



THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT INTERNATIONAL D'INGÉNIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT (2iE)

Spécialité : Matériaux

Et

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE RENNES (INSA-RENNES)

Spécialité : Génie Civil

Présentée et soutenue publiquement

Par

Yaovi Edem BAITE

Le 14 Juillet 2017

Réf : 2iE/2017-06

Titre :

**Comportement physico-mécanique et durabilité de mortiers
cimentaires à granulats de mâchefer**

JURY

M. Luc COURARD , Professeur Titulaire - Université Liège, Belgique	Président
M. Gilles ESCADEILLAS , Professeur Titulaire - Université Toulouse, France	Rapporteur
M. Edmond ADJOVI , Professeur Titulaire - UNSTIM Abomey - Calavi, Bénin	Rapporteur
M. Bétaboalé NAON , Maître de conférences CAMES - UPB, Burkina Faso	Examineur
Mme. Kinda HANNAWI , Maître de conférences CNU - INSA-Rennes, France	Examineur
M. François TSOBNANG , Professeur Titulaire - 2iE, Burkina Faso	Directeur de Thèse
M. William PRINCE , Professeur Titulaire - INSA-Rennes, France	Directeur de Thèse

Remerciements

Durant ma thèse, j'ai bénéficié d'une bourse de l'Office allemand d'échanges universitaires (DAAD) et d'une bourse de cotutelle du Service de Coopération et d'Activité Culturelle du Togo (SCAC-Togo) que je remercie vivement.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire Eco-Matériaux de Constructions (LEMC) de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) à Ouagadougou, Burkina Faso et au Laboratoire de Génie Civil et de Génie Mécanique (LGCGM) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (INSA-Rennes), France. Je voudrais exprimer mes sincères sentiments de gratitude à M. Kouassi KOUAME, Secrétaire général de 2iE et M. M'hamed DRISSI, Directeur de l'INSA de Rennes de m'avoir accueilli dans leur institut durant cette thèse.

Tout d'abord je tiens à remercier M. Adamah MESSAN, Responsable du LEMC qui a cru en moi, en m'acceptant dans son équipe. Malgré vos multiples charges administratives et occupations vous êtes toujours resté à mes côtés durant cette thèse pour m'apporter vos précieux conseils avisés, vos encouragements et votre soutien ; ce travail est l'aboutissement de vos constants efforts soutenus au quotidien à mon égard. Votre soutien multiforme qui va des appuis scientifiques, techniques et financiers de ce travail en témoignent. Veuillez trouver ici toute ma reconnaissance pour votre grandeur d'âme et cet engagement constant qui m'ont éclairé sur le fait qu'une thèse est une aventure et aussi un aboutissement collectif. Sans vous, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse M. François TSOBNANG, 2iE et M. William PRINCE, INSA de Rennes, qui m'ont permis de réaliser, au sein du LEMC et LGCGM, une thèse sur une thématique qui me tenait particulièrement à cœur, celle des matériaux de construction à faible impact environnemental. Je les remercie pour leurs conseils avisés, leurs directions scientifiques, leurs enthousiasmes et leurs encouragements tout au long de ma thèse ainsi que pour la liberté et l'autonomie qu'ils m'ont accordées dans la gestion de mes travaux de recherche. Je tiens également à les remercier pour leurs relectures, leurs nombreuses remarques et corrections concernant mon (trop) long manuscrit... J'admire votre profonde connaissance, votre expérience et votre enthousiasme dans la recherche.

Mes sincères remerciements vont également à Mme Kinda HANNAWI, co-encadrante de cette thèse à l'INSA de Rennes, pour sa direction scientifique, ses conseils et son encouragement

pour ce travail. Je lui exprime également ma plus grande gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ce travail. C'est grâce à sa rigueur scientifique et à son enthousiasme que ce travail a pu aller jusqu'à son terme.

Je suis gré à M. Luc COURARD, Université de Liège de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance ainsi que pour ses remarques enrichissantes et avisées.

Je tiens à adresser toute ma gratitude à M. Edmond ADJOVI, Université ABOMEY CALAVI et M. Gilles ESCADEILLAS, Université de Toulouse, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. J'ai particulièrement apprécié les commentaires, les remarques et critiques constructives, qu'ils ont rapportés.

Un grand merci à M. Bétaboalé NAON, Université Polytechnique de Bobo-Dioulasso d'avoir accepté de participer à ce jury de soutenance et pour ses remarques pertinentes.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'apport des personnels techniques du laboratoire, parmi lesquels je remercie particulièrement M. Christian GARAND pour sa disponibilité, ses compétences et surtout son efficacité que j'admire beaucoup. Merci à M. Jean-Luc METAYER, M. Raphaël LEON, M. Salif KABORE pour leurs disponibilités, leurs aides et leurs sympathies.

Je tiens également à remercier les personnels du Centre Commun de Mécanique (CCM) pour leur assistance technique et notamment M. Patrick WEBER, avec lequel il est toujours agréable de travailler.

Je tiens à remercier particulièrement Mme Geneviève YAMEOGO, Mme Nathalie CHOLET, Mme Aurure GOUIN, Mme Myriam BENTH pour leurs aides et soutiens dans les formalités administratives.

Je remercie chaleureusement tous les collègues du département de Génie Civil et Hydraulique de 2iE et GCU de l'INSA de Rennes qui m'ont immédiatement intégré à l'équipe pédagogique et avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler pendant mes années de monitorat et d'ATER.

Merci aux anciens et actuels doctorants avec lesquels j'ai partagé ces années. Je remercie également mon entourage et mes amis qui m'ont apporté leur soutien voire leur aide lors de la réalisation de ce projet.

Enfin, un immense merci à ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé tout au long de ces travaux. Elle m'a apporté l'indispensable ressource et souvent rappelé où se trouve l'essentiel bien que cela reste invisible pour les yeux.

Résumé

L'exploitation croissante des ressources minérales, naturelles ou élaborées pour les activités humaines et la production industrielle qui l'accompagne, génèrent de réelles nuisances environnementales en termes d'émissions directes et indirectes de gaz à effet de serre. Pour rationaliser l'utilisation de ces ressources et réduire les impacts environnementaux qui en résultent, des efforts constants sont réalisés depuis plusieurs années pour recycler et valoriser les résidus et sous-produits industriels dans les matériaux de construction.

Notre travail est une contribution à cette démarche ; il vise à étudier les potentialités de valorisation du mâchefer résiduel issu de la combustion du charbon dans les centrales thermiques au Niger (150000 t/an). Il cherche à développer une voie d'utilisation de ce mâchefer comme constituant de matériau de construction et plus précisément comme granulats incorporés dans les matériaux cimentaires.

Dans une première étape, nous avons procédé à une caractérisation physico-chimique du mâchefer à l'aide de diverses techniques (DRX, MEB, Distribution granulaire...), et nous avons élaboré des mortiers cimentaires normaux dans lesquels des proportions définies de sable sont remplacées par des quantités identiques de mâchefer. Ces mortiers ont été ensuite caractérisés par leurs propriétés physiques, mécaniques et microstructurales. Il ressort que l'incorporation des granulats de mâchefer dans les mortiers cimentaires entraîne une modification de la microstructure du mortier, une augmentation de sa porosité connectée et de sa perméabilité, et une diminution de la résistance en compression et en traction. L'évolution de ces propriétés et notamment les valeurs de porosité et de masse volumique suggère l'utilisation de ces mortiers comme matériaux légers, à faible conductivité thermique et à propriétés isolantes. Ces mortiers présentent également un réel intérêt du point de vue de leur résistance à la fissuration et au retrait libre.

Dans une deuxième étape nous avons étudié la durabilité de ces mortiers lorsqu'ils sont soumis à l'effet du dioxyde de carbone et à la lixiviation par le nitrate d'ammonium. Les résultats ont montré que la porosité élevée des mortiers contenant le mâchefer les rendait plus sensibles à l'action de ces agents agressifs. Nous avons noté cependant que les cristaux de calcite produits par la carbonatation, contribuaient à réduire la taille et le volume des pores et à améliorer la résistance en compression et en traction des mortiers carbonatés.

Mots-clés : Mortier cimentaire ; Granulats de Mâchefer ; Microstructure ; Comportement physique ; Comportement mécanique ; Retrait libre ; Retrait empêché ; Fissuration ; Durabilité.

Abstract

The growing exploitation of mineral resources, whether natural or developed for human activities and the industrial production which comes with it, creates real environmental damage in terms of direct and indirect greenhouse gas emissions. To rationalize the use of these resources and reduce the resulting environmental impacts, constant efforts have been made for several years to recycle and develop industrial residues and by-products in building materials. Our work is a contribution to this process; it aims to study the potentialities for the valorization of residual bottom ash from coal combustion in thermal power plants in Niger (150000 t/year). It seeks to develop a way of using this coal bottom ash as a constituent of building material and more specifically as aggregates incorporated in cementitious materials.

In a first step, we performed a physical and chemical characterization of the coal bottom ash using various techniques (XRD, SEM, Granular Distribution...), and we developed normal cement mortars in which defined proportions of sand are replaced by identical quantities of coal bottom ash aggregates. These mortars were then characterized by their physical, mechanical and microstructural properties. The incorporation of the coal bottom ash aggregates into the cement mortars results in a modification of the mortar microstructure, an increase in its connected porosity and its permeability, and a decrease in compressive and tensile strength. The evolution of these properties, particularly the porosity and density values, suggests the use of these mortars as light materials, with low thermal conductivity and with insulating properties. These mortars also present a real interest from the point of view of their resistance to cracking and free shrinkage.

In a second step, we studied the durability of these mortars when subjected to the effect of carbon dioxide and to leaching by ammonium nitrate. The results showed that the high porosity of mortars containing the coal bottom ash made them more sensitive to the action of these aggressive agents. However, we noticed that the calcite crystals produced by carbonation helped to reduce the size and volume of pores and improve the compressive and tensile strength of carbonate mortars.

Keywords : Cementitious mortar ; Coal bottom ash aggregate ; Microstructure ; Physical behavior ; Mechanical behavior ; Free shrinkage ; Restrained shrinkage ; Cracking ; Durability.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	iv
Table des matières	v
Liste des figures	xi
Listes des tableaux	xv
Introduction	1
Chapitre 1 Synthèse bibliographique	4
1.1. Introduction	5
1.2. Les mâchefers	5
1.2.1. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM).....	5
1.2.2. Caractérisation physico-chimique des MIOM	7
1.2.2.1. Composition chimique	7
1.2.2.2. Propriétés physiques	8
1.2.3. Mâchefer des résidus de la combustion de Charbon (MRCC).....	9
1.2.4. Caractérisation physico-chimique des MRCC	10
1.2.4.1. Composition Chimique	11
1.2.4.2. Propriétés physiques	11
1.3. Les voies de valorisation des MRCC dans la construction	12
1.3.1. Utilisation du (MRCC) dans les travaux publics	13
1.3.2. Utilisation du (MRCC) dans les matériaux cimentaires.....	14
1.3.2.1. Travaux sur les matériaux cimentaires à l'état frais	14
a. Rhéologie	14
b. Ressuage.....	16
c. Temps de prise	18

1.3.2.2.	Travaux sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état durci	18
a.	Densité.....	18
b.	Résistance en compression.....	20
c.	Résistance en flexion.....	22
d.	Résistance en traction.....	23
e.	Module d'élasticité.....	24
f.	Durabilité.....	25
□	Diffusion des ions chlorures.....	25
□	Résistance à l'attaque des sulfates.....	26
1.4.	Conclusion	27
Chapitre 2	Matériaux et dispositif expérimental	29
2.1.	Introduction	30
2.2.	Matériaux.....	30
2.2.1.	Le ciment.....	30
2.2.2.	Le sable	30
2.2.3.	Les granulats de mâchefer.....	31
2.2.3.1.	Caractérisation physique.....	31
a.	Masse volumique absolue et apparente.....	31
b.	Distribution granulométrique	32
c.	Coefficient d'absorption.....	32
d.	Observation au MEB.....	33
2.2.3.2.	Caractérisation physique et minéralogique.....	34
a.	Comportement à la lixiviation.....	34
b.	Composition chimique	34
c.	Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X.....	35
2.2.4.	Les adjuvants.....	35
2.3.	Formulation des mortiers.....	36

2.3.1.	Formulation intégrant l'eau due à l'absorption des granulats de mâchefer lors du malaxage (Formulation A)	36
2.3.2.	Formulation après prétraitement des granulats de mâchefer (Formulation B)...	37
2.4.	Descriptif, et essais de caractérisation physiques à l'état frais.....	39
2.4.1.	Mesure de l'affaissement au mini cône d'Abrams.....	39
2.4.2.	Mesure de la masse volumique apparente.....	39
2.4.3.	Mesure de quantité d'air occlus.....	39
2.5.	Descriptif, et essais de caractérisation physiques à l'état durci.....	40
2.5.1.	Mesure de la porosité accessible à l'eau et la masse volumique.....	40
2.5.2.	Mesure de la perméabilité au gaz.....	42
2.5.3.	Mesure de la vitesse de propagation des ondes.....	44
2.5.4.	Mesure de la conductivité thermique	45
2.5.5.	Analyse d'adsorption-désorption d'azote sur poudre.....	47
2.5.6.	Analyses thermiques	48
2.5.7.	Analyse au MEB	49
2.6.	Descriptif, et essais de caractérisation mécaniques	50
2.6.1.	Essai de compression	50
2.6.2.	Détermination du module élastique.....	51
2.6.3.	Essai de flexion trois points	53
2.6.4.	Essai de traction par fendage.....	54
2.7.	Mesure des déformations différées.....	54
2.7.1.	Retrait libre.....	55
2.7.1.1.	Retrait endogène sur les mortiers à l'état durci	55
2.7.1.2.	Retrait avec séchage et perte de masse due au séchage	55
2.7.2.	Retrait empêché.....	56
2.8.	Essai de carbonatation accélérée	58
2.8.1.	Dispositif et mode opératoire	58

2.8.2.	Préparation des éprouvettes.....	59
2.8.3.	Caractérisation de la progression de la carbonatation par indicateur coloré de pH - la phénolphthaléine	60
2.9.	Conclusion	61
Chapitre 3 Caractérisation des propriétés physiques		63
3.1.	Introduction	64
3.2.	Propriétés physiques à l'état frais	64
3.2.1.	L'ouvrabilité.....	64
3.2.2.	Volume d'air occlus	65
3.2.3.	Masse volumique apparente à l'état frais	66
3.3.	Propriétés physiques à l'état durci.....	67
3.3.1.	Masse volumique apparente à l'état sec	67
3.3.2.	Porosité communicante	68
3.3.3.	Distribution porale.....	70
3.3.4.	Perméabilité au gaz	75
3.3.5.	Vitesse de propagation des ondes ultrasonores	78
3.3.6.	Conductivité thermique	79
3.4.	Conclusion	81
Chapitre 4 Caractérisation des propriétés mécaniques et étude du retrait		83
4.1.	Introduction	84
4.2.	Comportement mécanique des mortiers élaborés	84
4.2.1.	Comportement en compression uniaxiale	84
4.2.2.	Comportement ductile sous charge de compression	87
4.2.3.	Evolution du module d'élasticité.....	89
4.2.4.	Comportement en traction par fendage	91
4.2.5.	Comportement en flexion trois points.....	93
4.3.	Etude du retrait	94

4.3.1.	Les mécanismes à l'origine des retraits hydriques.....	95
4.3.2.	Effets de l'incorporation des granulats de mâchefer dans le mortier sur le retrait total et endogène.....	97
4.3.3.	Retrait empêché.....	102
4.3.3.1	Contrainte de traction	104
4.3.3.2	Ouverture des fissures et observations	105
4.4.	Conclusion.....	106
Chapitre 5	Etude de la durabilité des mortiers	108
5.1.	Introduction	109
5.2.	Dégradation des mortiers sous l'effet de la carbonatation accélérée.....	110
5.2.1.	Mécanisme mis en jeu lors de la dégradation par carbonatation.....	110
5.2.2.	Effets de la carbonatation sur les propriétés physiques, microstructurales et mécaniques de mortiers	111
5.2.2.1	Epaisseur carbonatée	111
5.2.2.2	Porosité communicante.....	112
5.2.2.3	Analyse thermogravimétrique	113
5.2.2.4	Perméabilité aux gaz.....	116
5.2.2.5	Résistance en compression	118
5.2.2.6	Résistance en traction	119
5.3.	Dégradation des mortiers par le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3).....	120
5.3.1.	Mécanisme de dégradation.....	121
5.3.2.	Protocole expérimental adopté.....	Erreur ! Signet non défini.
5.3.3.	Effets de la lixiviation sur les propriétés physiques, microstructurales et mécaniques de mortiers	124
5.3.3.1	Profondeur dégradée.....	124
5.3.3.2	Porosité communicante.....	126
5.3.3.3	Perméabilité apparente	128
5.3.3.4	Résistance en compression et module d'élasticité.....	129

5.3.3.5	Résistance en traction	131
5.4.	Conclusion	132
	Conclusion et perspectives	134
	Références bibliographiques	137
	Publications et communications liées aux travaux de thèse	145
	Annexes	147
	<i>Annexes 1. Ecoulements dans les milieux poreux</i>	147
	<i>Annexes 2. Propriétés thermiques</i>	158
	<i>Annexes 3. Méthode de calcul de la distribution poreuse</i>	163
	<i>Annexes 4. Principe de l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle</i>	167

Liste des figures

Figure 1-1. Schéma simplifié de la filière incinération [Quilici 2003].	6
Figure 1-2 Echantillon de MIOM.	9
Figure 1-3 Schéma de production des RCC [Mohd Sani 2011].	10
Figure 1-4. Effet des particules fines de mâchefer sur l'affaissement [Kim 2011].	16
Figure 1-5. Effet des granulats de mâchefer sur le ressuage [Andrade 2009].	17
Figure 1-6. Effet des granulats de mâchefer sur la densité sèche [Kim 2011].	19
Figure 1-7. Effet des granulats de mâchefer sur la résistance en compression [Siddique 2013].	20
Figure 1-8. Résistance en compression en fonction de la teneur en mâchefer [Shi-Cong 2009].	21
Figure 1-9. Résistance en flexion en fonction de la teneur en mâchefer [Seung 2008].	22
Figure 1-10. Effet des granulats de mâchefer sur la résistance en traction [Ghafoori 1996].	23
Figure 1-11. Effet des granulats de mâchefer sur le module élastique [Siddique 2014].	24
Figure 1-12. Perte de masse des mortiers avec des ciments contenant 0% et 15% de poudre de mâchefer-(a) Attaque de 3% d'acide sulfurique ; (b) Attaque de 5% d'acide sulfurique [Savadogo 2015].	26
Figure 2-1. Granulat de mâchefer (a) brut ; (b) concassé.	31
Figure 2-2. Courbes granulométriques des granulats.	32
Figure 2-3. Cinétique d'absorption des granulats de mâchefer.	33
Figure 2-4. Observation au MEB des granulats de mâchefer.	33
Figure 2-5. DRX des granulats de mâchefer.	35
Figure 2-6. Représentation schématique d'un matériau poreux.	40
Figure 2-7. Dispositif de saturation et de pesée hydrostatique.	42
Figure 2-8. Dispositif de mesure de la perméabilité au gaz.	43
Figure 2-9. Dispositif de mesure de vitesses ultrasonores.	45
Figure 2-10. Schéma de placement de la sonde thermique Hot Disk.	46
Figure 2-11. Dispositif de mesure des propriétés thermiques par la méthode Hot Disk.	46
Figure 2-12. Dispositif d'adsorption-désorption sur poudre.	48
Figure 2-13. Analyseur Thermogravimétrique METTLER TOLEDO.	49
Figure 2-14. Microscopie Electronique à Balayage JEOL JSM 6301F.	50
Figure 2-15. Presse hydraulique de sollicitation mécanique.	51

Figure 2-16. Dispositif de mesure du module élastique.....	52
Figure 2-17. Cycle de charge-décharge imposés aux différents mortiers.....	52
Figure 2-18. Dispositif de flexion et presse hydraulique.....	53
Figure 2-19. Illustration de l'essai brésilien.....	54
Figure 2-20. Dispositif pour la mesure du retrait.....	56
Figure 2-21. Géométrie du dispositif utilisé pour le retrait empêché.....	57
Figure 2-22. Eprouvette annulaire après mise en place du mortier et système en cours d'acquisition.....	57
Figure 2-23. Dispositif de carbonatation accélérée avec l'enceinte climatique VötschVP 1300.....	58
Figure 2-24. Schéma de préparation et de l'imperméabilisation des faces planes des éprouvettes destinées à l'essai de carbonatation accélérée.....	59
Figure 3-1. Evolution de l'affaissement en fonction de la teneur en mâchefer.....	65
Figure 3-2. Evolution de la masse volumique à l'état frais en fonction de la teneur en mâchefer.....	66
Figure 3-3. Evolution de diminution de la masse volumique sèche en fonction de la teneur en mâchefer.....	68
Figure 3-4. Porosité communicante des différents mortiers.....	69
Figure 3-5. Observation au MEB du mortier M_0 montrant la porosité à 28 et son évolution à 90 jours de cure.....	70
Figure 3-6. Observation au MEB du mortier M_{100} montrant la porosité à 28 et son évolution à 90 jours de cure.....	70
Figure 3-7. Distribution porale des mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} (a) : 28 jours de cure ; (b) : 90 jours de cure.....	71
Figure 3-8. ATG/DTG des mortiers (a) : M_0 , (b) : M_{50} , (c) : M_{100} à 28 et 90 jours de durcissement.....	74
Figure 3-9. Evolution de la perméabilité en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.....	76
Figure 3-10. Image MEB montrant l'interface matrice granulat de sable.....	76
Figure 3-11. Image MEB montrant l'interface matrice granulat en mâchefer.....	77
Figure 3-12. Relation entre la perméabilité et la porosité connectée des mortiers à 28 jours de durcissement.....	77
Figure 3-13. Evolution de la propagation des ondes ultrasonores en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.....	79

Figure 3-14. Conductivité des différents mortiers à 28 et 90 jours de cure.	80
Figure 3-15. Image MEB présentant la compacité des mortiers (a) :M ₀ ; (b) : M ₁₀₀	81
Figure 3-16. Evolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique sèche.	81
Figure 4-1. Résistance en compression en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.....	85
Figure 4-2. Relation entre la résistance en compression et la masse volumique sèche.	87
Figure 4-3. Courbes contrainte-déformation obtenues après essais de compression.....	88
Figure 4-4. Photo montrant le profil de rupture des différents mortiers.	89
Figure 4-5. Module d'élasticité en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.....	90
Figure 4-6. Relation entre le module d'élasticité et la résistance en compression à 28 et 90 jours de durcissement.	91
Figure 4-7. Résistance à la traction en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.....	92
Figure 4-8. Résistance en flexion en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.....	93
Figure 4-9. Courbes Force-Flèche obtenues par des essais en flexion pour les différents mortiers.....	94
Figure 4-10. Evolution des retraits total et endogène des différents mortiers.....	98
Figure 4-11. Suivi de la perte de masse des différents mortiers.....	99
Figure 4-12. Evolution du retrait total des différents mortiers en fonction de leur perte de masse.	100
Figure 4-13. Retrait total en fonction de la perte de masse selon la représentation de Neville (a) : M ₀ ; M ₂₀ (b) ; M ₇₅ ; M ₁₀₀	101
Figure 4-14. Schéma du dispositif de retrait empêché.....	103
Figure 4-15. Evolution de la contrainte de traction en fonction du temps.	104
Figure 4-16. Cinétique d'évolution de fissures des mortiers M ₀ et M ₁₀₀	105
Figure 4-17. Ouverture de fissure après 60 jours.	106
Figure 5-1. Mécanisme de carbonatation de Ca(OH) ₂ [Thierry 2005].....	111
Figure 5-2. Profondeur de carbonatation des mortiers après 90 jours de cure humide et 28 jours de carbonatation accélérée.....	112
Figure 5-3. Profil de dégradation des mortiers après 90 jours de cure humide et 28 jours de carbonatation accélérée.	112

Figure 5-4. Porosité communicante des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.	113
Figure 5-5. ATG/DTG des mortiers sains et carbonatés (a) :M ₀ ; (b) : M ₅₀ ; (c) : M ₁₀₀	114
Figure 5-6. Perméabilité apparente des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.	117
Figure 5-7. Distribution des tailles de pores des mortiers M ₀ et M ₁₀₀ à l'état sain et carbonaté.	118
Figure 5-8. Résistance en compression des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.	119
Figure 5-9. Résistance en traction des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.	120
Figure 5-10. Mécanisme de lixiviation d'un matériau cimentaire [Hannawi 2011].	122
Figure 5-11. Zonation d'une pâte de ciment Portland de rapport E/C=0,4 après trois mois de lixiviation par eau pure [Adenot 1996].	124
Figure 5-12. Profil de dégradation des mortiers après 90 jours de cure humide et 28 jours de lixiviation au NH ₄ NO ₃	126
Figure 5-13. Porosité communicante des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.	127
Figure 5-14. Relation entre la profondeur dégradée et la porosité communicante.	128
Figure 5-15. Perméabilité apparente des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation	129
Figure 5-16. Résistance en compression des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.	130
Figure 5-17. Module d'élasticité des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation. .	131
Figure 5-18. Résistance en traction des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.	132

Listes des tableaux

Tableau 1-1. Composition élémentaire des MIOM [Wiles 1996].	8
Tableau 1-2. Composés chimiques des mâchefers [We Energies 2012].	11
Tableau 1-3. Propriétés physiques des MRCC [Sakshi 2013].	12
Tableau 1-4. Production et réutilisation des RCC par les pays producteurs [Vinai 2013].	13
Tableau 2-1. Propriété physique et chimiques du plastifiant [Sika 2013].	35
Tableau 2-2. Composition des différents mortiers.	36
Tableau 2-3. Composition des différents mortiers (Formulation A).	37
Tableau 2-4. Caractéristiques des mortiers obtenus selon la formulation A.	37
Tableau 2-5. Caractéristiques des mortiers obtenus selon la formulation B.	38
Tableau 3-1. Quantité d'air occlus des différents mortiers.	66
Tableau 3-2. Masse volumique à l'état durci des mortiers.	67
Tableau 3-3. Répartition porale et rayon moyen des pores des mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} à 28 et 90 jours de cure.	72
Tableau 3-4. Teneur en portlandite et calcite dans les mortiers.	75
Tableau 4-1. Module d'élasticité des différents mortiers.	89
Tableau 4-2. Contrainte de traction des différents mortiers.	92
Tableau 5-1. Plages de décomposition des carbonates de calcium des mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} après carbonatation accélérée.	115
Tableau 5-2. Teneur en portlandite et calcite dans les mortiers sains et carbonatés.	116
Tableau 5-3. Produit de solubilité des principaux hydrates du ciment durci [Kamali 2003].	124
Tableau 5-4. Profondeur lixiviée.	125

Introduction

Le béton est l'un des matériaux de construction les plus utilisés dans le monde avec une production d'environ 6 milliards de mètres cubes par an. Son faible coût de production et sa mise en œuvre aisée justifie son utilisation dans la réalisation de nombreux ouvrages de génie civil. La production du béton requiert cependant le prélèvement d'importantes ressources minérales et énergétiques et la fabrication du ciment libère dans la nature d'importantes quantités de dioxyde de carbone qui participent à l'effet de serre. Pour réduire ces impacts environnementaux et notamment la consommation de granulats, on recourt de plus en plus à des matériaux de substitution à faible incidence économique ou à des résidus et déchets industriels.

Ces sous-produits de l'industrie peuvent contribuer dans certains cas à améliorer notablement les propriétés du béton ; c'est le cas de la fumée de silice ou des cendres volantes de centrales thermiques qui sont devenus des constituants majeurs des bétons de hautes performances. Les sous-produits peuvent être aussi utilisés pour compenser partiellement la pénurie de granulats, pour réduire les coûts de production du béton, pour conférer de nouvelles propriétés aux bétons (bétons légers, bétons lourds) ou encore pour résorber des nuisances environnementales.

Notre thèse vise précisément à utiliser les granulats de mâchefer pour assurer une ou plusieurs de fonctions que nous venons d'énumérer. Elle résulte d'une collaboration entre le Laboratoire Eco-Matériaux de Construction (LEMC)/2iE de Ouagadougou, le Laboratoire de Génie civil et Génie Mécanique (LGCGM)/INSA de Rennes et la Société Nigérienne de Charbon (SONICHAR).

La SONICHAR dans sa mission de production de l'électricité à partir du charbon extrait localement sur le site de Tefereyre, génère en effet, annuellement, plus de 150 000 tonnes de déchets industriels appelés « mâchefers de charbon ». C'est le résidu de la combustion du charbon minéral (houille) dans les chaudières de la centrale thermique. Ce mâchefer stocké à ciel ouvert dans l'usine, induit des impacts environnementaux négatifs sur les plans sanitaire et esthétique. C'est pour réduire les nuisances de ce stock que la SONICHAR a confié au LEMC un projet de « Valorisation du mâchefer de charbon produit dans ses usines ».

Une première voie de valorisation a consisté à utiliser le mâchefer dans la production des briques de terre comprimée (BTC) Vinai et al [Vinai 2013]. Ces premiers travaux ont conduit à la construction de bâtiment en BTC de mâchefer sur le site de SONICHAR mais ils ont

également montré que la porosité élevée des mâchefers avait une grande incidence sur les propriétés mécaniques des briques obtenues.

Dans notre travail nous abordons une deuxième voie de valorisation qui consiste à utiliser le mâchefer non plus comme briques compactées mais comme composante granulaire des mortiers et bétons. Cette utilisation pose d'emblée plusieurs questions qu'il convient de prendre en compte dans l'élaboration de nouveaux matériaux contenant ce mâchefer. En effet, puisque le mâchefer est très poreux, la demande en eau pour la confection des mortiers sera également élevée. Il pourrait en résulter un accroissement de la porosité totale du mortier, une diminution de ces résistances mécaniques, un accroissement de la cinétique de pénétration des agents agressifs et finalement une faible durabilité. En revanche, la porosité élevée peut constituer un atout pour élaborer des matériaux légers, à faible conductivité thermique, et forte impédance acoustique.

L'objectif de notre travail est donc d'étudier les propriétés et le comportement des mortiers élaborés à partir de ce mâchefer pour en dégager les opportunités d'utilisation dans le domaine de la construction. Les résultats de notre étude sont présentés dans ce mémoire en cinq chapitres.

Le **premier** chapitre est consacré à la synthèse bibliographique. Il présente les différents types de mâchefers, leurs principales propriétés, leurs applications les plus courantes et leur utilisation dans la confection de matériaux cimentaires. Dans la plupart des études rapportées dans la littérature, le mâchefer est utilisé en substitution massique du gravier. Peu d'études ont été effectuées sur un remplacement du sable par le mâchefer et au démarrage de cette thèse aucune étude n'a examiné l'effet d'une substitution volumique du sable par les granulats de mâchefer. Le **second** chapitre présente les différents matériaux utilisés et les techniques expérimentales mises en œuvre dans la thèse. Deux méthodes de formulation ont été comparées.

Dans le chapitre **trois**, les mortiers retenus ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés physiques à l'état frais (maniabilité, volume d'air occlus, porosité communicante accessible à l'eau, masse volumique) et de leurs propriétés à l'état durci (perméabilité au gaz, distribution porale, vitesse de propagation des ondes ultrasonores, et conductivité thermique).

Le chapitre **quatre** étudie les propriétés mécaniques des mortiers élaborés. Les différents essais classiques (compression, traction par flexion, traction par fendage) ont été mis en œuvre pour déterminer les caractéristiques mécaniques de ces mortiers (résistance en compression, module d'élasticité, résistance en traction). Ce chapitre examine également l'effet de l'incorporation des

granulats de mâchefer sur les variations dimensionnelles et la fissuration liées au retrait. L'essai de l'anneau (ring-test) a été notamment utilisé pour étudier le retrait empêché.

Le chapitre **cinq** examine la durabilité des mortiers dans différents environnements agressifs. A cet effet, les mortiers ont été soumis d'une part, à des essais accélérés de carbonatation en milieu riche en CO₂ et d'autre part à des essais accélérés de lixiviation en présence de nitrate d'ammonium. Au cours de ces essais, l'évolution des caractéristiques des mortiers a été suivie à l'aide de mesures non destructives (porosité communicante, perméabilité au gaz, vitesse de propagation d'ondes ultrasonores), et de mesures destructives (résistance en compression, en traction et module d'élasticité).

Le mémoire s'achève sur les conclusions et perspectives de la thèse.

Chapitre 1 Synthèse bibliographique

Sommaire

Chapitre 1 Synthèse bibliographique	4
1.1. Introduction	5
1.2. Les mâchefers	5
1.2.1. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)	5
1.2.2. Caractérisation physico-chimique des MIOM	7
1.2.2.1. Composition chimique	7
1.2.2.2. Propriétés physiques	8
1.2.3. Mâchefer des résidus de la combustion de Charbon (MRCC)	9
1.2.4. Caractérisation physico-chimique des MRCC	10
1.2.4.1. Composition Chimique	11
1.2.4.2. Propriétés physiques	11
1.3. Les voies de valorisation des MRCC dans la construction	12
1.3.1. Utilisation du (MRCC) dans les travaux publics	13
1.3.2. Utilisation du (MRCC) dans les matériaux cimentaires	14
1.3.2.1. Travaux sur les matériaux cimentaires à l'état frais	14
1.3.2.2. Travaux sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état durci	18
1.4. Conclusion	27

1.1. Introduction

Ce chapitre propose une synthèse bibliographique sur les matériaux cimentaires à base des granulats de mâchefers. Par rapport aux objectifs de l'étude, cette synthèse présente les différents types de mâchefers, les propriétés à l'état frais et à l'état durci des matériaux cimentaires à base de mâchefers et leur durabilité vis-à-vis de leur environnement. Cette bibliographie doit ensuite nous permettre d'orienter le plan d'étude par rapport aux objectifs fixés.

Après une brève généralité des différents types de mâchefers, nous présenterons les voies de valorisation des mâchefers de résidus de la combustion de charbon (MRCC) dans le domaine de la construction. Une synthèse sur le comportement à l'état frais sera détaillée afin d'identifier les paramètres à prendre en compte lors de la mise en œuvre de ces matériaux. Nous poursuivrons par la présentation des propriétés à l'état durci (propriétés physiques, mécaniques et durabilité).

1.2. Les mâchefers

Les mâchefers sont des résidus à l'état solide qui peuvent être produits par deux types de procédés ; soit par incinération des déchets domestiques ou ordures ménagères, soit par combustion du charbon.

1.2.1. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)

Dans de nombreux pays, les procédés d'incinération des ordures ménagères sont devenus des alternatives efficaces qui permettent d'éviter la mise en décharge ou l'enfouissement. Le procédé d'incinération utilisant la technique du four à grille comporte quatre étapes principales [Gagnepain 1998] :

Première étape : les ordures ménagères sont homogénéisées et acheminées dans la chambre de combustion à l'aide d'un grappin.

Deuxième étape : avec une température de combustion comprise entre 900 et 1000°C, les déchets subissent à l'intérieur de la chambre de combustion trois phases successives : séchage, combustion et extinction/évacuation.

Troisième étape : la chaleur dégagée par la combustion des ordures ménagères est récupérée sous forme de vapeur. La vapeur ainsi produite est valorisée en alimentant un réseau de chauffage ou en générant de l'électricité.

Quatrième étape : à la sortie de la chaudière, les fumées contiennent des produits de combustion gazeux (CO_2 , HCl , SO_2 , NO_x , ...). Le traitement de ces fumées comprend le dépoussiérage, la neutralisation des gaz, le traitement des dioxines, furanes et oxydes d'azote.

La Figure 1-1 schématise la filière simplifiée de l'incinération des ordures ménagères et du traitement des MIOM en vue de valorisation [Quilici 2003]. D'après ce schéma simplifié, on note que pour une tonne d'ordures ménagères incinérées, le four génère i°) 250 kg d'un résidu solide appelé (MIOM), que l'on récupère à la base du four ; ii°) 30 kg de cendres volantes ou des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) et iii°) 6000 m^3 de gaz à traiter avant rejet dans l'atmosphère.

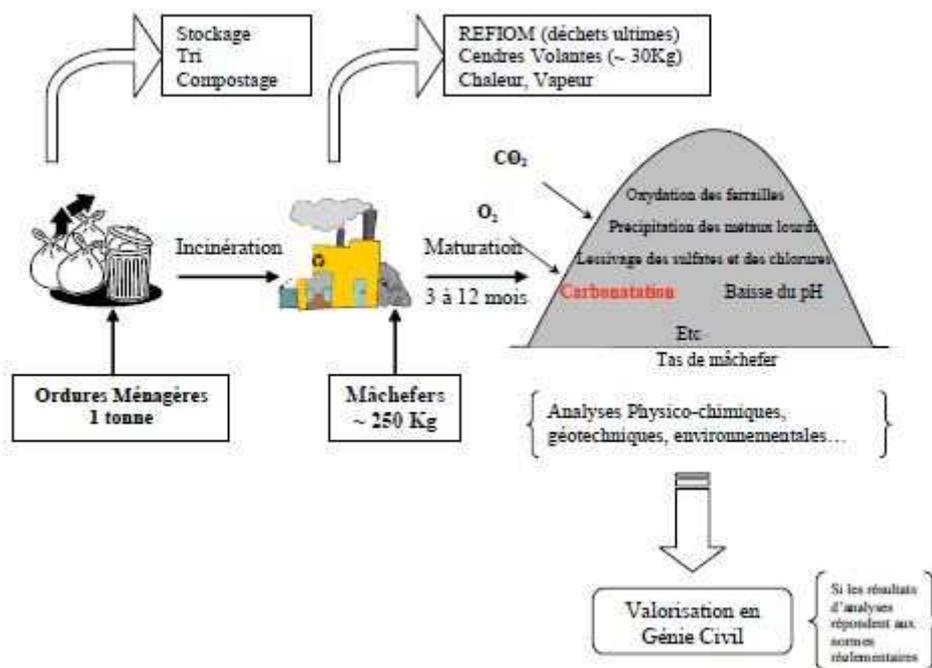


Figure 1-1. Schéma simplifié de la filière incinération des ordures ménagères [Quilici 2003].

