

Caractérisation du plâtre industriel

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la matrice plâtre du matériau, et le choix des charges, permettant d'obtenir un matériau qui reste intègre lors d'un incendie tout en présentant des qualités de barrière thermique. Dans notre cas, on distingue deux types de charges :

- les renforts mécaniques dont le rôle est d'améliorer les propriétés mécaniques notamment le module d'Young E du matériau,
- les renforts thermiques qui, eux, vont permettre d'obtenir un produit de faible conductivité présentant de bonnes qualités d'isolant thermique.

Dans le chapitre I, les charges couramment utilisées dans le domaine de la protection incendie ont été présentées. Les renforts mécaniques se présentent habituellement sous forme de fibres (fibres de verre, de basalte, de quartz ou encore wollastonite) tandis que les renforts thermiques sont plutôt de type granulaire (vermiculite, perlite, mica, céramiques creuses). Plusieurs critères sont considérés pour le choix des charges notamment leurs caractéristiques mécaniques et thermiques (module d'Young, température de fusion), leur densité mais aussi leur coût et leur disponibilité sur le marché.

Comme présenté dans le chapitre I notre choix s'est porté sur le ciment en tant que substitut de renfort mécanique et la perlite et vermiculite ont été choisis comme renforts thermiques.

Lorsque les charges sont introduites dans la matrice, on obtient un matériau constitué de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. On parle alors de matériau composite. Selon le type et la quantité de charges introduites, les conditions de mise en œuvre doivent être adaptées, notamment la quantité d'eau utilisée. L'enjeu majeur est donc de réussir à déterminer les quantités de charges qui vont permettre d'obtenir de bonnes propriétés thermiques sans pour autant pénaliser les propriétés mécaniques.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux caractéristiques physico-chimiques des différents constituants sélectionnés.

I-1 Morphologie du plâtre

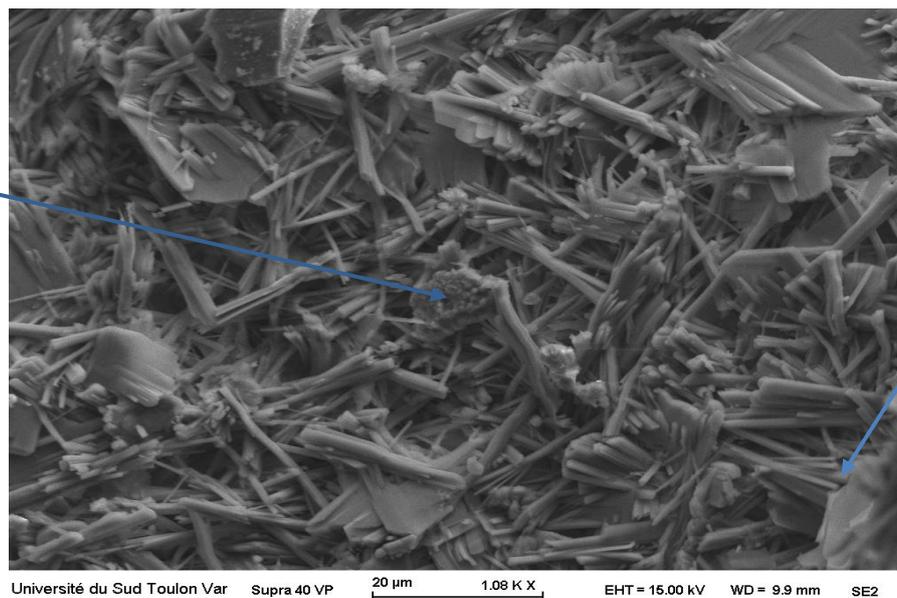
Le sulfate de calcium semihydraté est un matériau issu de la déshydratation du gypse et qui fait prise avec l'eau. Le gypse est un sulfate de calcium dihydraté de formule $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ que l'on trouve à l'état naturel sous forme d'albâtre ou de cristaux de sélénite. La pierre est généralement extraite de mines ou de carrières souterraines puis déshydratée par cuisson aux alentours de $110\text{ }^\circ\text{C}$ – $150\text{ }^\circ\text{C}$ et broyée pour donner la poudre blanche du sulfate de calcium semihydraté : on obtient alors le semi-hydrate $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$. Il existe deux variétés de semi-hydrate, le semi-hydrate α et le semi-hydrate β obtenus par des procédés industriels différents (chapitre I, paragraphe IV-2-1-2).

Un chauffage à plus haute température, $290\text{ }^\circ\text{C}$, donne de l'anhydrite CaSO_4 III II ou I, sulfate complètement déshydraté, appelé "surcuit". L'hydratation du semi-hydrate est fortement exothermique et permet d'obtenir le di-hydrate selon la réaction suivante :



Des observations du plâtre industriel sont réalisées au Microscope Electronique à Balayage (Philips XL 30) (Photo III-1).

Aspect floconneux
du semihydrate β



Cristal de
gypse

Photo III-1 : Photo MEB du sulfate de calcium semihydraté industriel utilisé

Sur la Photo III-1, on reconnaît l'aspect floconneux caractéristique des cristaux de semihydrate β (voir chapitre I paragraphe IV-2-1-2) et on remarque la présence de plus gros cristaux de forme allongée. Il s'agit de cristaux de gypse résiduels suite à une mauvaise cuisson après extraction en carrière. Le plâtre industriel utilisé semble principalement composé de semihydrate β ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) et contient aussi quelques cristaux de dihydrate.

I-2 Comportement mécanique

Par définition [73], les composites à matrice fragile se caractérisent par un allongement à la rupture de la matrice. Les propriétés mécaniques obtenues par flexion trois points sont présentées dans le Tableau III-1.

	Densité apparente (g.cm^{-3})	Module d'élasticité (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Plâtre	1,21	380	0,68

Tableau III-1 : Caractéristiques physiques de la matrice

La courbe force – allongement obtenue par flexion trois points pour la matrice seule est présentée sur la Figure III-1. Les essais sont effectués sur des éprouvettes de $16 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ comme précisé dans la norme [57].

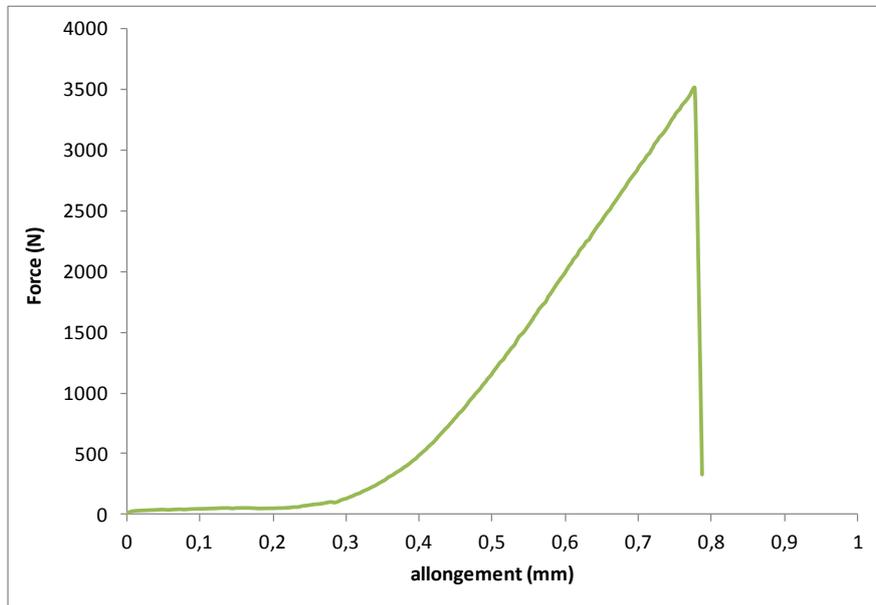


Figure III-1 : Courbe force-allongement obtenue en flexion 3 points pour la matrice seule

La courbe (Figure III-1) montre une rupture du matériau à la fin du domaine élastique ce qui traduit bien le caractère fragile de la matrice seule.

I-3 Structure du plâtre

I-3-1 Diffraction des rayons X

Le matériel utilisé est un diffractomètre, D 5000 de SIEMENS (anticathode cuivre, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Le logiciel de traitement utilisé est X'Pert HighScore de Philips. Le diagramme obtenu pour le plâtre industriel est donné Figure III-2.

