluminates formées sont d'autant plus importantes que la surface spécifique du filler calcaire est élevée ;
- que les quantités relatives des produits d'hydratation du ciment alumineux dépendent évidemment des proportions des divers constituants anhydres. En effet, nous remarquons que l'augmentation du rapport filler/ciment favorise la formation des carboaluminates au détriment du phénomène de conversion.
- que l'augmentation du rapport eau/ciment conduit à la croissance continue des quantités de carboaluminates. Par contre, aux faibles rapports eau/ciment, la quantité d'eau disponible n'est ni suffisante pour une dissolution significative de la calcite, ni pour une hydratation complète du ciment.
- que pour des températures de conservation comprises entre 5°C et 40°C, le phénomène de conversion des aluminates de calcium hydratés CAH_{10} et C_2AH_6 ou la formation directe de l'aluminate cubique C_3AH_6 est d'autant retardé, par la présence de la calcite, que la température diminue.

Dans le deuxième chapitre, des essais de microdureté ont été réalisés sur des ciments alumineux fillérisés. L'étude de l'influence de la nature du filler, de sa surface spécifique et du rapport filler/ciment a permis de mettre en évidence le rôle des fillers qui agissent à la fois par leur nature minéralogique et leur finesse. De plus, la microdureté des ciments alumineux fillérisés est améliorée même pour une faible teneur en filler calcaire.

Dans le troisième chapitre, aux fins de mieux comprendre la liaison mise en jeu au niveau de l'interface pâte de ciment-granat, des analyses diffractométriques et des essais de micro-dureté sur éprouvettes mixtes ont été effectués. Ces analyses ont permis de mettre en évidence l'existence d'une auréole de transition dans laquelle demeure limitée la formation des carboaluminates. En outre, on observe une croissance de la micro-dureté depuis la face de rupture jusqu'au coeur de la pâte de ciment alumineux.

Dans le quatrième et dernier chapitre, a été consacré à l'étude de la résistance mécanique à la rupture par compression simple des micro-bétons de ciment alumineux. L'influence des paramètres identiques à ceux retenus pour les analyses physico-chimiques sur la résistance à la rupture des micro-bétons a été examiné. Les principales conclusions peuvent être résumées comme suit :

- l'emploi de granulats calcaires pour la confection de micro-bétons évite la chute de résistance mécanique observée avec les granulats siliceux ;
- les résistances des micro-bétons calcaires restent encore plus élevées que celles des micro-bétons siliceux pour des teneurs en granulats relativement faible ;
- les résistances à la rupture peuvent être améliorées en gâchant avec une quantité d'eau relativement faible ;
- l'influence de la température, se traduit par des résistances mécaniques d'autant plus importantes que la température de cure diminue. D'où l'utilisation accru des micro-bétons alumineux à basse température.

Nous avons ainsi montré qu'il existe une bonne corrélation entre l'amélioration des résistances mécaniques à la rupture en compression simple des micro-bétons calcaires, la formation de carboaluminates, et le retard de conversion qui en résulte.

Sur le plan expérimental, il serait très utile d'encourager ce type de recherche en vue d'une connaissance encore plus approfondie des conditions particulières suivant lesquelles ce ciment peut s'altérer afin de pouvoir l'utiliser à nouveau, dans tous les cas où son emploi est indiqué.

Sur le plan pratique, il serait hautement souhaitable de mettre à profit la méthodologie et les résultats de cette étude pour envisager la fillérisation des ciments alumineux en vue de mieux maîtriser les réactions de conversion et d'étendre leur utilisation pour la fabrication de bétons à très haute résistance.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1- BIED

" Guide pratique pour l'emploi des ciments ".
Collection UII-ITBTP, pp.61-63.

2- L.S WELL et E.T. CARLSON

" Hydratation of aluminous cements and its relation to the phase equilibria in the system lime alumina water ".
Journal of research of the N.B.S, vol 57, N°6, December 1956,
pp.335-353.

3- B. COTTIN et P. REIF

" Paramètres physiques régissant les propriétés mécaniques des pâtes pures de liants alumineux ".
Revue des matériaux de construction N°661, pp.293-305.

4- A.M. NEVILLE

" A study of deterioration of structural concrete made with high alumina cement ".
Proc.Inst.Civ.Ingrs, vol 25, July 1963, pp. 287-324.

5- CUSSINO et A. NEGRO

7ème Congrès International de la Chimie des Ciments, vol I,
p.VII-114, PARIS 1980.

