
Ciment – Argile calcinée – Filler calcaire : propriétés mécaniques de liants hydrauliques ternaires

Cardinaud Guillemette^{1,2}, Rozière Emmanuel¹, Loukili Ahmed¹, Martinage Olivier², Barnes-Davin Laury²

¹ GeM, UMR-CNRS 6183, Ecole Centrale de Nantes

² VICAT, Centre Technique Louis Vicat, L'Isle d'Abeau

RÉSUMÉ. Nous étudions, à travers des mélanges binaires et ternaires, l'influence de la substitution du ciment par de l'argile calcinée et/ou du filler calcaire sur les propriétés mécaniques. En plus d'un ciment Portland, 3 liants sont analysés : un mélange binaire où 30% du ciment est remplacé par de l'argile calcinée et deux mélanges ternaires – l'un où 30% du ciment est remplacé par de l'argile et du filler calcaire (15%, 15%) et l'autre où 45% du ciment est substitué (30% argile calcinée, 15% filler calcaire). Les résultats montrent tout d'abord que le taux de substitution a peu d'effet sur le degré d'avancement global de la réaction d'hydratation. Ensuite, les comportements des mélanges à 30% de substitution (binaire et ternaire) sont similaires d'un point de vue mécanique et calorimétrique (flux de chaleur et chaleur cumulée), tandis que le mélange ternaire à 45% de substitution se distingue nettement. De plus, les propriétés mécaniques rapportées au taux de substitution semblent même être renforcées pour le mélange ternaire à 45% de substitution du ciment. Ce résultat montre que l'addition du filler calcaire permet de garder, voire d'augmenter, les propriétés mécaniques d'un mélange binaire tout en augmentant la substitution du ciment.

ABSTRACT. Through the study of binary and ternary blends, the work is focused on the influence of the substitution of cement by calcined clay and/or limestone filler on the mechanical properties. Besides of an ordinary Portland cement, three binders were analyzed: one binary blend where 30% of the cement is replaced by calcined clay and two ternary blends – one with 15% of calcined clay and 15% of limestone filler and the other one with 30% calcined clay and 15% limestone filler. First, the results show that the substitution rate does not influence the overall degree of reaction determined with the cumulated heat evolution. Then, the behaviors of the 30% substitution blends (binary and ternary) are similar from a mechanical point of view when the ternary blend with 45% of substitution is clearly different. Finally, mechanical properties brought back to substitution rate seem to be enhanced for the ternary blend with only 55% of cement. This shows that the limestone filler allows to keep, and even to enhance, mechanical properties of a binary blend by increasing the substitution rate.

MOTS-CLÉS : argiles calcinées, metakaolin, mélanges ternaires, filler calcaire, hydratation.

KEY WORDS: calcined clays, metakaolin, ternary blend, supplementary cementitious materials, limestone filler.

1. Introduction

La substitution du ciment par des matériaux tels que les cendres volantes [YOU11], le laitier de haut fourneau, ou encore la fumée de silice [KHO10] est aujourd'hui très répandue. Ce remplacement permet d'améliorer la résistance de ces matériaux à plusieurs environnements agressifs tout en limitant les émissions de CO₂ liées à la production du ciment. Toutefois, la disponibilité en baisse des matériaux de substitution, souvent co-produits d'industries, limite leur utilisation et nécessite de trouver d'autres solutions.

De nombreuses études ont montré depuis quelques années déjà, que la substitution du ciment par des argiles calcinées (notamment de la kaolinite calcinée) donnait des résultats intéressants du point de vue des propriétés mécaniques. En effet, le metakaolin résultant de la calcination de l'argile kaolinite réagit avec la portlandite formée au cours de la réaction d'hydratation du ciment pour produire de nouveaux hydrates [CAS10] et ainsi améliorer dans certains cas les propriétés mécaniques. En outre, les liants binaires ainsi développés (ciment et argile calcinée) ont été étendus assez rapidement à des mélanges ternaires – combinant ainsi du ciment, de l'argile calcinée et du filler calcaire [MOU11]. On peut extraire de certaines études, que le filler calcaire permet notamment d'accélérer le phénomène d'hydratation à court terme et favorise également l'insertion dans les produits d'hydratation des aluminates fournis par l'argile calcinée à long terme [ANT12].

On s'intéresse ici aux propriétés mécaniques de liants hydrauliques composés de deux ou trois constituants. Les mélanges binaires contiennent du ciment et de l'argile calcinée, tandis qu'on appelle mélanges ternaires ceux contenant du ciment, de l'argile calcinée et du filler calcaire.

2. Méthodes et matériaux

2.1 Matériaux utilisés

Le ciment utilisé dans l'étude est un ciment CEM I 52,5R. Les propriétés physico-chimiques des trois constituants principaux sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des matériaux.