Après combustion, les mâchefer sont extraits des foyers, en général par des poussoirs, et refroidis par voie humide, on parle «d'extinction» des MIOM. Ils contiennent alors entre 20 et 30% d'eau et ont l'aspect d'une grave gris sombre hétérogène. Cette grave contient un mélange de verre, de silice, d'alumine, de calcaire, de chaux, d'imbrûlés, d'eau et de métaux lourds (à l'état de traces) dont la teneur totale peut atteindre 1%.

Le MIOM est par nature un matériau évolutif, il subit des évolutions physicochimiques et biologiques qui peuvent durer plusieurs mois. De ce fait, il est généralement évacué vers des installations de maturation et d'élaboration (IME) où il est stocké durant trois à douze mois maximum (réglementation) avant d'être valorisé dans les structures routières.

1.2.2. Caractérisation physico-chimique des MIOM

D'après la littérature, les MIOM contiennent de nombreux déchets métalliques, des résidus minéraux incombustibles et des imbrulés provenant de la combustion imparfaite des constituants peu combustibles ou trop humides lors de leur introduction dans le four. Les caractéristiques physiques et chimiques des MIOM dépendent de la composition des ordures ménagères, du type de four, de la température d'incinération, des conditions d'opération, etc. [Li 2004] [Lam 2010].

1.2.2.1. Composition chimique

La composition élémentaire de MIOM en provenance de plusieurs types d'incinérateurs est présentée dans le Tableau 2 [Wiles 1996].

- Les éléments majoritaires (>10000 mg/kg) présents dans le MIOM classés par ordre décroissant d'abondance sont : Si, Fe, Ca, Al, Na, K et C. Ces éléments représentent 80 à 90% de la masse du mâchefer.
- Les éléments minoritaires (>1000 mg/kg et < 10000 mg/kg) sont composés de : Mg, Ti, Cl, Mn, Ba, Zn, Cu, Pb et Cr.
- Les éléments traces (< 1000 mg/kg) regroupent les éléments suivants : Sn, Sb, V, Mo, As, Se, Sr, Ni, Co, Ce, Ag, Hg, B, Br, F et I. Le mercure étant très volatile, il se retrouve essentiellement dans les rejets gazeux et dans les résidus de l'épuration des fumées.

Tableau 1-1. Composition élémentaire des MIOM [Wiles 1996].

Elément	mg/kg	Elément	mg/kg
Ag	0,29 – 37	Mn	83 – 2 400
Al	22 000 – 73 000	Mo	2,5 – 280
As	0,12 – 190	N	110 – 900
B	38 – 310	Na	2 900 – 42 000
Ba	400 – 3 000	Ni	7 – 4 300
C	10 000 – 60 000	P	1 400 – 6 400
Ca	37 000 – 120 000	Pb	98 – 14 000
Cd	0,3 – 71	S	1 000 – 5 000
Cl	800 – 4 200	Sb	10 – 430
Co	6 – 350	Se	0,05 – 10
Cr	23 – 3 200	Si	91 000 – 310 000
Cu	190 – 8 200	Sn	2 – 380
Fe	4 100 – 150 000	Sr	85 – 1 000
Hg	0,02 – 7,8	Ti	2 600 – 9 500
K	750 – 16 000	V	20 – 120
Mg	400 – 26 000	Zn	610 – 7 800

1.2.2.2. Propriétés physiques

Les MIOM se présentent sous forme de granules grisâtres, friables, hétérogènes et de diamètres variables (Figure 1-2). En sortie d'incinérateur, la fraction granulométrique majoritaire d'un MIOM est souvent comprise entre 0 et 40 mm. Les particules ayant un diamètre supérieur à 10 cm représentent plus de 20 % en masse du mâchefer, ce sont essentiellement des métaux ferreux et non ferreux, des scories et des matériaux de type construction. La fraction des particules ayant un diamètre inférieur à 10 cm est uniforme et contient plus de 10 % de fines (< 2 cm). Les MIOM sont des granulats très poreux pouvant absorber plus d'eau (jusqu'à environ 30%) que les granulats naturels [Quilici 2003].

La masse volumique apparente du MIOM à l'état sec après concassage et déferrailage est comprise entre 1100 et 1200 kg/m³. La masse volumique réelle est de l'ordre de 2500 kg/m³

(Coutaz 1996). Ce qui en fait un matériau plutôt léger par rapport aux granulats naturels (Goacolou 2001).



Figure 1-2 Echantillon de MIOM

1.2.3. Mâchefer des résidus de la combustion de Charbon (MRCC)

De nos jours, les seules activités qui produisent des mâchefers des résidus de la combustion de charbon sont les centrales thermiques au charbon. Dans les centrales thermiques au charbon, ce dernier est brûlé dans une chaudière ou fournaise et la chaleur dégagée transforme l'eau d'un circuit fermé en vapeur. Cette vapeur entraîne une turbine couplée à un alternateur, qui génère l'électricité (Figure 1-3). La vapeur redevient ensuite de l'eau liquide en traversant le condenseur, puis repart pour un nouveau cycle vers la chaudière. Dans ces installations fonctionnant généralement en continu, les différents résidus de combustion du charbon doivent être gérés.

Les centrales thermiques au charbon génèrent deux types de résidus de la combustion de charbon (RCC) : i°) les cendres volantes ; ii°) les résidus solides ou les MRCC (Figure 1-3). Les cendres volantes résultent de la combustion du charbon dans les chaudières. Elles sont constituées des composants inorganiques, présents dans le charbon, qui fusionnent entre eux pendant la combustion et deviennent une matière particulaire de très petite taille. Pendant qu'elles sont évacuées par les gaz d'échappement, elles se solidifient et prennent une forme sphérique. Elles sont ensuite collectées par des dépoussiéreurs électrostatiques et/ou des filtres. La taille de ces particules varie entre 0,074 et 0,005 mm [Ariffin 2007]. Les MRCC peuvent être produits par deux types de chaudière. Une chaudière de type fond sec produit des mâchefers gris de la taille d'un sable fin à moyen, comparable à des cendres. Une chaudière de type fond humide produit des mâchefers noirs de la taille d'un sable grossier ou gravier.

Quand le charbon est brûlé dans une chaudière de type à fond sec, environ 80 % des matériaux non brûlés (cendres volantes) sont entraînés par les gaz d'échappement. L'autre 20 % des matériaux non brûlés se déposent non pas dans le fond de la chaudière, mais dans une trémie. Lorsqu'une quantité suffisante y est présente, les résidus sont enlevés par des jets d'eau sous pression, puis transportés soit dans un bassin de décantation ; soit dans un étang à cendres.

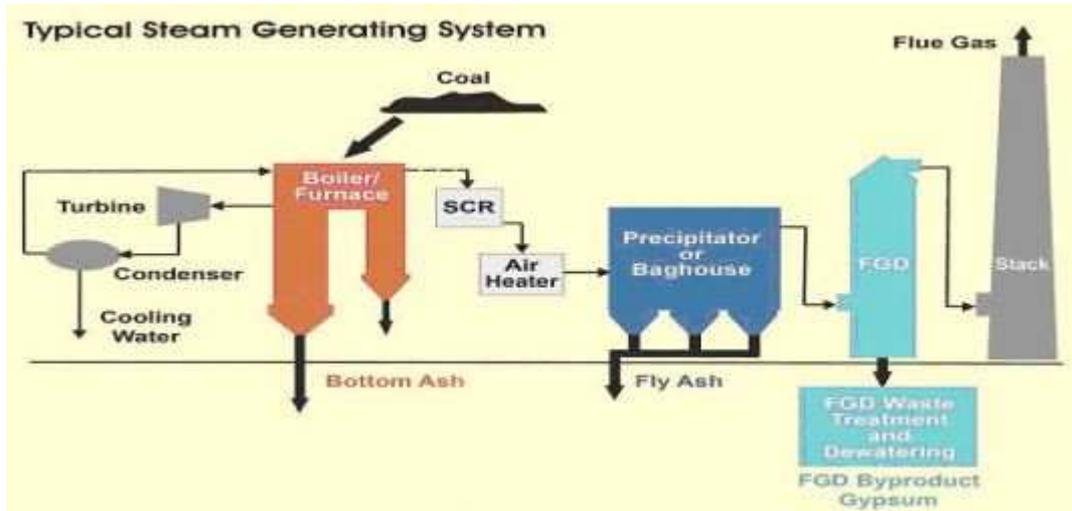


Figure 1-3 Schéma de production des RCC [Mohd Sani 2011]

Dans une chaudière de type à fond humide, les cendres volantes constituent de 20 à 50 % des RCC, selon le type de chaudière à fond humide. Les cendres, quant à elles, sont déposées et conservées dans le fond de la chaudière où elles fondent. Le fond de la chaudière présente un orifice qui peut être ouvert de façon à permettre à ces cendres fondues de tomber dans une fosse remplie d'eau. Lorsque les cendres sont mises en contact avec cette eau, elles se fracturent, cristallisent et forment un matériau noir, angulaire et vitreux. Les trémies sont nettoyées avec des jets d'eau sous pression, puis le résidu est entraîné dans un bassin de décantation ou un étang à cendres [Federal Highway Administration 2012].

1.2.4. Caractérisation physico-chimique des MRCC

Les propriétés physiques et chimiques du mâchefer de charbon varient et dépendent du type, de la source et de la finesse du charbon brûlé et du type d'opération de combustion [Özkan 2007]. Les particules du mâchefer ont une taille variant de celle du sable fin aux graviers.

1.2.4.1. Composition Chimique

La composition chimique des mâchefers varie grandement selon la source et le type de charbon utilisé, mais aussi selon la technologie de combustion utilisée (température de combustion, additifs utilisés, mode de récupération des cendres, etc.) [We Energies 2012]. Des métaux lourds comme le mercure, le plomb et le cadmium sont présents en très faibles quantités dans les MRCC. Le Tableau 1-1 présente les principaux constituants chimiques des mâchefers.

Tableau 1-2. Composés chimiques des MRCC [We Energies 2012].

Composé	Mâchefer de charbon bitumineux, chaudière à fond sec [%]	Mâchefer de charbon semi-bitumineux, chaudière à fond sec [%]	Mâchefer de charbon bitumineux, chaudière à fond humide [%]	Mâchefer de charbon lignite, chaudière à fond humide [%]
SiO ₂	61	46,75	48,9	40,5
Al ₂ O ₃	25,4	18,76	21,9	13,8
Fe ₂ O ₃	6,6	5,91	14,3	14,2
CaO	1,5	17,8	1,4	22,4
MgO	1	3,96	5,2	5,6
Na ₂ O	0,9	1,28	0,7	1,7
K ₂ O	0,2	0,31	0,1	1,1

Ce tableau montre que les MRCC sont constitués principalement des dioxydes de silice (SiO₂), des dioxydes d'aluminium (Al₂O₃), des trioxydes de fer (Fe₂O₃) et des oxydes de calcium (CaO) [Singh 2014].

1.2.4.2. Propriétés physiques

Les particules des MRCC sont généralement angulaires et poreuses avec des surfaces rugueuses. Le mâchefer comparé au sable naturel, est plus léger et fragile. La densité des MRCC dépend principalement de la teneur en oxyde de fer du charbon minéral. La littérature montre que la valeur de la densité est comprise entre 1,39 et 3,18 [Kim 2011] [Siddique 2013]. Le Tableau 1-2 récapitule quelques caractéristiques physiques des MRCC qui ont fait l'objet des

études antérieures. On constate à partir de ces résultats que de façon générale, les mâchefers sont des matériaux naturellement légers comparés au sable ou au gravier. Ils présentent des coefficients d'absorption d'eau assez élevés, ce qui peut être justifié par leur caractère poreux.

Tableau 1-3. Propriétés physiques des MRCC [Sakshi 2013].

Propriétés	Résultats	Chercheurs
Masse volumique réelle (t/m ³)	1,87	[Kim 2010]
	1,98	[Siddique 2013]
	2,8	[Vinai 2013]
	1,39	[Topcu 2010]
	2,39	[Kurama 2007]
Masse volumique apparente (t/m ³)	1,39	[Yuksel 2007]
	0,660	[Yuksel 2007]
Coefficient d'absorption d'eau (%)	5,45	[Kim 2010]
	31,58	[Siddique 2013]
	12,1	[Topcu 2010]

1.3. Les voies de valorisation des MRCC dans la construction

La valorisation des déchets dans la construction est déjà effective depuis quelques années et représente d'importants volumes en progression pour certains déchets. La valorisation des déchets permet de réaliser d'importantes économies de matières premières et de limiter ainsi la pression anthropique sur les milieux naturels tant au niveau de la mise en décharge que de l'exploitation des matériaux naturels. Depuis quelques années, le mâchefer fait l'objet de nombreuses études en ce qui concerne son utilisation comme matière première dans l'élaboration des matériaux de construction, notamment dans la stabilisation des couches de chaussées, les matériaux cimentaires, etc.

De récentes études [Devlin 2010] ont montré que la production mondiale des MRCC est estimée à plus de 600 millions de tonnes. Le Tableau 1-3 donne une estimation quantitative des productions de MRCC et leurs réutilisations dans les pays producteurs.

Tableau 1-4. Production et réutilisation des RCC par les pays producteurs [Vinai 2013].

Pays	Production des RCC (Mt)	Réutilisation (Mt)	Taux de réutilisation(%)	Année
Chine	350	203	58	2010
USA	118,1	50,2	42,5	2010
Inde	105	28,3	27	2005
EU15 ¹	51,8	47,7	90,7	2009
Australie	14,1	5,8	41	2010
Japon	11	10,6	97,2	2006
Canada	6,4	1,9	30	2006
Total	656,4	347,5	55,2	-

On constate à partir de ce tableau qu'environ 55% de la production globale de mâchefer est réutilisée. Près de la moitié de la production reste donc inutilisée et ceci peut poser des problèmes environnementaux au niveau du stockage et de la pollution des sols, cours d'eau et aquifères. Il est alors important d'envisager de nouvelles voies de valorisation de ces déchets, de perpétuer et d'améliorer les voies existantes afin de limiter les impacts négatifs du stockage de ces déchets.

1.3.1. Utilisation du MRCC dans les travaux publics

De nombreuses études ont montré que les mâchefers, sous forme de grains ou de poudre, peuvent être utilisés dans la stabilisation des sous-couches de chaussées. Churchill et Amirghanian ont montré que le mâchefer peut être utilisé dans la structure routière comme sous-couche [Churchill 1999]. Des études menées par Naik et al [Naik 2003] ont montré que la capacité portante des couches de formes routières peut être nettement améliorée lorsqu'on remplace le ciment par la poudre de mâchefer dans des proportions massiques variant de 25 à 30%.

En 2004, Naik et al. [Naik 2004] ont étudié la résistance en compression des briques de pavés à base de mâchefer à des substitutions de 5 à 70% du sable naturel. Les résultats de ces études

¹ Les 15 pays d'Europe qui formaient l'union européenne entre 1995 et 2004. Ils sont cités aujourd'hui comme les pays les mieux développés en Europe sur le plan économique.

ont indiqué que les pavés de résistance minimale 24 MPa peuvent être produits avec le granulat de mâchefer.

1.3.2. Utilisation du MRCC dans les matériaux cimentaires

Ces dernières années, l'utilisation des différents types de déchets industriels comme addition dans la production des matériaux cimentaires a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Les études portant sur l'incorporation du mâchefer dans l'industrie cimentaire a donné des résultats prometteurs. Certains auteurs ont étudié les propriétés de ces nouveaux matériaux à l'état frais, mais la majeure partie des travaux est orientée sur les propriétés mécaniques.

1.3.2.1. Travaux sur les matériaux cimentaires à l'état frais

a. Rhéologie

De nombreux auteurs ont utilisé les essais d'affaissement ou d'étalement pour étudier les modifications qu'entraîne le remplacement des granulats naturels par les granulats de mâchefer de charbon sur les propriétés à l'état frais. Pour un premier groupe de chercheurs l'incorporation de charbon de mâchefer dans le béton exerce un effet négatif sur la maniabilité des bétons à l'état frais. L'affaissement diminue d'une façon importante lorsqu'on augmente la quantité de granulats en mâchefer. Ce résultat a notamment été signalé par les auteurs cités ci-dessous.

[Aramraks 2006] a observé que l'incorporation de sable de mâchefer dans le béton augmente la demande en eau de gâchage. Il a ainsi trouvé que pour une substitution de 50% et 100% en masse de sable par des granulats en mâchefer de granulométrie équivalente et pour une ouvrabilité comprise entre 60 à 90 mm, la demande en eau était supérieure d'environ 25% à 50% par rapport à la demande en eau du béton de référence. Siddique et Singh [Siddique 2014] ont observé une diminution de l'affaissement lorsque le sable est substitué à un taux de 100% par le mâchefer dans la production du béton. Les résultats de leur étude indiquent que l'affaissement passe de 70 mm à 10 mm lorsque le mâchefer est utilisé à 100%. Aggarwal et al [Aggarwal 2007] obtiennent un béton ferme pour un taux de substitution de 50% des granulats naturels par des granulats du charbon de mâchefer. Ils ont aussi remarqué que le facteur de vibration diminue avec l'augmentation du taux de substitution de granulats de mâchefer. Une substitution de 0% à 50% du gravier par le mâchefer entraîne une diminution

du facteur de vibration de 0,9 à 0,82. Chun et al [Chun 2008] ont aussi observé que l'affaissement diminue avec l'incorporation du taux de granulats de mâchefer.

Pour un deuxième groupe de chercheurs, la maniabilité des matériaux à base de granulats de mâchefer est tout aussi bonne lorsqu'on tient compte de l'eau absorbée par les grains de mâchefer.

Shi-Cong et al [Shi-Cong 2009] ont étudié l'effet des granulats de mâchefers sur l'affaissement du béton en préparant des mélanges contenant 0%, 25%, 50%, 75%, 100% de particules de mâchefers saturés à l'eau en remplacement du sable (substitution massive). Les résultats ont montré que l'affaissement augmente quand le taux de substitution de mâchefers croît. Cette augmentation s'explique par le fait que les particules de mâchefer étaient saturées avant mélange, la quantité d'eau libre nécessaire au gâchage est la même que celle des granulats naturels qu'ils remplacent.

Yuksel et Genc [Yuksel 2007] ont déterminé l'ouvrabilité des bétons réalisés avec les granulats des résidus de laitier de hauts fourneaux, de mâchefer et de cendre volante. Ils ont trouvé pour un taux de substitution du sable naturel par le sable de mâchefer variant de 10% à 40%, avec des dosages en cendre volante de 35 kg/m³, en ciment de 350 kg/m³ et en eau de 165 l/m³, qu'une amélioration de l'ouvrabilité par rapport à celui du béton conventionnel était observée.

Kim HK et Lee [Kim 2011] ont observé que l'étalement ne change pas avec l'utilisation des particules fines de mâchefers ayant des pores de 0,1 à 10 µm. La Figure 1-4 montre que l'étalement ne varie pas lorsque la substitution volumique de ciment par des particules fines de mâchefer augmente. Ils constatent que les particules fines de mâchefers ont une porosité plus faible, un coefficient d'absorption d'eau de 5,45% et une viscosité plus faible que le ciment.

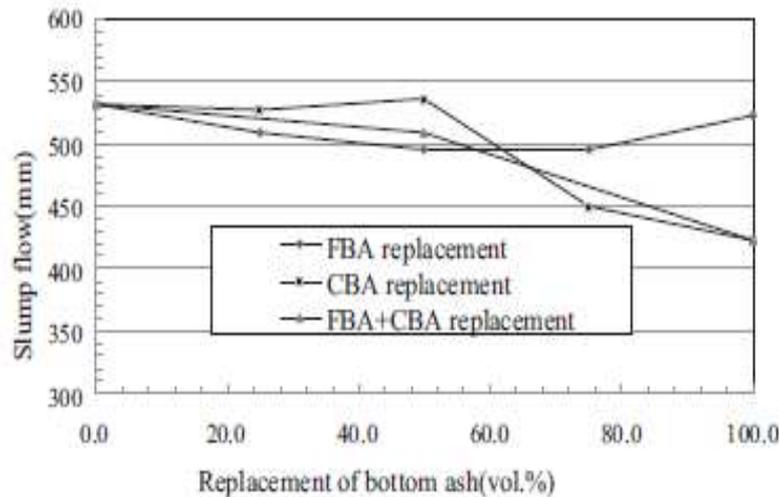


Figure 1-4. Effet des particules fines de mâchefer sur l'affaissement [Kim 2011].

Kim Joen et Lee [Kim 2012] ont montré qu'en remplaçant du gravier par le mâchefer dans le béton, on observe une augmentation du temps d'écoulement du béton qui, selon les auteurs, est due à la présence de l'eau absorbée ajoutée lors du mélange. Bien que les différents auteurs aient des avis partagés sur la question, il faut noter que ces résultats sur l'affaissement dépendent du mode de formulation.

Lorsque le coefficient d'absorption du mâchefer n'est pas pris en compte, une partie de l'eau de gâchage est absorbée par les particules poreuses du mâchefer, cela se traduit par une réduction de l'eau libre qui assure la fluidification du matériau. Par conséquent, on observe une diminution de l'affaissement et de l'étalement.

Par contre, lorsque l'eau absorbée par les granulats est pris en compte dans la formulation, on observe une augmentation de l'affaissement. Toutefois, il est important d'établir la cinétique d'absorption du mâchefer afin de déterminer le temps d'absorption avant le malaxage.

b. Ressuage

Le ressuage est un type spécial de ségrégation qui se traduit par un mouvement d'ensemble des éléments solides du béton vers le bas tandis que l'eau percole en sens inverse. Au niveau visuel, le ressuage s'observe par une mince pellicule d'eau à la surface du béton.

L'amplitude, le débit d'eau et la vitesse de ressuage du béton dépendent en grande partie du rapport E/C, de la propriété du ciment (Surface spécifique) et des propriétés physiques des granulats fins surtout les fines inférieurs à 150 μm . L'ensemble des chercheurs qui ont travaillé

sur le sujet de substitution du mâchefer par les granulats naturels ont montré que l'amplitude de ressuage du béton de mâchefer est plus élevée par rapport au béton ordinaire.

Andrade et al. [Andrade 2009] montrent que si on remplace le sable par les granulats de mâchefer de granulométrie équivalente dans le béton, la quantité d'eau perdue par ressuage, le temps de ressuage et la vitesse du ressuage augmentent par rapport à celui du béton conventionnel. Les résultats présentés sur la Figure 1-5 montrent que la perte d'eau obtenue avec un béton incorporant 25% et 50% de granulat en mâchefer est proche de celle du béton de référence, alors qu'à 75% et 100% d'incorporation de mâchefer, la quantité d'eau perdue par ressuage est remarquablement élevée.

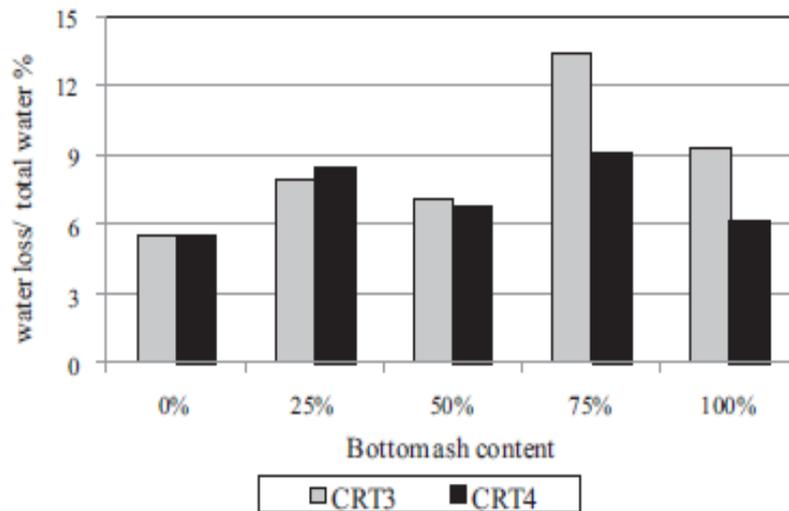


Figure 1-5. Effet des granulats de mâchefer sur le ressuage [Andrade 2009].

Cette tendance a été confirmée par Ghafoori et Bucholc [Ghafoori 1996] qui montrent qu'en raison de la demande en eau de gâchage élevée, le béton de mâchefer présente un degré de ressuage plus élevé que celui du béton conventionnel. Ils ont indiqué que pour un béton de mâchefer à faible dosage en ciment, l'amplitude du ressuage est de 84% par rapport au béton ordinaire et de 100% pour un dosage en ciment élevé. Ils ont aussi noté que l'amplitude a diminué de 50% lorsque le superplastifiant a été incorporé à faible dosage mais pour un dosage élevé de super- plastifiant l'amplitude du ressuage était remarquablement inférieure à celle de béton conventionnel.

c. Temps de prise

Le problème de temps de prise des matériaux cimentaires à addition de mâchefer a été déjà abordé et les résultats des recherches ont montré que l'incorporation des granulats en mâchefer dans le béton augmente le temps de prise. La raison principale est la demande en eau de gâchage très élevée pour atteindre l'ouvrabilité désirée.

Ghafoori et Bucholc [Ghafoori 1996] ont étudié l'effet de l'incorporation de granulats en mâchefer sur le temps de prise du béton. Ils ont observé que la moyenne des résultats du début et de fin de prise du béton de mâchefer a augmenté de 6,3% et 9,5% respectivement par rapport au béton de référence. Lorsqu'un superplastifiant de type réducteur d'eau est incorporé dans le béton de mâchefer, le temps de prise est amélioré. Pour un dosage en ciment de 475 kg/m^3 , le début de prise a diminué de 3,30 h à 3,00 h avec l'utilisation du superplastifiant dosé à 0,35 l/45kg et à 2,5 h pour un dosage de 0,70 l/45kg. La fin de prise quant à elle passe de 4,40 h à 4,00 et 3,70 h pour les mêmes dosages de superplastifiant.

Andrade et al. [Andrade 2009] ont étudié l'influence d'addition de proportions variant de 0% à 100% de granulats de mâchefer sur le temps de prise du béton. Ils ont observé que le début et la fin de prise étaient retardés. Jaturapitakkul et Cheerarot [Jaturapitakkul 2003] ont confirmé cette même tendance en étudiant le temps de prise de la pâte d'un ciment composé de la poudre de mâchefer. Une substitution de 30% de ciment par la poudre de mâchefer augmente respectivement le début et la fin de prise de 23 min et 30 min par rapport à la référence.

1.3.2.2. Travaux sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état durci

a. Densité

La densité du béton varie en fonction de la densité des granulats utilisés. Ainsi, lorsqu'on substitue des matériaux tels que le sable ou le gravier par le mâchefer de densité plus faible, on doit s'attendre logiquement à une diminution de la masse volumique de l'ensemble.

Kim et Lee [Kim 2011], avec une formulation composée de 143 kg/m^3 de fumée de silice, 14 kg/m^3 de superplastifiant, 187 kg/m^3 d'eau et 607 kg/m^3 de ciment, ont étudié l'effet de la substitution des granulats par le mâchefer sur la densité du béton.

Des éprouvettes faisant varier le taux de mâchefer de 0% à 100% en remplacement du sable, du gravier et une combinaison du sable et du gravier ont été étudiées. Les résultats présentés sur la Figure 1-6 indiquent une diminution linéaire de la densité du béton avec l'augmentation du pourcentage de mâchefer. Cette tendance peut être attribuée à la densité du mâchefer inférieure à celle des granulats naturels.

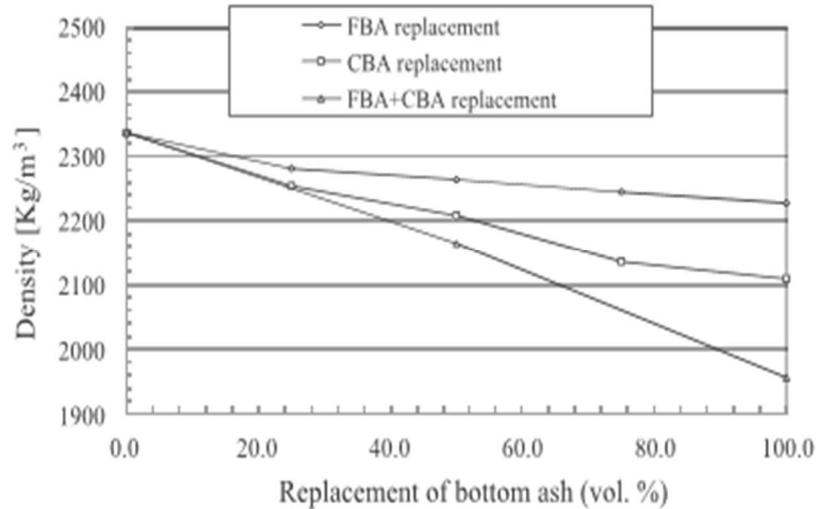


Figure 1-6. Effet des granulats de mâchefer sur la densité sèche [Kim 2011].

Singh et Siddique [Singh 2014] sont parvenus aux mêmes résultats en étudiant les propriétés mécaniques et microstructurales du béton contenant le mâchefer comme substituant du sable. Ils concluent que cette diminution de la masse volumique du béton de mâchefer est due à la faible densité des granulats de mâchefer.

Andrade et al. [Andrade 2007] ont démontré que la densité du béton de mâchefer diminue de 25% par rapport à celle du béton témoin, en utilisant un mâchefer de densité $1,65 \text{ g/cm}^3$ et un module de finesse de 1,55 comme le sable dans le béton.

Topcu et Bilir [Topcu 2010] dans leur travaux ont évalué la densité du béton à base des granulats de mâchefer à 7 et 28 jours pour une formulation composée de 500 kg/m^3 de ciment, 3 kg/m^3 d'adjuvant réducteur d'eau et d'un mâchefer avec une densité de $1,39$. Ils ont constaté que le remplacement massique du sable naturel par le mâchefer dans le béton entraîne une diminution de la masse volumique. Les bétons contenant 100% de sable de mâchefer ont présenté une masse volumique de $1,23 \text{ kg/dm}^3$ et $1,35 \text{ kg/dm}^3$ respectivement à 7 et 28 jours contre $2,23 \text{ kg/dm}^3$ et $2,28 \text{ kg/dm}^3$ pour le béton de référence.

b. Résistance en compression

La résistance à la compression du béton ou du mortier est l'une des propriétés mécaniques les plus caractéristiques car elle donne une idée globale sur la qualité du béton et dépend essentiellement de plusieurs facteurs tels que la nature du ciment, le rapport eau/ciment, la porosité, et la nature des granulats. Plusieurs auteurs ayant étudié les bétons contenant les granulats de mâchefer ont observé une légère diminution de la résistance en compression.

Ainsi, selon Rafat Siddique [Siddique 2013] la résistance en compression du béton diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation du mâchefer ; comme illustré sur la Figure 1-7, où le sable naturel est remplacé par le mâchefer de granulométrie équivalente dans des proportions massiques variant de 0 à 30%. Il constate aussi que la résistance augmente avec l'âge de cure du béton.

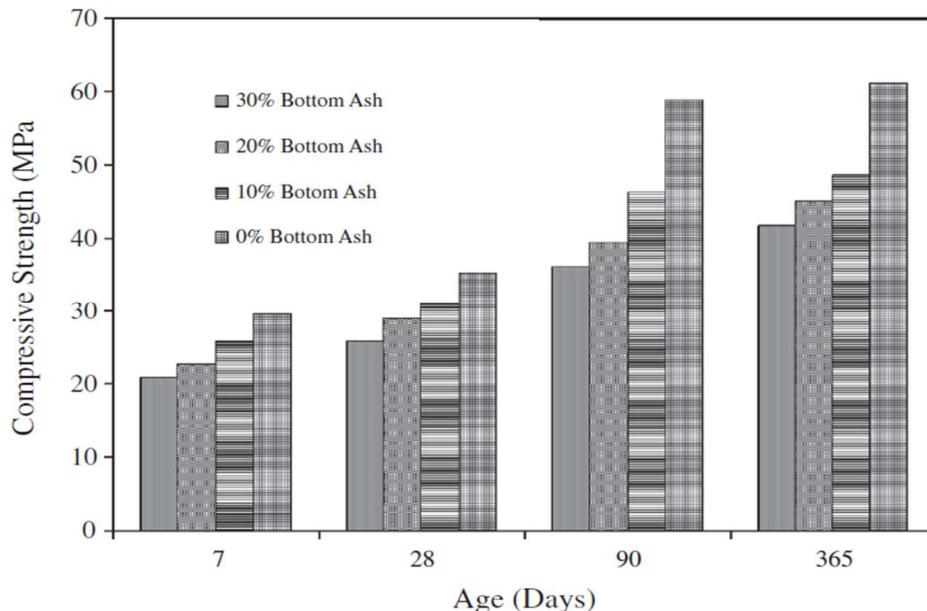


Figure 1-7. Effet des granulats de mâchefer sur la résistance en compression [Siddique 2013].

Targan et al. [Targan 2003] ont montré qu'à deux jours de cure, le béton contenant 10% de granulats de mâchefer a une résistance inférieure au béton de référence. Cependant, à long terme, la résistance obtenue est supérieure à celle du béton de référence. L'auteur attribue cette augmentation de résistances à l'activité pouzzolanique des particules fines du mâchefer, qui démarre généralement à partir du 14^{ème} jour de cure [Siddique 2014].

Bai et al [Bai 2003] ont étudié l'effet du mâchefer sur les différentes propriétés du béton en remplaçant le sable naturel par 0%, 30%, 50%, 70% et 100% de mâchefer. Le rapport E/C fixé

à 0,45 et 0,55 et le ciment dosé à 382 kg/m³. Les résultats des essais mécaniques ont indiqué que, pour les deux valeurs du rapport E/C la plupart des éprouvettes confectionnées présentent, à 28 jours d'âge, une résistance en compression inférieure à celle du béton de référence. Toutefois à 365 jours d'âge, les résistances sont comparables à celle du béton de référence.

Topcu et Bilir [Topcu 2010] ont examiné l'influence du mâchefer sur la résistance en compression à 7 et 28 jours de durcissement des bétons avec une substitution du gravier par le mâchefer. Les proportions étudiées par Topcu et Bilir varient de 10 à 100% de mâchefer. Ils concluent que les valeurs de résistance en compression diminuent avec l'augmentation de la teneur en mâchefer, et que le taux de diminution à 7 jours est identique à celui de 28 jours. Ces conclusions ont été confirmées par les travaux d'Aramraks [Aramraks 2006] et Yuksel et al. [Yuksel 2007] qui ont aussi étudié l'utilisation du mâchefer dans la production du béton.

Toutefois, certains auteurs, lors de leurs études, sont parvenus à des résultats différents. Les travaux cités ci-dessous tendent à confirmer ces résultats.

Kou Shi-Cong et Poon Chi-Shun [Shi-Cong 2009] indiquent que pour un affaissement identique, la résistance en compression du béton de mâchefer dépasse celle de la référence. Comme on peut le constater sur la Figure 1-8, la résistance en compression augmente avec l'augmentation du taux de mâchefer et dépasse celle du béton de référence.

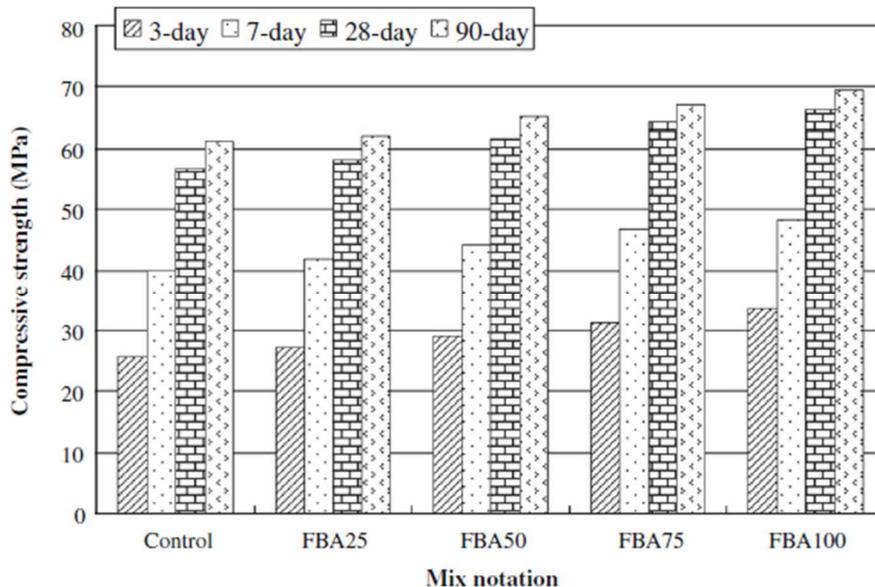


Figure 1-8. Résistance en compression en fonction de la teneur en mâchefer [Shi-Cong 2009].