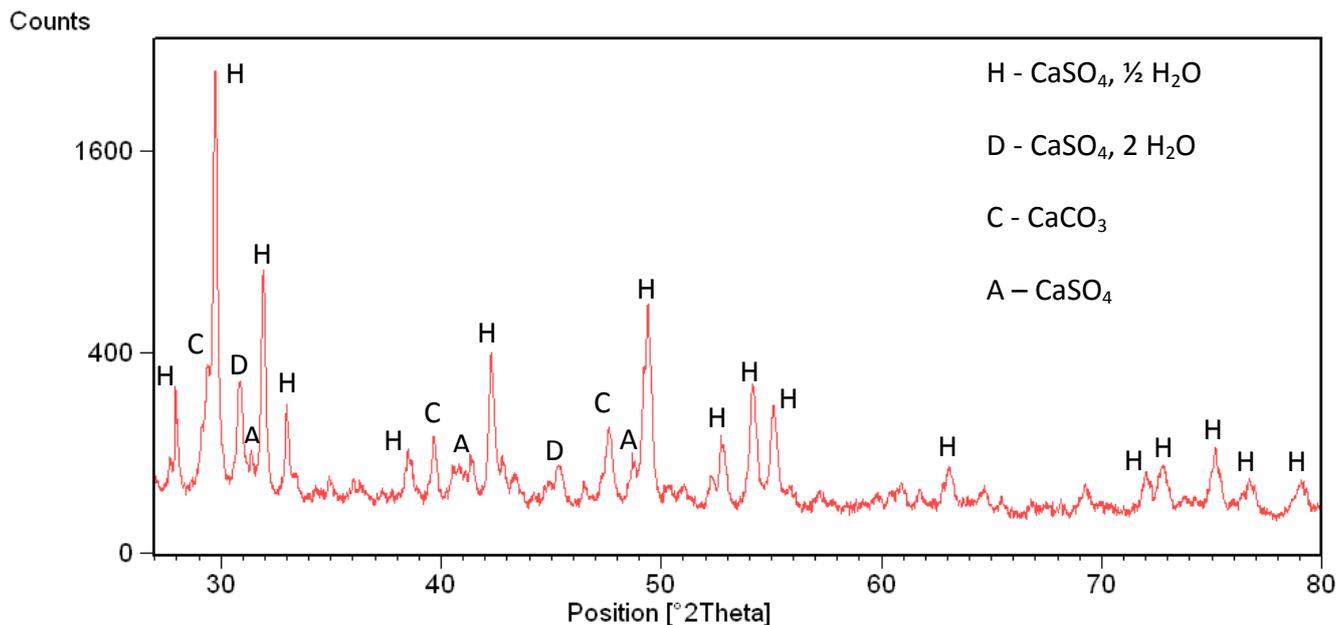


Figure III-2 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X pour le plâtre industriel.

Le diagramme obtenu, similaire à celui de Magallanes-Riviera [72], confirme la présence de semihydrate, de dihydrate et de carbonate de calcium dans le plâtre industriel. De plus, l'analyse par diffraction X nous a permis d'identifier la présence de sulfate de calcium anhydre de structure hexagonale contrairement à la littérature où deux structures coexistent : la structure hexagonale et la structure orthorombique. Ici il s'agit donc de l'anhydrite III. Ce résultat sera comparé aux résultats obtenus par ATD-ATG.

Une analyse MET est réalisée afin de vérifier la présence des structures hexagonale identifiée par DRX et orthorombique.

I-3-2 MET

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nm. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible

d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Le but de cette étude est de vérifier la présence du CaSO_4 sous la forme hexagonale et orthorhombique.

I-3-2-1 Description de la structure cristallographique

Nous allons commencer par quelques petits rappels.

La description de la structure cristallographique par les symétries constitue le domaine de la théorie des groupes.

La classe de symétrie (ou groupe ponctuel), en cristallographie, elle est définie à l'échelle macroscopique où les éléments conventionnels de symétrie visibles sont :

- × Inversion (-1) (Figure III-3 a))
- × Miroir ($m = -2$) (Figure III-3 b))
- × Axes de rotation directs (2, 3, 4, 6) (Figure III-3 c))
- × Axes de rotation inverses (-3, -4, -6) (Figure III-3 d))

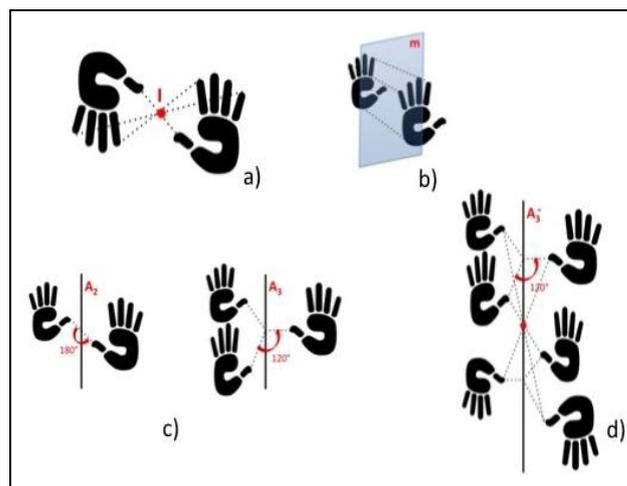


Figure III-3 : Éléments de symétrie des groupes ponctuels

Les translations sont invisibles à l'échelle macroscopique.

On compte 32 combinaisons possibles de ces éléments de symétrie soient 32 classes (ou groupes ponctuels)

Les groupes d'espace décrivent complètement la symétrie de position d'un motif atomique dans les 3 dimensions de l'espace. La symétrie est définie à l'échelle microscopique et comprend les mêmes éléments qu'à l'échelle macroscopique plus les translations (miroirs à glissement et axes hélicoïdaux) (Figure III-4).

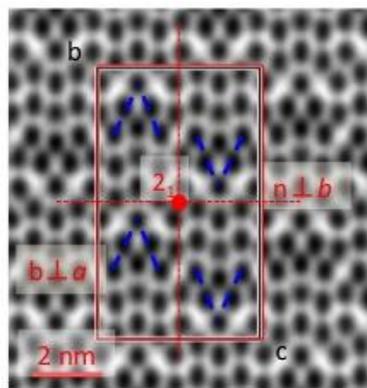


Figure III-4 : schéma représentatif des symétries

* axes hélicoïdaux

Les axes hélicoïdaux n_q combinent une rotation d'ordre n et une translation $\tau = (q/n).t$ parallèle à l'axe de rotation.

Prenons l'exemple d'un axe 3_1 parallèle à $[001]$ (Figure III-5) : A tout atome de position générale (x, y, z) va correspondre un atome en position $(x', y', z + 1/3)$.

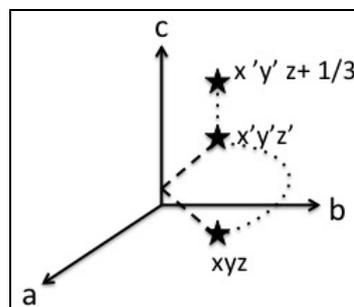


Figure III-5 : Schéma représentatif d'un axe hélicoïdal 3_1

En cherchant toutes les combinaisons possibles de ces opérations de symétrie pour chaque système cristallin, on trouve qu'il existe 230 groupes d'espace. La table

indique la notation internationale (Hermann-Mauguin) et la notation de Schoenflies. Les systèmes cristallins sont séparés par des doubles traits, les classes par des traits simples.

On note le mode de réseau, puis les éléments de symétrie suivant les mêmes conventions que les classes de symétries, en utilisant les définitions des directions de symétrie conventionnellement tabulées et les notations des opérations de symétries précédemment définies.

Elles sont orientées selon les directions principales identiques à celle du groupe ponctuel correspondant.

Les 230 groupes d'espace sont classés dans les « International Tables for Crystallography » [107]

I-3-2-2 Résultats expérimentaux

Nous avons constaté par DRX qu'il y avait deux structures différentes du CaSO_4 présentes, la structure hexagonale et la structure orthorhombique. Le but du MET est de vérifier la présence de ces deux structures.

I-3-2-2-1 Structure hexagonale

D'après la littérature [107], le groupe d'espace de la phase cristalline CaSO_4 hexagonale est $P6_222$, avec les paramètres suivants :

$$a = b = 0,696865 \text{ nm}; c = 0,63044 \text{ nm}; \beta = 120^\circ.$$

Le groupe ponctuel 622 correspondant, présente les symétries macroscopiques suivantes :

- 6 miroirs pour l'axe de zone primaire (de plus haute symétrie) [001].
- 2 miroirs orthogonaux pour l'axe secondaire [110].
- 2 miroirs orthogonaux pour l'axe ternaire [210].

Les figures III-6 a), b) et c) montrent les clichés de diffraction électronique relatifs à CaSO_4 hexagonal [107], simulés pour ces axes de zone.

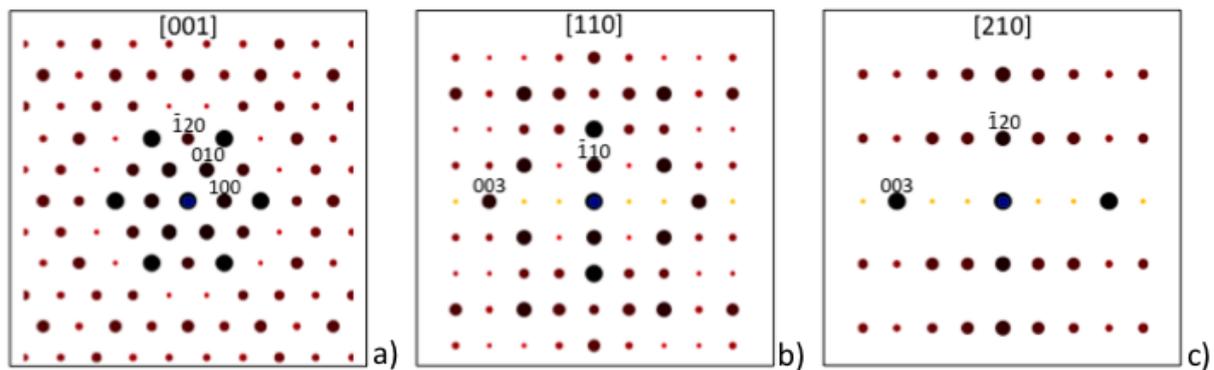


Figure III-6 : Clichés de diffraction électronique relatifs à CaSO_4 hexagonal calculés pour les orientations de plus haute symétrie [001]a), [110]b) et [210]c).

L'axe hélicoïdal 6_2 est parallèle à la direction [001] dans le cas d'un système cristallin hexagonal conventionnel. Un motif atomique se répète par la combinaison des deux opérations de symétrie microscopique suivantes, le long de l'axe c : rotation de 60° ($2\pi/6$) et translation de $1/3$ ($2/6$) de maille.