6- C.M. GEORGE

" Ciment alumineux. Une synthèse des récentes publications 1974-1979 ".
7ème Congrès International de la Chimie des Ciments
sous thème VI, Paris 1980.

7- LEHMAN et LEERS

" Reaction in beider enhartung von foner dzamenten ".
Tonind z tg 87.H2, pp.29-44.

8- S. UEDA

" Considération sur le mécanisme de la transformation du ciment alumineux ".
Revue des Matériaux de Construction, N°654, pp.55-60, 1970.

9- CUSSINO et A. NEGRO

" Hydratation du ciment alumineux en présence d'aggrégats siliceux ou calcaires ".
7ème Congrès International de la Chimie des Ciments, vol III, p.V-62-67, PARIS 1980.

10- I.D. RUBSON

" High alumina cements and concretes ".
Contractors record limited, london, 1962.

11- P.K. MEHTA et G. LESNIKOFF

" Conversion of $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ".
Journal.Amer.Ceram.Soc, N°54, 1971, pp.210-212.

12- V.S. RAMACHANDRAN et R.F. FELDMAN

" Hydratation characteristics of monocalcium aluminate at low water ".
Solide Ratio.Cem and Conc.Res.3, 1973, pp.729-750.

13- A. NEVILLE

" High alumina cement acurrent ".
Review IL CEMENTO, N°75, Italie 1978, pp.291-302.

14- R. ALEGRE

" Etude des effet sur les ciments alumineux hydratés de la transformation de CAH10 sous l'action de la température ".
Laboratoire des Ciments Lafarge, Revue des Matériaux de Construction N°630, pp.101-108, 1968.

15- A. CARLES-GIBERGUES

" Matériaux naturels "

INSAT-Toulouse 1983.

16- A. BACHIORRINI , A. NEGRO et M. MURAT

" Influence des ajouts calcaires sur l'hydratation de l'aluminate monocalcique "

Colloque International, Toulouse, p.AI-A9, FRANCE 1982.

17- M. MURAT, P. GALTIER, B. GUILHOT et A. NEGRO

" Etude par calorimétrie isotherme de l'influence de la température sur la réaction d'hydratation de l'aluminate monocalcique "

C.R.Acad.Sc.Paris, tome 291, série c-113, 1980.

18- H. LAFUMA

" Les aluminates de calcium dans le ciment alumineux "

Revue des matériaux de construction, N°654, Mars 1970, pp.55-60.

19- A. BACHIORRINI , A. NEGRO et M. MURAT

" Interaction in aqueous medium between calcium carbonate and monocalcium aluminate at 5°C , 20°C and 40°C "

Bulletin of mineralogy N°105, pp.284-290, 1982.

20- R. FISCHER et M.J. KUZEL

" Reinvestigation of the system $C_4A_nH_{20} - C_4A.CO_{2.n}H_{20}$ "

Cement and Concrete Research, vol 12, pp.517-526, 1982.

21- J. GRANDET et J.P. OLLIVIER

" Etude de la formation du carboaluminate de calcium hydraté au contact d'un granulat calcaire dans une pâte de ciment portland "

Cement and Concrete Research, vol 10, N°6, pp.759-770.

22- H.G. MIDGLEY

" The mineralogy of set high alumina cement "

Tran.Brit.Ceram.Soc, vol 66,1967, pp.161.

23- F.M. LEA

" The chemistry of cement and concrete "

Edward Arnold ltd edith, 1956, pp.442.

24- D.C. TEYCHENNE

" Long term research into characteristics of high alumina cement concrete "

Mag. Concr. Res, table 5, pp.84, 1975.

25- J.C. MASO

" La nature minéralogique des agrégats, facteur essentiel de la résistance des bétons à la rupture et à l'action du gel ".
Thèse-Toulouse.

26- J. FARRAN

" Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés de ciment et les matériaux enrobés".

Revue des matériaux de construction, N°490-491-492, 1956.

27- J. FARRAN , R.JAVELAS , J.C.MASO et B.PERRIN

" Etude de l'auréole de transition existant entre les granulats d'un mortier et la masse de la pâte de ciment hydraté "

Colloque RILEM, INSA Toulouse, France, 22-24 novembre 1972.

28- J. GRANDEI et J.P. OLLIVIER

" Nouvelle méthode d'étude des interfaces ciment-granat "
7 ème Congrè International de la Chimie des Ciments, vol VII, pp.85, Paris 1980.

29- BARRIOULET et al

Matériaux de construction, vol 10, N°60.