Bai et al. [Bai 2005] ont montré que pour une valeur d'affaissement comprise entre 30 et 60 mm, la résistance du béton contenant les granulats de mâchefer s'améliore et dépasse celle du béton de référence à tous les âges de durcissement.

c. Résistance en flexion

L'étude réalisée par Seung et al. [Seung 2008] montre que la résistance en flexion à 28 jours de durcissement diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation du mâchefer dans le béton. Les résultats présentés sur la Figure 1-9 indiquent que pour une substitution jusqu'à 20% de gravier par le mâchefer la résistance ne diminue pas, mais au-delà, on observe une diminution de la résistance. La diminution de la résistance en flexion est d'environ 25% lorsque le mâchefer est utilisé à 100% dans le béton.

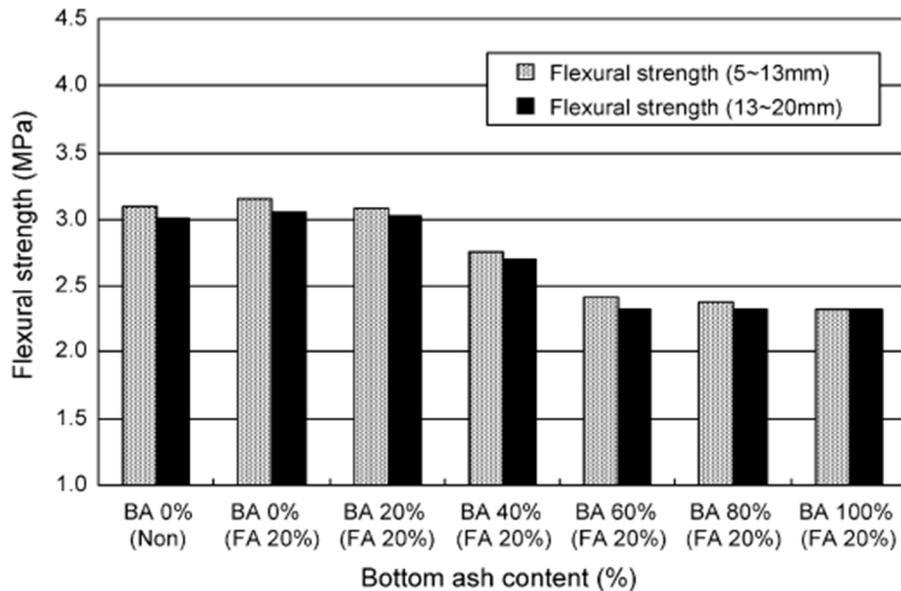


Figure 1-9. Résistance en flexion en fonction de la teneur en mâchefer [Seung 2008].

Ghafoori et al. [Ghafoori 1996] ont montré que l'incorporation du mâchefer dans le béton diminue la résistance en flexion à tous les âges de durcissement; toutefois, en utilisant un superplastifiant les auteurs enregistrent une amélioration de la résistance. Cette tendance a été confirmée par Topcu et al. [Topcu 2010]. Les résultats de Kurama et al [Kurama 2008] ont montré que pour un remplacement de 10% de ciment par le mâchefer, la résistance en flexion à 28 jours est presque égale à celle du mortier de référence. A 56 jours de durcissement, elle dépasse la référence sauf pour une substitution de 25%.

d. *Résistance en traction*

Les matériaux cimentaires à base de mâchefer présentent la même tendance en traction qu'en compression. Les travaux antérieurs montrent que la résistance en traction du béton de mâchefer dépend de la qualité de la matrice cimentaire.

Pour ce qui concerne la résistance en traction, Yuksel et al. [Yuksel 2007] dans leurs travaux ont montré que pour une substitution jusqu'à 10% du sable naturel par les granulats de mâchefer dans le béton, la résistance en traction reste comparable à celle du béton de référence. Cependant, une diminution de 58% a été observée lorsque 50% de sable est remplacé par le mâchefer.

Toutefois, cette tendance a été contestée par d'autres chercheurs notamment les investigations réalisées par Ghafoori et Bucholc [Ghafoori 1996] sur l'utilisation des granulats de mâchefer dans les bétons de structure. Ils ont montré que pour un dosage en ciment de 272 kg/m^3 et plus, le béton de mâchefer présente une résistance à la traction par fendage presque identique à celle du béton de référence à 7 jours. Les résultats présentés sur la Figure 1-10 montrent que la résistance en traction des bétons incorporant les granulats de mâchefer reste supérieure à celle du béton de référence à tous les âges de durcissement. Les auteurs ont aussi montré que l'utilisation d'un adjuvant réducteur d'eau entraîne une augmentation de la résistance de 12% par rapport au béton de référence.

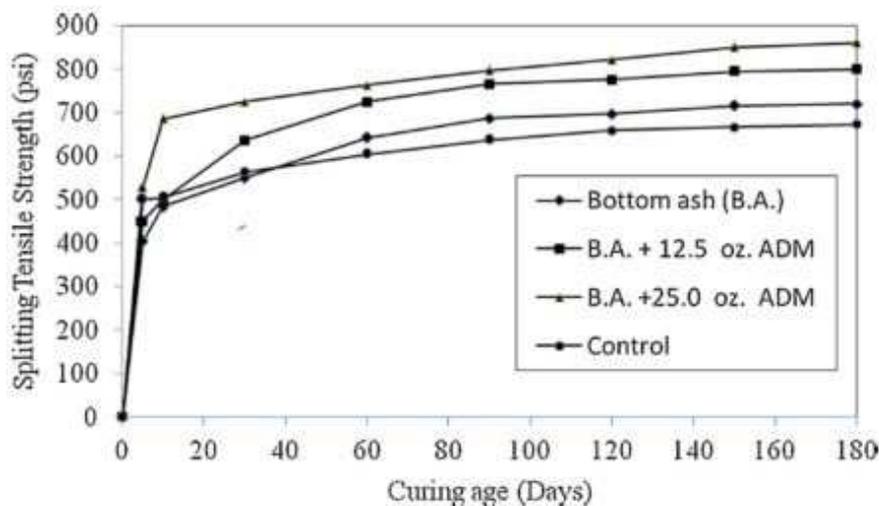


Figure 1-10. Effet des granulats de mâchefer sur la résistance en traction [Ghafoori 1996].

e. Module d'élasticité

Au même titre que les résistances en compression et en traction, la plupart des travaux confirment que l'incorporation de granulats de mâchefer induit une diminution importante du module d'élasticité.

Andrade et al. [Andrade 2007] ont démontré qu'en utilisant le mâchefer à 100% dans le béton, le module d'élasticité diminue de 25,8 GPa à 8,9 GPa. Topcu et al. [Topcu 2010] ont observé une diminution importante du module d'élasticité lorsque le mâchefer est utilisé dans le béton ; en effet, pour un remplacement de 0 et 60% du gravier par le mâchefer, le module est passé de 60 GPa à 17 GPa.

Kim et Lee [Kim 2011] trouvent que le module d'élasticité diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation du mâchefer dans le béton. Les résultats obtenus ont montré que lorsque le sable est remplacé à 100% par le mâchefer, le module d'élasticité passe de 41,1 GPa à 34,9 GPa ; soit une diminution de 15,1%. Le comportement du module élastique du béton à base du mâchefer a été évalué à 28 jours, 90 jours et 180 jours par Singh et Siddique [Siddique 2014]. Les résultats obtenus confirment les conclusions précédentes à savoir que l'incorporation des granulats de mâchefer dans le béton entraîne une diminution de module d'élasticité (Figure 1-11). Une substitution du sable de 10% en volume entraîne une diminution de 20% et 15% à 28 et 180 jours respectivement.

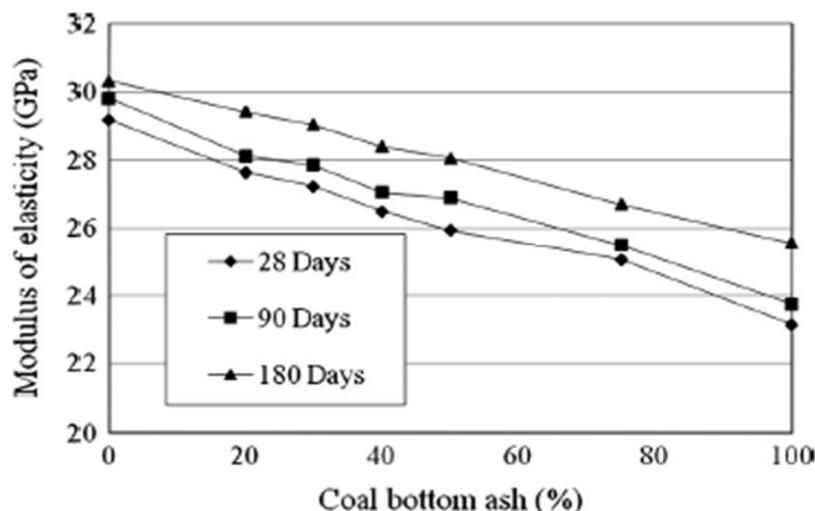


Figure 1-11. Effet des granulats de mâchefer sur le module élastique [Siddique 2014].

f. Durabilité

La notion de durabilité d'un ouvrage se traduit donc par un ensemble de spécifications techniques basées sur des méthodes d'essais directes ou indirectes, sur l'expérience et sur des préconisations de mise en œuvre, de fabrication et de maintenance. Aujourd'hui, la durabilité est appréhendée en considérant non seulement la résistance mécanique à 28 jours mais aussi un ensemble de propriétés physico-chimiques qui prennent en compte les conditions d'exposition des ouvrages.

Certains auteurs ont travaillé sur la durabilité du béton de mâchefer dont nous allons énumérer quelques-unes.

➤ *Diffusion des ions chlorures*

La pénétration des ions chlorures est l'un des phénomènes responsables de la corrosion des armatures et de la dégradation des structures en béton armé. Elle procède généralement par un processus de diffusion des ions sous l'effet d'un gradient de concentration. Peu d'études ont été réalisées dans le but d'évaluer cet indicateur des matériaux cimentaires incorporant le mâchefer.

Singh et Siddique [Siddique 2013] en étudiant l'effet d'une substitution partielle du sable naturel par les granulats de mâchefers indique que la diffusion des ions chlorures dans le béton dépend de la taille, de la distribution, de la continuité des pores présents dans la pâte de ciment. Les travaux publiés par divers chercheurs indiquent que le béton de mâchefer a un coefficient de diffusion élevé par rapport au béton conventionnel. Ghafoori et Bucholc [Ghafoori 1996] confirme cette tendance. En utilisant la norme AASHTO T-277, ils ont constaté que la diffusion des ions chlorures des bétons incorporant le mâchefer est supérieure à celle du béton ordinaire. Cependant une diminution de la diffusion des ions a été observée lorsqu'un faible dosage en superplastifiant est utilisé. Les bétons de mâchefer sans adjuvant laissent passer en moyenne 120% de charge électrique par rapport au béton de référence. Avec l'utilisation d'un adjuvant, cette charge est réduite de 61%.

➤ *Résistance à l'attaque des sulfates*

Ghafoori et Cai [Ghafoori 1998] ont étudié l'attaque de sulfate des bétons contenant des granulats de mâchefers. Les résultats des études ont montré que le béton contenant des granulats de mâchefers présente une meilleure résistance aux attaques de sulfate. Au cours des 28 premiers jours de cure dans une solution de sulfate de sodium, les éprouvettes de béton contenant du mâchefer ont affiché une valeur moyenne de l'expansion de 0,0017%. Au cours de cette période, aucune perte de masse n'a été enregistrée sur des échantillons de béton contenant du mâchefer.

L'étude de la durabilité d'un ciment composé à base de mâchefer de Tefereyre en poudre a été réalisée par Savadogo et al. [Savadogo 2015]. Les éprouvettes de mortier à base d'un ciment composé de 15% de poudre de mâchefer ont été réalisées conformément à la norme européenne EN 197-1 et soumis à l'attaque d'acide sulfurique. La Figure 1-12 présente les résultats obtenus, elle montre que le mortier contenant le ciment de mâchefer présente une meilleure résistance aux acides que le mortier de référence. Cela peut s'expliquer par le faible taux de portlandite dans ces mortiers par rapport au mortier témoin. En effet, la portlandite est le constituant le plus soluble dans le mortier donc le premier à se lixivier lors de l'attaque acide. La réduction de la perte de masse du mortier avec l'ajout de poudre de mâchefer peut aussi s'expliquer par le fait que la diminution de la perméabilité ralentit la pénétration de la solution agressive.

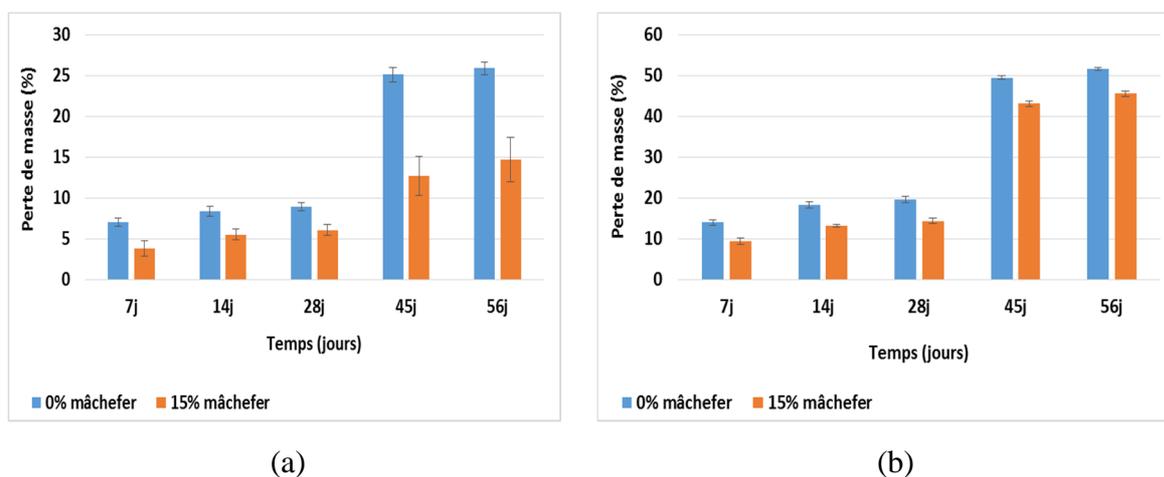


Figure 1-12. Perte de masse des mortiers avec des ciments contenant 0% et 15% de poudre de mâchefer-(a) Attaque de 3% d'acide sulfurique ; (b) Attaque de 5% d'acide sulfurique [Savadogo 2015].

1.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents types de mâchefer (propriétés physico-chimique), ainsi que leur valorisation, notamment une valorisation sous forme de granulats et de ciment dans les bâtiments et travaux publics.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux effets des granulats de MRCC sur les propriétés physico-mécaniques des matériaux cimentaires. Il ressort de cet état des lieux que les granulats de MRCC modifient les propriétés des matériaux cimentaires aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci.

A l'état frais, même si aucun consensus ne peut être dégagé, on peut conclure que l'ouvrabilité dépend du coefficient d'absorption des grains de mâchefers et de la méthode de formulation. On note aussi que l'incorporation des granulats de mâchefers dans le béton augmente le temps de prise.

A l'état durci, les travaux antérieurs convergent pour conclure que la présence des grains de mâchefers dans les matériaux cimentaires, confère aux matériaux cimentaires une faible résistance en compression, en traction ainsi qu'un faible module d'élasticité. Cependant, à long terme les résistances s'améliorent et parfois dépassent celles de la référence. L'amélioration des propriétés mécaniques des bétons à base de mâchefer est liée à la réaction pouzzolanique entre les grains de mâchefer et la portlandite.

Enfin la durabilité des bétons incorporant les granulats de mâchefer sont élevés par rapport aux bétons classiques. L'évaluation de la résistance à l'attaque des sulfates a montré que le béton de mâchefer conserve une durabilité élevée grâce à l'activité pouzzolanique des particules fines du mâchefer et à la morphologie des grains de mâchefer.

La synthèse bibliographique a montré que des recherches portant sur l'utilisation des MRCC dans les matériaux cimentaires ont été réalisées dans l'intérêt d'une valorisation dans le béton. Au démarrage de cette thèse aucune étude n'a examiné l'effet d'une substitution volumique du sable par les granulats de mâchefer dans le mortier ; ce qui vient appuyer l'intérêt de notre étude en ouvrant de nouvelles voies de valorisation et de nouvelles possibilités à explorer. Outre ce constat, l'utilisation des méthodes de caractérisations originales telles que l'adsorption désorption au gaz et l'analyse thermogravimétrique pour évaluer respectivement la structure multi échelle et les différentes phases de décompositions des hydrates.

A l'issue de ce travail bibliographique, l'objectif de ce travail est d'élargir la connaissance des mortiers à base de granulats de mâchefer produit à la SONICCHAR, de fournir une base de données scientifiques et techniques pour les études futures et aux industries cimentaires ainsi qu'à celles du BTP.

Dans un premier temps, nous allons travailler sur la caractérisation des grains de mâchefer du point de vue minéralogique et physico-chimique et aussi sur la formulation des mortiers. Dans un deuxième temps, les mortiers élaborés seront caractérisés par des propriétés microstructurales, physiques et mécaniques. Différentes techniques seront utilisées : microscopie électronique à balayage, analyse thermogravimétrique, l'adsorption/désorption d'azote. Les propriétés déterminées sont notamment, la distribution poreuse, l'ouvrabilité, le volume d'air occlus, la porosité communicante, la masse volumique, la perméabilité au gaz, la vitesse de propagation des ondes ultrasonores, la conductivité thermique, les résistances mécaniques en compression, flexion, traction et le module d'élasticité, le comportement ductile sous charge de compression et les retraits libre et empêché. La durabilité des mortiers sera aussi évaluée pour étudier leurs comportements sous sollicitations chimiques telles que la carbonatation et la lixiviation.

Chapitre 2 Matériaux et dispositif expérimental

Sommaire

Chapitre 2 Matériaux et dispositif expérimental	29
2.1. Introduction	30
2.2. Matériaux	30
2.2.1. Le ciment	30
2.2.2. Le sable	30
2.2.3. Les granulats de mâchefer	31
2.2.4. Les adjuvants	35
2.3. Formulation des mortiers	36
2.3.1. Formulation intégrant l'eau due à l'absorption des granulats de mâchefer lors du malaxage (Formulation A)	36
2.3.2. Formulation après prétraitement des granulats de mâchefer (Formulation B) ...	37
2.4. Descriptif, et essais de caractérisation physiques à l'état frais	39
2.5. Descriptif, et essais de caractérisation physiques à l'état durci	40
2.6. Descriptif, et essais de caractérisation mécaniques	50
2.7. Mesure des déformations différées	54
2.8. Essai de carbonatation accélérée	58
2.9. Conclusion	60

2.1. Introduction

L'objectif de cette thèse est de développer des matériaux à faible impact environnement en utilisant les granulats de mâchefer de Tefereyre. Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différents essais de caractérisation.

Dans la première partie, nous présenterons les caractéristiques des granulats de mâchefer du point de vue physico-chimique et minéralogique.

La seconde partie recensera la formulation des mortiers, la fabrication des éprouvettes, les différents dispositifs expérimentaux ainsi que les protocoles associés qui nous ont permis de caractériser les différents mortiers élaborés.

2.2. Matériaux

2.2.1. Le ciment

Le ciment choisi dans cette étude est du type CEMI 42,5 N produit par l'usine CIMTOGO, de densité 3,1 ; destiné principalement aux travaux de bâtiment et de génie civil nécessitant de fortes résistances à court et à long terme. L'objectif du choix de ce type de ciment est de développer des résistances élevées rapidement.

2.2.2. Le sable

Le sable naturel roulé de Bongré (Burkina Faso) de classe (0/5) mm a été utilisé dans les compositions étudiées. La granulométrie de ce constituant est représentée sur la Figure 2-2. La masse volumique absolue, la masse volumique apparente en vrac et le coefficient d'absorption d'eau de ce sable sont 2710 kg/m^3 , 1617 kg/m^3 et 0,70%, respectivement. L'équivalent du sable au piston (ESP) suivant la norme NF 18-598 est de 74,49 ce qui correspond à un sable propre à faible pourcentage de fines argileuses, bon pour un béton.

2.2.3. Les granulats de mâchefer

Le mâchefer utilisé dans ce travail est de couleur noire provenant des activités de production d'énergie de la société nigérienne de charbon (SONICHAR). Dans ce paragraphe nous présentons les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques de ces granulats de mâchefer (Figure 2-1).



Figure 2-1. Granulat de mâchefer concassé.

2.2.3.1. Caractérisation physique

a. Masse volumique absolue et apparente

La masse volumique absolue du mâchefer représente la masse volumique de la matière pleine. Elle peut être déterminée à l'aide d'un pycnomètre à liquide (le pétrole, l'eau) ou à gaz (l'hélium par exemple). En raison de la disponibilité au laboratoire et de conditions d'utilisation (le liquide utilisé doit être inerte vis-à-vis des granulats) l'eau a été choisie. Les résultats expérimentaux ont montré une masse volumique absolue d'environ 2210 kg/m^3 pour le mâchefer. Tandis que celle du sable est de 2710 kg/m^3 .

La masse volumique apparente des granulats de mâchefer occupant un récipient donné d'un volume d'un litre selon le mode opératoire de la norme EN 1097-3 a permis de caractériser la masse volumique apparente en vrac des granulats. On obtient pour ce paramètre une valeur de 770 kg/m^3 .

b. Distribution granulométrique

Les analyses granulométriques ont été réalisées suivant les recommandations de la norme EN 933-1. Elles sont représentées sur la Figure 2-2 qui donne les pourcentages des tamisats cumulés en fonction de l'ouverture des tamis. La courbe granulométrique du sable naturel représentée sur la même figure montre que celui-ci contient plus d'éléments fins que les granulats de mâchefer : les d_{50} sont de 0,63 mm pour le sable contre 1,25 mm pour le mâchefer.

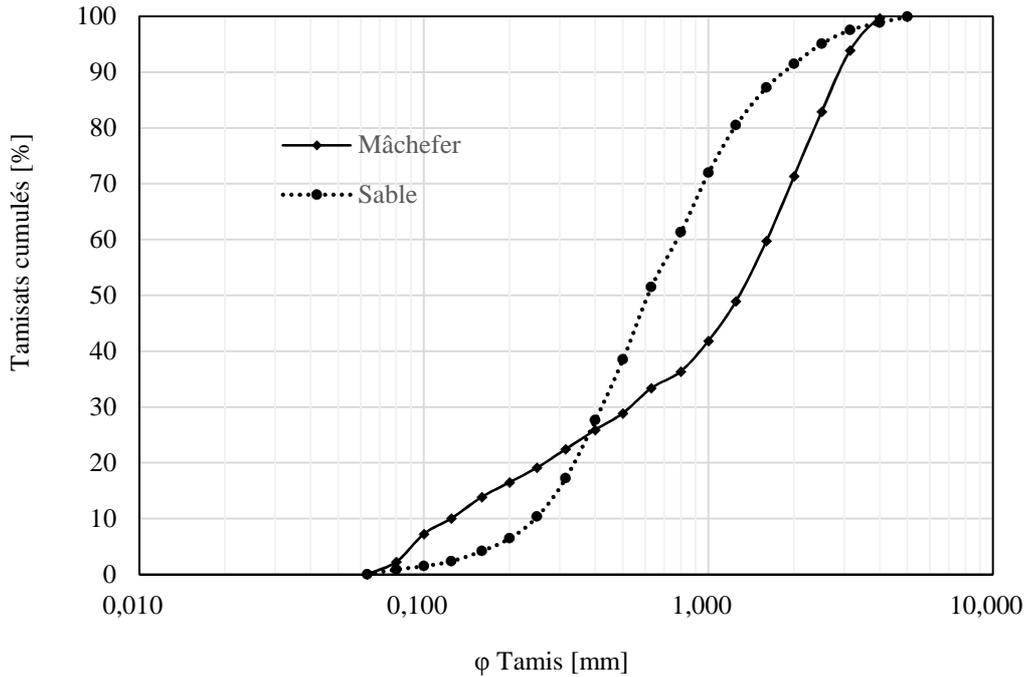


Figure 2-2. Courbes granulométriques des granulats.

c. Coefficient d'absorption

La connaissance du coefficient d'absorption d'eau d'un granulat permet d'ajuster la quantité d'eau efficace introduite dans la composition du béton. Les mesures de l'absorption d'eau ont été réalisées suivant le mode opératoire de la norme EN 1097-6. La courbe d'absorption est présentée sur la Figure 2-3. On observe au cours des 10 premières minutes, une absorption importante correspondant à 16% de la masse de mâchefer. L'absorption se stabilise par la suite et atteint 20% de la masse de mâchefer après 24 heures d'immersion.

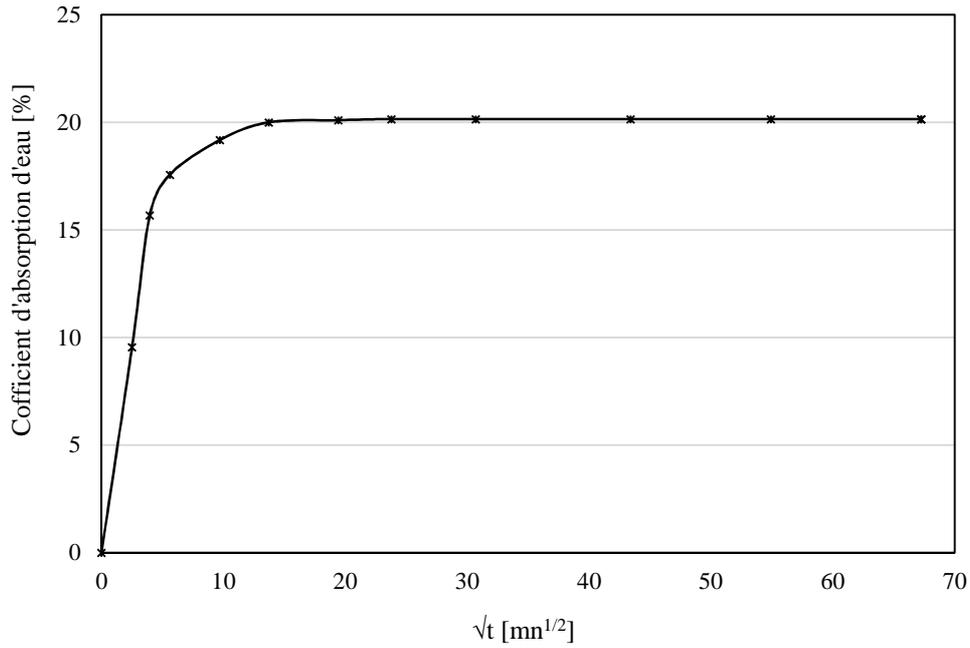


Figure 2-3. Cinétique d'absorption des granulats de mâchefer.

d. Observation au MEB

L'observation microscopique a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage JOEL JSM 6301F. Deux photographies des granulats de mâchefer sont représentées sur la Figure 2-4. On y voit des grains de morphologies variées constitués principalement de particules très fines dont la structure poreuse permet d'expliquer les valeurs élevées du coefficient d'absorption (20%).

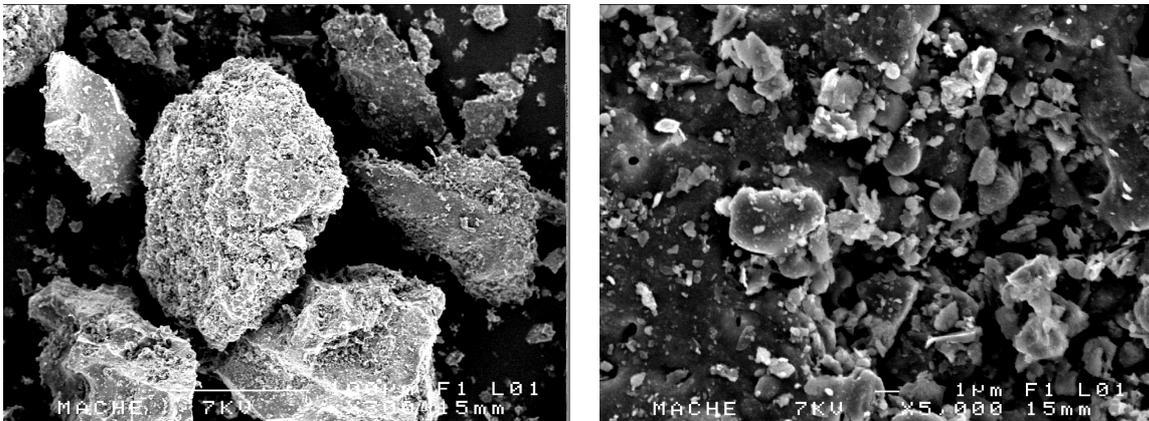


Figure 2-4. Observation au MEB des granulats de mâchefer.

2.2.3.2. Caractérisation physique et minéralogique

a. Comportement à la lixiviation

La connaissance de la teneur en métaux lourds dans les granulats est essentielle pour déterminer la classe de pollution du mâchefer et comprendre ses interactions avec les autres constituants de la matrice cimentaire. Le dosage des éléments métalliques a été réalisé sur les eaux de lixiviations par le Laboratoire de Chimie des Eaux de 2iE, suivant le protocole expérimental NF EN 12457-2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-1, avec les limites imposés par les réglementations françaises en ce qui concerne la possibilité de valorisation sans prétraitement des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. On voit que les concentrations des métaux lourds en solution sont inférieures aux concentrations fixées par les réglementations françaises pour une valorisation sans prétraitement. C'est notamment le cas pour Pb, Cr et Cd. Nous retiendrons donc que l'impact potentiel polluant des granulats de mâchefer est négligeable.

Table 2-1. Résultat de lixiviation des granulats de mâchefer.

Teneur [mg/kg]	K	Na	Ni	Pb	Cr	Cd	Cu
Mâchefer	24	155	0,03	0,01	0,01	0,41	0,24
MIOM « V »	-	-	-	10	1,5	1	-

b. Composition chimique

La composition chimique a été déterminée par le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC). Les résultats regroupés dans le Tableau 2-2 montrent que la somme des oxydes de silicium, aluminium et fer répond à la règle de composition chimique des matériaux pouzzolaniques selon la norme ASTM (American Society for Testing and Materials) [ASTM 2008] : $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 78,76\%) > 70\%$.

Table 2-2. Composition chimique de granulats de mâchefer.

Oxydes	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	POI
Wt [%]	52,2	0,41	22,2	3,36	1,9	0,22	0,56	0,01	1,99	0,3	0,04	16,81

c. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X

La Figure 2-5 présente le diffractogramme de rayons X enregistré à partir des poudres de mâchefer de Tefereyre. Ce diffractogramme indique la présence de Quartz, Mullite, et Hématite. Il faut noter aussi que ces mâchefers présentent une phase amorphe entre 18 et 30 θ , ce qui pourrait être bénéfique pour une valorisation dans les matériaux cimentaires.

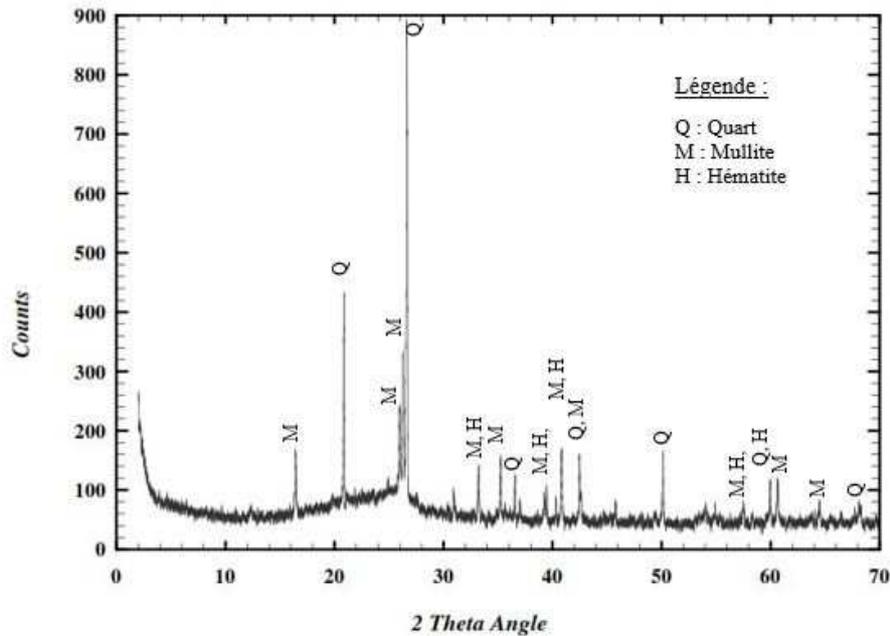


Figure 2-5. DRX des granulats de mâchefer.

2.2.4. Les adjuvants

L'adjuvant utilisé est un plastifiant réducteur d'eau dénommé SIKAMENT 90 MF. Il se présente sous forme d'un liquide brun, prêt à l'emploi. Ses propriétés physiques et chimiques sont données dans le Tableau 2-3.

Table 2-3. Propriétés physiques et chimiques du plastifiant [Sika 2013].

Densité	pH	Teneur en Na ₂	Teneur en Cl ⁻	Extrait sec
1,21 ± 0,03	8 ± 1,5	≤ 6 %	≤ 0,1 %	40,5 ± 1,5 %

2.3. Formulation des mortiers

Le but de cette thèse est d'analyser le comportement physico-mécanique et la durabilité des mortiers contenant des granulats de mâchefer de Tefereyre et de les comparer aux mortiers contenant du sable naturel. A cet effet, nous avons préparé sept mortiers normaux (sable/ciment = 3 ; eau/ciment = 0,5 ; adjuvant/ciment = 0,012) contenant différentes fractions volumiques de granulats de mâchefer. Le Tableau 2-4 présente les détails des formulations ; M₀ représente le mortier de référence, M₁₀, M₂₀, M₃₀, M₄₀, M₅₀, M₇₅ et M₁₀₀ correspondent respectivement aux mortiers dans lesquels 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 75% et 100% de mâchefer sont substitués à des proportions équivalentes volumiques de sable.

Table 2-4. Composition des différents mortiers.

Mortiers	M ₀	M ₁₀	M ₂₀	M ₃₀	M ₄₀	M ₅₀	M ₇₅	M ₁₀₀
Eau efficace (kg/m ³)	260	260	260	260	260	260	260	260
Ciment (kg/m ³)	520	520	520	520	520	520	520	520
Sable (kg/m ³)	1560	1404	1248	1092	936	780	390	0
Granulat de MRCC (kg/m ³)	0	127	250	375	500	625	937	1249

Afin de prendre en compte l'absorption d'eau des granulats de mâchefer, deux méthodes de formulation ont été testées au cours de notre travail. Les paragraphes suivants présentent ces deux méthodes.

2.3.1. Formulation intégrant l'eau due à l'absorption des granulats de mâchefer lors du malaxage (Formulation A)

Pour cette méthode, trois mélanges ont été formulés conformément au Tableau 2.5. Les constituants sont mis dans le malaxeur dans l'ordre suivant : Le granulat de mâchefer, le ciment, et le sable. Le malaxage est effectué à sec pendant une minute. L'eau efficace et l'eau à absorber par les grains de mâchefer sont ensuite introduites au fur et à mesure du malaxage durant deux minutes. Après l'introduction d'eau, le malaxage continue pendant trois minutes. Le superplastifiant est ajouté au mortier en deux temps : la première moitié est incorporée dans l'eau de gâchage et le complément est ajouté directement au mortier pendant le malaxage.

Table 2-5. Composition des différents mortiers (Formulation A).

Teneur volumique en MRCC	M ₀	M ₅₀	M ₁₀₀
Eau efficace (kg/m ³)	260	260	260
Eau absorbée (kg/m ³)	0	125	250
Ciment (kg/m ³)	520	520	520
Sable (kg/m ³)	1560	780	0
Granulat de MRCC (kg/m ³)	0	625	1249

Après le malaxage suivant la procédure précédemment indiquée, les essais préliminaires réalisés sur les différents mortiers ont conduit aux résultats regroupés dans le Tableau 2.6.

Table 2-6. Caractéristiques des mortiers obtenus selon la formulation A.

Mortiers	M ₀	M ₅₀	M ₁₀₀
Affaissement (mm)	17	35	24
Porosité communicante (%)	16,5	23,3	30,9
Résistance en compression à 28 jours (MPa)	28,5	22,7	16,9

Comme nous pouvons constater sur le Tableau 2.6, les valeurs de l'affaissement augmentent avec l'augmentation de la teneur en mâchefer. Elle passe de 17 mm pour M₀ à 35 mm pour M₅₀. Cette augmentation de l'affaissement se justifie par une quantité importante d'eau libre dans la matrice cimentaire.

Au niveau des propriétés du mortier durci, nous avons remarqué que le volume des pores augmente avec l'ajout du mâchefer. Quant à la résistance en compression après 28 jours d'âge, elle diminue de 40% pour le mortier contenant 100% de mâchefer par rapport au mortier de référence.