En diffraction électronique, les directions requises pour identifier la présence de l'axe hélicoïdal sont celles qui sont perpendiculaires à [001], par conséquent [uv0]. Les clichés orientés selon ces directions montrent des successions périodiques de deux extinctions suivies d'une réflexion le long de la rangée des ondes (00l) passant par l'origine. Ces extinctions, représentées en jaune sur les clichés simulés (fig. III-6b-c), peuvent apparaître par un phénomène dynamique de diffraction multiple.

La condition de réflexion générale du groupe d'espace $P6_222$ est donc : 00l avec $l = 3n$.

Le cliché expérimental (Figure III-7a) obtenu selon l'orientation [310] est en accord avec la simulation (Figure III-7b) effectuée pour la phase cristalline CaSO_4 hexagonale [107]. Les distances réticulaires mesurées, $q_{00-3} = 2,1 \text{ \AA}$ et $q_{-130} = 2,3 \text{ \AA}$ sont en accord avec les données de la littérature [107].

La symétrie «idéale» obtenue dans le cas du cliché simulé (Figure III-7b), tenant compte des positions et intensités des ondes diffractées, ne peut être obtenue qu'à la condition où l'échantillon cristallin est en orientation parfaite de Bragg.

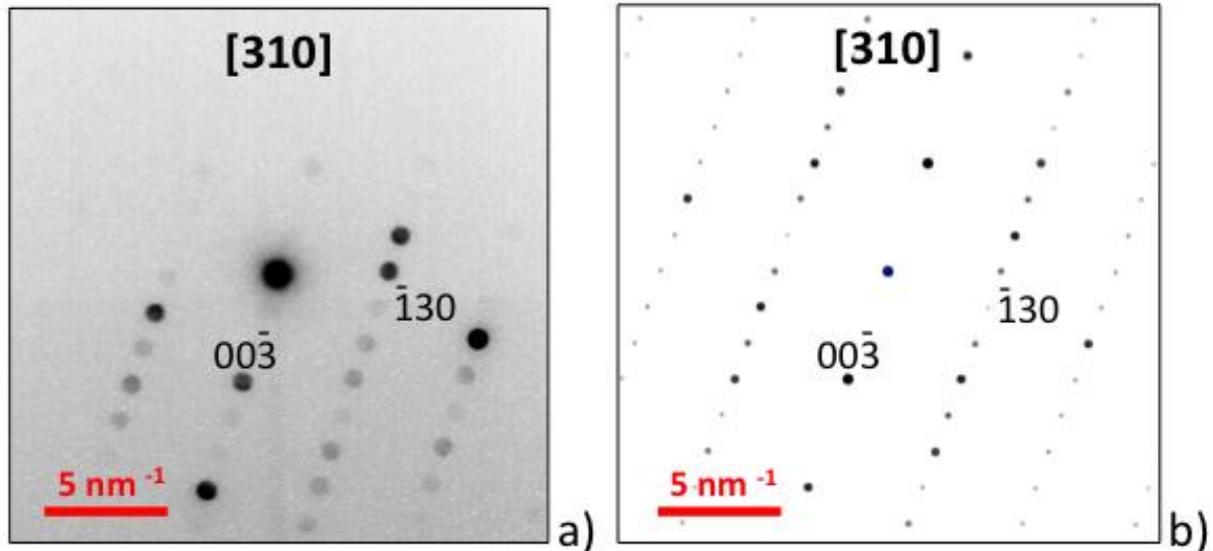


Figure III-7 : Cliché expérimental a) et simulé b) obtenu selon la direction [310] en accord avec la condition de réflexion générale $00l$ ($l = 3n$) du groupe d'espace $P6_22$.

Ce résultat expérimental indique la présence de la phase cristalline CaSO_4 hexagonale dans le plâtre industriel.

1-3-2-6-2 Structure orthorhombique

Le groupe d'espace de la phase cristalline CaSO_4 orthorhombique est Cmcm , avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 0,700121 \text{ nm}; b = 0,699323 \text{ nm}; c = 0,62416 \text{ nm} [103].$$

En diffraction électronique, les orientations primaires [100], secondaires [010] et ternaires [001] du groupe ponctuel mmm correspondant, doivent présenter 2 miroirs orthogonaux.

La figure III-8 montre les clichés de diffraction électronique simulés pour les directions principales [100], [010], [001] a-c), puis conjuguées [u0w] d-f) et [uv0] g-i).

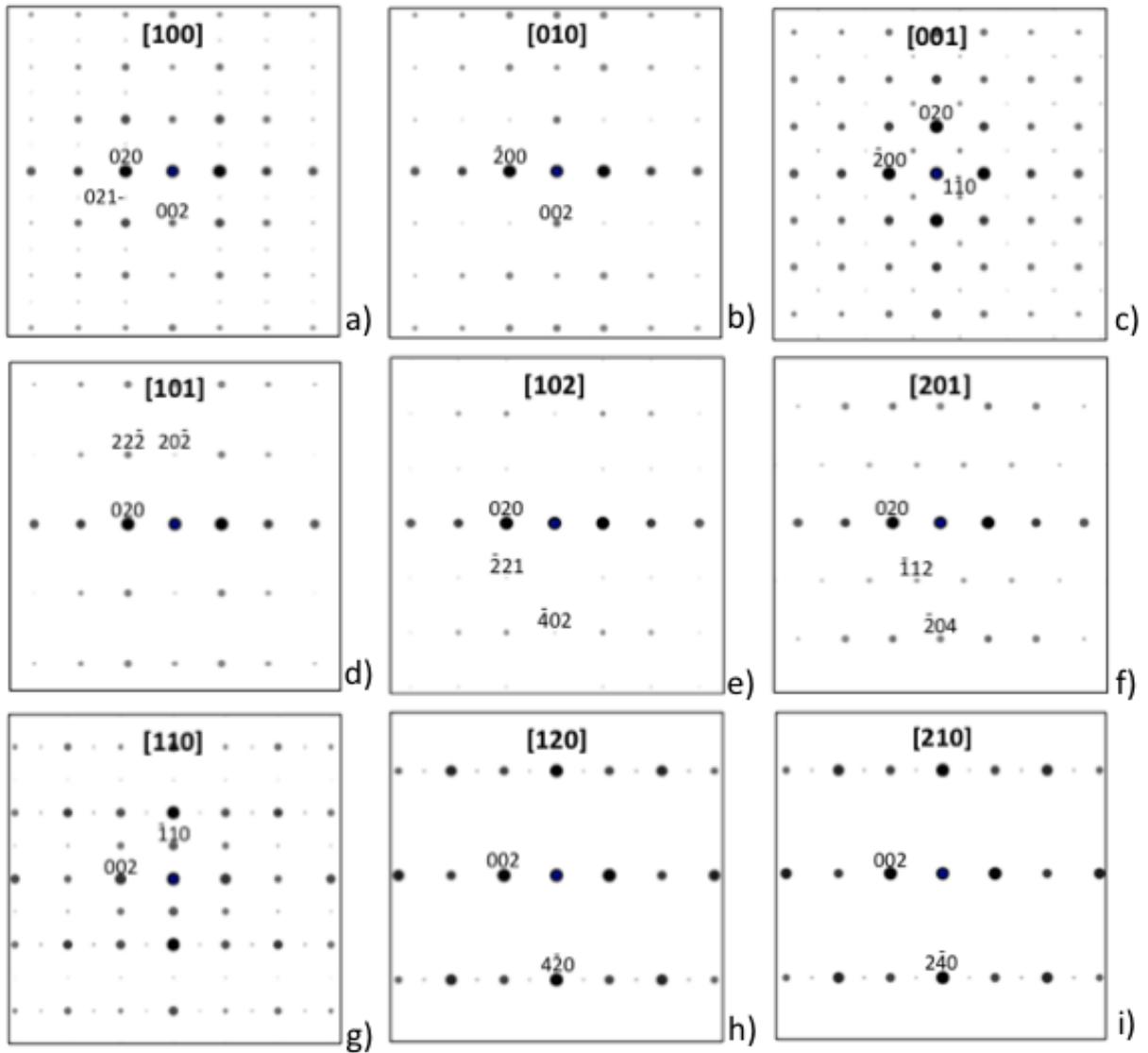


Figure III-8 : Clichés calculés pour les orientations principales [100], [010], [001] a-c), puis conjuguées [u0w] d-f) et [uv0] g-i) de la phase cristalline CaSO₄ orthorhombique [103].

Les conditions de réflexion du groupe d'espace Cmcm sont les suivantes :

$$hkl : h + k = 2n$$

$$0kl : k = 2n$$

$$h0l : h, l = 2n$$

$$hk0 : h + k = 2n$$

$$h00 : h = 2n$$

$0k0 : k = 2n$

$00l : l = 2n$

Les clichés expérimentaux (Figures III-9 a-d) sont en accord avec les simulations (Figures III-9 e-h) obtenues pour un groupe d'espace non-conventionnel de Cmc m (Amam : cba).