	Ciment	Argile calcinée	Filler calcaire
	CP	MK	FC
Composition chimique (%)			
SiO ₂	20,1	54,5	4,2
Al ₂ O ₃	5,5	23,9	1,5
Fe ₂ O ₃	3,2	7,0	0,8
CaO	62,5	4,5	51,4
Perte au feu	0,9	2,4	40,8
Propriétés physiques			
d ₅₀ (µm)	11,5	11	6,0

2.2 Programme expérimental

2.2.1 Composition et fabrication

Les propriétés de quatre liants différents, dont trois alternatifs au ciment Portland, sont étudiées à travers des essais de résistance à la compression et de calorimétrie isotherme. Le mélange pris comme mélange de référence est composé uniquement de ciment Portland et noté CP. Un liant binaire et deux mélanges ternaires sont également étudiés ici. Les compositions en % de masse des 4 mélanges sont données dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2. Composition (en %) et propriétés mécaniques (en MPa) des mélanges étudiés.

Composition (%m)	CP	CMK ₃₀	CMK ₁₅ FC ₁₅	CMK ₃₀ FC ₁₅
Ciment	100	70	70	55
Argile calcinée	-	30	15	30
Filler calcaire	-	-	15	15
Propriétés mécaniques (MPa)				
2 jours	31,9 (0,473)	21,2 (0,469)	20,6 (0,471)	14,2 (0,175)
7 jours	49,5 (0,495)	34,5 (0,000)	36,9 (0,864)	31,8 (1,422)
28 jours	61,9 (1,360)	54,7 (0,957)	55,8 (0,958)	48,3 (1,272)
90 jours	71,5 (0,283)	62,9 (0,283)	58,4 (0,527)	56,9 (0,459)

Les propriétés mécaniques sont évaluées à travers les mesures des résistances à la compression. Les valeurs ainsi que les écarts types (entre parenthèse) sont donnés dans le tableau 2. Elles sont obtenues sur des éprouvettes de mortier prismatiques, de taille 4x4x16 cm. La fabrication et les essais sont effectués selon la norme EN 196-1. Les résistances mécaniques sont analysées grâce à la relation de Bolomey [BOL36] (équation [1]) qui permet de déterminer le coefficient d'activité de Bolomey. Les détails du calcul sont donnés ci-après.

Des essais de calorimétrie isotherme sont réalisés sur des pâtes de ciment. Toutes les pâtes ont un rapport eau sur liant égal à 0,5. L'évolution du flux de chaleur $q(t)$ et de la chaleur cumulée $Q(t)$ au cours de la réaction est enregistrée par un calorimètre isotherme TAM Air, 3 canaux. Les essais sont réalisés sur 60 g de matière anhydre, à 20°C. Le liant anhydre et l'eau sont mélangés dans un contenant en verre qui est ensuite fermé et placé à l'intérieur du calorimètre. L'essai est arrêté au bout de 7 jours. Les résultats permettent de déterminer le degré d'avancement global de l'hydratation (cf. 2.2.3).

2.2.2 Coefficient d'activité de Bolomey

Afin de rendre compte au mieux de l'impact des additions sur les propriétés mécaniques, nous utilisons le coefficient de Bolomey pour exploiter les résultats de la résistance à la compression. La relation de Bolomey [BOL36] lie la résistance à la compression du mortier au rapport eau sur ciment (équation [1]).

$$f_0 = K_B \left(\frac{C_0}{E+V} - 0,5 \right) \quad [1]$$

où f_0 représente la résistance à la compression de la formule de référence, K_B est un coefficient fonction des granulats, C_0 la quantité de ciment dans la formule de référence, E la quantité d'eau dans le mélange et V la quantité d'eau occupant l'espace de l'air occlus.

Lawrence et Ringot [LAW00] ont réécrit cette expression pour des mélanges contenant des additions minérales. On peut écrire que la résistance à la compression d'un mélange contenant p% d'une addition A est égale à :

$$f_p = K_B \left(\frac{C + \chi_B A}{E+V} - 0,5 \right) \quad [2]$$

avec C la quantité de ciment dans le mélange, A la quantité de l'addition minérale et χ_B le coefficient d'activité de Bolomey.

En calculant l'indice d'activité défini par le rapport entre la résistance à la compression du mélange à l'échéance t sur la résistance à la compression de la référence à l'échéance t , on obtient la valeur du coefficient de Bolomey à l'échéance t .

Le coefficient de Bolomey χ_B permet de qualifier l'effet de l'addition et du taux de substitution sur les performances mécaniques du mélange étudié [LAW00]. Si χ_B est égal à 0 l'addition est inerte ; s'il est égal à 1 on est dans le même cas que le mélange de référence. Si χ_B est négatif, l'addition est néfaste pour le mélange ; si sa valeur est comprise entre 0 et 1, son action est dite « normale » et s'il est supérieur à 1, l'activité de ce liant est meilleure que celle du ciment seul (mélange de référence) et donc l'ajout de l'addition bénéfique.