2.3.2. Formulation après présaturation des granulats de mâchefer (Formulation B)

Dans une deuxième démarche nous avons cherché à maîtriser les variations du rapport E/C (eau sur ciment) que pouvait induire le pouvoir absorbant des granulats de mâchefer. L'idéal serait d'utiliser les granulats dans un état saturé en surface sèche mais compte tenu des quantités de mortier à fabriquer, il n'est pas facile de sécher les granulats en surface. À partir des résultats

de la cinétique d'absorption des grains de mâchefer (Figure 2-3), nous avons choisi de faire une présaturation en immergeant les granulats pendant une heure dans la quantité d'eau nécessaire pour saturer les grains de mâchefer et de les égoutter jusqu'à avoir une teneur en eau de surface constante.

Ainsi, après une heure d'immersion dans l'eau, les granulats de mâchefer sont égouttés et secoués un peu au moyen d'un tamis couvert d'un drap jusqu'à obtenir une teneur en eau superficielle presque constante. Une fois la présaturation terminée, les granulats sont aussitôt utilisés pour fabriquer les mortiers M₅₀ et M₁₀₀ en suivant la procédure de malaxage décrite dans la formulation précédente. Après la fabrication, les essais de mesure d'affaissement, de la porosité communicante ainsi que l'essai de détermination de la résistance en compression ont été réalisés. Les résultats de ces essais réalisés sur les mortiers M₀, M₅₀ et M₁₀₀ fabriqués selon cette deuxième méthode de formulation sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 2-1. Caractéristiques des mortiers obtenus selon la formulation B.

Mortiers	M ₀	M ₅₀	M ₁₀₀
Affaissement (mm)	17	18	20
Porosité communicante (%)	16,5	22,3	28,0
Résistance en compression à 28 jours (MPa)	28,5	23,2	19,0

En comparant ces résultats à ceux de la première formulation on note une diminution de l'affaissement ; quant à la porosité communicante et la résistance à la compression on trouve que les valeurs ont le même ordre de grandeur.

En conclusion nous pouvons dire que la présaturation du mâchefer n'a eu pratiquement aucune influence sur les propriétés mécaniques des mortiers. Selon la cinétique d'absorption établie sur la Figure 2-3, les granulats du mâchefer arrivent à saturation au bout d'une heure. En rapprochant cette cinétique d'absorption des grains de mâchefer aux résultats obtenus on peut dire que dans le cas de la formulation intégrant l'eau d'absorption des granulats de mâchefer lors du malaxage (Formulation A), le surplus d'eau est absorbé avant la prise du ciment. Par conséquent l'eau de gâchage ne connaît aucune modification, ce qui crée logiquement le même espace poreux que dans le cas des mortiers formulés avec les granulats de mâchefer présaturés (Formulation B). Au vu des résultats obtenus au cours de cette campagne de formulation, nous

avons choisi de retenir la première méthode de formulation qui est plus adaptée aux conditions réelles de fabrication sur site.

Notre étude a été réalisée sur sept mélanges préparés conformément à la première méthode de formulation puis coulés dans différents types de moules adaptés à la nature des essais auxquels les éprouvettes sont destinées.

Pour chaque type d'essai et composition donnée, trois échantillons ont été préparés et conservés avant et après démoulage en salle de conservation à température et hygrométrie contrôlées ($20\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{HR}=100\pm 5\%$), pendant 28 ou 90 jours.

2.4. Essais de caractérisation physiques à l'état frais

2.4.1. Mesure de l'affaissement au mini cône d'Abrams

La maniabilité est une propriété du béton frais qui traduit son aptitude à être mis en place dans les coffrages. Dans cette étude, les mesures ont été effectuées conformément à la norme EN 12350-2 et à l'aide d'un mini cône d'Abrams (diamètre de base inférieure : 100 mm, diamètre de base supérieure : 50 mm et hauteur : 150 mm). Le principe de l'essai consiste à introduire et compacter à l'aide d'une tige métallique le mortier frais dans le cône. Ensuite le moule tronconique est retiré verticalement pour obtenir l'affaissement.

2.4.2. Mesure de la masse volumique apparente

La masse volumique apparente des mortiers élaborés est déterminée conformément à la norme EN 1015-6. L'essai consiste à introduire le mortier frais après malaxage dans un récipient de volume et de masse connus puis mesurer la masse du mortier dans le récipient. La masse volumique apparente du mortier est donnée par le rapport entre la masse du mortier sur le volume du récipient.

2.4.3. Mesure de quantité d'air occlus

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la teneur en air, toutefois la plus fiable et la plus précise reste la méthode pressiométrique. Cet essai est réalisé à l'aide d'un aéromètre, la méthode est basée sur la compressibilité de l'air contenu dans le mortier frais (Loi de Mariotte).

Un volume déterminé du mortier est mis en communication avec un volume connu d'air en surpression. La valeur de la pression résultante permet de déterminer la teneur en air du mortier qui est lue directement sur un manomètre équipant l'appareil. Cet essai est réalisé en suivant la norme NF EN 12350-7.

2.5. Essais de caractérisation physiques à l'état durci

2.5.1. Mesures de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique

La porosité \emptyset est définie par le rapport entre le volume des vides (V_p) et le volume total (V) du matériau (Eq 2-1).

$$\emptyset = \frac{V_p}{V} \quad \text{Eq 2-1}$$

Le béton durci comprend trois phases : solide, liquide et gazeuse. La phase solide est constituée par les granulats et la pâte de ciment. Les pores remplis d'air ou de vapeur d'eau constituent la phase gazeuse ; le liquide interstitiel constitue la phase liquide. Les pores peuvent être connectés entre eux ou au contraire isolés (Figure 2-6). On distingue trois groupes de pores.

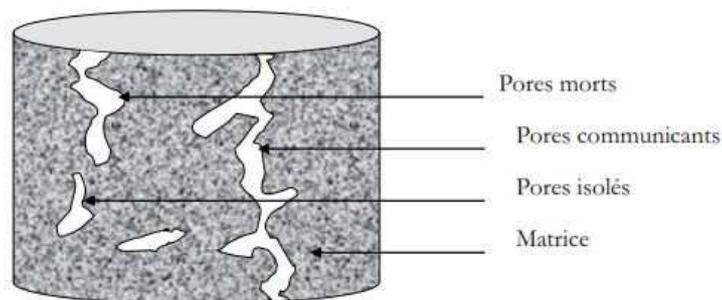


Figure 2-6. Représentation schématique d'un matériau poreux.

- ✓ Les pores communicants qui forment un espace continu dans le milieu poreux et participent au transport de matière à travers le matériau.
- ✓ Les pores morts qui sont connectés uniquement par une voie. Ils peuvent donc être accessibles à un fluide extérieur mais ne participent pas au transport.
- ✓ Les pores isolés qui ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

Pour notre étude, nous avons déterminé la porosité communicante accessible à l'eau selon les recommandations du groupe AFREM [A.F.P.C.-A.F.R.E.M 1997] sur des corps d'épreuve cylindriques de diamètre 40 mm et de hauteur 60 mm. Les échantillons sont d'abord maintenus sous vide pendant 24 h, puis immergés dans l'eau sous vide pendant 48 h. Ils seront ensuite pesés dans l'air et dans l'eau grâce à un dispositif de pesée hydrostatique. La masse sèche est déterminée par séchage à une température d'environ 105°C jusqu'à masse constante. La masse des échantillons est considérée constante si la différence entre deux mesures consécutives après 24 h est inférieure ou égale à 0,05%.

La masse volumique apparente sèche est calculée selon l'équation (Eq 2-2).

$$\rho_{app} = \left(\frac{M_{sec}}{M_{sat.air} - M_{Sat.eau}} \right) \times \rho_{eau} \quad \text{Eq 2-2}$$

La porosité accessible à l'eau est calculée selon l'équation (Eq 2-3).

$$\emptyset = \left(\frac{M_{sat.air} - M_{sec}}{M_{sat.air} - M_{Sat.eau}} \right) \times 100\rho_{eau} \quad \text{Eq 2-3}$$

Avec

$M_{sat.air}$: la masse de l'échantillon saturé pesé dans l'air.

$M_{Sat.eau}$: la masse de l'échantillon saturé pesé dans l'eau.

M_{sec} : la masse sèche de l'échantillon.

Le schéma des dispositifs de mesure de la porosité communicante à l'eau est présenté sur la Figure 2-7.

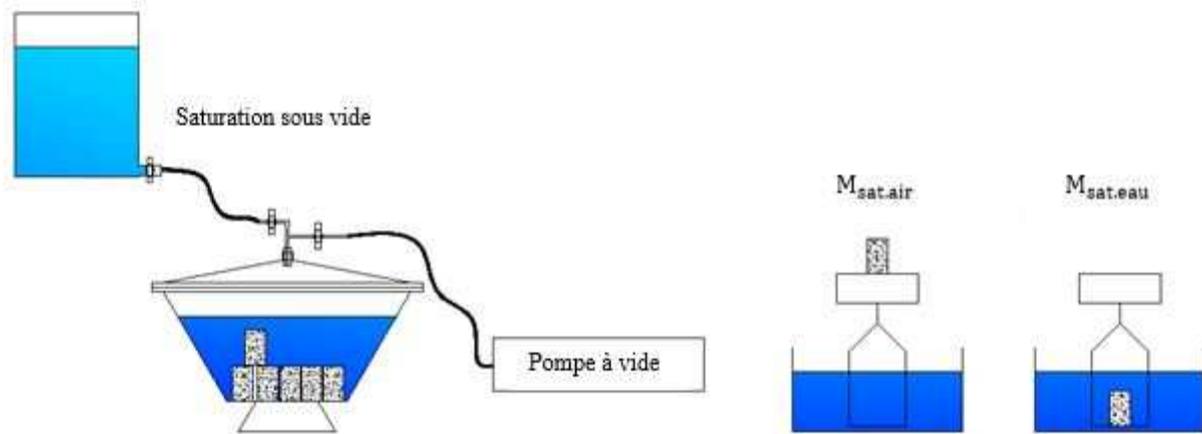


Figure 2-7. Dispositif de saturation et de pesée hydrostatique.

2.5.2. Mesure de la perméabilité au gaz

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise son aptitude à laisser circuler un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité des pores. C'est une propriété de transport macroscopique exprimant la relation entre le gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et le débit résultant. Deux fluides sont susceptibles de pénétrer dans la matrice poreuse cimentaire et de mettre en cause sa durabilité. Ce sont : l'eau (pure ou contenant des ions), le gaz carbonique et l'oxygène. Ils peuvent se déplacer au travers du matériau de différentes façons, mais tous les mouvements dépendent principalement de la structure de la pâte de ciment hydratée [Neville 1995]. La durabilité des bétons dépend en grande partie de leur perméabilité.

Pour comprendre les phénomènes des écoulements dans le milieu poreux, il est utile de rappeler des lois physiques : loi de Darcy (transport sous pression interne), loi de Fick (transport par diffusion) ; les différents types de mouvement de phases gazeuses (écoulement visqueux, écoulement de Knudsen, et écoulement par glissement). Ces notions fondamentales sont présentées en détail dans l'annexe 1.

La mesure de la perméabilité est effectuée à l'aide d'un perméamètre à charge constante. Le principe consiste à maintenir une différence de pression gazeuse constante entre les extrémités de l'échantillon, et à mesurer le débit résultant lorsque le régime permanent est établi. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2-8.

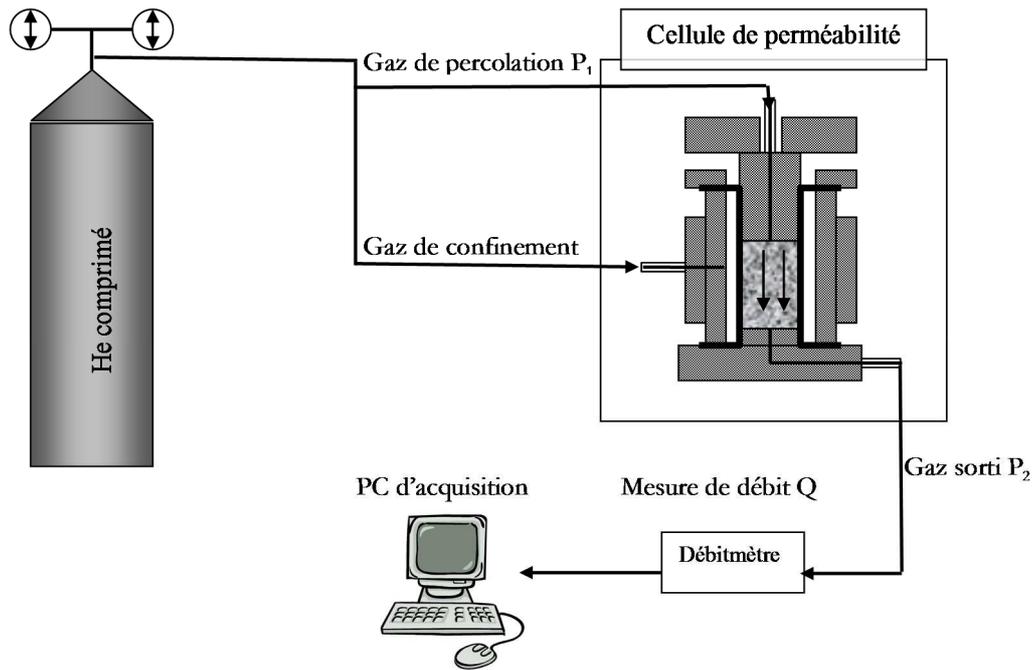


Figure 2-8. Dispositif de mesure de la perméabilité au gaz.

Dans ce dispositif de mesure de la perméabilité statique, l'échantillon cylindrique de diamètre 40 mm et de hauteur 60 mm est installé dans une cellule en acier. Le gaz est injecté à une pression de percolation P_1 (3 bars en pression absolue) par la face supérieure de la cellule. La pression est produite par une bouteille de gaz comprimé. Une pression de confinement (8 bars en pression absolue) injectée par la bouteille de gaz plaque la membrane contre la surface latérale de l'échantillon et en assure l'étanchéité. En sortie de cellule, le débit Q (m^3/s) est mesuré après stabilisation de l'écoulement du gaz à l'aide d'un débitmètre massique mis en contact avec la pression de sortie P_2 égale à la pression atmosphérique (1 bar en pression absolue). Le gaz utilisé dans cette mesure est l'hélium. Ce choix se justifie par la très faible masse atomique de ce gaz, sa très faible teneur en eau (de l'ordre de 3 ppm à 0,3 MPa), et son très faible rayon atomique par rapport aux autres gaz. Le coefficient de perméabilité apparente K_{app} (m^2) est déterminé par l'équation (Eq 2-4).

$$K_{app} = \frac{2 \cdot Q \cdot P_{atm} \cdot L \cdot \mu}{A \cdot (P_1^2 - P_{atm}^2)} \quad \text{Eq 2-4}$$

L (m) et A sont respectivement la hauteur et la section de l'éprouvette ; μ est la viscosité dynamique du gaz filtrant. P_{atm} est la pression atmosphérique de sortie du gaz, souvent prise égale à 1 bar. P_1 est la pression d'entrée.

2.5.3. Mesure de la vitesse de propagation des ondes

La caractérisation des matériaux par onde ultrasonore est une méthode de caractérisation non destructive couramment utilisée. Elle présente de nombreux avantages : facilité de mise en œuvre, bonne adaptation aux orientations naturelles de la plupart des défauts et possibilité de traverser de fortes épaisseurs, etc. Elle présente cependant quelques exigences telles que la nécessité de coupler le transducteur à la pièce, la grande sensibilité de la propagation des ultrasons aux degrés d'hétérogénéité ou d'anisotropie du matériau ou des paramètres variables liés aux conditions de mesure telles que la température, le taux d'humidité, l'état de contrainte du matériau. La propagation des ondes ultrasonores est sensible à l'assemblage minéralogique et est affectée par les formes, la distribution, l'orientation cristallographique préférentielle des composants. Elle est aussi affectée par la taille et l'orientation des défauts tels que les pores et les fissures, et la présence ou l'absence de fluides interstitiels. De ce fait, la caractérisation de l'endommagement par la technique ultrasonore consiste à soumettre un matériau à un signal particulier d'une onde sonore et à enregistrer la réponse. Selon l'état du matériau, l'onde change de vitesse et la propagation des ondes est perturbée par les discontinuités. Lorsque la fissuration et l'altération du matériau augmentent, la propagation des ondes est perturbée, la vitesse diminue tandis que l'atténuation de l'onde ultrasonore augmente.

Parmi les techniques ultrasonores existantes, on peut distinguer principalement :

- ✓ L'échographie : Cette technique consiste à envoyer dans la zone inspectée des impulsions ultrasonores et à recueillir les échos de retour. Ces derniers sont renvoyés lorsque les ondes ultrasonores rencontrent une hétérogénéité d'impédance acoustique plus élevée. Cette méthode est aussi appelée contrôle par échos ou par réflexion.

- ✓ La méthode par transmission : Le principe de la méthode consiste à disposer deux transducteurs (émetteur et récepteur) de part et d'autre d'une éprouvette de longueur connue et à mesurer le temps que l'onde met pour la traverser.

Pour notre étude, les vitesses ultrasonores ont été mesurées sur des échantillons cylindriques (40x60 mm) en utilisant la méthode ultrasonore par transmission. Les échantillons sont généralement pré-séchés à 105°C jusqu'à masse constante (environ 2 jours) avant la mesure ultrasonore. Le dispositif expérimental utilisé comprend (Figure 2-9) :



Figure 2-9. Dispositif de mesure de vitesses ultrasonores.

- ✓ Un générateur-récepteur d'impulsion de marque SOFRANEL 350M qui donne le résultat directement à chaque mesure.
- ✓ Deux transducteurs piézoélectriques d'ondes longitudinales de 25 mm diamètre et de fréquence nominale de 0,5 MHz.
- ✓ De la glycérine utilisée comme agent de couplage.
- ✓ Un dispositif spécifique fabriqué pour permettre un bon alignement des capteurs.

2.5.4. Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) caractérise le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de un degré par mètre. Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Plus elle est faible, plus le produit est isolant. La conductivité thermique d'un béton dépend de la porosité et de son humidité [Neville 1995]. Dans ce paragraphe, nous avons cherché à examiner les conséquences de l'incorporation des granulats de mâchefer sur la conductivité thermique des mortiers élaborés. Nous avons utilisé à cet effet la méthode au Hot Disk. Cette méthode a pour principe une mesure en régime transitoire du type « plan chaud ». Une sonde Hot Disk constituée d'une double spirale de nickel sur un support isolant en kapton est placée entre deux pièces identiques de l'échantillon étudié ayant des surfaces planes (Figure 2-10). La sonde Hot Disk est utilisée à la fois comme une source de chaleur et comme un capteur. Un courant électrique suffisamment intense est envoyé dans la sonde pour augmenter sa température d'une fraction de degré à quelques degrés, et on enregistre simultanément l'augmentation de

température en fonction du temps à l'aide de la même sonde. Un développement sur les bases théoriques de la méthode est présenté en annexe 2.

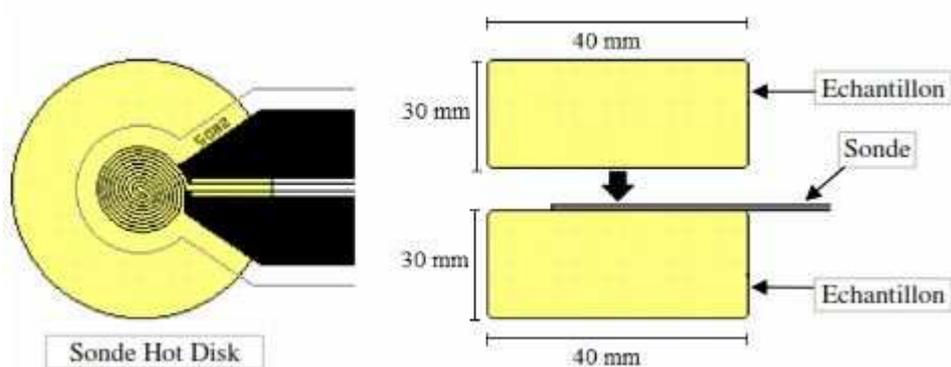


Figure 2-10. Schéma de placement de la sonde thermique Hot Disk.

Pour mesurer la conductivité des différents mortiers élaborés, nous avons utilisé un analyseur Hot Disk Thermal Constants TPS 1500 (Figure 2-11) et des éprouvettes cylindriques de diamètre 40 mm et de hauteur 60 mm. Les éprouvettes ont été surfacées afin d'avoir des surfaces lisses et planes, puis sciées en deux parties égales (4 cm de diamètre et 3 cm de hauteur). Ainsi, à partir d'une éprouvette on obtient deux demi-échantillons. Après ces opérations les échantillons ont été séchés à 105°C pendant 2 jours avant la mesure de la conductivité thermique.



Figure 2-11. Dispositif de mesure des propriétés thermiques par la méthode Hot Disk.

2.5.5. Analyse d'adsorption-désorption d'azote sur poudre

Les essais d'adsorption-désorption permettent de caractériser le matériau d'un point de vue textural [Baroghel-Bouny 1994]. Quand les molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant), on parle d'une adsorption. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent sous l'action d'une baisse de pression, se nomme la désorption. L'adsorbat utilisé dans le cadre de notre étude est l'azote gazeux.

Cet essai est effectué sur les échantillons de poudre (M_0 , M_{50} , et M_{100} ayant 28 et 90 jours de cure) en utilisant l'analyseur de l'isotherme d'azote Gemini VII 2390 (Figure 2-12). Le principe consiste à injecter simultanément dans un tube contenant un matériau étalon et dans un tube contenant la poudre à étudier, tous deux sont trempés dans l'azote liquide qui maintient une condition isotherme. Le volume interne et la température des tubes sont donc maintenus à des conditions identiques. Quand la poudre adsorbe l'azote gazeux, la pression chute dans le tube échantillon. Grâce à un système de valves, l'azote gazeux est injecté en continu dans le tube échantillon pour restaurer l'équilibre de pression entre les deux tubes. Le résultat final est que l'analyseur maintient une pression constante du gaz dans le tube échantillon en faisant varier le débit de distribution de gaz pour correspondre exactement à la vitesse d'adsorption du gaz par l'échantillon. Avant l'expérience, la poudre est soumise à un dégazage, ce qui consiste à mettre le tube d'échantillon sous vide et l'ensemble est mis à séchage à 105°C jusqu'à ce que la pression dans le tube soit inférieure à 0,01 mbar. Ce dégazage qui dure environ 12 heures a pour but de chasser toute l'humidité résiduelle dans la poudre qui peut influencer le résultat. A la fin de l'essai, les courbes isothermes sont obtenues et la distribution porale est calculée automatiquement par le programme inclus dans l'analyseur.

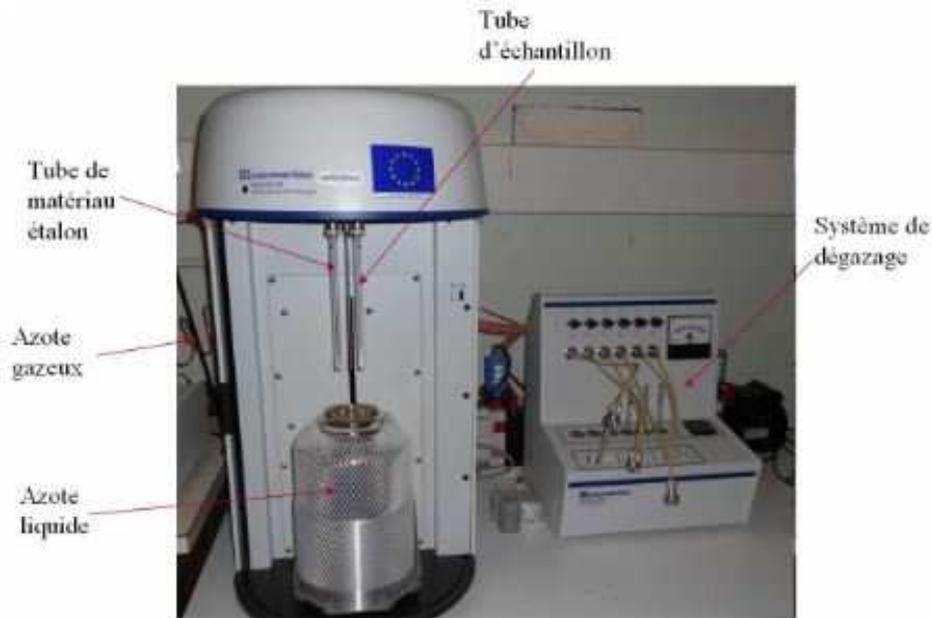


Figure 2-12. Dispositif d'adsorption-désorption sur poudre.

2.5.6. Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) dont le principe est présenté dans l'annexe 4 consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une loi de chauffe dans une ambiance gazeuse donnée depuis la température ambiante (25°C) jusqu'à 1000°C. Ces variations de masse correspondent à la déshydroxylation des hydrates (C-S-H et portlandite) et à la décomposition du CaCO_3 . Il n'est pas toujours aisé de dissocier l'évaporation de l'eau libre du matériau et celle de l'eau des hydrates (Ettringite et C-S-H), c'est pourquoi l'ATG permet surtout de quantifier la portlandite et les CaCO_3 issus de la carbonatation ou contenus initialement dans le matériau.

Dans notre étude, un appareil METTLER TOLEDO (Figure 2-13) permettant l'obtention simultanée des signaux ATG-DSC a été utilisé. Pour chaque mesure, une quantité de 20 à 50 mg de matériau en poudre sèche est introduite dans l'appareil et soumise à un échauffement de température de 25°C à 1000°C avec une vitesse de 10°C/minute. A la fin de l'expérience, le logiciel de traitement permet de récupérer les courbes ATG et DSC ainsi que la dérivée de l'ATG. L'essai est réalisé sur des échantillons de poudres M_0 , M_{50} , et M_{100} à 28 et 90 jours de cure de durcissement.

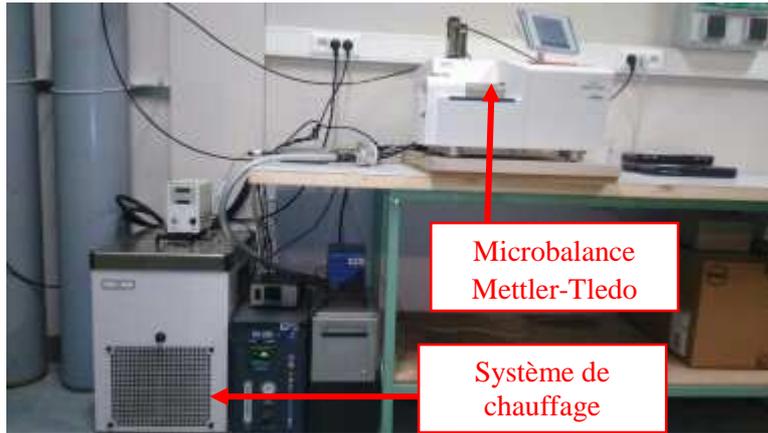


Figure 2-13. Analyseur Thermogravimétrique METTLER TOLEDO.

2.5.7. Analyse au MEB

La microstructure des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses ont été effectuées sur un appareil JEOL JSM 6301F avec une résolution de 2 nm à 1 kV - 1.6 nm à 5kV - 1.2 nm à 15 kV (Figure 2-14). Il existe plusieurs techniques pour la préparation des échantillons destinés à des observations au MEB. Dans notre travail, nous avons prélevé un fragment d'échantillon des mortiers M_0 , et M_{100} âgés de 28 et 90 jours. Avant l'essai, l'échantillon prélevé est conservé dans une étuve à 40°C pendant 4 heures afin d'évaporer l'eau ensuite dans un dessiccateur jusqu'à l'exécution de l'essai. Les échantillons préparés sont placés sur une plaque de 30 mm de diamètre, puis métallisés pour les rendre conducteurs à l'aide d'un métalliseur, la cible étant en or.



Figure 2-14. Microscopie Electronique à Balayage JEOL JSM 6301F.

2.6. Essais de caractérisation mécaniques

2.6.1. Essai de compression

Les différents mortiers sont coulés dans des moules cylindriques de diamètre 50 mm et de hauteur 100 mm conservés dans une pièce à 20 °C et 100 % d'humidité relative. Les éprouvettes sont démoulées 24 heures plus tard puis conservées dans les mêmes conditions. Juste avant les essais de compression à 28 et 90 jours, les éprouvettes sont rectifiées en surface avec une précision de 0,1 mm à l'aide d'une meule équipée d'un disque diamanté et lubrifiée à l'eau. Les mesures de résistance en compression sont effectuées à l'aide d'une presse hydraulique INSTRON 200 KN (Figure 2-15) programmable et asservie en déplacement. Les essais sont réalisés avec une vitesse de déplacement de 0,25 mm/min. Les plateaux de la presse sont légèrement lubrifiés pour diminuer les frottements et réduire les frettages. Pendant l'essai, l'éprouvette est chargée par le déplacement axial du vérin. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur connecté à la centrale d'acquisition. La force exercée par la presse est mesurée à l'aide d'un capteur de force, relié également à la centrale d'acquisition.

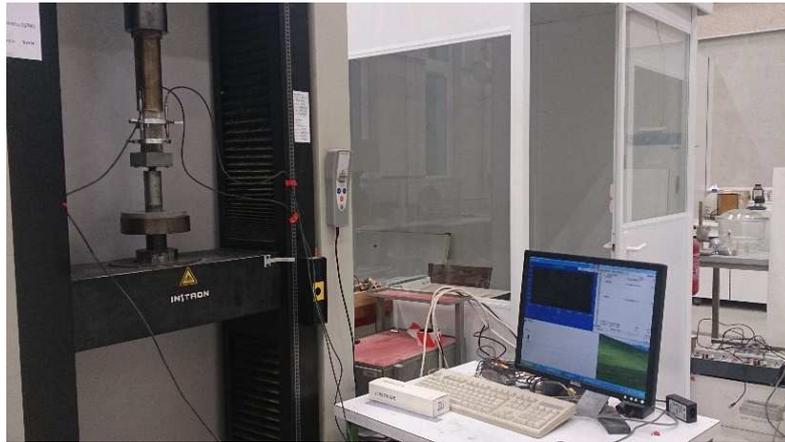


Figure 2-15. Presse hydraulique de sollicitation mécanique.

2.6.2. Détermination du module élastique

Le module élastique des différents mortiers est mesuré à 28 et 90 jours sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 50 mm et de hauteur 100 mm, lors de l'essai de compression simple. Avant l'essai les éprouvettes sont rectifiées en surface à l'aide d'une meule. Cette rectification a pour objectif d'obtenir une planéité parfaite des faces de chargement, ainsi que la perpendicularité entre l'axe de l'éprouvette et les surfaces extrêmes de la machine. La presse utilisée dispose de plus d'un système de rotule appui fixe. L'appui fixe permet d'aligner l'axe de l'éprouvette avec celui de la machine, tandis que la rotule gomme, en partie, les défauts de perpendicularité et parallélisme.

Pour mesurer en continu les déformations axiales, nous avons utilisé deux colliers en aluminium qui ont été fixés sur l'échantillon au moyen de six vis (trois vis mobiles par collier). Le collier haut est équipé de trois capteurs de déplacement LVDT (Linear Variable Differential Transducer) de 2,5 mm de course et disposés à 120° sur une longueur de base de 100 mm (Figure 2-16).

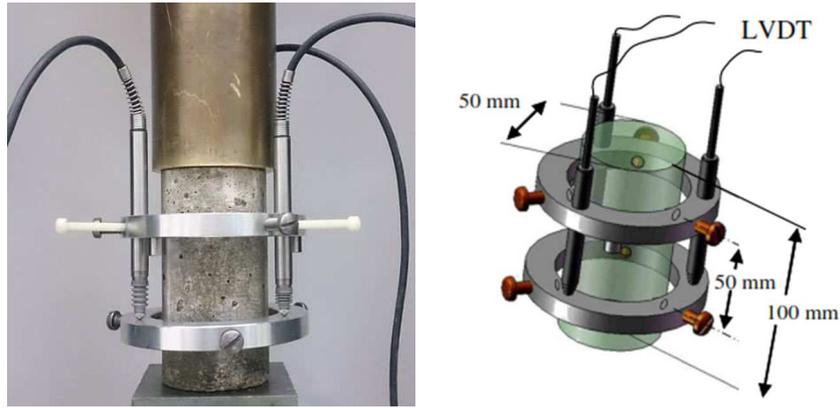


Figure 2-16. Dispositif de mesure du module élastique.

Ce montage est positionné dans la partie centrale de l'éprouvette pour éviter les effets dus au frettage. La déformation axiale considérée est la déformation moyenne indiquée par les trois capteurs.

Pour cette série de tests, nous avons suivi la procédure recommandée par le LCPC [Torrenti 1999]. Les éprouvettes subissent trois cycles de chargement au tiers de la charge de rupture f_c . La vitesse (v) d'augmentation de contrainte est contrôlée en charge et décharge à 0,25 mm/min. Les décharges sont limitées à $f_{\min} = 0,05f_c$ (Figure 2-17). Le module élastique mesuré est sécant. Il est calculé sur le 3ème cycle, afin d'écarter les mesures affectées par la déformation plastique du 1er et 2ème cycle.

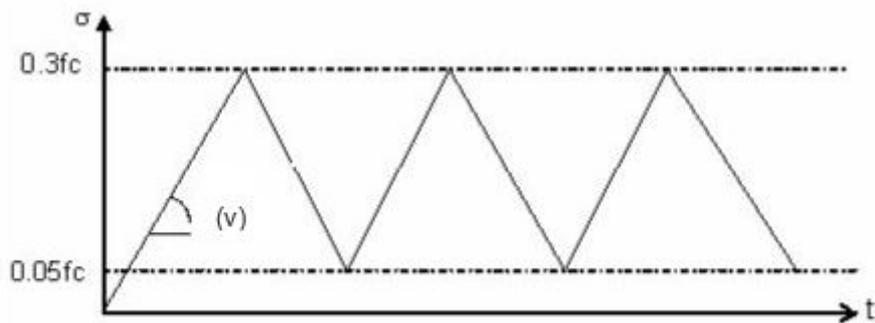


Figure 2-17. Cycle de charge-décharge imposés aux différents mortiers.

L'expression utilisée pour le calcul du module élastique est présentée sur l'équation (Eq 2-5).

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_a - \sigma_b}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad \text{Eq 2-5}$$

σ_a : 33% de la résistance maximale en compression

σ_b : 5% de la résistance maximale en compression

ε_a : Déformation moyenne relative sous la contrainte σ_a

ε_b : Déformation moyenne relative sous la contrainte σ_b

2.6.3. Essai de flexion trois points

Les essais de flexion ont été menés sur des éprouvettes prismatiques de dimensions (40x40x160 mm) conservées après démoulage dans une pièce à 20 C° et 100 % d'humidité relative durant 28 et 90 jours. Les essais de flexion sont réalisés suivant la norme NF EN 196-1 à l'aide d'une presse hydraulique INSTRON 200 KN programmable. Le dispositif est présenté sur la Figure 2-18.

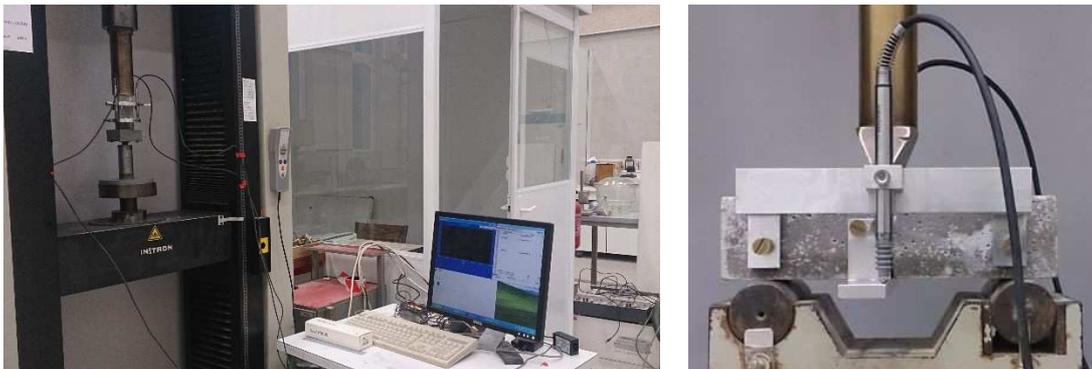


Figure 2-18. Dispositif de flexion et presse hydraulique.

Celui-ci se compose de deux capteurs de déplacement LVDT tenus sur un montage support adapté pour nos éprouvettes. Ce montage est fixé à mi-hauteur de l'échantillon au moyen de quatre vis, deux vis de chaque côté, servant de référence. L'extrémité de chaque capteur est posée sur une petite plaque rigide accrochée au centre de l'éprouvette de façon à réaliser la mesure de déplacement dans une zone de contrainte constante.

L'essai est asservi à la flèche à une vitesse de déplacement imposé de 0,05 mm/min, vitesse qui permet de considérer que l'essai réalisé est quasi statique (énergie cinétique négligeable). La force et la flèche sont enregistrées au cours de l'essai à la fréquence d'un point par seconde.