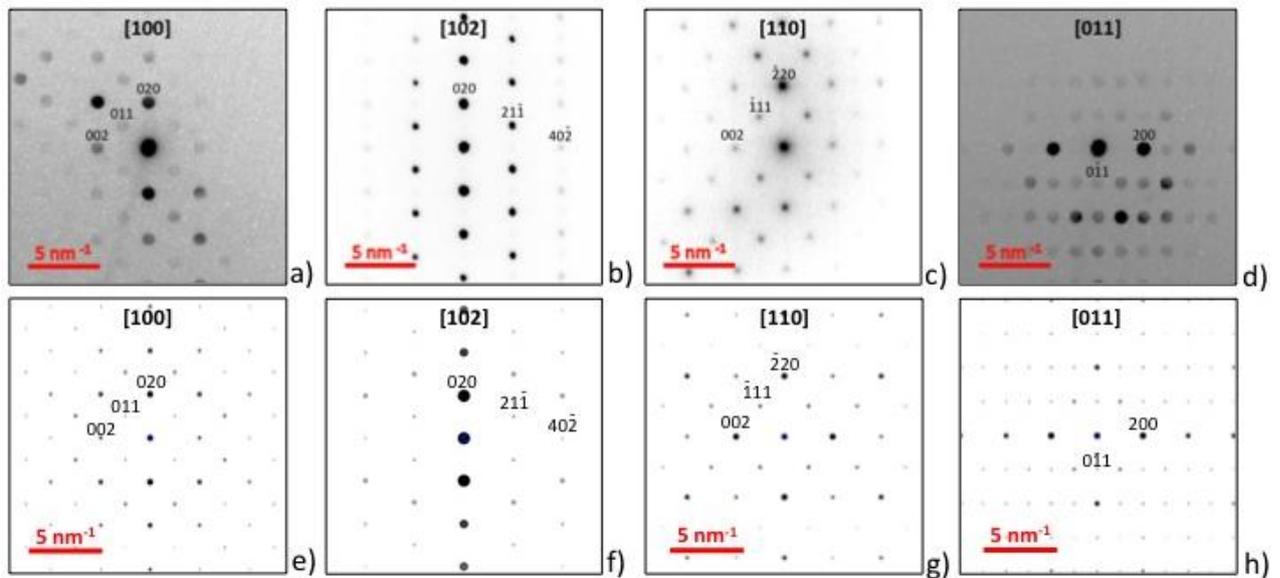


Figure III-9 : Clichés expérimentaux a-d) et simulations e-h) faites à partir de la phase cristalline CaSO $_4$ [103] de groupe d'espace Amam.

Il y a donc bien présence de la phase cristalline CaSO $_4$ orthorhombique dans le plâtre industriel.

L'étude par MET, nous a permis d'identifier les deux structures de CaSO $_4$, hexagonale P6 $_2$ 22 et orthorhombique Cmc m .

A présent nous allons nous intéresser au comportement thermique du plâtre.

I-4 Comportement thermique

I-4-1 Décomposition en fonction de la température

Afin de déterminer le comportement thermique du plâtre et de déterminer sa composition nous allons suivre la pyrolyse du plâtre industriel par ATD-ATG.

L'appareil utilisé, décrit succinctement au chapitre II § I, est un TGA - TDA 92 - 1750 de la marque Setaram. Les mesures sont réalisées de la température ambiante à 1200 °C, sous air, avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹. Cinq mesures sont effectuées sur des échantillons de plâtre afin de vérifier d'une part la reproductibilité et d'autre part l'échantillonnage. Les courbes ATD – ATG obtenues pour une de ces mesures sont présentées sur la Figure III-10.

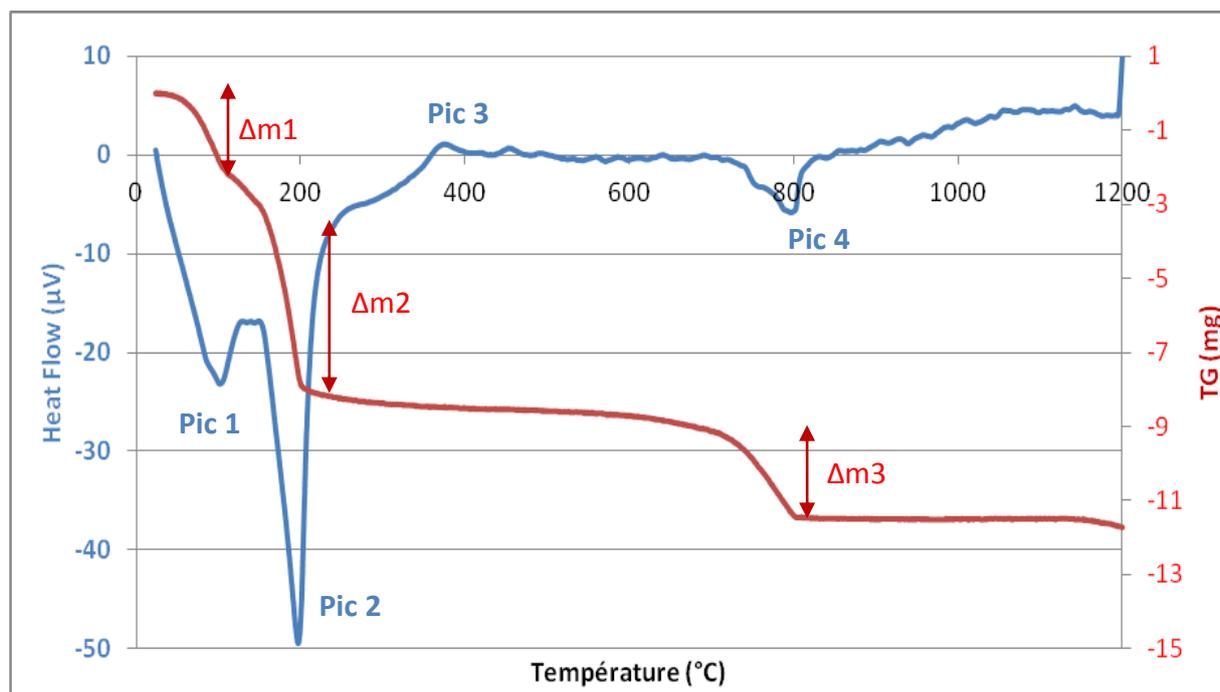


Figure III-10 : Courbe ATD-ATG du plâtre industriel

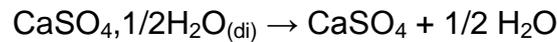
Les courbes représentent le flux de chaleur (heat flow) et la perte de masse (TG) en fonction de la température.

La figure III-10 met en évidence les différentes étapes de la décomposition au cours du traitement thermique du sulfate de calcium semihydraté.

On observe un premier pic endothermique sur la courbe bleue (pic1) à 150°C qui est associé à une perte de masse (Δm_1 sur la courbe rouge). Ce phénomène correspond au départ de 3/2 moles d'eau du dihydrate résiduel dans le sulfate de calcium semihydraté.

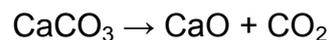


A 180 °C, on observe un second pic endothermique sur la courbe bleue (pic 2) associé à une perte de masse (Δm_2 sur la courbe rouge), ce phénomène correspond au départ de 1/2 mole d'eau.



A 380 °C, on observe un pic exothermique (pic 3 sur la courbe bleue) qui n'est pas associé à une perte de masse. Ce pic correspond au changement structural qui d'après la littérature correspond à la transformation de l'anhydrite III de structure hexagonale en anhydrite II de structure orthorhombique. De plus ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par DRX (Figure III-2).

A 780 °C, on observe un pic endothermique (pic 4 sur la courbe bleue) associé à une perte de masse (Δm_3 sur la courbe rouge) cette dernière montre la décomposition du carbonate de calcium CaCO_3 .



A partir des pertes de masses Δm_1 et Δm_2 et Δm_3 et de la masse d'échantillon analysé m_{ech} on détermine les teneurs massiques en dihydrate (D) (Équation III-1), semihydrate (H) (Équation III-2), carbonate de calcium (C) (Équation III-3) et impuretés non identifiées (I) (Équation III-4) du sulfate de calcium semihydraté à partir des équations suivantes :

$$D = 637 * \frac{\Delta m_1}{m_{\text{ech}}}$$

Équation III-2

$$H = (\Delta m_2 - 0,33 * \Delta m_1) * \frac{1611}{m_{\text{ech}}}$$

Équation III-3

$$C = 227 * \frac{\Delta m_4}{m_{\text{ech}}}$$

Équation III-4

$$I = 100 - (D + H + I)$$

Équation III-5

Le tableau III-2 suivant regroupe les résultats obtenus pour la composition chimique du sulfate de calcium semihydraté à partir des équations précédentes.

	M_{ech}	Δm_1	Δm_2	Δm_3	D	H	C	I
		$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	(%m	(%m	(%m	(%m
	(g)	(g)	(g)	(g)	$\pm 2\%$)	$\pm 2\%$)	$\pm 2\%$)	$\pm 2\%$)
Essai1	55,31E-3	0,45E-3	3,24E-3	1,26E-3	5	90	5	0
Essai2	64,51E-3	0,38E-3	3,74E-3	1,50E-3	4	90	5	1

Tableau III-2 : Composition chimique du sulfate de calcium semihydraté déterminée par ATD-ATG

La pureté du plâtre est définie comme la somme de sa teneur massique en semihydrate β (H) et en dihydrate (D). Elle est estimée à 90 % d'après nos analyses tandis que le fournisseur annonce 87 %. Compte tenu de l'incertitude des mesures, ce résultat est cohérent avec les données du fournisseur.

Des analyses sont réalisées par diffraction de rayons X chauffants afin de vérifier la présence des espèces identifiées au cours des mesures par ATD-ATG.