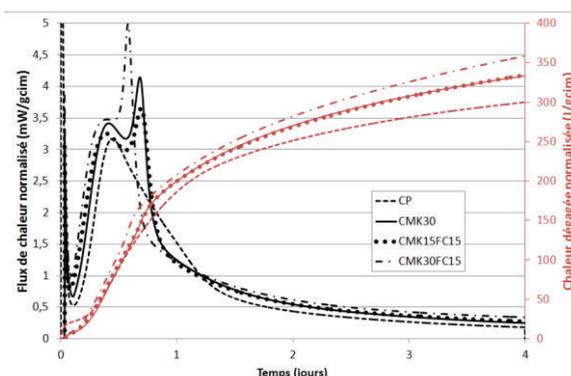
2.2.3 Degré d'avancement de la réaction

Le degré d'avancement de la réaction, ou degré d'hydratation du ciment, permet de déterminer la quantité de ciment ayant réagi au cours de la réaction. On le définit dans l'équation [3] par le rapport de la chaleur d'hydratation sur la chaleur maximale dégagée à « l'infini » [LEN13]. On obtient la chaleur totale, notée Q_∞ , en traçant l'évolution de la chaleur cumulée en fonction de la quantité $1/\sqrt{t}$. En effet, une extrapolation linéaire de cette courbe lorsque t tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque $1/\sqrt{t}$ tend vers 0, nous donne la quantité Q_∞ .

$$\alpha(t) \approx \xi(t) = \frac{Q(t)}{Q_\infty} = \frac{\int_0^t q(t) dt}{Q_\infty} \quad [3]$$

3. Résultats et discussion

Le graphe de la figure 1 ci-dessous donne les évolutions du flux de chaleur et de la chaleur cumulée normalisés au cours du temps. Ces deux entités sont normalisées par rapport à la quantité de ciment CEM I 52,5 R (et non de liant total) présent dans chaque mélange.

Figure 1. Evolution du flux de chaleur normalisé et de la chaleur dégagée normalisée.

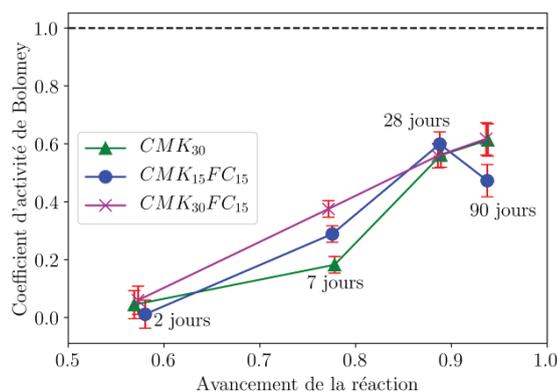
Concernant le flux de chaleur normalisé, l'intensité et la position du premier pic, dit de réaction des silicates, sont peu influencées. On remarque l'apparition d'un second pic de réaction pour les mélanges dans lesquels le ciment est partiellement substitué par l'argile calcinée. Sa position correspond au pic, dit d'épuisement des sulfates ([LER46], [ANT12]). L'allure de ce second pic dépend de la quantité de ciment substituée. En effet, le second pic est plus intense et apparaît plus tôt pour la courbe du mélange $CMK_{30}FC_{15}$ où le ciment est substitué à 45% tandis que pour les mélanges où 30% du ciment est substitué (CMK_{30} et $CMK_{15}FC_{15}$) ce pic est plus faible. Il se pourrait que la présence du calcaire favorise la formation d'hémicarboaluminates ([ANT12]) entraînant un épuisement des sulfates plus intense et rapide.

La chaleur cumulée normalisée s'intensifie également lorsque la substitution du ciment augmente. Les mélanges CMK_{30} et $CMK_{15}FC_{15}$ présentent des allures de courbe très similaires ainsi que des valeurs très proches tout au long de la réaction. Toutefois, la chaleur cumulée normalisée augmente lorsque l'on passe à une substitution du ciment égale à 45% (mélange $CMK_{30}FC_{15}$). Cette augmentation de la chaleur cumulée peut être le résultat de l'effet de nucléation du filler calcaire. Le tableau 3 ci-dessous donne les valeurs des chaleurs cumulées à l'infini pour les quatre mélanges.

Tableau 3. Chaleur cumulée normalisée totale (calculée par extrapolation).

	CP	CMK_{30}	$CMK_{15}FC_{15}$	$CMK_{30}FC_{15}$
Q_{∞} (J/g _{ciment})	414,0	475,6	481,2	522,5

On représente sur la figure 2, pour les différents mélanges étudiés, l'évolution du coefficient de Bolomey au cours de la réaction. Pour chaque mélange, l'air occlus est pris égal à 41 L/m³.