2.6.4. Essai de traction par fendage

La résistance en traction est l'une des caractéristiques essentielles utilisées pour décrire les performances des matériaux cimentaires. Sa détermination par un essai de traction directe n'est pas toujours aisée à mettre en œuvre, c'est pourquoi on lui préfère généralement des essais indirects tels que l'essai de traction par fendage connu sous le nom d'essai Brésilien (Figure 2-19). Le principe consiste à mesurer la charge (P_{\max}) nécessaire pour rompre une éprouvette cylindrique (dans notre étude : 40 mm de diamètre pour 60 mm de hauteur) soumise à une compression diamétrale linéique. La résistance en traction est déterminée d'après l'équation (Eq 2-6).

$$\sigma_T = \frac{2P_{\max}}{\pi dL}$$

Eq 2-6

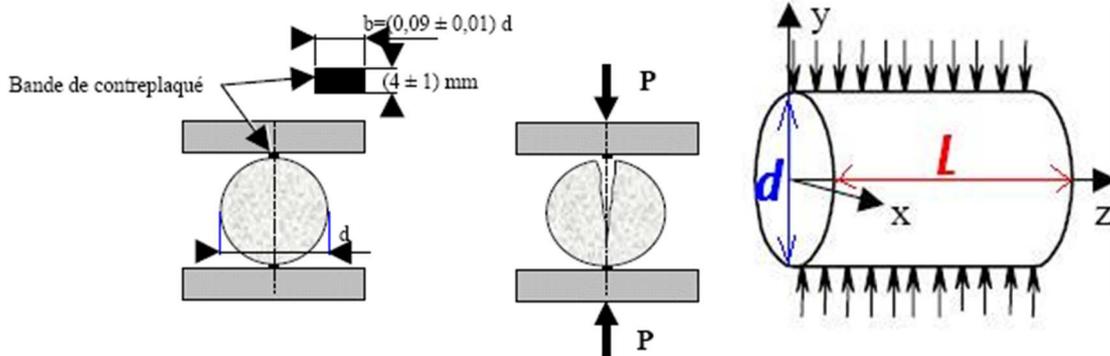


Figure 2-19. Illustration de l'essai Brésilien.

2.7. Mesure des déformations différées

Il est bien connu que les variations dimensionnelles de retrait dépendent des conditions de cure, de la nature et du dosage des différents constituants [Hobbs D.W 1971], [Adam M. Neville 2000] . Cependant, dans ce dernier cas, on pense généralement au type de ciment, à son dosage ou au rapport eau/ciment. Il se trouve que, logiquement, la nature des granulats et en particulier leur rigidité influence les variations dimensionnelles de retrait. Dans cette section, nous nous proposons d'évaluer l'incidence des granulats de mâchefer sur la cinétique du retrait libre et empêché.

2.7.1. Retrait libre

Le retrait total d'un élément en béton présente plusieurs composantes, nous avons abordé ici les composantes liées au retrait endogène et de séchage.

✓ Le retrait endogène du mortier (aussi appelé retrait d'autodessiccation) est une déformation qui résulte du fait que le volume des produits de l'hydratation est plus petit que le volume des réactifs en présence.

✓ Le retrait de séchage du mortier (aussi appelé retrait de dessiccation) est une déformation volumique qui résulte du séchage du béton. L'eau qui n'a pas été utilisée dans l'hydratation s'évapore du matériau en fonction d'un différentiel d'humidité relative avec l'environnement ambiant (plus sec).

Pour notre étude, nous avons évalué ces deux composantes sur les mortiers M₀, M₂₀, M₄₀, M₅₀, M₇₅, et M₁₀₀. La méthode et le dispositif utilisés sont présentés dans le prochain paragraphe.

2.7.1.1. Retrait endogène sur les mortiers à l'état durci

Le retrait endogène est mesuré sur trois prismes de dimensions 40x40x160 mm de chaque mortier qui sont protégés du séchage au moyen de papier aluminium auto-adhésif. Le démoulage des éprouvettes a lieu au bout de 24 heures après le coulage. Les mesures sont effectuées au rétractomètre suivant la norme NF P 15-433 (Figure 2-20).

2.7.1.2. Retrait avec séchage et perte de masse due au séchage

De la même manière que le retrait endogène, le retrait en condition de séchage (retrait total) est mesuré sur trois prismes de dimensions 40x40x160 mm qui sont laissés libres au séchage en ambiance contrôlée (HR= 50% ± 5%, Température 20°C ± 2°C). Le démoulage des éprouvettes a lieu 24 heures après le coulage. Les mesures de retrait libre sont effectuées au rétractomètre suivant la norme NF P 15-433 (Figure 2-20), juste après démoulage. Ces mesures au déformètre sont couplées à des pesées de manière à suivre l'évolution de la masse des éprouvettes au cours du temps.

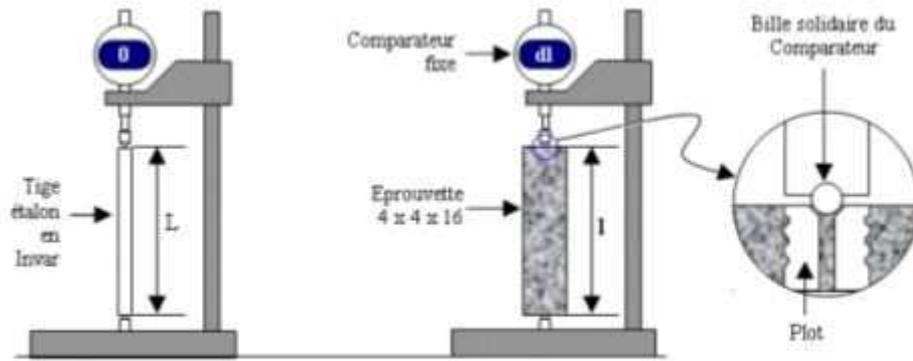


Figure 2-20. Dispositif pour la mesure du retrait.

2.7.2. Retrait empêché

Les déformations dues au retrait ne sont pas forcément négatives. Elles ne le deviennent qu'à partir du moment où elles sont entravées, car elles génèrent alors des contraintes de traction. Ces contraintes, si elles dépassent un certain seuil proche de la résistance en traction, peuvent entraîner la fissuration du béton et, par conséquent, des problèmes de durabilité (corrosion, etc.), d'étanchéité ou d'esthétique.

L'essai consiste à déterminer l'échéance et l'aspect de la fissuration d'une éprouvette de béton annulaire coulée autour d'un cœur métallique. Ce cœur est suffisamment rigide pour s'opposer à la déformation de retrait du béton entouré. L'éprouvette de béton se fissure si la contrainte de traction atteint la résistance à la traction du matériau.

Le dispositif d'essai est illustré à la Figure 2-21. Le cœur central est constitué d'un anneau en acier inoxydable de 25 mm d'épaisseur, pour un diamètre extérieur de 250 mm et une hauteur de 140 mm. Les déformations de l'anneau central sont suivies au cours du temps grâce à trois jauges extensométriques, espacées de 120° et à mi-hauteur suivant la circonférence à l'intérieur de cet anneau. Le coffrage est constitué de deux coquilles symétriques en acier et démontable. Cet ensemble repose sur un fond aussi en acier inoxydable. On peut ainsi couler une éprouvette annulaire en béton de 35 mm d'épaisseur autour de l'anneau.

Après le coulage, les corps d'épreuves sont conservés tout de suite dans la salle climatisée (HR= 50% ± 5%, Température 20°C ± 2°C). Puis toutes les jauges sont connectées au système d'acquisition de données. La norme recommande un intervalle d'enregistrement qui n'excède pas 30 minutes : nous avons procédé donc à un enregistrement toutes les 10 minutes. L'ensemble de ces opérations doit être réalisé dans les 30 minutes suivant le coulage. Après 24

heures, les éprouvettes sont démoulées et la partie supérieure de l'anneau en béton est enduite par une couche de silicone pour assurer un séchage uniquement radial, par la seule surface latérale de l'éprouvette.

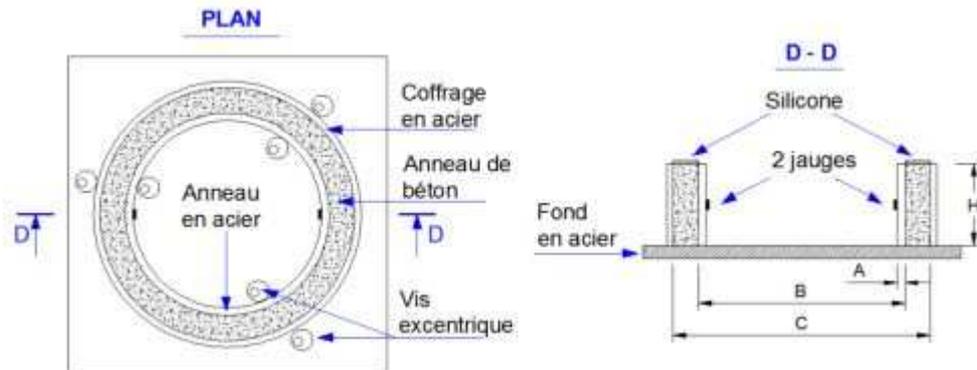


Figure 2-21. Géométrie du dispositif utilisé pour le retrait empêché.

La Figure 2-22 représente une éprouvette d'essai en cours. Cet essai a été réalisé avec les trois compositions suivantes : M_0 , M_{50} et M_{100} .

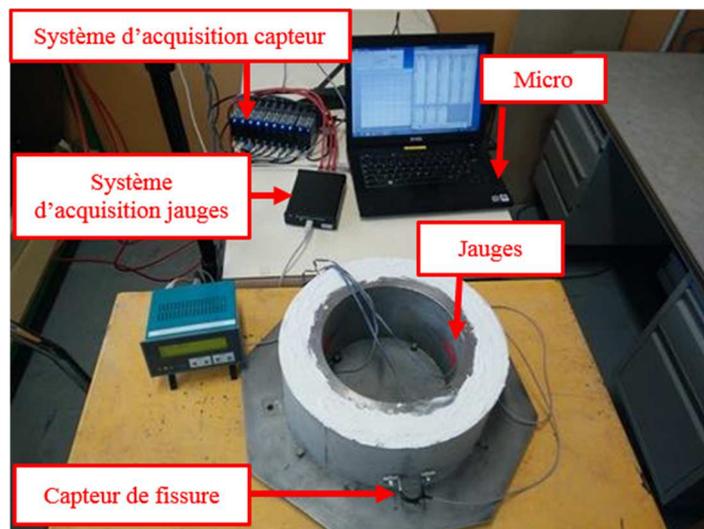


Figure 2-22. Eprouvette annulaire après mise en place du mortier et système en cours d'acquisition.

2.8. Essai de carbonatation accélérée

2.8.1. Dispositif et mode opératoire

La carbonatation naturelle des éprouvettes est évidemment la méthode la plus représentative de la réalité du processus. Cependant, elle est très longue ; il faut parfois plusieurs années pour carbonater le béton sur quelques mm d'épaisseur. On recourt généralement à des essais accélérés dans des enceintes de carbonatation.

Pour notre étude nous avons utilisé un dispositif qui comprend une enceinte climatique connectée à une bouteille de CO₂. Le CO₂ gazeux est injecté dans l'enceinte climatique et sa concentration est maintenue grâce à un système de régulation. La température et l'humidité relative sont contrôlées automatiquement dans l'enceinte climatique selon les valeurs programmées (Figure 5-2). Dans notre étude, la température est réglée à 20°C, la teneur en CO₂ à 20% et l'humidité relative à 65%. Ce choix s'appuie sur les résultats de Thiery [Thiery 2005] qui ont montré que la vitesse de carbonatation est faible pour les taux de CO₂ inférieurs à 5% ou supérieurs à 80% de l'humidité relative .



Figure 2-23. Dispositif de carbonatation accélérée avec l'enceinte climatique VötschVP 1300.

2.8.2. Préparation des éprouvettes

Dans cette étude, deux types d'éprouvettes cylindriques ont été utilisées ; la première de dimension (40x60 mm) est utilisée pour la caractérisation non destructive de la porosité communicante, de la perméabilité apparente, et l'identification de la zone de carbonatation après fendage. La deuxième (50x100 mm) pour les essais de caractérisations destructives notamment la mesure de la résistance en compression. Avant de procéder aux essais de carbonatation accélérée, les éprouvettes sont soumises à une cure dans la salle humide à température et hygrométrie contrôlées ($20\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{HR}=100\pm 5\%$), pendant une échéance de 90 jours afin d'assurer une bonne hydratation. Elles sont également surfacées afin d'obtenir deux surfaces planes et parallèles. Toutes les éprouvettes sont recouvertes d'une épaisseur de 1 à 2 cm de silicone sur les deux surfaces planes pour favoriser la carbonatation unidirectionnelle comme l'illustre la Figure 5-3.

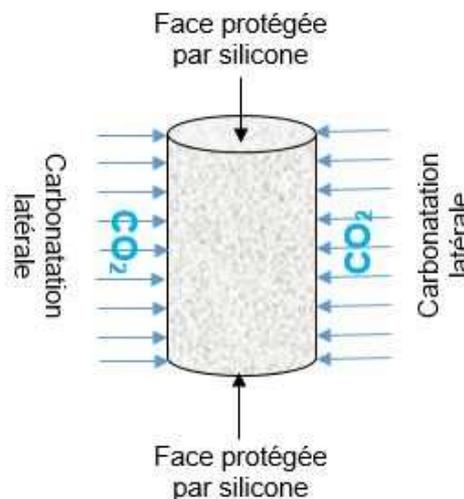


Figure 2-24. Schéma de préparation et de l'imperméabilisation des faces planes des éprouvettes destinées à l'essai de carbonatation accélérée.

Après cette cure humide de 90 jours, les éprouvettes sont maintenues dans une enceinte à $65\pm 5\%$ d'HR et $20\pm 2^\circ\text{C}$ pendant 14 jours afin d'homogénéiser l'humidité interne. Elles sont ensuite soumises à la diffusion latérale de CO₂ (Teneur en CO₂ : 20%) pendant 28 jours dans l'enceinte de carbonatation présentée dans la partie 2.8.1.

2.8.3. Caractérisation de la progression de la carbonatation par indicateur coloré de pH - la phénolphthaléine

La détermination de la profondeur de carbonatation selon certains auteurs doit être effectuée sur des surfaces rompues au lieu de surfaces sciées [TC 56 and MHM 1988]. Cependant, Gruyaert et al [Gruyaert 2013] ont récemment démontré que la différence entre ces deux procédés est insignifiante. Nous avons choisi la méthode de la surface rompue en procédant comme suit : Pour révéler la surface carbonatée, la solution alcoolique de phénolphthaléine est pulvérisée sur les surfaces fraîchement rompues des éprouvettes cylindriques de 40 mm de diamètre et 60 mm de hauteur. La profondeur de carbonatation est mesurée sur au moins 10 points par échantillon à l'aide d'un pied à coulisse.

5.9. Essai de lixiviation au nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)

5.9.1. Protocole expérimental adopté

Les corps d'éprouvettes utilisés pour l'étude de la dégradation au nitrate d'ammonium sont identiques à ceux utilisés pour la dégradation due à la carbonatation (voir section 2.8.2). Quinze (15) éprouvettes pour cinq (05) formulations (M_0 , M_{30} , M_{50} , M_{75} et M_{100}), soit trois (03) éprouvettes pour chaque formulation ont été testées. Après une cure de 90 jours dans une salle humide, chaque éprouvette est rectifiée puis recouverte avec de la résine de silicone sur les faces basales afin que la lixiviation évolue uni-dimensionnellement par la surface latérale. Les éprouvettes sont immergées dans une solution de nitrate d'ammonium dont la concentration est égale à 6M (équivalente à 480 g NH_4NO_3 /l ou à 108 g NH_4^+ /l). Par ailleurs, afin de garder la même agressivité de la solution pendant toute la durée de l'attaque, nous avons opté pour un grand volume de solution par rapport à la surface exposée de l'éprouvette. Le volume de la solution, est calculé en fonction de la teneur en ciment dans le matériau (C en Kg/m^3), de la teneur en calcium dans le ciment (γ en %) et du volume de matériau à dégrader (V_d en m^3) [Le bellego 2001] (Eq 5-10).

$$0,048C\gamma V_d$$

Eq 2-7

Après une immersion de 28 jours, les éprouvettes sont retirées du bac, les films de résine sont enlevés et les échantillons sont rincés par immersion pendant plus de deux jours dans de l'eau

pure (l'eau pure est changée trois fois au cours de cette période). Ensuite l'état de dégradation est évalué de la manière suivante :

D'abord, les éprouvettes cylindriques (40x60 mm) sont séchées à 60°C, jusqu'à masse constante, puis soumises à la caractérisation non destructive par mesure de la porosité communicante, de la perméabilité apparente. Ensuite, chaque éprouvette est fendue au cours d'un essai brésilien afin de déterminer la profondeur de dégradation. Cette profondeur est caractérisée par une diminution significative de l'alcalinité suite à la lixiviation des produits hydratés. Elle peut donc être facilement identifiée par pulvérisation de phénolphtaléine dont le virage du rose violacé à l'incolore a lieu pour des $\text{pH} \leq 9$. Ainsi on peut facilement distinguer deux zones :

- une zone centrale dont la couleur est rose violacé : il s'agit de la zone saine dont le pH de la solution interstitielle est maintenu élevé car les principaux produits hydratés sont peu ou pas décalcifiés,
- une zone périphérique incolore après pulvérisation : Il s'agit de la partie sévèrement attaquée et décalcifiée par le nitrate d'ammonium avec une lixiviation importante des hydrates conduisant à la très forte diminution de pH.

Quant aux éprouvettes cylindriques (50x100 mm), elles sont utilisées pour les essais de caractérisations destructives notamment la mesure de la résistance en compression et du module d'élasticité.

2.10. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté les matériaux utilisés dans cette étude, leurs caractéristiques essentielles. Les mortiers ont été formulés à partir d'un mortier de référence en remplaçant des pourcentages variables de sable (10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 75% et 100%) par des quantités volumiques identiques de mâchefer. Les principaux dispositifs de caractérisation et les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de nos travaux ont été également présentés.

Chapitre 3 Caractérisation des propriétés physiques

Sommaire

Chapitre 3 Caractérisation des propriétés physiques	61
3.1. Introduction	62
3.2. Propriétés physiques à l'état frais	62
3.2.1. L'ouvrabilité	62
3.2.2. Volume d'air occlus	63
3.2.3. Masse volumique apparente à l'état frais	64
3.3. Propriétés physiques à l'état durci	65
3.3.1. Masse volumique apparente à l'état sec	65
3.3.2. Porosité communicante	66
3.3.3. Distribution porale	68
3.3.4. Perméabilité au gaz	73
3.3.5. Vitesse de propagation des ondes ultrasonores	76
3.3.6. Conductivité thermique	77
3.4. Conclusion	79

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques des différents mortiers élaborés. L'objectif est de fournir des outils d'aide à l'utilisation de ces déchets de mâchefer dans les matériaux de construction.

La première partie, porte sur l'étude des propriétés des mortiers à l'état frais (maniabilité, air occlus et masse volumique), la deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés à l'état durci (porosité, distribution porale, perméabilité, vitesse ultrasonores, conductivité thermique). L'étude est complétée par l'examen microstructural des mortiers à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB).

3.2. Propriétés physiques à l'état frais

3.2.1. L'ouvrabilité

L'ouvrabilité caractérise l'aptitude du béton à être mis en œuvre (remplissage des coffrages et enrobage des armatures) ; elle traduit la plus ou moins grande fluidité du béton. Dans notre étude cette propriété a été mesurée à l'aide d'un mini cône d'Abrams selon la norme EN 12350-2. Les mortiers ont été élaborés en maintenant constant le rapport Eau efficace/Ciment ($E_{\text{eff}}/C=0,5$). Cela veut dire que l'eau correspondant à l'absorptivité des granulats a été rajoutée chaque fois au mélange pour prendre en compte la porosité des granulats.

Les valeurs d'affaissement des différents mortiers, sont regroupées dans la Figure 3-1. On note que jusqu'à 50% de substitution, le remplacement du sable par le mâchefer provoque une augmentation de l'affaissement. Au-delà de 50% de substitution, l'affaissement diminue. Une évolution similaire a déjà été observée par Kou et Poon [Kou 2009], en utilisant les mâchefers issu d'une centrale thermique et des granulats recyclés comme granulats fin pour la production du béton.

Notre explication est la suivante : jusqu'à 50% de substitution, l'augmentation de l'affaissement est vraisemblablement due à la présence de la quantité supplémentaire d'eau rajoutée au mélange pour maintenir constant le rapport E_{eff}/C . Cela signifie que cette eau n'est pas encore intégralement absorbée par les mâchefers au moment où on procède au test d'affaissement. Ce test est en effet exécuté aussitôt après élaboration du mélange.

Lorsque le taux de substitution dépasse 50% l'eau rajoutée devient insuffisante pour assurer la lubrification des grains ; les frottements solides deviennent importants et réduisent l'ouvrabilité du mélange frais. Ces frottements solide/solide sont renforcés par la morphologie angulaire rugueuse des granulats de mâchefer.

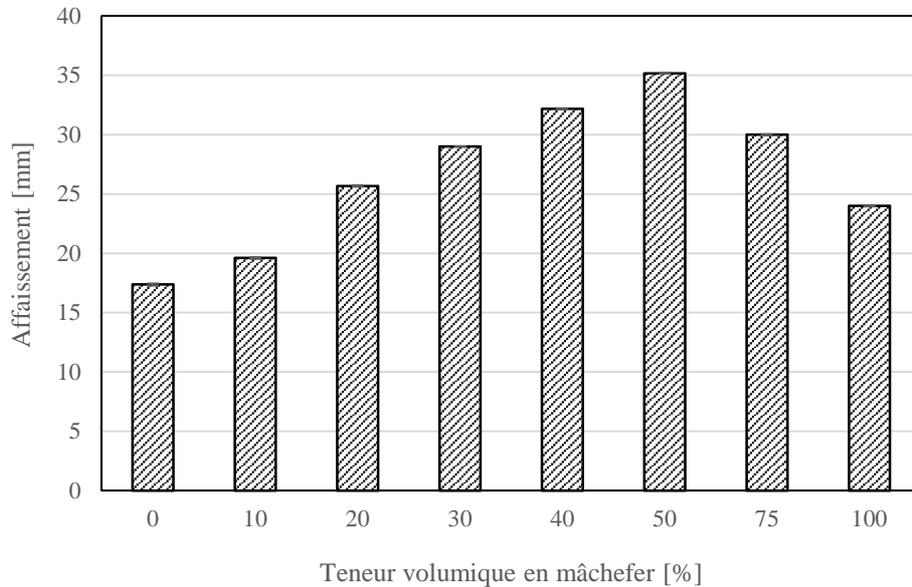


Figure 3-1. Evolution de l'affaissement en fonction de la teneur en mâchefer.

3.2.2. Volume d'air occlus

La quantité d'air occlus contenu dans le béton frais donne une première idée de la porosité probable du béton durci et de ses conséquences sur les propriétés mécaniques. Généralement exprimé en pourcentage par rapport au volume total du mortier, le volume d'air occlus ne doit pas être confondu avec le volume d'air entraîné formé grâce à l'utilisation d'adjuvants entraîneurs d'air. Il est constitué de bulles d'air formé au cours du malaxage et sa teneur dépend entre autres de la nature des granulats et des conditions d'élaboration. Les volumes d'air occlus des mortiers élaborés dans notre travail ont été déterminés à l'aide d'un aéromètre à mortier, suivant la norme NF P 18-353. Le Tableau 3-1 présente les valeurs de la quantité d'air occlus des différents mélanges. Les résultats indiqués représentent chaque fois la moyenne de trois mesures. On constate que la substitution du mâchefer au sable tend à accroître le volume d'air dans la matrice. L'air occlus est de 6,8% pour le mortier de référence il passe de 7,5 à pratiquement 10% lorsqu'on augmente la teneur en mâchefer de 10 à 100%. Cette

augmentation est vraisemblablement liée à la morphologie rugueuse et poreuse des granulats de mâchefer.

Tableau 3-1. Quantité d'air occlus des différents mortiers.

Mortiers	M ₀	M ₁₀	M ₂₀	M ₃₀	M ₄₀	M ₅₀	M ₇₅	M ₁₀₀
Quantité d'air occlus [%]	6,80	7,45	8,00	8,30	8,50	8,80	9,20	9,90

3.2.3. Masse volumique apparente à l'état frais

La masse volumique des mortiers à l'état frais (ρ_f) a été évaluée à partir du volume et de la masse des mélanges frais. Le Figure 3-2 présente l'évolution de la masse volumique en fonction de la teneur volumique du sable de mâchefer. Les résultats montrent une diminution linéaire de la masse volumique avec l'augmentation de la teneur en mâchefer, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [Arumugam 2011], [Kim 2011]

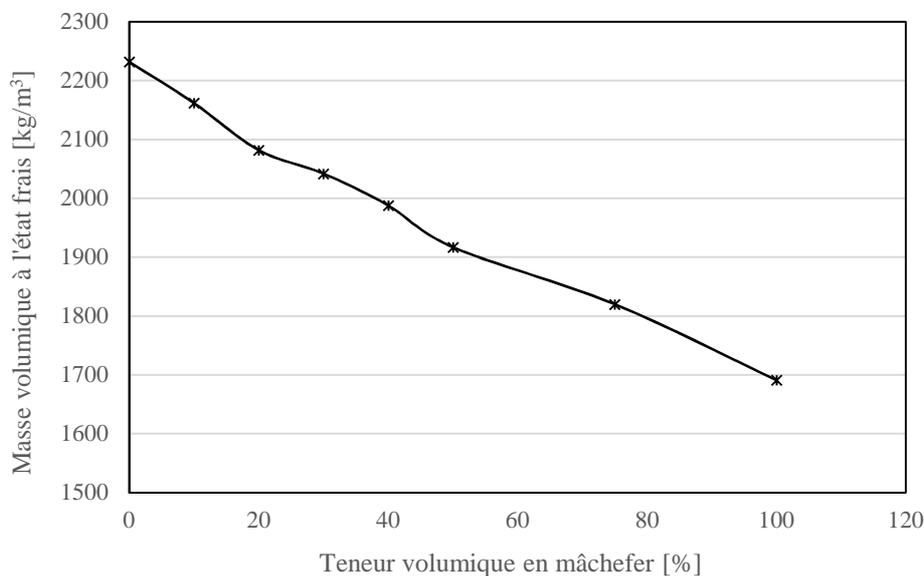


Figure 3-2. Evolution de la masse volumique à l'état frais en fonction de la teneur en mâchefer.

Les valeurs de la masse volumique diminuent de 2232 kg/m³ pour le mortier de référence à 1691 kg/m³ pour le mortier contenant 100% de mâchefer. Cette diminution peut s'expliquer par la faible densité de mâchefer en comparaison à celle du sable (2,2 pour le mâchefer contre 2,7

pour le sable) et à la quantité supplémentaire d'air occlus qui se forme dans ces mortiers au moment de l'élaboration.

3.3. Propriétés physiques à l'état durci

3.3.1. Masse volumique apparente à l'état sec

La masse volumique des mortiers à l'état durci (ρ_s) a été déterminée selon la recommandation AFREM [A.F.P.C.-A.F.R.E.M 1997] basée sur la masse sèche de l'éprouvette et le volume apparent (les procédures ont été expliquées dans la section 2.4.2 du chapitre 2).

Le Tableau 3-2 regroupe les valeurs obtenues pour les différentes compositions. La masse volumique sèche diminue de 2181 kg/m³ pour le mortier de référence à 1475 kg/m³ pour le mortier M₁₀₀. La Figure 3-3 traduit la diminution de la masse volumique en fonction du taux de substitution ; elle atteint 44% lorsque 100% de sable sont remplacés par le mâchefer. Cette diminution est inéluctable, en effet la masse volumique des granulats de mâchefer est de 2200 kg/m³ contre 2700 kg/m³ pour les granulats de sable. La quantité d'air occlus importante contenue dans les mortiers les plus dosés en mâchefer contribue aussi à cette baisse de la masse volumique.

En définitive, les masses volumiques des mortiers contenant le mâchefer sont inférieures à 2000 kg/m³, et peuvent servir à confectionner des bétons de structure légers, selon la classification RILEM [RILEM LC2].

Tableau 3-2. Masse volumique à l'état durci des mortiers.

Mortiers	M ₀	M ₁₀	M ₂₀	M ₃₀	M ₄₀	M ₅₀	M ₇₅	M ₁₀₀
Masse volumique (kg/m ³)	ρ_s 2181	1995	1959	1899	1818	1751	1600	1475

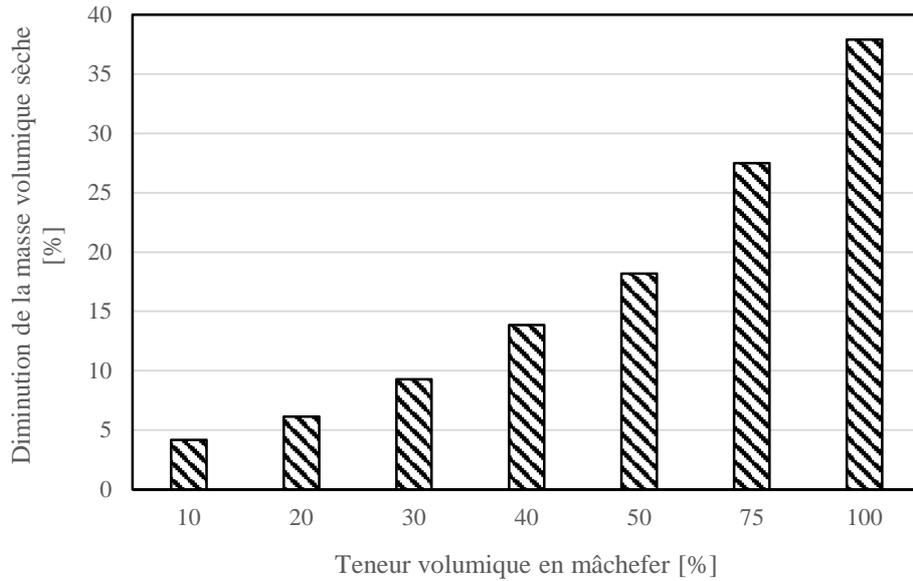


Figure 3-3. Evolution de diminution de la masse volumique sèche en fonction de la teneur en mâchefer.

3.3.2. Porosité communicante

Les porosités communicantes ont été déterminées à 28 et 90 jours en utilisant la procédure retenue par le groupe AFREM [A.F.P.C.-A.F.R.E.M 1997]. Les mesures sont effectuées chaque fois sur 3 échantillons. Les valeurs moyennes de porosités ainsi que les écarts types sont présentées dans la Figure 3-4.

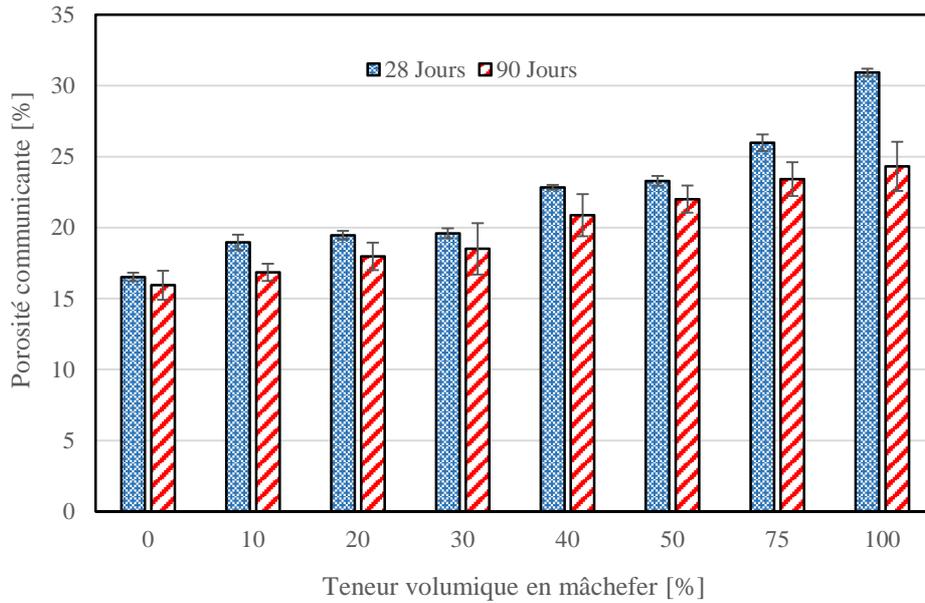


Figure 3-4. Porosité communicante des différents mortiers.

On constate aisément qu’aux deux échéances considérées (28 et 90 jours), la substitution du mâchefer au sable entraîne une augmentation significative de la porosité communicante. Ainsi, en remplaçant dans le mortier, 100% de sable (en volume) par 100% de mâchefer, l’augmentation de porosité par rapport au mortier de référence, atteint 86% à 28 jours et passe à 46% à 90 jours. Cette augmentation de porosité est due à la structure poreuse des grains de mâchefer (Figure 2-4) et à l’accroissement du volume d’air occlus qui accompagne l’élaboration des mortiers de mâchefer.

Pour tous les taux de substitution, on note assez nettement une diminution de porosité entre 28 jours et 90 jours. Nous l’attribuons à une activité pouzzolanique des grains de mâchefer qui apparaît notamment au-delà de 28 jours. Elle résulte de la réaction entre les grains de mâchefer et la portlandite libérée par l’hydratation du ciment. Elle donne lieu à la formation de C-S-H de deuxième génération qui contribue au remplissage partiel de la porosité et peut aussi selon Cheriaf [Cheriaf 1999], améliorer la résistance et la durabilité du matériau.

Les observations au microscope électronique à balayage semblent confirmer cette interprétation. Nous avons reproduit sur les figures 3-5 et 3-6 la microstructure des échantillons de mortier M_0 et M_{100} à 28 et 90 jours d’âge. On observe en effet un remplissage et une relative amélioration de la compacité du mortier.

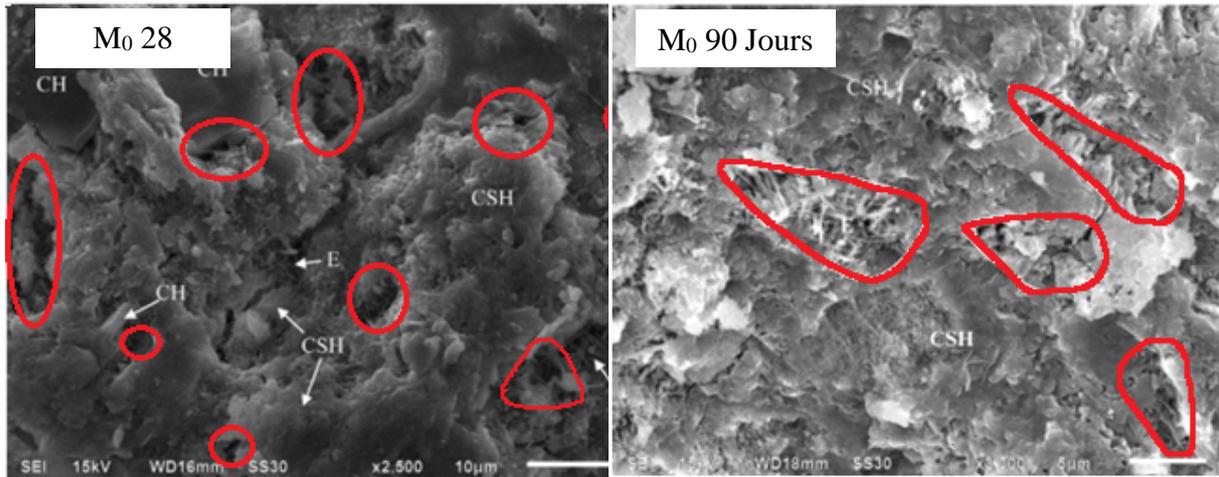


Figure 3-5. Observation au MEB du mortier M_0 montrant la porosité à 28 jours et son évolution à 90 jours de cure.

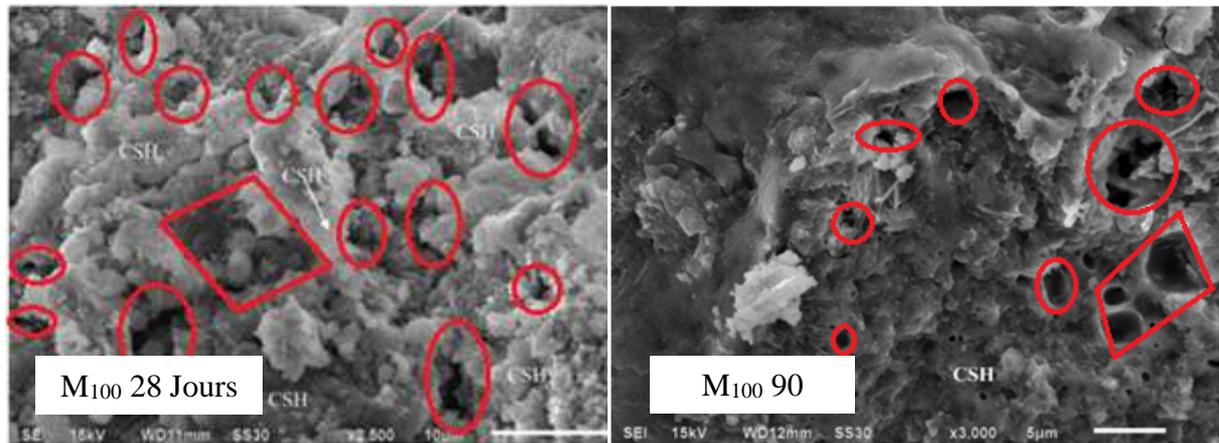


Figure 3-6. Observation au MEB du mortier M_{100} montrant la porosité à 28 jours et son évolution à 90 jours de cure.