I-4-2 Diffraction des rayons X chauffants

Le matériel utilisé pour la DRX en température est un diffractomètre, D 5000 de SIEMENS (anticathode cuivre, $\lambda = 0,154$ nm). Le logiciel de traitement utilisé est X'Pert HighScore de Philips. Les mesures sont effectuées dans un premier entre 30 et 100 °C (Figure III-11) afin d'observer le départ des molécules d'eau lors du chauffage. Dans un second temps les mesures sont effectuées entre 350 et 410 °C (Figure III-12) afin de vérifier le changement structural du $CaSO_4$ anhydre observé par ATD-ATG. Les diagrammes obtenus pour le plâtre industriel sont présentés sur les figures III-11 et 12 suivantes :

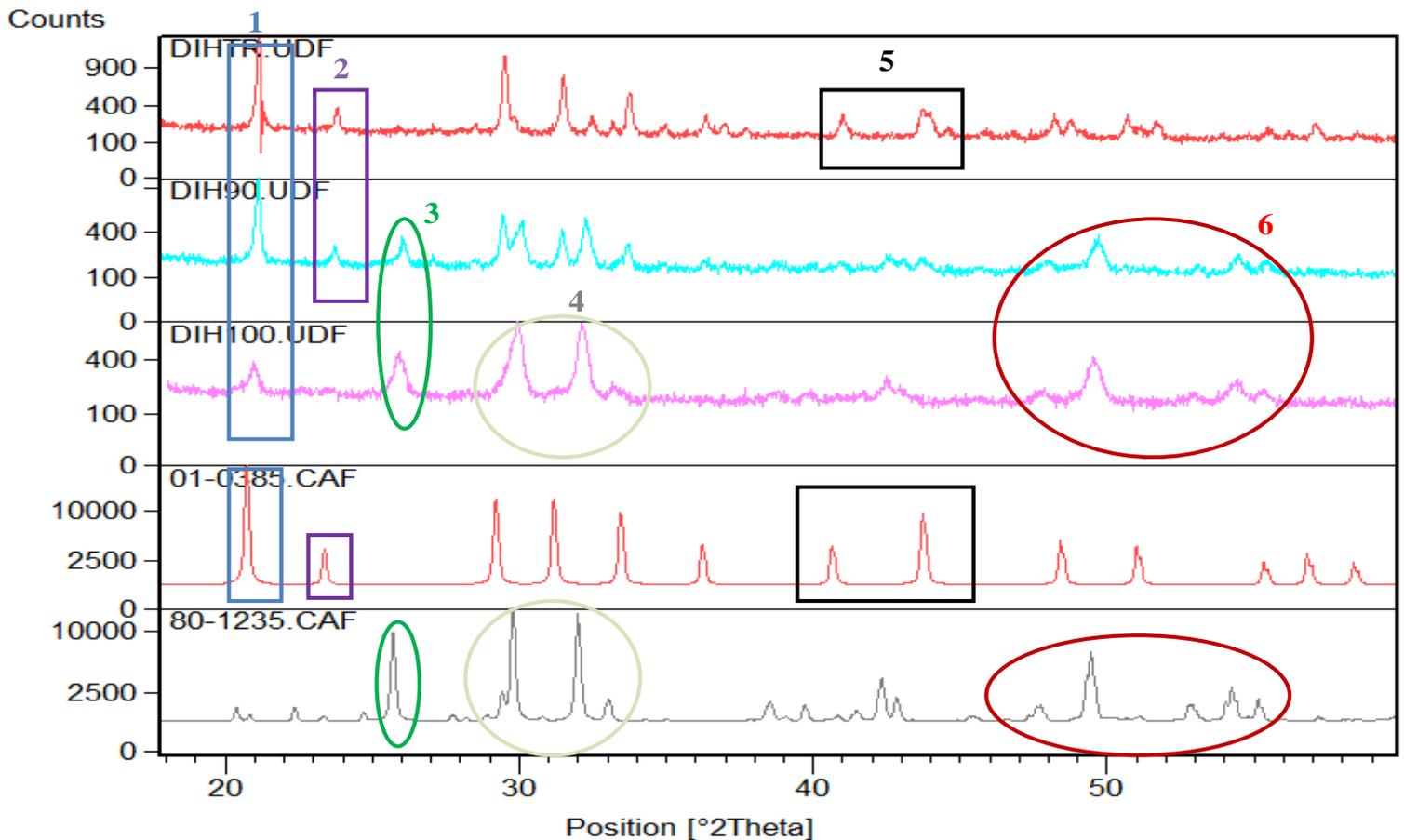


Figure III-11 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X à 30, 90 et 100 °C, pour du sulfate de calcium dihydraté

Le diagramme noté 01-0385 (Figure III-11) correspond au diagramme de référence du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le diagramme noté 80-1235 (Figure III-11) correspond au diagramme de référence du $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

Les trois premiers diagrammes sont les diagrammes du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivement à 30, 90 et 100 °C.

A 30 °C on observe la présence des pics notés 1, 2 et 5. Ces pics correspondent aux pics du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A 100 °C on constate l'apparition des pics notés 4 et 6, qui correspondent aux pics du diagramme de référence du $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, donc à 100 °C il y a eu départ d'eau soit $3/2$ moles de H_2O , ce qui confirme les résultats obtenus par ATD-ATG.

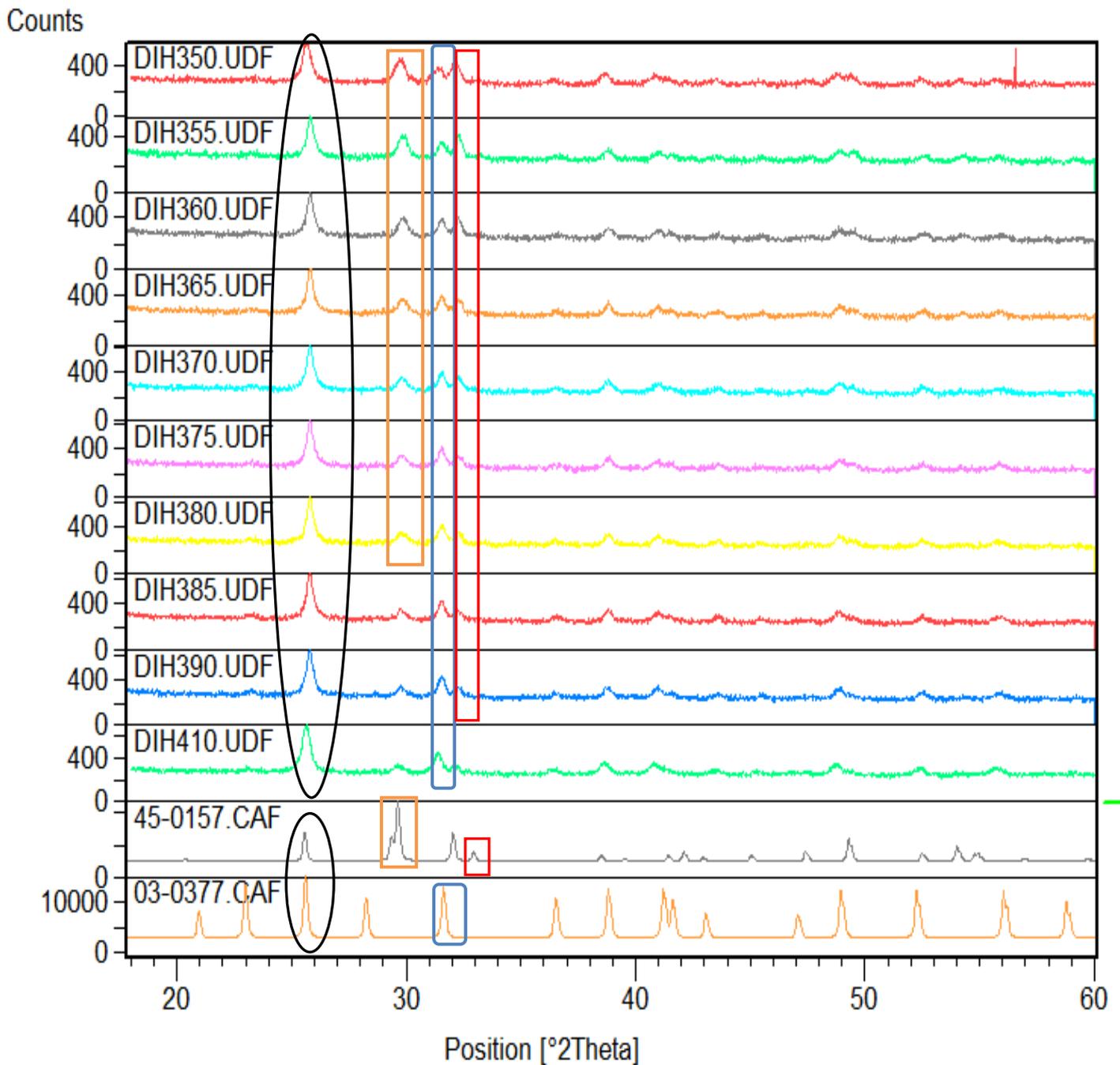


Figure III-12 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X à différentes températures, pour du sulfate de calcium dihydraté

Sur la Figure III-12, le diagramme noté 45-0157 correspond au diagramme de référence du CaSO₄ anhydre de structure hexagonale et le diagramme noté 03-0377 correspond au diagramme de référence du CaSO₄ anhydre de structure

orthorhombique. Les dix autres diagrammes sont ceux du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390 et 410 °C.

Le pic 1 correspond à la présence de sulfate de calcium anhydre, ce pic est présent pour les deux structures (hexagonale et orthorhombique).

Le pic 2 présent de 350 °C à 380 °C, correspond au CaSO_4 de structure hexagonale, ce pic disparaît à 385 °C, cette température semble être la température à laquelle a lieu la transformation structurale de l'anhydrite III en anhydrite II.