Figure 2. Coefficient d'activité de Bolomey au cours de la réaction.

Bien que pour chaque échéance le coefficient d'activité de Bolomey des mélanges binaires et ternaires soit inférieur à 1, on note que le comportement des trois mélanges composés est différent. En effet, la rupture de pente observée à 7 jours pour les mélanges CMK_{30} et $CMK_{15}FC_{15}$ n'est pas visible sur la courbe de $CMK_{30}FC_{15}$. De plus, en fin de réaction, le mélange $CMK_{15}FC_{15}$ voit son coefficient d'activité de Bolomey diminuer tandis que les deux autres semblent continuer d'augmenter.

Notons également que le coefficient d'activité de Bolomey de $CMK_{30}FC_{15}$ est, pour presque toutes les échéances, supérieur aux deux autres. Ce résultat ne dit pas que les résistances mécaniques sont plus élevées mais que l'activité de l'addition, ramenée au taux de substitution total, est plus bénéfique pour le mélange d'un point de vue mécanique pour ce mélange que pour les deux autres. L'ajout du filler calcaire permet dans ce cas une action bénéfique des additions pour un taux de substitution du ciment plus élevé. En effet, plusieurs mécanismes d'action du filler sont possibles : l'effet de nucléation, améliorant la formation des hydrates à court terme et l'effet chimique par la formation des carboaluminates améliorant les propriétés mécaniques à long terme ([ANT12]).

4. Conclusion

L'ajout de filler calcaire à des mélanges binaires ciment-argile calcinée permet d'augmenter le taux de substitution total tout en améliorant la contribution des substituts aux performances mécaniques. La tendance inverse est généralement observée à cause d'un effet de dilution du clinker. En effet, le mélange dans lequel 45% du ciment est substitué présente des valeurs de chaleur dégagée (rapportée à la quantité de ciment) ainsi qu'un coefficient d'activité de Bolomey plus importants que pour les mélanges où 30% du ciment est substitué. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces phénomènes. Dans un premier temps, le filler calcaire, grâce à l'effet de nucléation, favorise la formation des hydrates lors de la réaction à court terme. D'autre part, en présence de calcaire, de nouveaux hydrates, appelés carboaluminates, sont formés et sont potentiellement responsables du développement des propriétés à long terme. La corrélation avec des données issues de l'analyse de la microstructure (ATG, DRX, RMN) permettra de vérifier ces hypothèses.

L'étude de liants avec un taux de substitution du ciment au-delà de 45% n'est pour le moment pas envisagée. Toutefois, certains travaux montrent que des mélanges avec une substitution du ciment supérieure à 45%, par exemple 60% dans [ANT13], donnent au premier abord des résultats mécaniques satisfaisants (93% d'activité à 28 jours). Cependant, le faible degré d'avancement de l'hydratation montre que la réaction est rapidement limitée probablement par l'épuisement de la portlandite.

5. Bibliographie

[ANT12] ANTONI M., ROSSEN J., MARTIRENA F., SCRIVENER K. *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone*, Cement and Concrete Research 42 (2012) p1579-1589.

[ANT13] ANTONI M. *Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone*. Thèse de doctorat n°6001, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013.

[BOL36] BOLOMEY J., *Granulation et prévision de la résistance probable des bétons*, Bulletin Technique de la Suisse Romande 62:7 p73-78, 1936.

[CAS10] CASSABAGNÈRE F., MOURET M., ESCADEILLAS G., BROILLIARD P., BERTRAND A. *Metakaolin, a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: mechanical aspects*, Construction and Building Materials 24 (2010) p1109-1118.

[KHO10] KHOKHAR M. I. A., *Optimisation of concrete mix design with high content of mineral additions: effect on microstructure, hydration and shrinkage*, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2010.

[LAW00] LAWRENCE P., RINGOT E. *Prise en compte des additions minérales dans le calcul des résistances de mortiers*, Revue Française de Génie Civil, 4:4 p525-542, 2000.

[LEN13] LENORMAND T., *Cendres volantes d'électrofiltres d'incinérateur d'ordures ménagères : traitement et incorporation dans des matériaux cimentaires*, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles – Ecole Centrale de Nantes, 2013.

[LER46] LERCH W., *The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes*, Research Laboratory of the Portland Cement Association, Bulletin 12, 1946.

[MOU11] MOUNANGA P., KHOKHAR M.I.A, EL HACHEM R., LOUKILI A. *Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler*, Materials and Structures (2011) 44:437-453.

[YOU11] YOUNSI A., TURCRY P., ROZIÈRE E., AÏT-MOKHTAR A., LOUKILI A. *Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content*, Cement and Concrete Research 33 (2011) p993-1000.

Norme EN 196-1, "Méthode d'essais des ciments – Détermination des résistances mécaniques", 2006.