La porosité est un indicateur majeur de durabilité, mais il est tout aussi nécessaire d'étudier la distribution porale car la structure du réseau poreux peut conditionner les processus de transfert dans les matériaux.

3.3.3. Distribution porale

La distribution porale a été établie à l'aide d'essais d'adsorption désorption d'azote. Les résultats obtenus sur les mortiers contenant 0%, 50% et 100% de mâchefer et âgés de 28 et 90 jours, sont présentés sur la Figure 3-7.

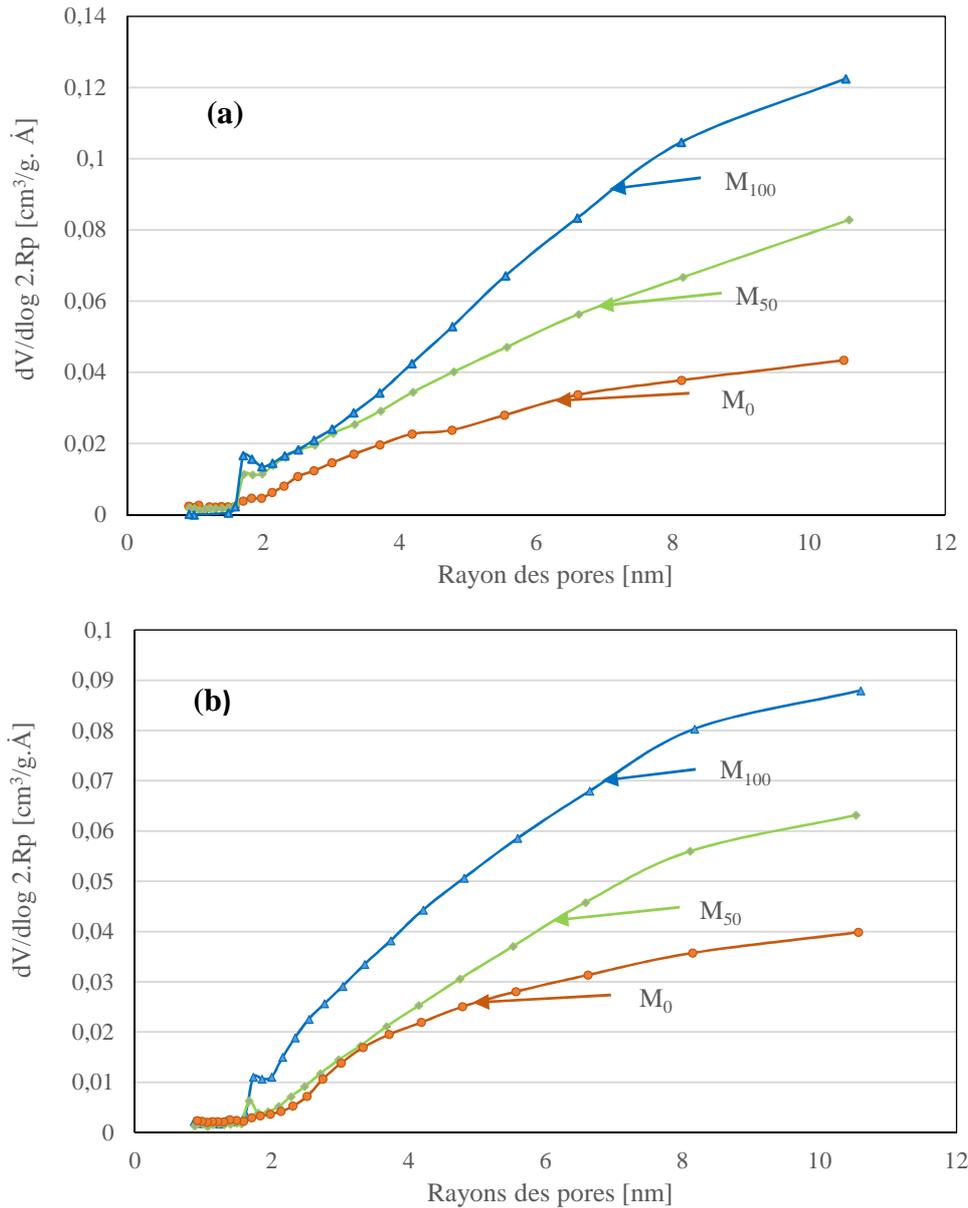


Figure 3-7. Distribution porale des mortiers M₀, M₅₀ et M₁₀₀ (a) : 28 jours de cure ; (b) : 90 jours de cure.

La distribution des pores (Figure 3-7) montre que l'incorporation des granulats de mâchefer dans les matériaux cimentaires modifie la microstructure des matériaux. Pour les mortiers contenant le mâchefer (M₅₀ et M₁₀₀), on constate aisément qu'aux deux échéances considérées (28 et 90 jours), le volume des pores augmente avec la teneur en mâchefer.

A partir des résultats de la distribution porale, le rayon moyen des pores a été déterminé selon l'équation (Eq 3-1) proposée par Atzeni et al [Atzeni 1987].

$$\ln R_m = \frac{\sum V_i \cdot \ln R_i}{\sum V_i} \quad \text{Eq 3-1}$$

Où :

R_m : Rayon moyen des pores

V_i : Fraction volumique de pores R_i

Dans la littérature, la désignation des domaines poraux varie selon les auteurs. Plusieurs auteurs pensent que la classification de la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) n'est pas bien adaptée pour couvrir les différentes familles de pores des matrices cimentaires [Magniont 2010]. C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous sommes contentés d'une classification des pores en deux familles. Nous désignons sous le terme micropores, les pores de rayon inférieur à 2 nm et mésopores les pores de rayon supérieur à 2 nm. Le Tableau 3-3 donne la répartition du volume des pores en 2 catégories.

Tableau 3-3. Répartition porale et rayon moyen des pores des mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} à 28 et 90 jours de cure.

Mortiers	28 Jours			90 Jours		
	Micro (<2nm)	Méso (>2nm)	R_m (nm)	Micro (<2nm)	Méso (>2nm)	R_m (nm)
M_0	11%	89%	4,5	19%	81%	4,2
M_{50}	10%	90%	4,8	17%	83%	4,4
M_{100}	7%	93%	5,3	12%	88%	4,7

Dans ce tableau, on peut noter qu'à 28 jours, les mortiers de mâchefer contiennent moins de micropores et plus de mésopores que le mortier de référence et leur rayon moyen est aussi plus grand. Ainsi, la microporosité attribuable principalement aux hydrates, est de 10% pour le mortier de référence contre 7% seulement pour le mortier contenant 100% de mâchefer. La proportion plus élevée de mésopores est vraisemblablement liée à la quantité plus importante d'air occlus qui accompagne la mise en œuvre de ces mortiers de mâchefer.

Entre le 28 et le 90 ème jours, la microporosité des mortiers de mâchefer augmente alors que la mésoporosité diminue et que le rayon moyen des pores diminue également. Cela peut se comprendre aisément si on admet qu'entre ces deux échéances, la réaction pouzzolanique se développe plus significativement et donne de nouveaux hydrates supplémentaires. Ces hydrates

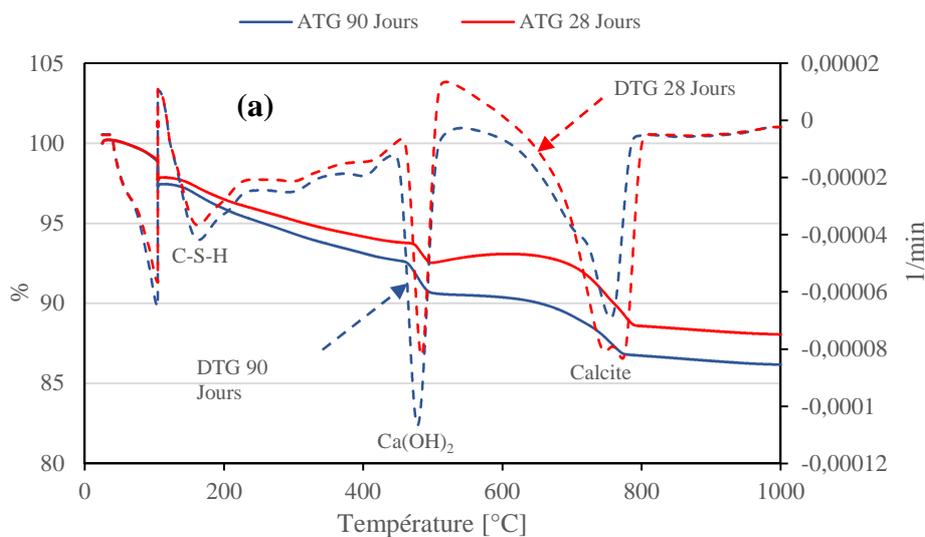
de deuxième génération colmatent partiellement la mésoporosité existante en même temps qu'ils contiennent de nouveaux micropores.

Pour vérifier l'occurrence de la réactivité pouzzolanique entre les granulats de mâchefer et la pâte de ciment, nous avons procédé à une analyse thermogravimétrique sur des fragments prélevés au cœur des échantillons âgés de 28 et 90 jours puis broyés à 80 μm .

Les thermogrammes (ATG/DTG) enregistrés sur les mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} sont représentés sur la Figure 3-8.

On y observe :

- Un pic autour de 100°C qui correspond au départ de l'eau libre, de l'eau absorbée de certains hydrates (C-S-H et ettringite) [Platret 2002].
- Un léger épaulement entre 130 et 170°C qu'on attribue généralement à la décomposition du gypse.
- Un pic entre 160 et 180°C correspond à la décomposition des C-S-H.
- Un pic très marqué autour de 490°C qui correspond à la décomposition de la portlandite en chaux libre.
- Un double crochet entre 700°C et 850°C qui correspond à la décomposition de la calcite et de ses polymorphes. En réalité, la température de la décomposition de la calcite varie en fonction de l'atmosphère gazeuse. D'après la littérature cette température varie, de 750°C si l'atmosphère est l'azote pur ou contient 90% d'azote et 10% hydrogène, à environ 950°C si l'atmosphère contient 80% d'azote, 18% CO_2 et 2% CO [Gorman 1972].



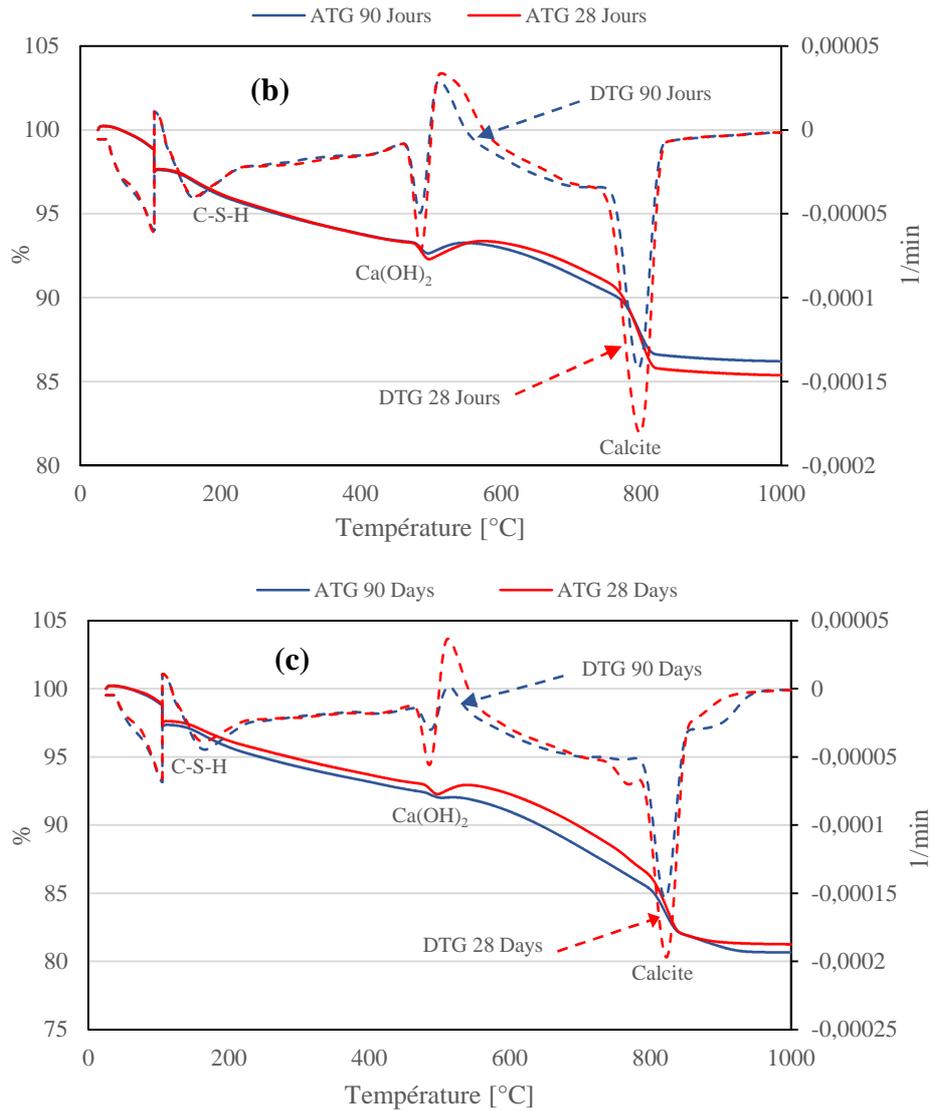


Figure 3-8. ATG/DTG des mortiers (a) : M_0 , (b) : M_{50} , (c) : M_{100} à 28 et 90 jours de durcissement.

D'après S. Gomes [Gomes 1998], la perte de masse comprise entre 105°C et 400°C est très difficile à exploiter car elle résulte de plusieurs déshydratations : du gypse, de l'ettringite et aussi du gel de C-S-H. Nous nous intéressons particulièrement aux deux pics qui caractérisent bien la présence de la portlandite et de la calcite. En se basant sur la perte de masse de cette partie, nous pouvons en déduire la quantité des deux composants dans les mélanges. Les détails concernant la détermination de ces deux paramètres sont présentés à l'annexe 4.

Le Tableau 3-4 regroupe les quantités de la portlandite et du carbonate de calcium des mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} à 28 et 90 jours.

Sur le thermogramme du mortier de référence M_0 , on constate que la teneur en portlandite augmente entre le 28^{ème} jour et le 90^{ème} jour montrant ainsi que les réactions d'hydratation des silicates anhydres se poursuivent avec formation de portlandite. Il semble qu'une partie de cette portlandite se carbonate sous une morphologie différente de la calcite initialement présente dans le mortier.

Sur les thermogrammes des mortiers contenant le mâchefer M_{50} et M_{100} , on constate au contraire, que la teneur en portlandite est inférieure à celle du mortier de référence M_0 et surtout qu'elle diminue clairement entre les deux échéances. Cela confirme assez clairement l'hypothèse précédemment formulée sur l'existence d'une réactivité pouzzolanique entre les granulats de mâchefer et la portlandite libérée par l'hydratation des silicates anhydres.

Tableau 3-4. Teneur en portlandite et calcite dans les mortiers.

Mortiers	28 jours		90 jours	
	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]
M_0	5,01	8,77	8,63	7,72
M_{50}	4,02	10,57	2,67	7,79
M_{100}	3,04	12,11	1,48	9,55

3.3.4. Perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz est l'un des indicateurs majeurs de durabilité des matériaux cimentaires. La perméabilité dépend non seulement de la porosité et de la tortuosité du réseau poral mais aussi de la taille des pores et de leur connectivité. Nous avons déterminé la perméabilité apparente des différents mortiers que nous avons élaborés ; les résultats sont regroupés dans la Figure 3-9.

En premier lieu, on constate que la perméabilité des mortiers incorporant le mâchefer est plus élevée que celle du mortier de référence. L'augmentation est d'autant plus significative que la teneur en mâchefer est élevée. Cette augmentation traduit à la fois l'augmentation de la porosité et l'interconnexion plus grande du réseau poral ; elle correspond à l'accroissement relatif des mésopores mis en évidence précédemment. Pour mettre en lumière cette partie nous avons investigué au MEB l'interface matrice-granulats.

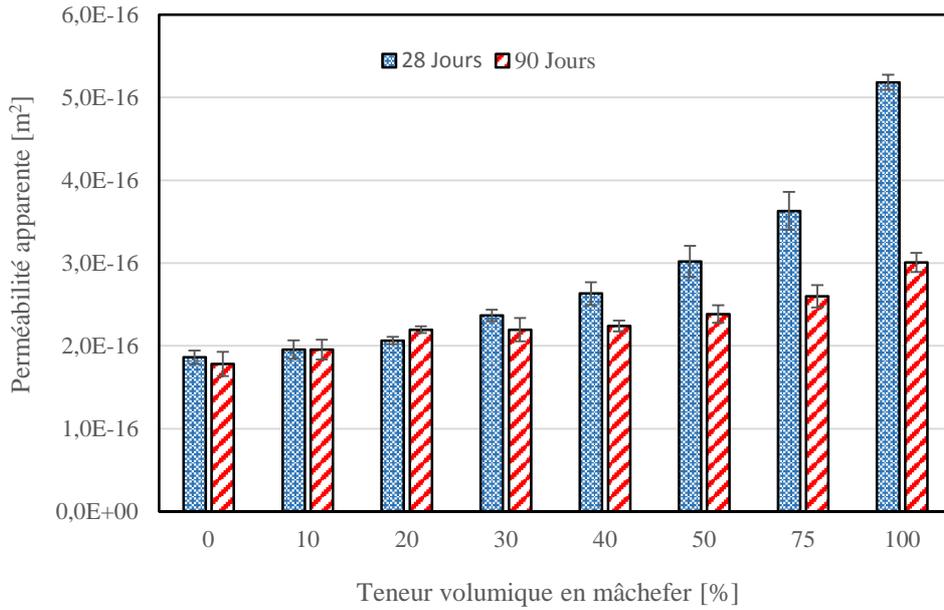


Figure 3-9. Evolution de la perméabilité en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.

Les Figures 3-10 et 3-11 montrent respectivement une interface entre les granulats de mâchefer et la matrice cimentaire plus poreuse (M₁₀₀) en comparaison à celle entre la matrice cimentaire et le sable classique (M₀). Le cliché illustrant la matrice en contact avec les granulats de mâchefer montre une interface peu compacte et présente une porosité importante alors que celui correspondant au sable naturel montre une interface compacte. Cette tendance pourrait expliquer l'augmentation de la perméabilité de ces mortiers incorporant le mâchefer.

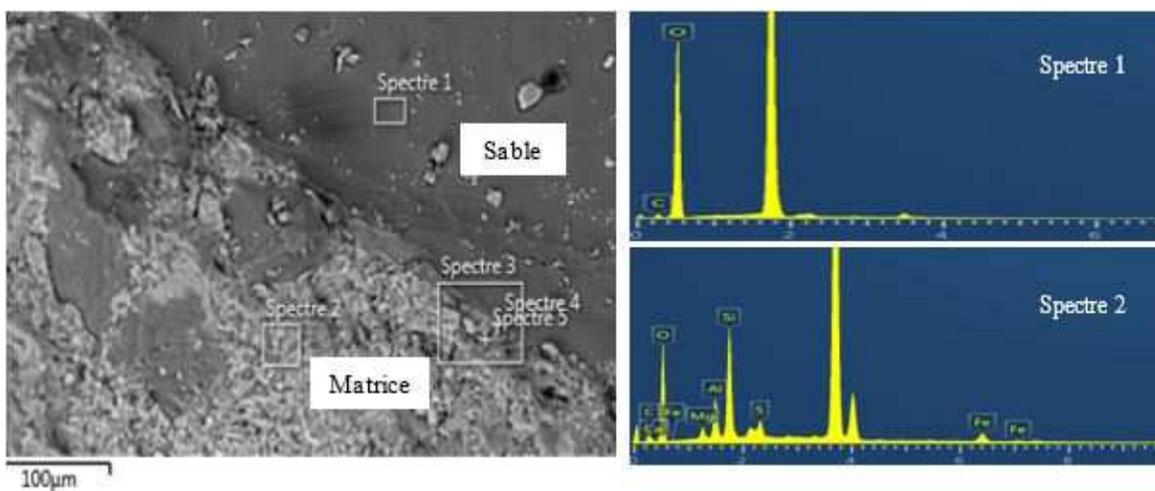


Figure 3-10. Image MEB montrant l'interface matrice granulat de sable.

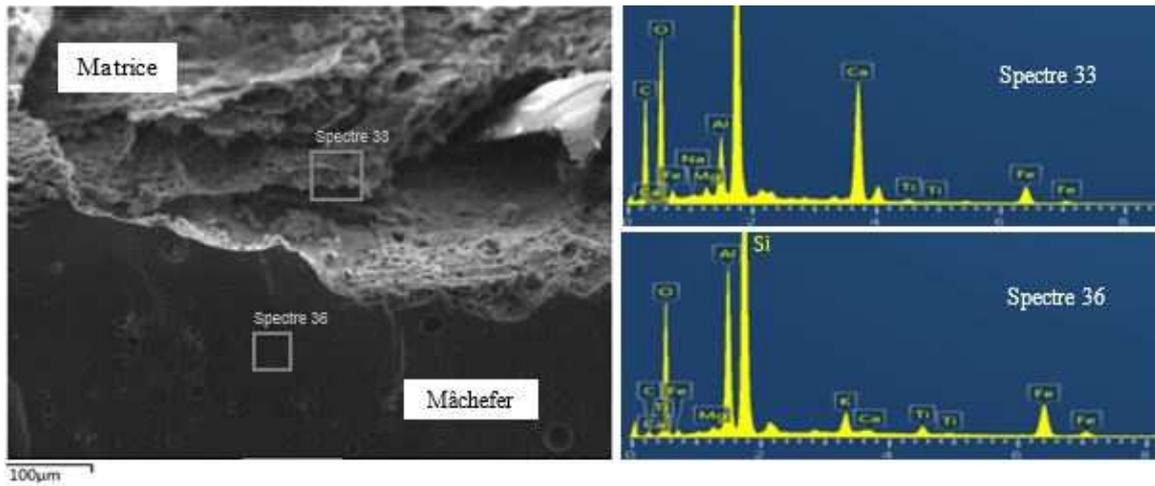


Figure 3-11. Image MEB montrant l'interface matrice granulat en mâchefer.

La perméabilité apparente varie quasi linéairement avec la porosité communicante comme le montre la Figure 3-12. Cette variation peut être traduite par l'équation Eq 3-2 avec un coefficient de corrélation de 0,9536.

$$k_{app} = 2 E^{-17} \theta_{com} - 2 E^{-16} \quad \text{Eq 3-2}$$

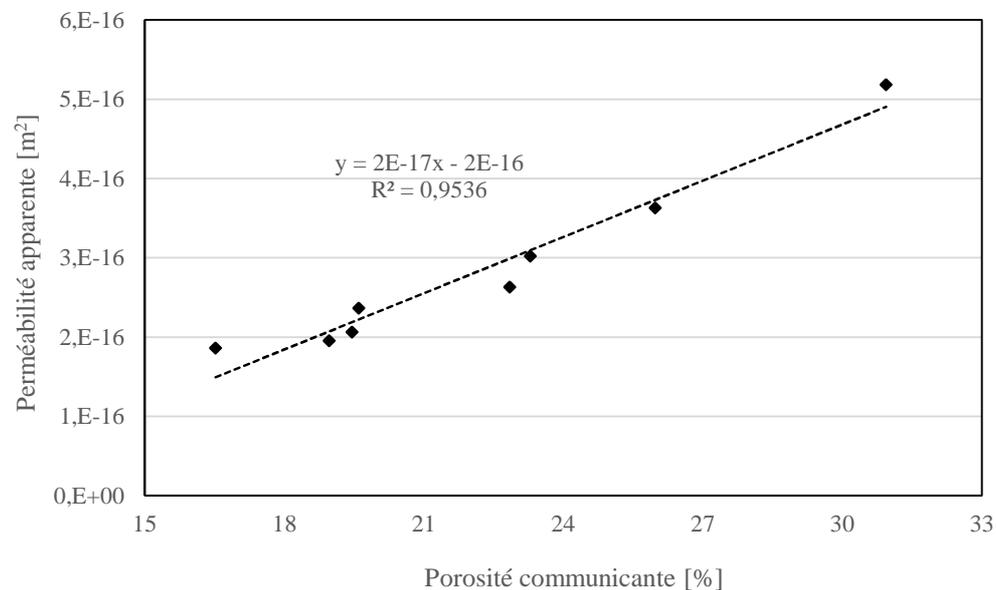


Figure 3-12. Relation entre la perméabilité et la porosité connectée des mortiers à 28 jours de durcissement.

En second lieu on observe qu'entre 28 et 90 jours, la perméabilité des mortiers M_0 , M_{10} et M_{20} ne varie pratiquement pas alors que celle des mortiers à forte teneur en mâchefer diminue

significativement. Nous attribuons cette diminution à l'activité pouzzolanique mise en évidence dans les paragraphes précédents et qui contribue à réduire la porosité et l'interconnexion du réseau poral.

3.3.5. Vitesse de propagation des ondes ultrasonores

Les mesures de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores ont été réalisées sur les différents mortiers âgés de 28 et 90 jours. Les résultats sont représentés sur la Figure 3-13. On peut constater que la vitesse de propagation des ondes diminue lorsqu'on augmente le taux de substitution. Ainsi, à l'échéance 28 jours, elle passe de 3635 m/s pour le mortier de référence à 2859 m/s pour le mortier contenant 100% de granulats en mâchefer. A 90 jours, elle passe de 3690 m/s pour le mortier de référence à 2994 m/s pour le mortier contenant 100% de mâchefer. Cette diminution de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores est attendue et conforme à l'évolution des autres paramètres : diminution de la masse volumique, diminution du module d'élasticité, augmentation de la porosité. Celle-ci passe en effet de 30,94% pour M₁₀₀ contre 16,52% pour le mortier de référence. La diminution de la vitesse de propagation peut être considérée comme un effet positif si le matériau doit être utilisé comme un produit d'isolation acoustique.

D'autre part, on constate que la vitesse de propagation des mortiers contenant le mâchefer augmente avec l'âge de durcissement. On peut attribuer cette augmentation à la densification croissante du mortier par réaction pouzzolanique entre les granulats de mâchefer et la portlandite libérée par le ciment.

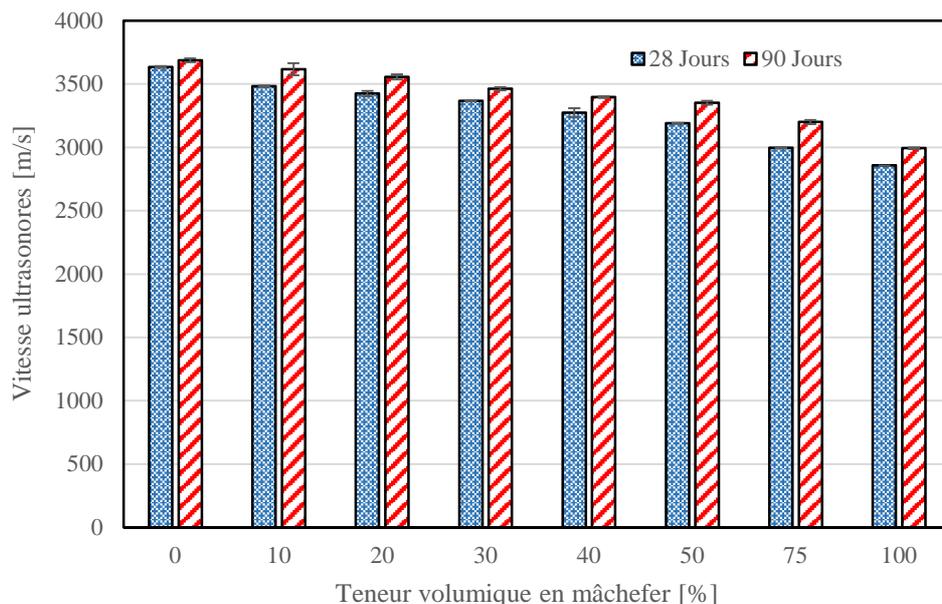


Figure 3-13. Evolution de la propagation des ondes ultrasonores en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.

3.3.6. Conductivité thermique

La conductivité thermique des matériaux à matrices cimentaires est l'un des paramètres thermo physiques les plus importants pour caractériser le transport de chaleur dans ces matériaux et structures. Elle dépend de plusieurs paramètres tels que la minéralogie des constituants, la formulation du matériau, le volume et à la distribution de la porosité ainsi que la teneur en eau. La conductivité thermique est souvent utilisée pour la prédiction du profil de température dans les parois des bâtiments. Dans le cas des éléments d'ouvrage de grande épaisseur ou de grande surface, l'existence d'un gradient thermique entre les deux faces de l'ouvrage peut donner lieu à des dilatations différentielles, à des déformations anormales ou des fissurations préjudiciables à la structure.

Dans cette étude, nous avons comparé la conductivité thermique des huit mortiers élaborés. La synthèse des résultats correspondant aux deux échéances 28 et 90 jours, est reportée sur la Figure 3-14 qui présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la teneur en granulats de mâchefer.

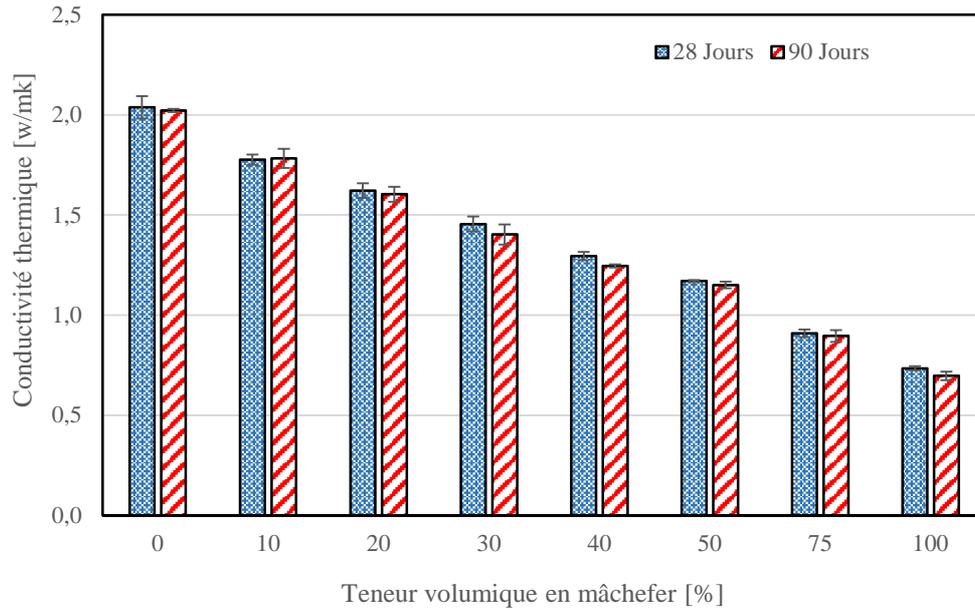


Figure 3-14. Conductivité thermique des différents mortiers à 28 et 90 jours de cure.

On constate aussi que la conductivité thermique des mortiers diminue avec l'augmentation du taux de substitution. Les mortiers contenant le mâchefer présentent une conductivité thermique plus faible que celle du mortier de référence (1,30 ; 0,91 et 0,70 W/mK respectivement pour les mortiers M₄₀, M₇₅ et M₁₀₀ contre 2,04 W/mK pour le mortier M₀ à la même échéance de 28 jours.

Cette diminution de la conductivité est d'abord liée à la nature du mâchefer. Celui-ci présente en effet une structure poreuse qui pourrait ralentir le transfert de chaleur et contribuer à la diminution de la conductivité globale du mortier. D'autre part nous avons vu que le remplacement du sable par le mâchefer entraîne une augmentation de la quantité d'air occlus lors de l'élaboration du mortier, et on sait que la conductivité thermique de l'air est très faible (0,024 W/mK).

On voit d'ailleurs bien sur les clichés de la Figure 3-15 enregistrés au microscope électronique à balayage, que le mortier devient moins compact et plus cavernueux lorsqu'on introduit les granulats de mâchefer. Cette baisse de compacité constitue une cause supplémentaire de diminution de la conductivité thermique.

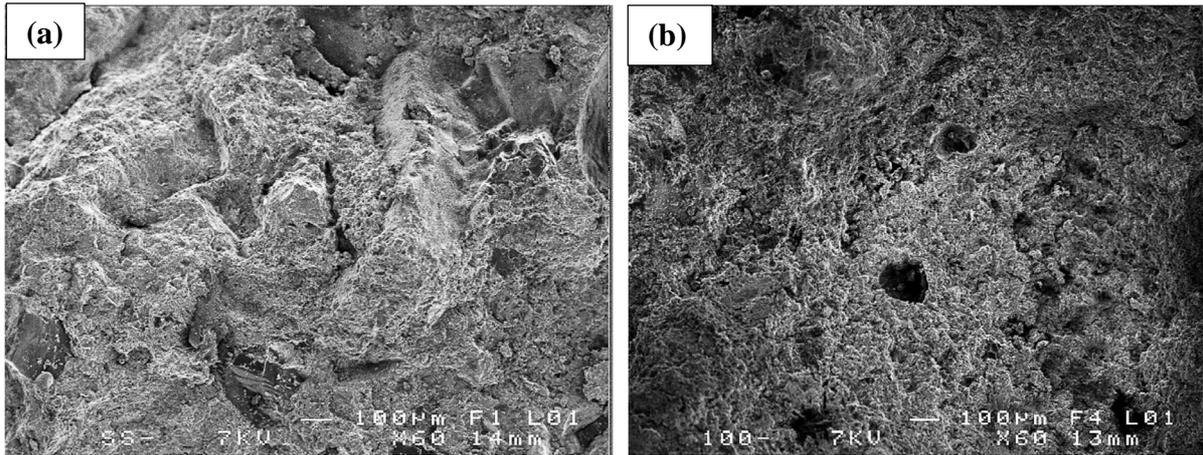


Figure 3-15. Image MEB présentant la compacité des mortiers (a) : M_0 ; (b) : M_{100} .

La Figure 3-16, illustre bien la relation entre la conductivité thermique des mortiers et leurs masses volumiques sèches.

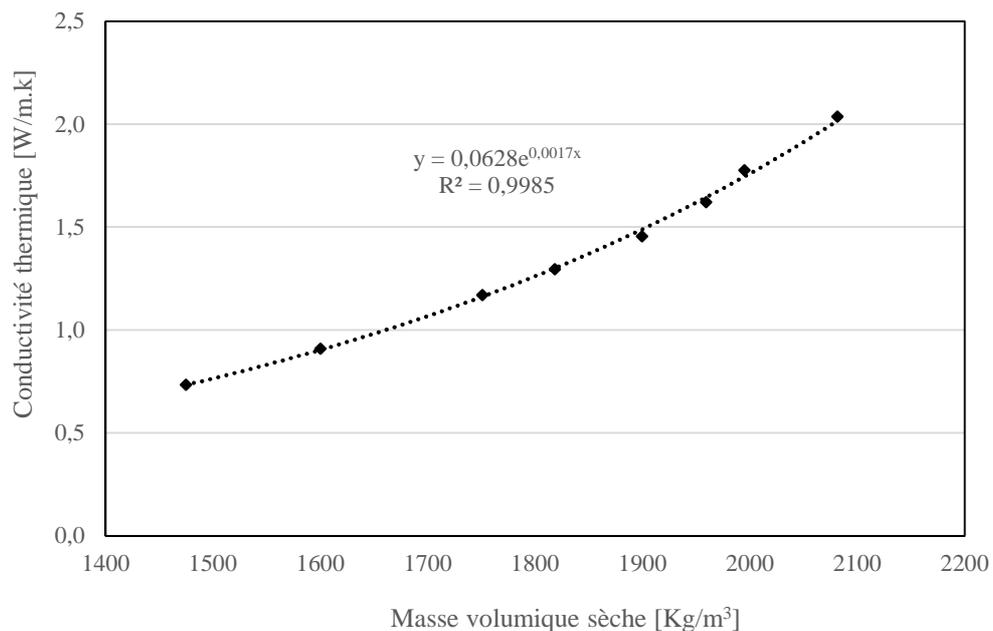


Figure 3-16. Evolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique sèche.

3.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que le remplacement du sable par les granulats de mâchefer provoque l'augmentation du volume de l'air occlus, la diminution de la masse volumique sèche, l'augmentation de la porosité et de la perméabilité, la modification de la

microstructure et notamment de la distribution porale, la diminution de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores, la diminution de la conductivité thermique.

Le constat de ces évolutions suggère la possibilité d'utiliser ces mortiers pour la réalisation d'éléments de structure légers, qui peuvent assurer des fonctions d'isolation thermique et acoustique.