Ce résultat est confirmé par l'ATD-ATG, sur la figure III-10, on observe un pic exothermique (pic 3, courbe rouge) à 385 °C qui n'est associé à aucune perte de masse (courbe verte). Ce pic correspond à la transformation de l'anhydrite III de structure hexagonale en anhydrite II de structure orthorhombique.

La diffraction de rayons X chauffant permet de confirmer le changement structural du CaSO_4 de l'anhydrite III en anhydrite II observé par ATD-ATG à 385 °C (Figure III-10).

I-4-3 Détermination du coefficient de dilatation

Le dilatomètre permet de mesurer de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère.

Nous avons étudié le comportement de la matrice lors d'élévations de température. Ainsi nous pourrions connaître comment se comporte le matériau et quel est son coefficient de dilatation lorsqu'il est soumis à des hautes températures. Lors de nos travaux nous avons utilisé un dilatomètre Setaram décrit au chapitre II §II, tous les échantillons étudiés par dilatométrie suivront la même procédure c'est-à-dire un chauffage de 25 °C à 1200 °C à une vitesse de 10 K/min puis un palier à 1200 °C pendant 1 heure.

La figure III-13 représente l'évolution dimensionnelle en fonction de la température du plâtre. En mettant en parallèle les courbes de dilatométrie (Figure III-13) et les courbes d'ATD-ATG (Figure III-14), on peut relier les différents accidents thermiques.

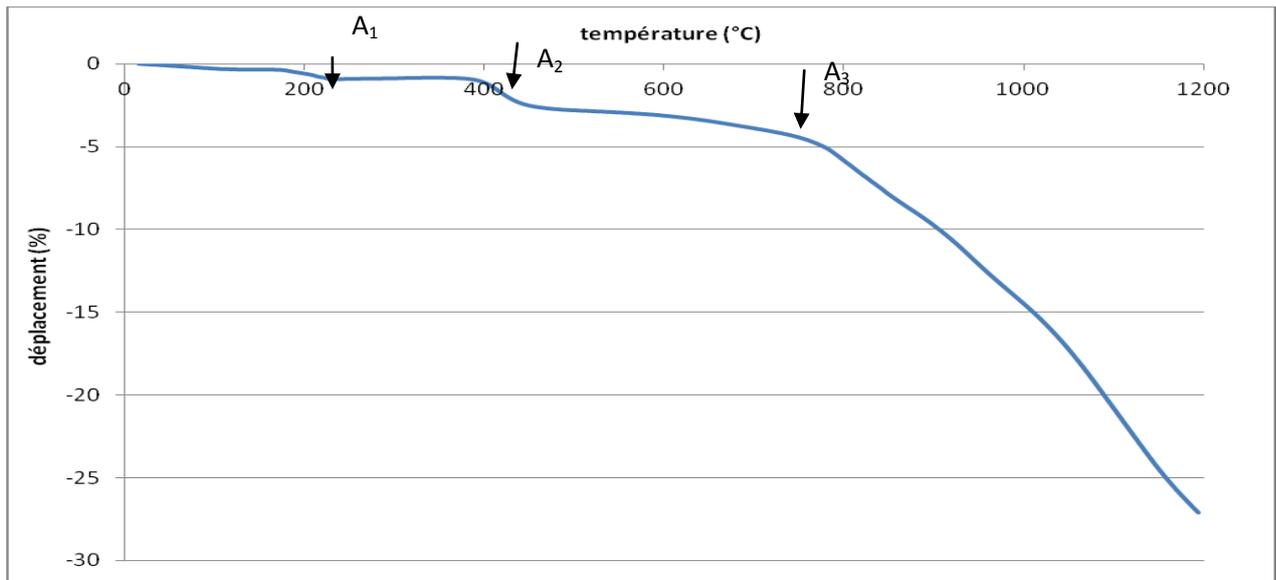


Figure III-13: Retrait de la matrice en fonction de la température

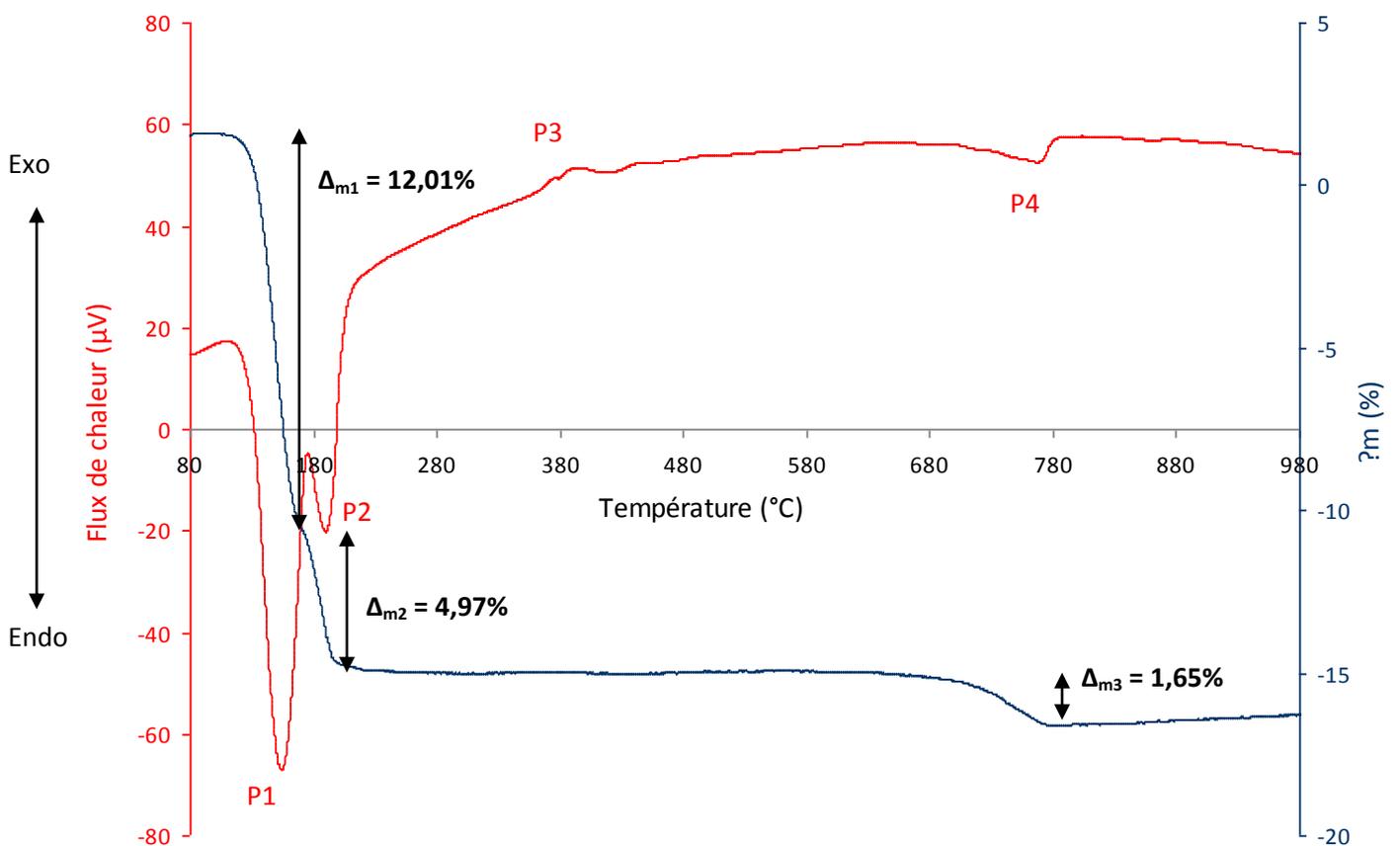


Figure III-14: Courbe ATD-ATG du sulfate de calcium hydraté.

L'accident thermique A1 de la figure III-13 à 195 °C, met en évidence une variation dimensionnelle, ΔL , de - 0,57 %, lorsqu'on agrandie cet accident (Figure III-15), on constate qu'en réalité il se fait en 2 étapes très proches, a et b (Figure III-15). Ces accidents correspondent aux pics P1 et P2 (Figure III-14) sur la courbe d'ATD-ATG. Ils représentent respectivement la perte de 3/2 moles de H₂O, avec une perte de masse, Δ_{m1} , de 12,01 % et 1/2 mole de H₂O qui correspond à une perte de masse, Δ_{m2} , de 4,97%.

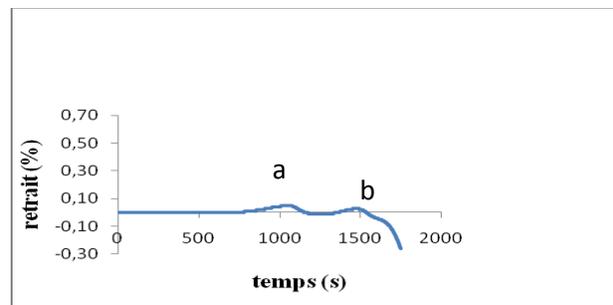
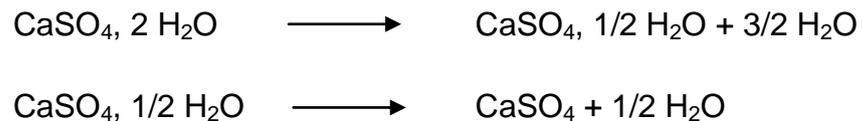


Figure III-15 : Agrandissement de l'accident A1 observé sur la courbe de dilatométrie (Figure III-13).