Nous avons aussi observé que la microstructure des mortiers se densifie significativement avec l'âge grâce à la réactivité pouzzolanique entre les particules fines de mâchefer et la portlandite libérée par le ciment. Ce qui serait bénéfique pour les propriétés mécaniques que nous aborderons dans le chapitre suivant.

Chapitre 4 Caractérisation des propriétés mécaniques et étude du retrait

Sommaire

Chapitre 4 Caractérisation des propriétés mécaniques et étude du retrait	81
4.1. Introduction	82
4.2. Comportement mécanique des mortiers élaborés	82
4.2.1. Comportement en compression uniaxiale	82
4.2.2. Comportement ductile sous charge de compression	85
4.2.3. Evolution du module d'élasticité	87
4.2.4. Comportement en traction par fendage	89
4.2.5. Comportement en flexion trois points	91
4.3. Etude du retrait	92
4.3.1. Les mécanismes à l'origine des retraits hydriques	93
4.3.2. Effet de l'incorporation des granulats de mâchefer dans le mortier sur le retrait total et endogène	95
4.3.3. Retrait empêché	100
4.4. Conclusion	104

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques des différents mortiers formulés. Ce chapitre 4 évaluera l'effet de l'adjonction des granulats de mâchefer sur les propriétés du mortier telles que les propriétés mécaniques et de retrait : la réponse instantanée sous sollicitations mécaniques, les variations dimensionnelles de retrait et la sensibilité à la fissuration.

Tout d'abord, nous caractériserons ces mortiers en compression. L'analyse des résultats nous permettra de préciser l'impact du dosage des granulats en mâchefer sur la résistance ainsi que sur le module d'élasticité en compression. Pour le comportement en traction, le programme sera complété par des essais de traction indirecte par fendage et par flexion.

Ensuite nous étudierons le comportement différé des différents mortiers à l'aide des essais de retrait libre et empêché. Les essais de retrait empêché nous permettront de prendre en compte à la fois les variations dimensionnelles et la capacité de fissuration des mortiers.

4.2. Comportement mécanique des mortiers élaborés

4.2.1. Comportement en compression uniaxiale

La composition des mortiers, le procédé de confection des éprouvettes, le mode de conservation ainsi que les dispositions expérimentales pour déterminer la résistance en compression ont été présentés dans le paragraphe 2.7.1 du chapitre 2. La Figure 4-1 illustre l'influence des granulats de mâchefer sur la résistance en compression à 28 et à 90 jours. Chaque valeur est une moyenne des résultats obtenus sur trois essais.

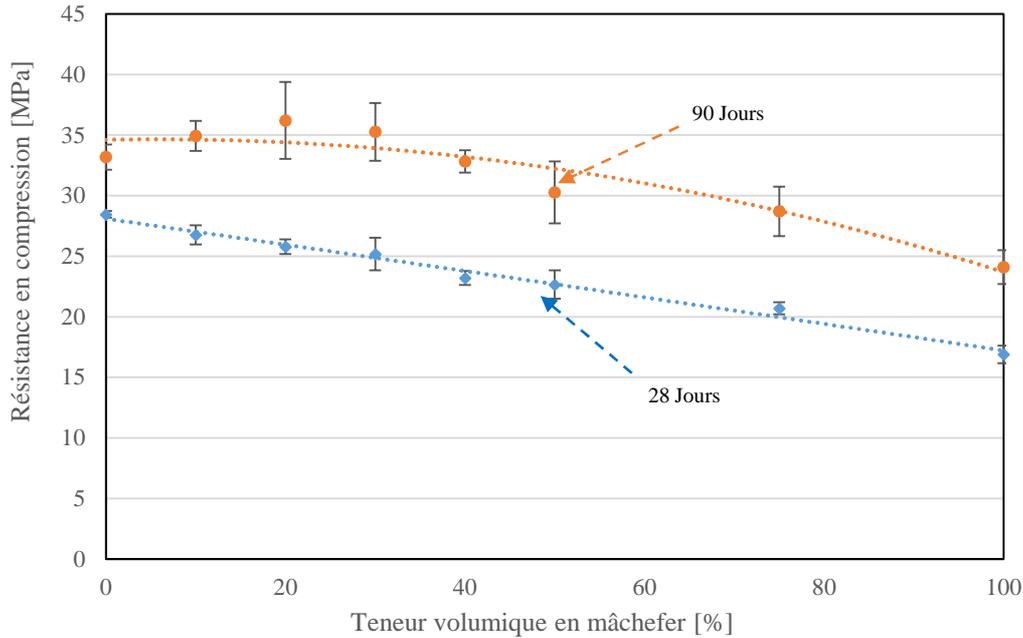


Figure 4-1. Résistance en compression en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.

On observe, comme on pouvait s'y attendre, que l'incorporation du mâchefer diminue assez nettement la résistance en compression des mortiers. Ainsi, pour un taux de substitution de 100% la résistance en compression à 28 jours est de 17 MPa contre 28 MPa pour le mortier de référence, soit une diminution de 40%. De même, à 90 jours, la résistance du mortier contenant 100% de mâchefer est de 25 MPa contre 38 MPa pour le mortier de référence ; soit 27% de diminution.

D'autres auteurs ont fait des observations similaires qu'ils ont interprétées diversement. Les arguments couramment avancés notamment par Kim et Lee [Kim 2011], Sani et al [Sani 2010], Topcu et Bilir [Topcu 2010] portent non seulement sur la rigidité beaucoup plus faible des granulats de mâchefer par rapport à celle des granulats naturels, mais aussi sur les défauts d'adhérence entre le mâchefer et la matrice cimentaire. Ce dernier argument a été aussi avancé par Singh et Siddique [Singh 2013] qui montrent que la zone de transition entre la matrice de béton et le granulat de mâchefer est peu compacte et présente une porosité importante. D'autres auteurs comme Lutz et al. [Lutz M. 1997] attribuent à cette zone un module d'élasticité 40% inférieur à celui de matrice cimentaire. Ces défauts d'adhérence constituent d'après ces auteurs, des points faibles d'où les fissures sous sollicitation mécanique pourront être initiées et propagées.

Or nous avons noté dans le chapitre précédent que les mortiers de mâchefer contenaient plus d'air occlus à l'état frais et que leurs porosités à l'état durci augmentaient avec le dosage en granulats de mâchefer. On comprend dès lors que la résistance de ces mortiers à faible compacité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le taux de substitution.

Nous avons aussi constaté que la résistance des différents mortiers augmente significativement entre 28 jours et 90 jours de durcissement. Ainsi, par rapport aux éprouvettes de 28 jours, la résistance en compression augmente d'environ de 17%, 34% et 43% respectivement pour les mortiers M₀, M₅₀ et M₁₀₀. Cette augmentation de la résistance pourrait s'expliquer par l'hydratation complémentaire du ciment et par le développement d'une réaction pouzzolanique entre la pâte de ciment et les granulats de mâchefer. Le taux d'augmentation de la résistance des mortiers contenant le mâchefer tend à confirmer cette activité pouzzolanique des grains de mâchefer de Tefereyre.

Enfin, les résistances obtenues pour tous les taux de substitutions étant supérieur à 15 MPa ; ces mortiers peuvent être utilisés pour la production du béton de structure selon la classification fonctionnelle de RILEM [RILEM LC2 1978].

Sur la Figure 4-2 nous avons représenté la relation entre la résistance en compression à 28 jours et la masse volumique sèche des différents mortiers. On note entre ces deux paramètres, une relation quasi linéaire qui peut être traduite par l'équation Eq 4-1 dans laquelle f_c (MPa) désigne la résistance en compression du matériau à 28 jours et ρ_s (kg/m³) sa masse volumique sèche,

$$f_c = 0,0177\rho_s - 8,6351$$

Eq 4-1

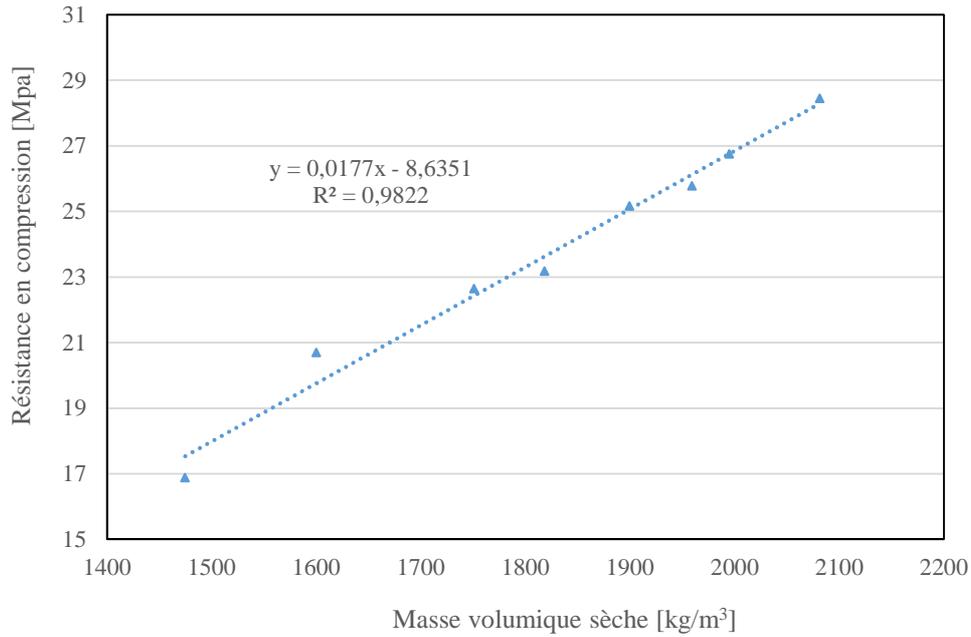


Figure 4-2. Relation entre la résistance en compression et la masse volumique sèche.

4.2.2. Comportement ductile sous charge de compression

La Figure 4-3 présente la courbe contrainte-déformation du mortier de référence et celles des mortiers dans lesquels 50%, 75% et 100% de sable ont été remplacés par des granulats de mâchefer. Ces courbes montrent que le mortier de référence présente une rigidité relativement élevée et un comportement plutôt fragile. La rupture des éprouvettes se produit en effet peu après le pic de résistance. Quant aux mortiers contenant des granulats de mâchefer, on observe i) une diminution de la rigidité, ii) une diminution de la résistance maximale et iii) une amélioration de la ductilité.

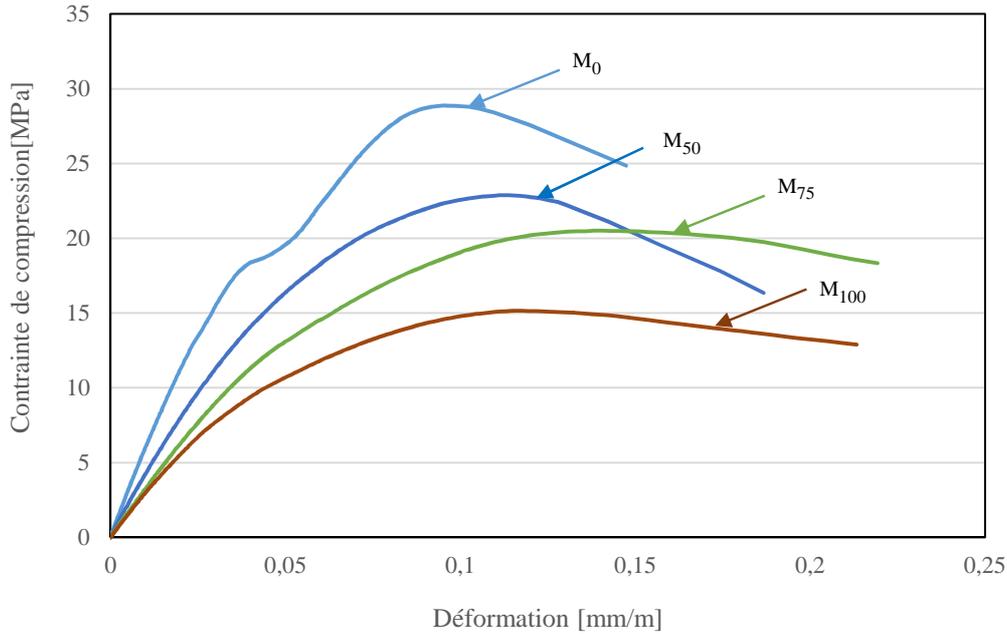


Figure 4-3. Courbes contrainte-déformation obtenues après essais de compression.

La Figure 4-4 présente les faciès de différentes éprouvettes soumises à l'essai de compression jusqu'au pic de charge. On peut constater que le mortier de référence se distingue des mortiers incorporant le mâchefer, par la cartographie de la fissuration apparente en surface. Sur le mortier de référence on observe quelques macrofissures qui parcourent toute la hauteur de l'éprouvette. La ruine est du type fragile ; elle s'est produite brutalement par fracturation de l'éprouvette. Dans le cas des mortiers incorporant les agrégats de mâchefer, les fissures ne traversent pas toute la hauteur de l'éprouvette ; leur propagation semble bloquée chaque fois par la présence des granulats. Cela confère aux mortiers, un allongement à la rupture et une ténacité plus grande. Lorsqu'on augmente le taux de substitution, les courbes contraintes déformation passent progressivement du type fragile au type ductile. Ce comportement est vraisemblablement dû à la présence plus importante de micropores qui sont des obstacles à la propagation des fissures. Cela se traduit par la formation d'une multi-microfissuration au détriment de la macrofissuration observée pour le mortier de référence.

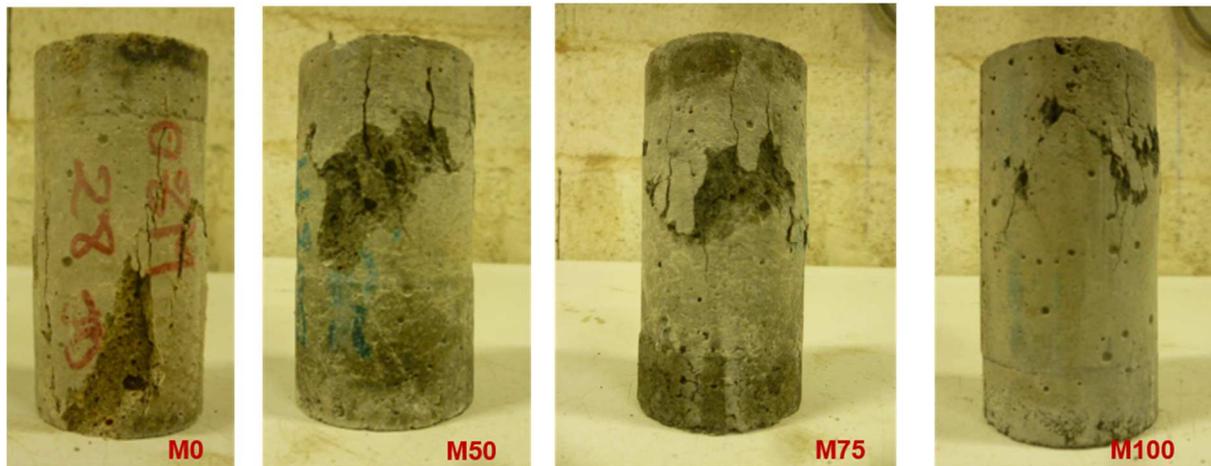


Figure 4-4. Photo montrant le profil de rupture des différents mortiers.

4.2.3. Evolution du module d'élasticité

La détermination du module élastique a été réalisée en suivant la procédure recommandée par le LCPC [Torrenti 1999] (Chapitre 2). Les résultats obtenus à 28 et 90 jours sont donnés dans le Tableau 4-1 et illustrés sur la Figure 4-5. Chaque valeur correspond à une moyenne calculée à partir de trois essais.

Tableau 4-1. Module d'élasticité des différents mortiers.

Mortiers	M ₀	M ₁₀	M ₂₀	M ₃₀	M ₄₀	M ₅₀	M ₇₅	M ₁₀₀
Module à 28 jours [GPa]	32,2	30,2	26,7	23,8	20,8	18,7	16,6	13,8
Module à 90 jours [GPa]	32,3	29,5	28,8	25,2	21,8	21,6	18,1	15,1

On peut constater que l'incorporation de granulats de mâchefer de Tefereyre dans le mortier induit une diminution significative du module d'élasticité par rapport au mortier de référence. Ainsi, après 28 jours de cure, la diminution est d'environ 43% pour un taux de substitution en mâchefer de 50% et atteint 57% pour une substitution de 100%. Après 90 jours de cure, la diminution est de 33% pour un taux de substitution en mâchefer de 50% et de 53% pour un taux de substitution de 100%.

Compte tenu de la faible rigidité des grains de mâchefer, les travaux de Singh et Siddique [Singh 2013] peuvent être évoqués pour justifier la diminution du module d'élasticité des mortiers contenant du mâchefer. En effet, d'après ces auteurs, le module d'élasticité d'un béton dépend du module d'élasticité des granulats et de leur fraction volumique au sein du matériau. Par

ailleurs, compte tenu des relations empiriques liant le module d'élasticité et la résistance à la compression, toutes les hypothèses émises pour justifier la diminution de la résistance en compression sont aussi valables ici.

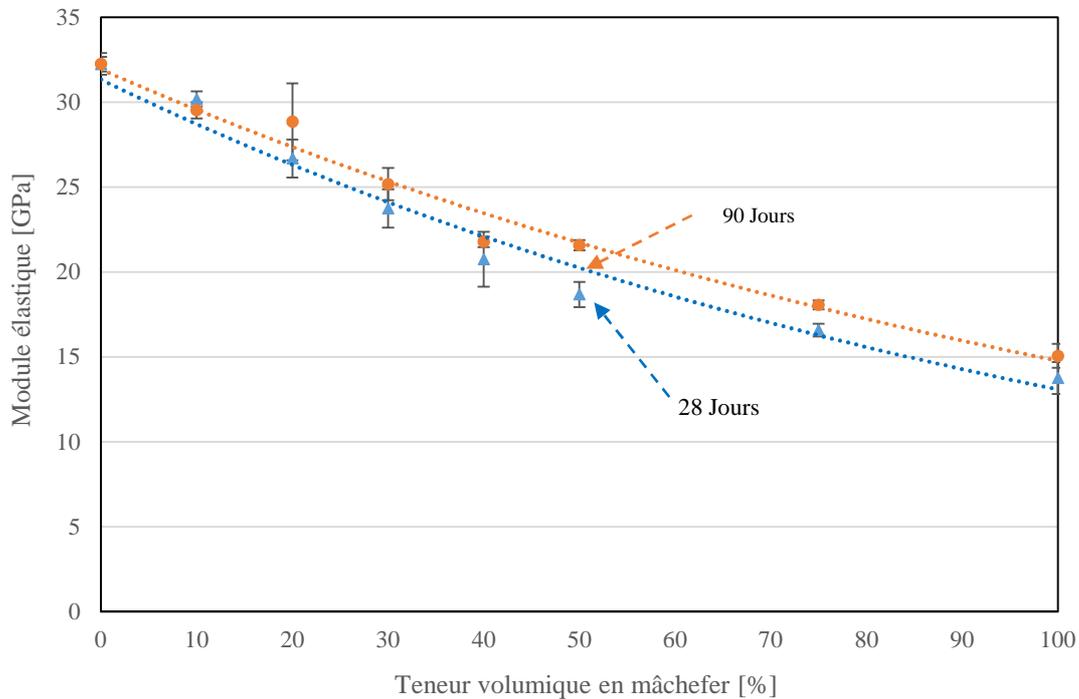


Figure 4-5. Module d'élasticité en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.

La Figure 4-6 représente la relation entre le module d'élasticité et la résistance en compression pour des mortiers âgés de 28 et 90 jours. On note une bonne corrélation entre les deux propriétés mécaniques ; elle peut être traduite par les équations suivantes.

- A 28 jours d'âge, $E_{28} = 4,4144f_{c28}^{0,5402}$ (coefficient de corrélation $R^2=0,9364$) Eq 4-2
- A 90 jours d'âge, $E_{90} = 7,4132f_{c90}^{0,4611}$ (coefficient de corrélation $R^2=0,8123$) Eq 4-3

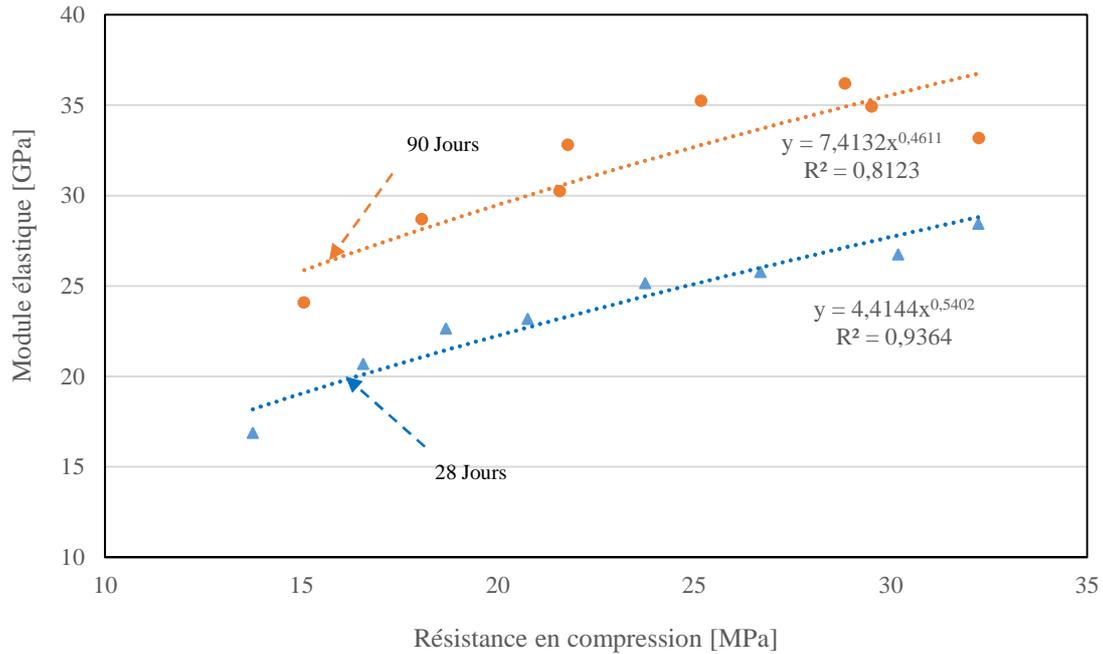


Figure 4-6. Relation entre le module d'élasticité et la résistance en compression à 28 et 90 jours de durcissement.

4.2.4. Comportement en traction par fendage

La détermination de la résistance en traction par un essai direct n'est pas toujours aisée à mettre en œuvre ; on lui préfère généralement des essais indirects tels que l'essai de traction par flexion ou l'essai de traction par fendage. Les dispositifs utilisés pour ces essais ainsi que les conditions de cure sont ceux décrits dans le chapitre 2 (section 2.6.4).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 4-7 et répertoriés dans le Tableau 4-2. Ils montrent que la résistance en traction diminue également avec l'augmentation du volume des agrégats en mâchefer.

Quantitativement, on peut noter que par rapport au mortier de référence ayant 28 jours d'âge, un taux de substitution de 100% en granulats de mâchefer entraîne une diminution de 41% de résistance à la traction. Cette diminution est de l'ordre de 26% pour une teneur de 50% en mâchefer.

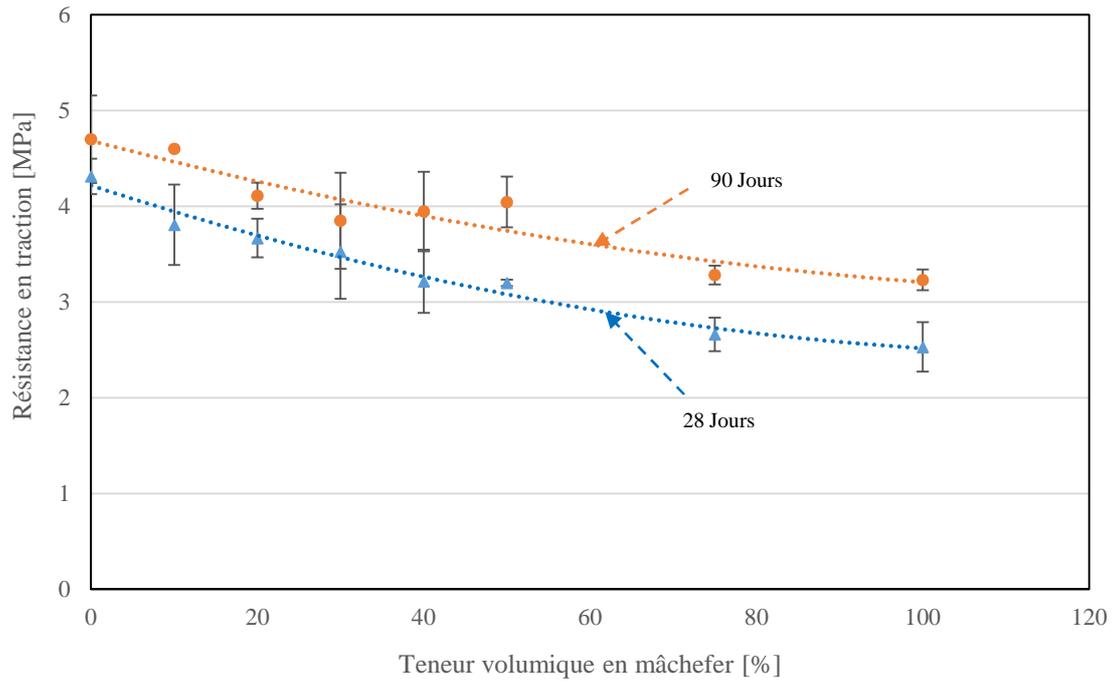


Figure 4-7. Résistance à la traction par fendage en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.

Tableau 4-2. Contrainte de traction par fendage des différents mortiers.

Mortiers	M ₀	M ₁₀	M ₂₀	M ₃₀	M ₄₀	M ₅₀	M ₇₅	M ₁₀₀
Contrainte à 28 jours [MPa]	4,31	3,81	3,67	3,53	3,22	3,20	2,66	2,53
Contrainte à 90 jours [MPa]	4,70	4,60	4,11	3,85	3,95	4,01	3,28	3,23

Les hypothèses formulées pour justifier la diminution de la résistance en compression peuvent être reprises ici où, s'agissant de la traction, l'impact d'une mauvaise adhérence entre matrice et granulat est plus visible. Les analyses réalisées au MEB sur le mortier M₁₀₀ (Figure 3-10), montrent une interface peu compacte et une porosité importante alors que celles sur le mortier M₀ (Figure 3-11) correspondant au sable naturel montrent une interface compacte. Ces résultats pourraient justifier les résistances plus faibles obtenues avec les mortiers à granulats de mâchefer.

D'autre part, on constate que les résistances en traction des mortiers à base du mâchefer augmentent avec l'âge mais restent toujours inférieures à celles du mortier de référence. A titre d'exemple, pour une substitution de 50% on observe une augmentation de résistance de 26% entre 28 et 90 jours. L'augmentation est de 28% pour une substitution de 100%. Les

explications avancées pour justifier l'amélioration de la résistance en compression, à s'avoir la réduction du réseau poral ainsi que l'amélioration de la microstructure due principalement à la pouzzolanicité du mâchefer sont ici encore avancés.

4.2.5. Comportement en flexion trois points

Le comportement en flexion a été étudié à l'aide des dispositifs décrits dans la section 2.6.3 du chapitre 2. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques 40x40x160 mm. Chaque éprouvette est équipée de deux capteurs LVDT qui permettent d'enregistrer la flèche au cours du chargement. Pour chaque taux de substitution, les essais ont été réalisés sur trois éprouvettes âgées de 28 et 90 jours. La Figure 4-8 présente les variations de la résistance en flexion des différents mortiers en fonction du pourcentage de sable remplacé par le même volume de granulats en mâchefer. L'incorporation du mâchefer dans le mortier n'affecte pas significativement la résistance en traction par flexion.

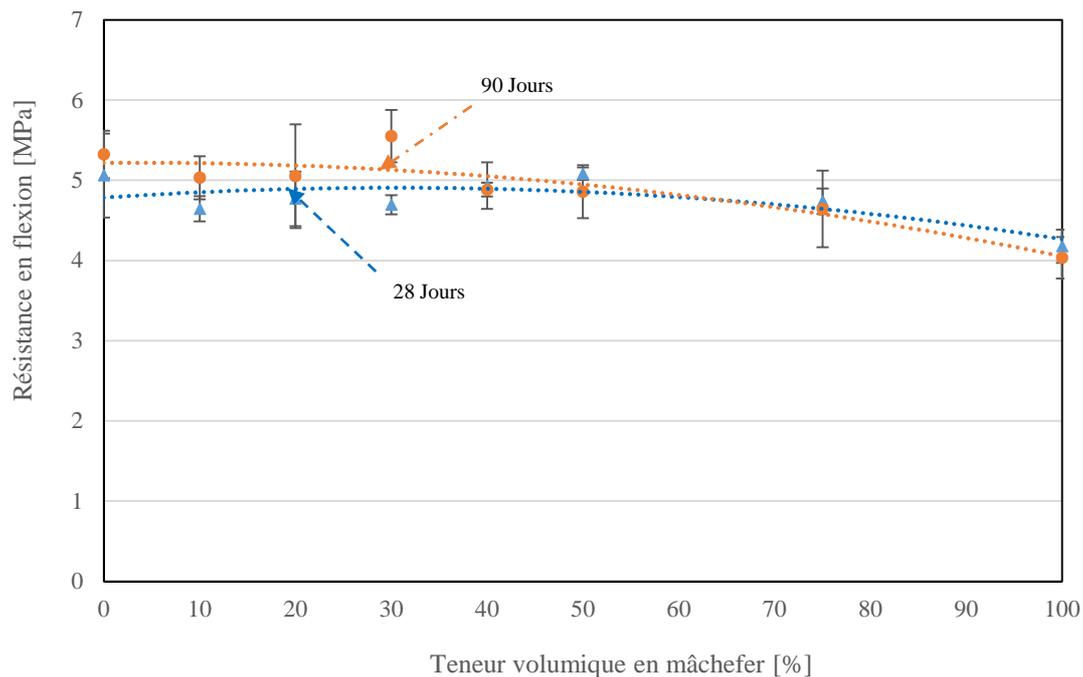


Figure 4-8. Résistance en flexion en fonction de la teneur en mâchefer à 28 et 90 jours de durcissement.

La Figure 4-9, reproduit l'allure de la courbe « force-flèche » du mortier de référence et celles des mortiers contenant 10%, 40%, 75% et 100% de granulats de mâchefer. Comme pour l'essai

de compression, on note une diminution de la résistance au pic de chargement et une déformabilité plus grande en présence du mâchefer.

Tout se passe comme si des granulats de mâchefer représentaient des obstacles à la propagation des fissures et retardaient la ruine complète de l'éprouvette. Ce rôle peut être dû aux discontinuités observées aux interfaces matrice cimentaire/granulats de mâchefer ou à la faible rigidité des granulats de mâchefer et à leur capacité à absorber l'énergie.

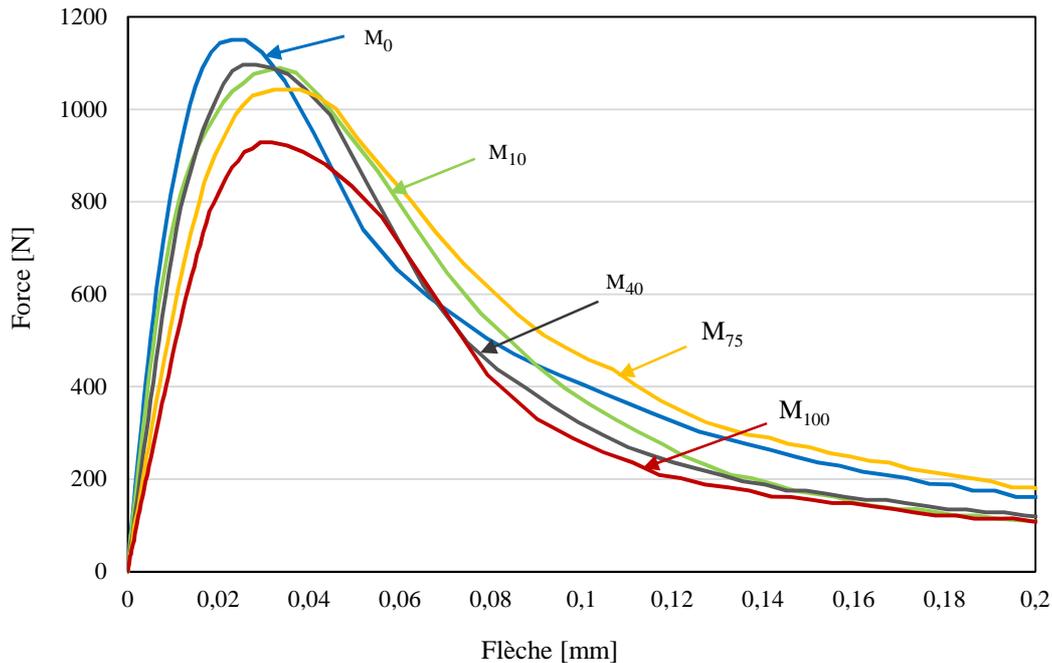


Figure 4-9. Courbes Force-Flèche obtenues par des essais en flexion pour les différents mortiers.

4.3. Etude du retrait

Dès les premières heures de sa vie, le béton peut faire l'objet d'une contraction de son volume appelée retrait. Les moteurs de ce retrait sont principalement les déséquilibres hydriques et thermiques ou les changements de phases provoqués par le processus d'hydratation. On distingue généralement quatre types de retrait qu'on peut résumer brièvement comme suit :

Le retrait thermique : les réactions d'hydratation libèrent de l'énergie et provoquent l'échauffement du béton qui se dilate dans les premiers instants. Plus tard, lorsque le béton se refroidit, le béton se contracte mais le retour au volume initial n'est plus aisé car le durcissement a modifié les propriétés du béton et notamment son module élastique. Il n'y

a donc pas réversibilité des contraintes engendrées et il en résulte une contrainte de traction résiduelle qui peut mener à la fissuration du béton.

Le retrait endogène ou d'autodesiccation : est d'abord dû à la différence de volume entre le volume des hydrates et celui plus élevé des phases qui leur ont donné naissance : c'est le retrait chimique. Les vides créés par cette variation de volume provoquent des tensions capillaires qui induisent un retrait physique supplémentaire. Le retrait endogène est la somme de ces deux processus.

Le retrait de séchage ou de dessiccation : est la déformation volumique créée par le séchage à la surface du béton. Le moteur de cette dessiccation est un déséquilibre hydrique entre l'air ambiant et l'humidité relative plus élevée au sein du béton.

Le retrait de carbonatation : les hydrates du ciment peuvent réagir avec l'eau des pores et le gaz carbonique diffusant pour donner des carbonates. Cette réaction, la carbonatation, s'accompagne d'une contraction volumique du béton qui peut engendrer sa fissuration.

Dans notre étude, nous avons choisi de nous limiter à la mesure du retrait endogène et du retrait de dessiccation. Le retrait de carbonatation apparaît généralement plus tardivement et concerne souvent une fine épaisseur à la surface du béton. Le retrait thermique des mortiers de mâchefer est vraisemblablement du même ordre de grandeur que celui du mortier de référence, puisque le dosage en ciment est identique. Dans ce qui suit, nous rappelons les mécanismes à l'origine de ces retraits puis nous présenterons les résultats des mesures effectuées.

4.3.1. Les mécanismes à l'origine des retraits hydriques

Le béton est un matériau poreux, dont les vides représentent, suivant la quantité d'eau initiale, 15 à 20% du volume total. Outre la macro-porosité constituée par l'air occlus, il existe deux types de porosité. La première, la porosité capillaire, se situe à l'échelle du micromètre ; c'est un reste de la porosité du squelette granulaire d'avant la prise, qui s'est comblé progressivement au cours de l'hydratation. La seconde, à l'échelle du nanomètre, est constituée par les vides au sein des hydrates, environ 30% de leur volume.

Dans les pores, trois phases sont en présence : l'eau sous forme liquide, la vapeur et l'air. A une température constante, l'équilibre des phases dépend d'un paramètre, l'humidité relative, c'est-

à-dire le rapport de la pression de vapeur sur la pression de vapeur saturante. Deux phénomènes perturbent cet équilibre : le séchage et l'hydratation.

- L'humidité relative dans les pores est initialement de 100%. L'air ambiant est en général à une humidité relative inférieure (dans la région sub-saharienne, par exemple, l'humidité est en moyenne de 50%). Le déséquilibre hygrométrique entre l'intérieur et l'extérieur va donc provoquer une dessiccation, c'est-à-dire une migration de l'eau hors du béton. L'échange d'humidité dépend du coefficient de diffusion, soit de la taille de la porosité ouverte sur l'extérieur [C. R. F. G. C. 2001].
- Les réactions d'hydratation du ciment consomment l'eau liquide des pores. Une partie seulement du volume d'eau consommée est remplacée par un volume solide (les hydrates) ; l'autre partie, égale au retrait chimique, vient augmenter le volume de gaz. La pression de la vapeur, et par conséquent l'humidité relative, diminue au cours de l'hydratation. Le béton subit une autodessiccation [Hua 1992].