On observe ensuite un second accident thermique, A2 sur la courbe du retrait (figure III-13), à 400 °C, pour lequel on a une variation dimensionnelle, ΔL , de - 1,77 %. On retrouve, à la même température, cet accident sur la courbe d'ATD (Figure III-14) noté P3 ce pic correspond à la cristallisation de l'anhydrite III en anhydrite II.

Enfin on observe un dernier accident thermique A3 à 801 °C sur la Figure III-13 auquel correspond une variation dimensionnelle, ΔL , de - 10 %. On peut relier cet accident au pic P4 de la courbe d'ATD (Figure III-14), qui a une perte de masse, Δ_{m3} , de 1,65 %. Ceux-ci correspondent à la décomposition du carbonate CaCO₃ en oxyde de calcium et dioxyde de carbone.

Le retrait du plâtre est de 27 % (Figure III-13). A partir de ces informations nous pouvons déterminer le coefficient de dilatation du plâtre grâce à l'équation suivante :

$$\Delta L = \alpha * L_0 * \Delta T$$

Avec : ΔL la variation dimensionnelle de l'échantillon (m)

α le coefficient de dilatation (K^{-1})

L_0 longueur initiale de l'échantillon (m)

ΔT la variation de température

D'où $\alpha = \Delta L / L_0 * \Delta T$

$$\alpha = 3,1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$$

Le coefficient de dilatation du plâtre, déterminé à partir de la Figure III-13 est de $3,1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Les mesures ont été effectuées sur toutes les faces et nous obtenons toujours le même coefficient de dilatation, ce qui signifie que le matériau est bien isotrope

II- Caractérisation du ciment Portland 32,5R

II-1 Morphologie du ciment

Le ciment Portland se compose principalement de quatre phases formant le clinker :

- le silicate tricalcique (C3S, alite) qui représente 50 à 70 % de la masse de ciment ;
- le silicate bicalcique (C2S, belite) qui représente 10 à 30 % de la masse de ciment ;
- l'aluminate tricalcique (C3A) qui représente 2 à 15 % de la masse de ciment ;
- l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF, browmillerite, anciennement célite) qui représente 5 à 15 % de la masse de ciment.

Il faut noter aussi la présence de composés mineurs comme des sulfates alcalins, de la chaux libre et des sulfates de calcium sous forme d'anhydrite ou de basanite (représentant moins de 5 % de la masse de ciment et permettant de contrôler la réaction d'hydratation du C3A).

Des observations du ciment Portland sont réalisées au Microscope Electronique à Balayage (Philips XL 30) (Photo III-2).

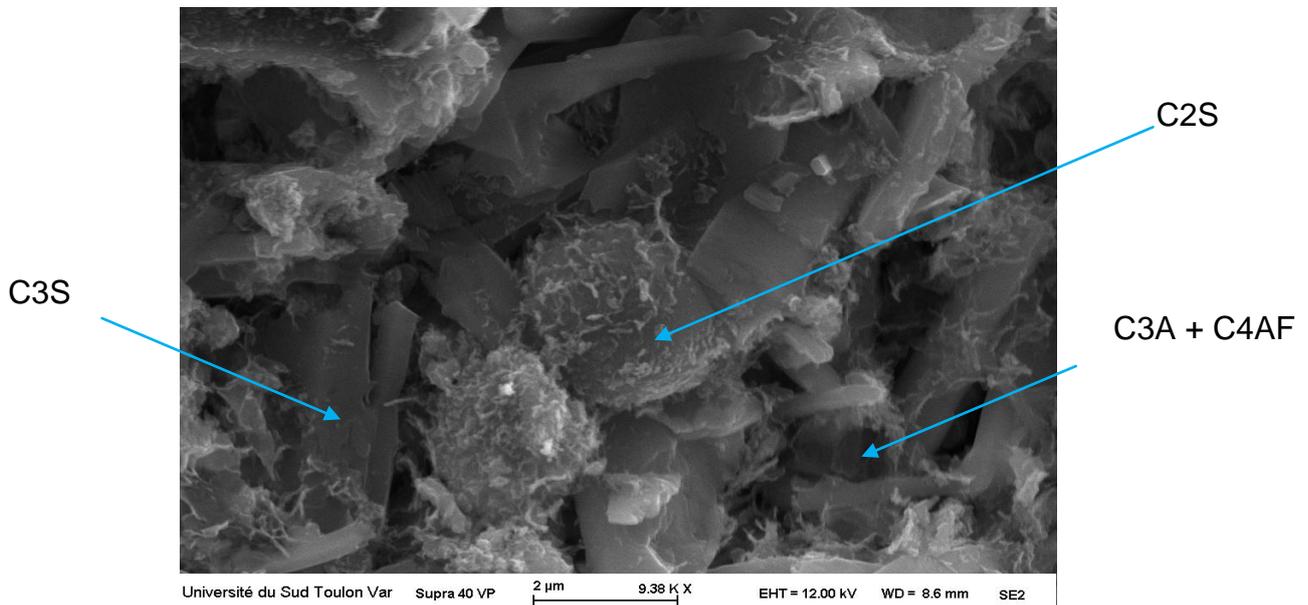


Photo III-2 : Photo MEB du ciment

Sur la Photo III-2, on retrouve bien la présence de, C3S, C2S, C3A et C4AF les quatre principaux constituants du ciment

II-2 Comportement mécanique

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux propriétés mécaniques du ciment et plus particulièrement au module d'Young.

Les propriétés mécaniques du ciment obtenues par flexion trois points sont présentées dans le Tableau III-3.

	Densité apparente (g.cm ⁻³)	Module d'élasticité (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Ciment	1,53	1550	1,4

Tableau III-3 : Caractéristiques physiques du ciment

On constate que le module d'élasticité du ciment (1550 MPa) est bien plus élevé que celui du plâtre (380 MPa), on observe également un allongement à la rupture plus élevé pour le ciment que pour le plâtre (0,68) ce qui signifie que le ciment rompra moins vite que le plâtre. C'est pour cela que dans la suite le ciment sera utilisé en tant que substitut d'un renfort mécanique.

La courbe force – allongement obtenues par flexion trois points pour le ciment est présentée sur la Figure III-16.

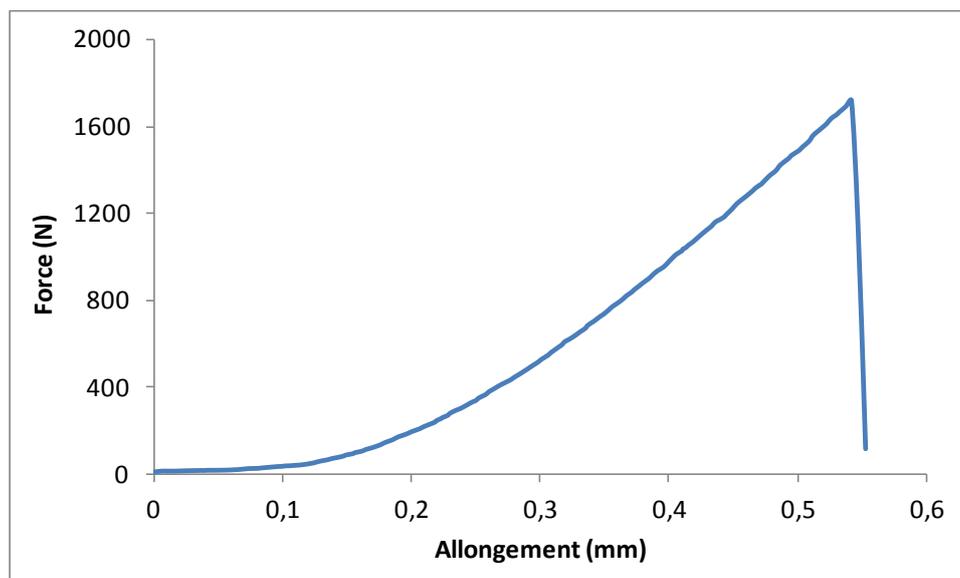


Figure III-16 : Courbe force-allongement obtenue en flexion 3 points pour le ciment

La courbe (Figure III-16) montre une rupture du matériau à la fin du domaine élastique ce qui traduit tout de même une certaine fragilité du ciment seul.

II-3 Comportement thermique

II-3-1 Décomposition en fonction de la température

Afin de déterminer plus précisément les différentes phases présentes dans le ciment Portland, des mesures par analyse thermique différentielle couplées à une analyse thermogravimétrique sont réalisées.

Lors d'une analyse thermique différentielle, menée en parallèle de l'analyse thermogravimétrique, la représentation de l'évolution du flux thermique permet

d'identifier les différents produits d'hydratation formés. Chaque pic endothermique ou exothermique peut être attribué à une phase hydratée. Le diagramme issu de l'analyse thermique différentielle permet d'identifier les différents produits d'hydratation formés (figure III-17).

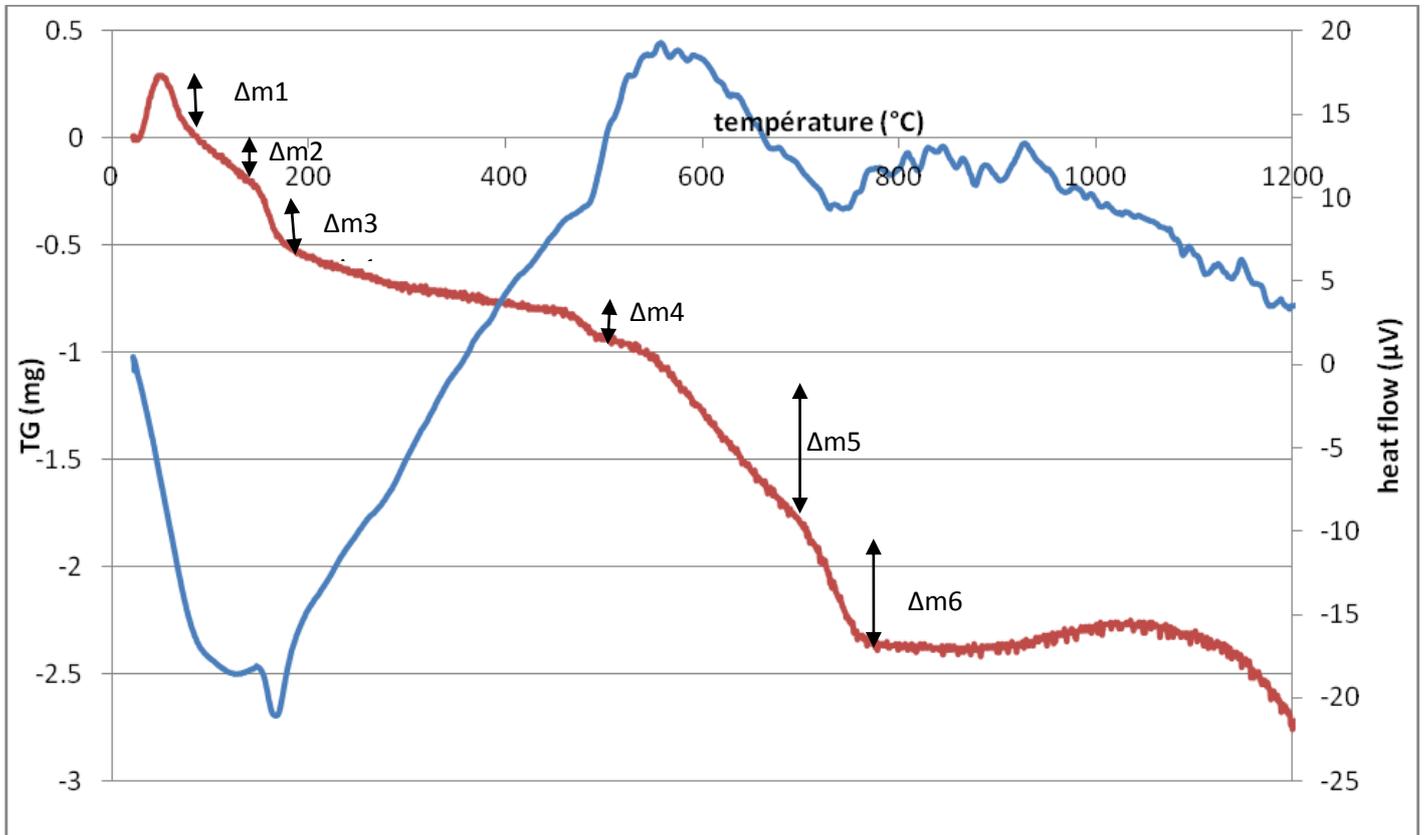


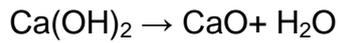
Figure III-17: Courbes ATD-ATG obtenues pour le ciment

On observe aux alentours de 113 °C, une perte de masse Δm_1 associée à un pic endothermique. Ce phénomène traduit la déshydratation des C-S-H.

A 138 °C, une perte de masse notée Δm_2 associée à un pic endothermique traduit la déshydratation de l'ettringite.

A 178 °C on constate un épaulement associé à une perte de masse Δm_3 qui correspond à la déshydratation d'un aluminat de calcium ou du monosulfate d'aluminat de calcium.

A 472 °C, une perte de masse notée Δm_4 associée à un pic endothermique traduit la déshydroxylation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



A 600 °C une perte de masse notée Δm_5 associée à un pic endothermique traduit la déshydratation de CH.

A 800 °C une perte de masse notée Δm_6 associée a un pic endothermique traduit la déshydratation de de $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$.

II-3-2 Détermination du coefficient de dilatation

La procédure suivie est la suivante : un chauffage de 25 °C à 1300 °C à une vitesse de 10 K/min puis un palier à 1300 °C pendant 2 heures, le but étant de déterminer la variation dimensionnelle du ciment en fonction de la température. La courbe obtenue est présentée sur la figure III-18.

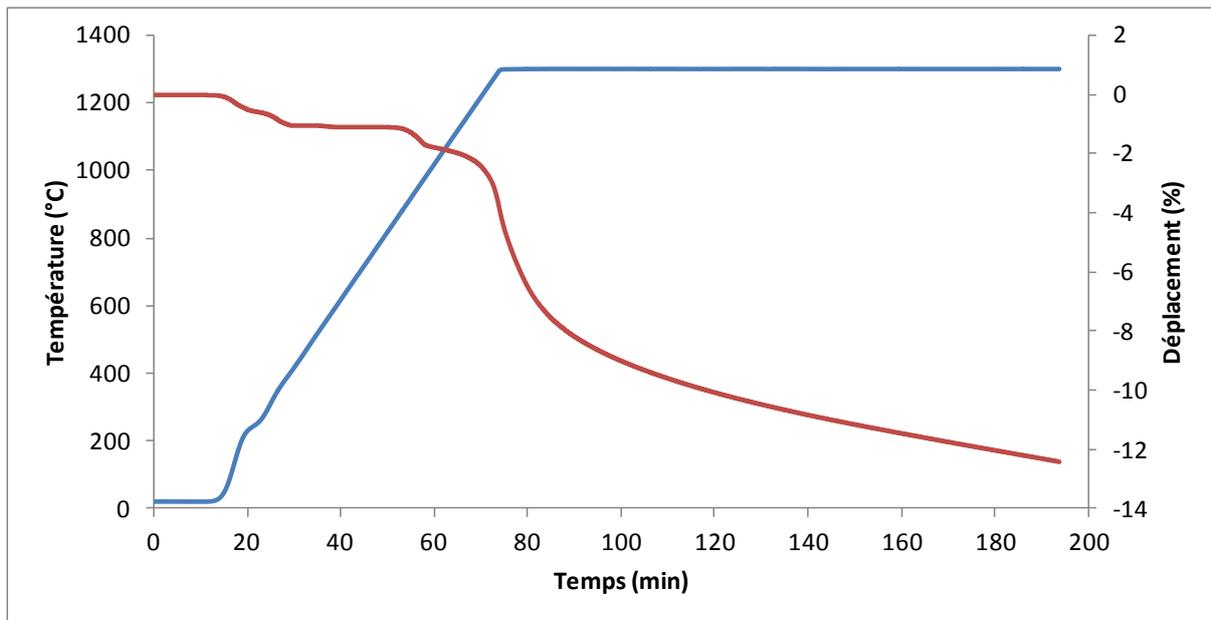


Figure III-18: Évolution du retrait du ciment Portland en fonction de la température

On observe un retrait de 12 %. A partir de ces informations nous pouvons déterminer le coefficient de dilatation du ciment Portland grâce à l'équation suivante :

$$\Delta L = \alpha * L_0 * \Delta T$$

Avec : ΔL la variation dimensionnelle de l'échantillon (m)

α le coefficient de dilatation (K^{-1})

L_0 longueur initiale de l'échantillon (m)

ΔT la variation de température

D'où
$$\alpha = \Delta L / L_0 * \Delta T$$

$$\alpha = 30,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Le coefficient de dilatation du ciment ($30,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celui du plâtre ($3,1.10^{-4} \text{ K}^{-1}$), cela signifie que le ciment se contractera moins que le plâtre lors d'une exposition à un incendie.

Une fois le plâtre et le ciment caractérisés et les renforts thermiques vermiculite et perlite sélectionnés, différentes compositions élaborées à partir du plâtre industriel et des charges retenues, sont testées mécaniquement et thermiquement pour définir exactement les quantités de charges qui permettront d'obtenir le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et thermiques. Cela permettra de retenir une formulation pour un projeté coupe – feu destiné à la protection incendie.

Afin de comprendre l'effet de chaque charge sur la matrice nous allons travailler avec des systèmes binaires Plâtre / Vermiculite noté PV, Plâtre / Perlite noté PP et Plâtre / Ciment noté PC.

En indice à cette notation sera marqué le pourcentage massique de la charge introduite.

Une première série de mesure a permis de sélectionner une gamme de composition correspondant aux besoins industriels entre 0 et 25 % en masse de charge.

Cette gamme correspond à une densité pas trop élevée, une résistance mécanique pas trop faible et une quantité de plâtre maximale comme souhaité dans le cahier des charges.

Le tableau III-4 suivant regroupe les différentes compositions qui vont être testées dans la suite de l'étude.

Echantillons	%m Sulfate de calcium semihydraté	%m Ciment (C)	%m Perlite (P)	%m Vermiculite (V)
Dihydrate	100	0	0	0
Ciment	0	100	0	0
PP5	95	0	5	0
PP10	90	0	10	0
PP15	85	0	15	0
PP20	80	0	20	0
PP25	75	0	25	0
PV5	95	0	0	5
PV10	90	0	0	10
PV15	85	0	0	15
PV20	80	0	0	20
PV25	75	0	0	25
PC5	95	5	0	0
PC10	90	10	0	0
PC15	85	15	0	0
PC20	80	20	0	0
PC25	75	25	0	0

Tableau III-4 : Composition des différents échantillons à tester

A la suite de l'étude thermomécanique de ces différentes compositions une formulation de composites multi-constituants sera proposée pour une application par projection pour protection incendie.