L'hydratation et le séchage ont pour conséquence la diminution de l'humidité relative dans le réseau poreux. C'est la diminution d'humidité relative qui est à l'origine des retraits hydriques. Plusieurs mécanismes physiques permettent de faire le lien entre retraits et humidité [Breugel 2000]. Leur importance respective ne fait cependant pas l'unanimité dans la communauté scientifique.

Nous n'évoquerons donc que les deux principaux mécanismes : pression capillaire et pression de disjonction. Ces mécanismes sont obtenus entre 60% et 100% d'humidité relative, plage "utile" pour un séchage à l'air ambiant. En outre, l'hydratation s'arrête en dessous de 70%.

- La pression capillaire : Dans un pore, l'interface de la phase liquide et de la phase gazeuse (vapeur + air) est constituée par un ménisque. La relation de Laplace relie la pression du liquide p_l et la pression du gaz P_g à la tension de surface du liquide σ , au rayon du pore r , et à l'angle θ que fait la tangente du ménisque avec les parois du pore (Eq 4-4) :

$$P_g - P_l = \frac{2\sigma}{r} \cos\theta \quad \text{Eq 4-4}$$

Selon la relation de Kelvin-Laplace, la pression capillaire dépend de l'humidité relative h (Eq 4-5).

$$P_g - P_l = \frac{\rho_{\text{eau}}RT}{M} \ln(h) \quad \text{Eq 4-5}$$

où ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau, R la constante des gaz parfaits et M la masse molaire de l'eau.

- La pression de disjonction : L'adsorption de l'eau est limitée par l'étroitesse des pores les plus petits, ce qui crée une pression sur leurs parois. La pression P_d de disjonction est maximale à 100% d'humidité relative et décroît avec l'humidité h selon l'équation Eq 4-6.

$$\Delta P_d = \frac{\rho_{\text{eau}}RT}{M} \ln(h) \quad \text{Eq 4-6}$$

Lorsque l'humidité relative diminue au sein du béton, la pression qui s'applique sur les parois des pores (pression capillaire ou pression disjonctive) devient négative. Sous l'effet de cette contrainte, le squelette solide se déforme et crée des fissures. Le résultat macroscopique, le retrait, est donc bien la conséquence de la diminution d'humidité. Le retrait dépend aussi des propriétés mécaniques du squelette (rigidité, fluage). Le retrait est également à l'origine du phénomène de tuilage (ou "curling"). La surface d'une dalle sèche en général plus vite que le fond. Le gradient de retrait qui en résulte provoque un moment de flexion interne qui a tendance à relever les bords de la dalle. Ce phénomène est surtout notable pour les éléments minces, comme les chapes. Pour toutes ces raisons, il est nécessaire d'évaluer l'effet de l'incorporation des granulats de mâchefer sur les variations dimensionnelles de retrait. Les mesures de retrait total et endogène ont été effectuées selon la procédure décrite au chapitre 2. Pour les formulations M_0 , M_{20} , M_{40} , M_{50} , M_{75} et M_{100} , nous avons mesuré les variations dimensionnelles de trois éprouvettes de dimension 40x40x160 mm. Le suivi des variations dimensionnelles de retrait a été mené en parallèle avec celui de la perte de masse.

4.3.2. Effets de l'incorporation des granulats de mâchefer dans le mortier sur le retrait total et endogène

Sur la Figure 4-10 nous avons représenté les évolutions du retrait endogène et du retrait total des différents mortiers. Les résultats mettent en évidence une réduction nette des variations dimensionnelles des mortiers incorporant les granulats de mâchefer.

Concernant le retrait endogène, les mortiers avec le mâchefer présentent une phase de gonflement durant les premiers jours suivant leur démoulage. Cette phase peut être essentiellement attribuée à la formation d'ettringite dès les premiers instants de l'hydratation du liant. On note qu'après cette phase de gonflement les retraits des mortiers de mâchefer sont tous inférieurs à ceux du mortier de référence.

S'agissant du retrait total, à une échéance de 180 jours, les mortiers contenant 20%, 50% et 100% d'agrégat de mâchefer présentent respectivement des valeurs de retrait d'environ 52%, 60% et 70% plus faibles que celle du mortier de référence. On note aussi que la cinétique de retrait total des mortiers de mâchefer subit une augmentation importante durant les 20 premiers jours puis la vitesse diminue nettement.

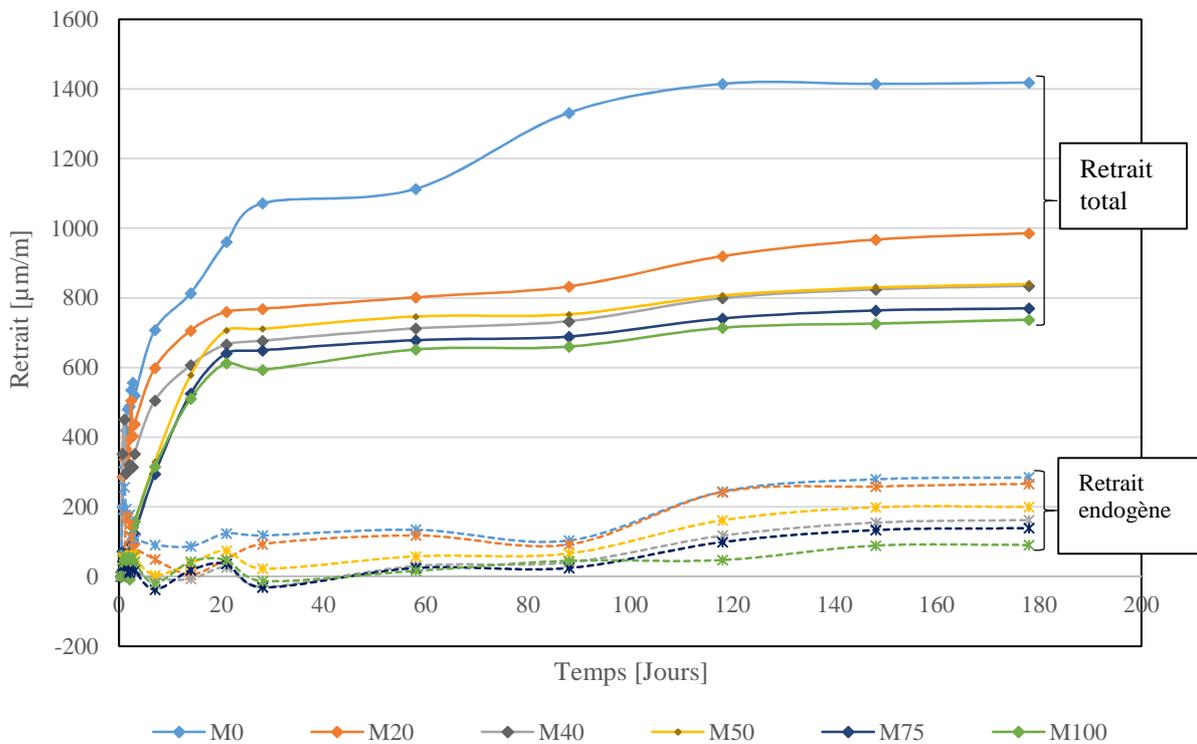


Figure 4-10. Evolution des retraits total et endogène des différents mortiers.

Comme nous l'avons vu précédemment, les variations dimensionnelles de retrait sont intimement liées au départ d'eau vers l'extérieur ou à la consommation d'eau par l'hydratation du mortier. La Figure 4-11 représente l'évolution de la perte de masse pour les différents mortiers. On peut observer qu'après 180 jours de conservation, les pertes de masses finales des mortiers de mâchefer sont plus élevées que celles du mortier de référence. On remarque aussi que les mélanges contenant du mâchefer atteignent une perte maximale rapidement, après

environ 30 jours, tandis que la masse des échantillons témoins continue de diminuer jusqu'à 100 jours. Les justifications peuvent être multiples :

- La porosité plus grande et la taille des pores des mortiers de mâchefer facilitent la dessiccation par départ rapide de l'eau
- L'absorption de l'eau contenue dans les pores des granulats permet une hydratation complémentaire et donc un retrait endogène plus accentué par auto-dessiccation ;
- Une réaction pouzzolanique liée à la présence du mâchefer conduit à la formation de nouveaux hydrates et à une auto-dessiccation supplémentaire.

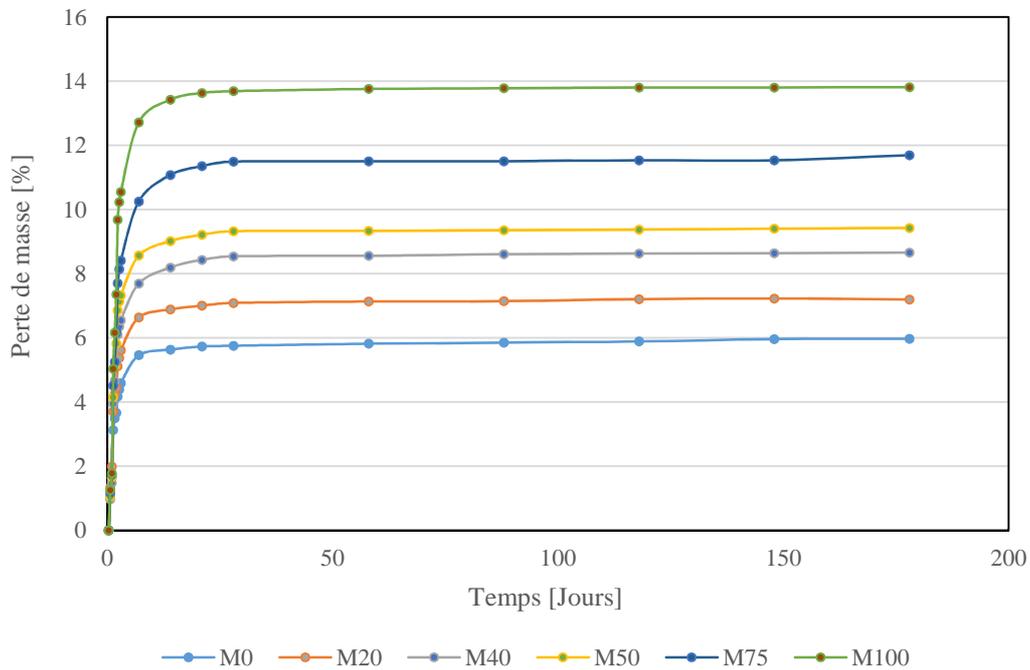


Figure 4-11. Suivi de la perte de masse des différents mortiers.

Nous avons reporté sur la Figure 4-12 l'évolution du retrait total en fonction de la perte de masse des échantillons M₀, M₂₀, M₄₀, M₅₀, M₇₅ et M₁₀₀.

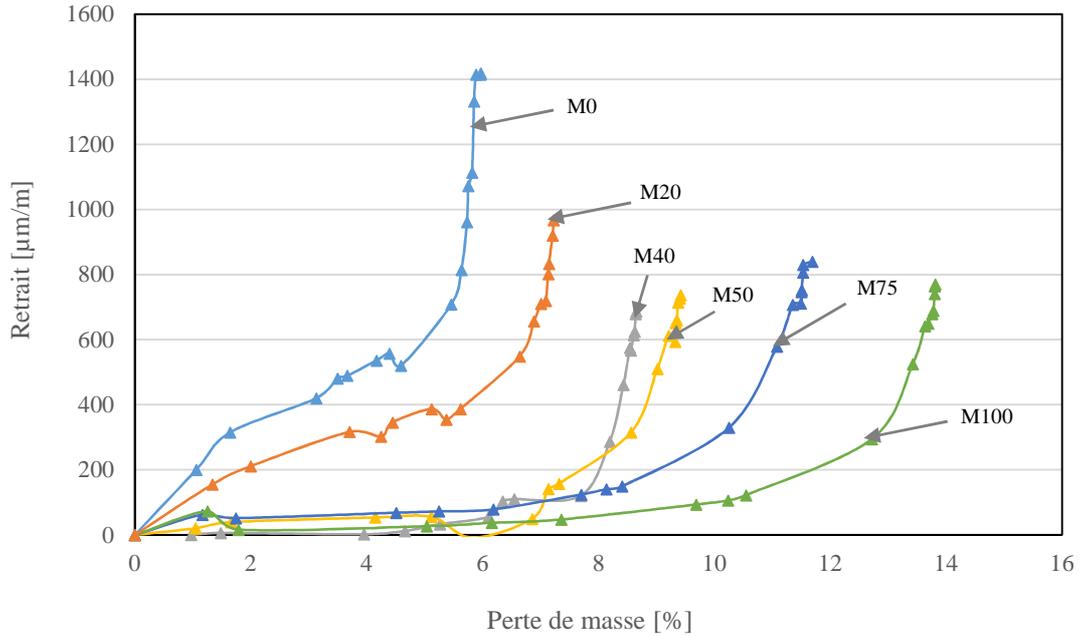


Figure 4-12. Evolution du retrait total des différents mortiers en fonction de leur perte de masse.

Sur les Figures 4-13 nous avons adopté le mode de représentation proposé par Neville [Neville 2000], c'est-à-dire l'évolution de retrait total en fonction de la perte de masse des mortiers M_0 , M_{20} , M_{75} et M_{100} . Neville distingue deux phases pouvant correspondre à deux portions de droites de différentes pentes :

- La première partie, pour laquelle la perte d'eau est importante alors que le retrait reste faible, correspondrait à l'évaporation de l'eau capillaire qui ne génère que peu de tension capillaire en raison de la grande taille des pores.
- La deuxième partie, qui correspond au départ de l'eau adsorbée dans les pores des hydrates, génère du retrait. La pente de cette seconde droite serait caractéristique de la nature des hydrates formés et en particulier de leur porosité.

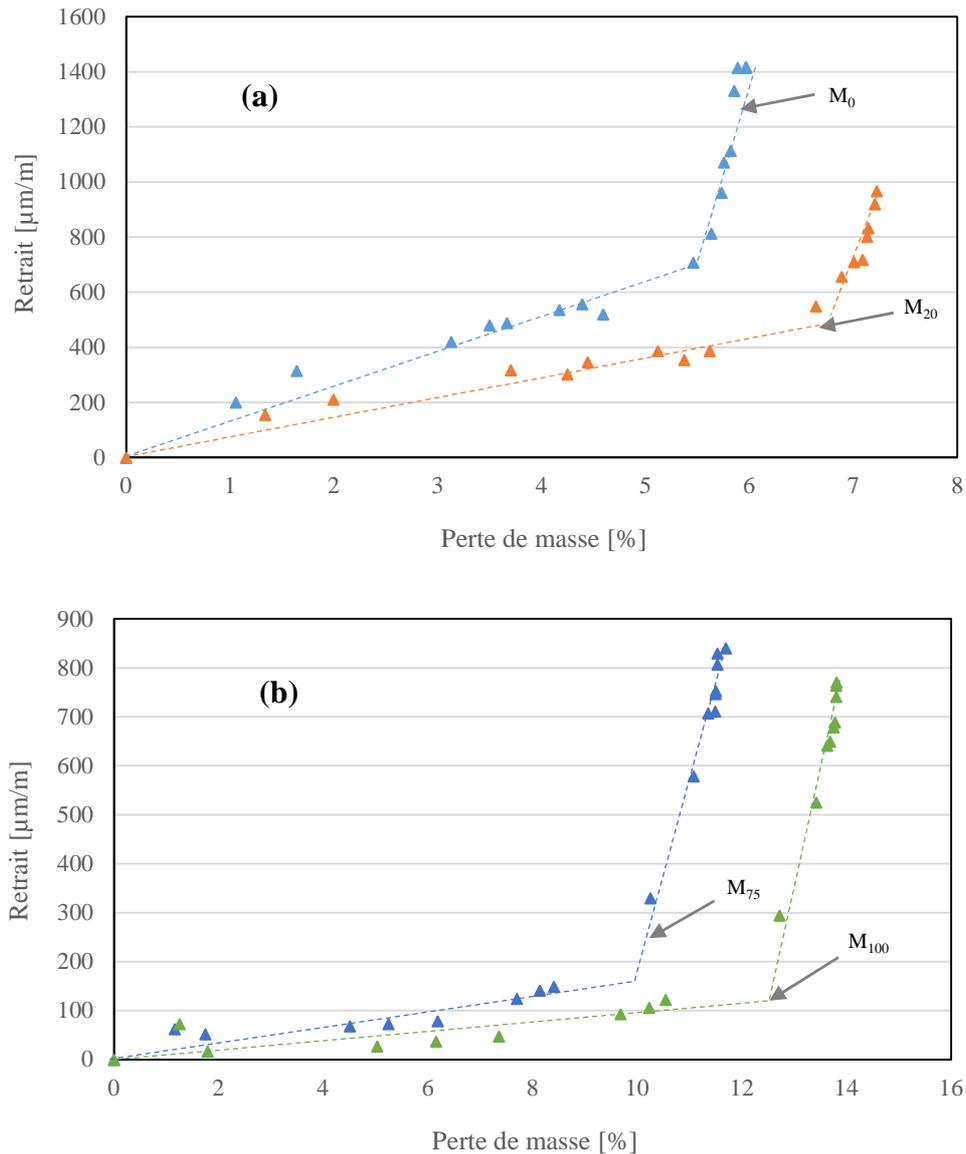


Figure 4-13. Retrait total en fonction de la perte de masse selon la représentation de Neville (a) : M_0 ; M_{20} (b) ; M_{75} ; M_{100} .

Ces courbes mettent bien en évidence la différence entre les mortiers contenant des agrégats de mâchefer et le mortier de référence.

Dans la phase 1 : l'incorporation des agrégats de mâchefer augmente la quantité d'eau évaporée des pores capillaires (i.e. de grande taille) en générant un retrait réduit par rapport au M_0 . En effet, à la fin de cette phase qui correspond, d'après Neville à l'évaporation, la perte de masse est d'environ 13% pour l'échantillon contenant 100% de mâchefer tandis qu'elle est de 5,50% pour le mortier M_0 .

Dans la phase 2 : la présence des granulats de mâchefer induit une modification de la pente de la deuxième demi-droite par rapport au mortier de référence.

Ainsi on peut conclure que l'effet du mâchefer dans la phase 1 montre que son incorporation induit un accroissement de la vitesse d'évaporation de l'eau interstitielle. Ce résultat est en accord avec la distribution porale déterminée par adsorption-désorption au gaz qui met en évidence une légère augmentation de la taille des pores (Tableau 3-3). Cette accélération de la cinétique de séchage des mortiers contenant le mâchefer pourrait s'expliquer par les différents mécanismes qui interviennent lors du séchage d'une pâte. Coussot identifie trois régimes de séchage distincts [Coussot 2000] :

- Le régime évaporatif, durant lequel l'eau liquide est présente jusqu'à la surface libre de l'éprouvette, la vitesse de séchage est alors égale à la vitesse d'évaporation libre du liquide interstitiel.
- Le régime capillaire, durant lequel la vitesse de diffusion capillaire de l'eau liquide à travers la porosité du matériau est insuffisante pour compenser l'évaporation de surface, le front liquide/vapeur s'enfonce dans l'éprouvette et se stabilise à une faible distance de la surface.
- Le régime récessif, durant lequel l'eau s'évapore directement depuis le cœur de l'éprouvette.

Dans ces mortiers contenant le mâchefer, l'excès d'eau étant important, le régime évaporatif gouverné principalement par la vitesse d'évaporation libre de la solution interstitielle serait prépondérant dans les premiers jours.

L'effet du mâchefer dans la phase 2 pourrait être lié à son incidence sur la nature des hydrates formés. Comme montré dans le chapitre 3, le mâchefer par réaction pouzzolanique induirait la formation de nouveaux hydrates qui s'opposeraient à la déformation de la matrice responsable du retrait.

4.3.3. Retrait empêché

Dans nos hypothèses de travail, un des intérêts de l'incorporation des granulats de mâchefer dans le mortier est d'améliorer sa résistance à la fissuration de retrait. Cette fissuration est particulièrement préjudiciable dans le cas d'éléments à grande surface avec des circonstances aggravantes si ce retrait est empêché, ce qui est pratiquement vrai dans de nombreux cas.

Précédemment, nous avons démontré d'une part que la présence du mâchefer permet d'augmenter la capacité de déformation avant localisation de la fissuration. D'autre part, que cette présence de granulats de mâchefer induit une diminution du retrait. Ces effets sont en accord vis à vis de la fissuration de retrait. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à des essais de retrait empêché à l'anneau. Ces tests permettent en effet d'évaluer la sensibilité des matériaux à base cimentaire à la fissuration de retrait. Le dispositif de retrait empêché retenu dans notre étude est l'anneau de fissuration présenté dans le chapitre 2. Le dispositif est constitué d'un anneau en acier, de rayon intérieur R_2 et de rayon extérieur R_1 , autour duquel est coulé un anneau en mortier, de rayon extérieur R_0 (Figure 4-14). La fissurabilité est évaluée par l'âge de fissuration du mortier, provoquée par l'empêchement du retrait.

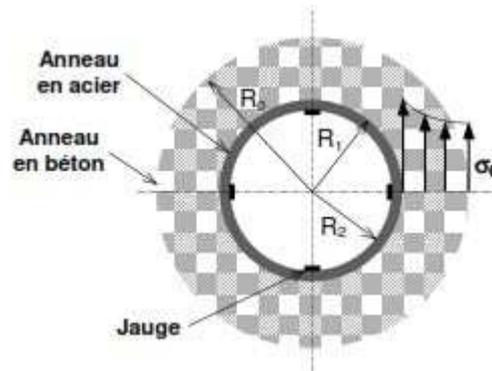


Figure 4-14. Schéma du dispositif de retrait empêché.

Mise à part sa simplicité de conception, un anneau a l'avantage de présenter une symétrie facilitant le calcul des contraintes. Le tenseur des contraintes étant radial, la contrainte radiale σ_r est une contrainte de compression, nulle en R_0 la contrainte tangentielle σ_θ est une contrainte de traction, maximale en R_1 . La symétrie et les équations d'équilibre imposent de plus une relation entre σ_r et σ_θ . En mesurant la déformation de l'anneau en acier ε_a , il est donc possible de calculer la contrainte de traction maximale dans le béton. Avec l'hypothèse que le fluage des matériaux est négligé, cette dernière est donnée par l'équation Eq 4-7, et est fonction des propriétés élastiques de l'acier (E_a) et de la géométrie (R_0 , R_1 et R_2) [Nguyen 2010].

$$\sigma_\theta(t) = -\varepsilon_a(t) E_a \frac{R_1^2 - R_2^2}{2(R_0^2 - R_1^2)} \left(1 + \frac{R_0^2}{R_1^2} \right) \quad \text{Eq 4-7}$$

4.3.3.1 Contrainte de traction

Sur la Figure 4-15 est représentée l'état de contrainte de traction des mortiers M_0 , M_{50} et M_{100} calculé à partir de la moyenne des déformations mesurées par les trois jauges. On remarque ici que l'état de contrainte de traction dans les mortiers contenant le mâchefer est plus faible que celui du mortier de référence. A titre d'exemple, le mortier contenant 0% de mâchefer développe une contrainte maximale d'environ 5 MPa au 11ème jour contre 4,2 MPa au 14ème jour pour le mortier contenant 50% de mâchefer et 3,3 MPa au 18ème jour pour le mortier contenant 100% de mâchefer. Cette diminution pourrait être attribuée au faible module élastique et retrait des mortiers de mâchefer par rapport à celui du mortier de référence. D'autre part, on constate que pour le mortier M_0 , les premières fissurations s'amorcent au bout de 6 jours pour des contraintes porches de 3 MPa mais elles restent non visible à la surface du mortier, c'est au bout du 11ème jour qu'apparaît la fissure. Quant aux mortiers M_{50} et M_{100} , les fissures visibles apparaissent respectivement environ au 15ème jour et au 19ème jour pour des contraintes de 3,69 MPa, et 3,25 MPa.

Si on compare également les contraintes développées et les échéances de fissuration on remarque que le mortier de référence a une sensibilité élevée à la fissuration alors que la sensibilité des mortiers de mâchefer peut être qualifiée de modérée-faible selon la norme [ASTM 2005].

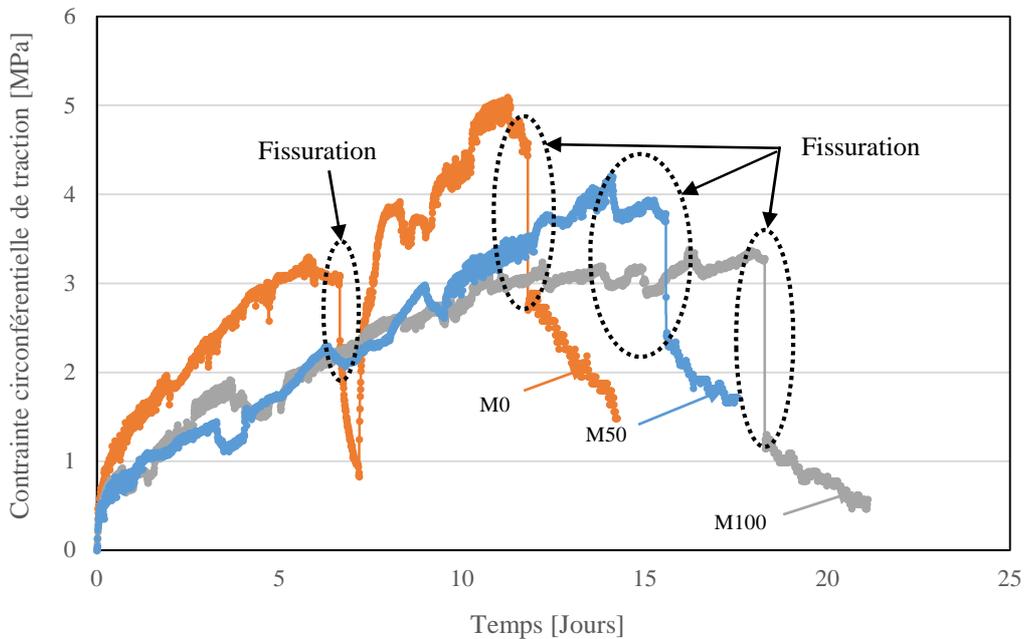


Figure 4-15. Evolution de la contrainte de traction en fonction du temps.

4.3.3.2 Ouverture des fissures et observations

Après apparition de chaque fissure, l'ouverture des fissures est suivie à l'aide d'un capteur de fissure LVDT. La Figure 4-16 et les clichés regroupés dans la Figure 4-17 présentent l'évolution des ouvertures de fissure en fonction du temps. On peut constater que l'ouverture de fissure du mortier M_0 est élevée dans les premiers jours et atteint son maximum rapidement, après environ 40 jours ; tandis que celle du mortier contenant 100% de mâchefer est faible jusqu'à environ 35 jours puis devient importante. A cet effet on note une ouverture de fissure d'environ 0,30 mm pour M_{100} et de 0,280 mm pour M_0 après 45 jours.

Ainsi, on retiendra que la présence de mâchefer dans le mortier permet de retarder l'échéance de l'amorce de la fissuration de retrait. Ce délai est approximativement multiplié par trois lorsqu'on passe du mortier de référence au mortier incorporant 100% de granulats de mâchefer. Une autre évidence est que la contrainte diminue avec l'incorporation de mâchefer, ce qui confirme que les granulats de mâchefer favorisent la relaxation des contraintes et contribuent donc à retarder l'échéance de la fissuration mais ne limite pas leur ouverture dans le temps.

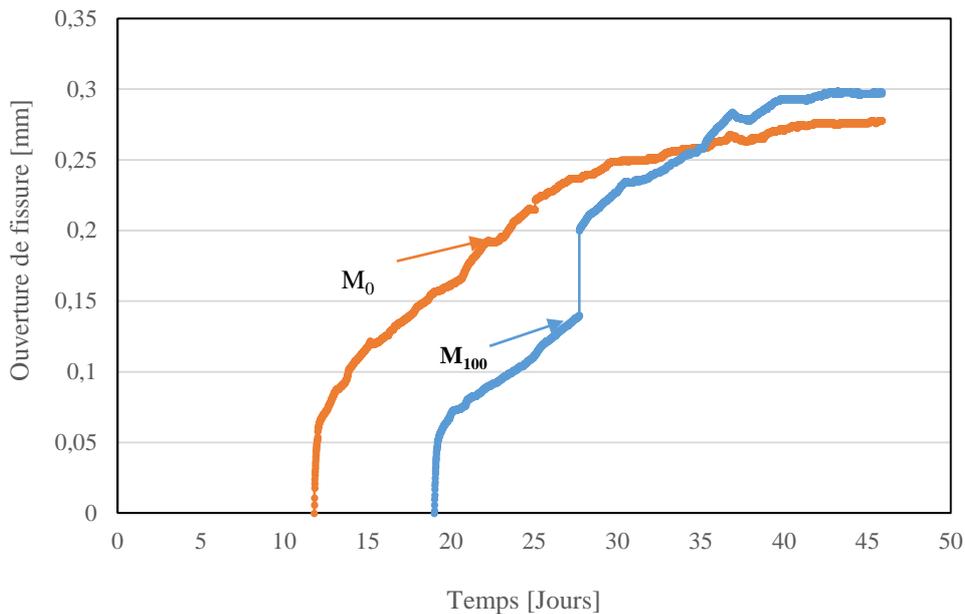


Figure 4-16. Cinétique d'évolution de fissures des mortiers M_0 et M_{100} .

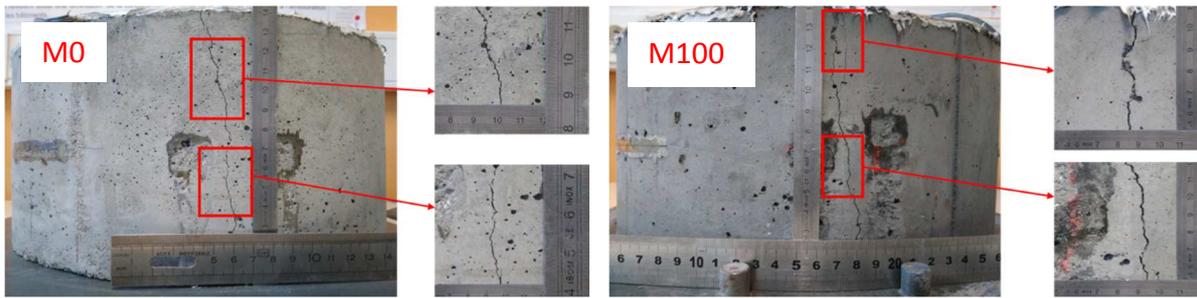


Figure 4-17. Ouverture de fissure après 60 jours.

4.4. Conclusion

L'étude du comportement mécanique des huit mortiers élaborés a été traitée dans ce chapitre. L'objectif était d'évaluer leurs propriétés instantanées et différées, de les comparer par rapport au mortier normal et d'analyser l'influence de l'incorporation de granulats en mâchefer.

Les résultats de cette étude montrent que l'incorporation de granulats en mâchefer a un effet défavorable vis-à-vis des résistances en compression et en traction à 28 et 90 jours. Ils montrent aussi que le module d'élasticité des mortiers diminue significativement avec l'augmentation du taux d'incorporation de mâchefer. Après 90 jours de durcissement, on constate une amélioration de ses propriétés liée à l'activité pouzzolanique des grains de mâchefer.

D'autre part, on note que les valeurs de la résistance en compression restent supérieures à 15 MPa et selon les recommandations de RILEM, ces mortiers peuvent être utilisés pour la fabrication des bétons de structure. Les résultats du comportement ductile sous chargement de compression révèlent également une atténuation significative du risque de rupture catastrophique par propagation brutale des fissures. En flexion, les résultats montrent que le remplacement du sable par le mâchefer a finalement peu d'incidence sur le comportement des mortiers.

En ce qui concerne l'étude du comportement différé, on constate que le remplacement du sable par des granulats en mâchefer a des conséquences positives sur le comportement du mortier vis-à-vis du retrait et de la fissuration.

L'incorporation du mâchefer diminue nettement le retrait en s'opposant à la contraction de la pâte de ciment. Cette diminution est attribuée à une combinaison de facteurs tels que la

réduction de la tension capillaire, l'augmentation de la vitesse d'évaporation, de la taille des pores, et de la nature des phases formées.

Les résultats du retrait empêché ont permis de montrer que la présence des granulats de mâchefer favorise la relaxation et limite le développement de l'autocontrainte au sein du matériau retardant l'occurrence des fissures.

Les différents mortiers incorporant le mâchefer étant désormais caractérisés mécaniquement et comparés par rapport au mortier normal, nous allons désormais compléter leurs cartes d'identité par l'étude de leur durabilité.

Chapitre 5 Etude de la durabilité des mortiers

Sommaire

Chapitre 5 Etude de la durabilité des mortiers	106
5.1. Introduction	107
5.2. Dégradation des mortiers sous l'effet de la carbonatation accélérée	108
5.2.1. Mécanisme mis en jeu lors de la dégradation par carbonatation	108
5.2.2. Effets de la carbonatation sur les propriétés physiques, microstructurales et mécaniques de mortiers	109
5.3. Dégradation des mortiers par le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)	118
5.3.1. Mécanisme de dégradation	119
5.3.2. Protocole expérimental adopté	122
5.3.3. Effets de la lixiviation sur les propriétés physiques, microstructurales et mécaniques de mortiers	124
5.4. Conclusion	131

5.1. Introduction

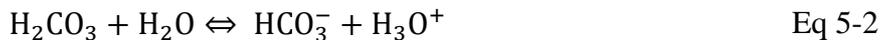
Les ouvrages en matériaux cimentaires sont conçus et construits pour des durées de vie définies. Cette durée est un paramètre clef pour la conception de l'ouvrage, la formulation du béton et le montant de l'investissement. A titre d'exemple, le tunnel sous la Manche, le pont Rion-Antirion en Grèce, le viaduc de Millau sont des ouvrages conçus pour une durée de vie de 120 ans alors qu'une maison d'habitation est en général prévue pour durer environ 50 ans [Olivier 2008]. La durée de vie n'est donc pas illimitée, tous les ouvrages subissent des dégradations au cours du temps. Ces dégradations peuvent avoir plusieurs origines. Elles peuvent provenir d'une action mécanique (choc, abrasion du matériau, érosion, ou cavitation), d'une action chimique (réaction alcali-silice, par présence des ions agressifs tels que les chlorures, des sulfates ou le gaz carbonique ainsi que par de nombreux liquides et gaz d'origine naturelle ou industrielle) ou encore d'une action physique (cycle gel-dégel, effet de la température, et l'action des sels fondants). Si l'on excepte l'origine mécanique, la longévité d'un matériau cimentaire est considérablement influencée par les propriétés de transfert, c'est à dire par la facilité avec laquelle les agents extérieurs (en phase liquide ou gazeuse) peuvent transiter à travers le réseau poreux de ce matériau.

Dans cette étude sur les mortiers de mâchefer, nous avons essentiellement cherché à évaluer le comportement de ces matériaux lorsqu'ils sont exposés à deux ambiances agressives impliquant la pénétration d'un gaz ou d'un liquide susceptible de réagir avec les phases minérales des mortiers. Nous avons volontairement limité notre examen à deux types de pathologies courantes des ouvrages en béton : la carbonatation et la dégradation par lixiviation. Dans les deux cas, nous avons choisi des essais accélérés pour obtenir des résultats dans des délais compatibles avec la durée de notre thèse.

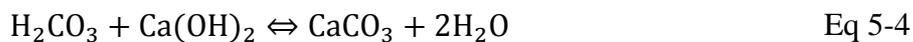
5.2. Dégradation des mortiers sous l'effet de la carbonatation accélérée

5.2.1. Mécanisme mis en jeu lors de la dégradation par carbonatation

Dans le but d'améliorer la durabilité des bétons armés, il est essentiel d'étudier la nature des éléments extérieurs agressifs pouvant causer la corrosion des armatures. La carbonatation des hydrates de la pâte de ciment est un des exemples de pathologies connues. Cette carbonatation se produit par la pénétration du CO_2 de l'air ambiant (environ 0,03% de CO_2) à l'intérieur de la matrice via le réseau poreux. Ensuite le CO_2 gazeux se dissout dans la solution interstitielle pour donner de l'acide carbonique en suivant les réactions chimiques, qui peuvent être simplifiée comme suit :



L'acide carbonique réagit ensuite avec le calcium issu de la portlandite et des C-S-H pour donner des carbonates de calcium (Eq 5-4).



Ce composé donne des caractéristiques plutôt positives à la matrice cimentaire car cela permet de réduire sa porosité et d'augmenter de façon significative la résistance à la compression [Thierry 2005]. Cependant la consommation de OH^- par les ions H_3O^+ entraîne une baisse du pH de la solution interstitielle. Un déséquilibre est alors créé provoquant la dissolution de la portlandite car celle-ci n'est plus stable en dessous d'un pH de 12,5 [Atkinson 1985]. Quand toute la portlandite est consommée, le pH n'est plus tamponné et descend à une valeur inférieure à 9 [Olivier 2008]. A ces valeurs de pH la couche de passivation de l'armature n'est plus stable et la corrosion peut être déclenchée.

La Figure 5-1 représente l'intervention combinée des trois phases : gazeuse, aqueuse, et solide au cours du processus de carbonatation de la portlandite.

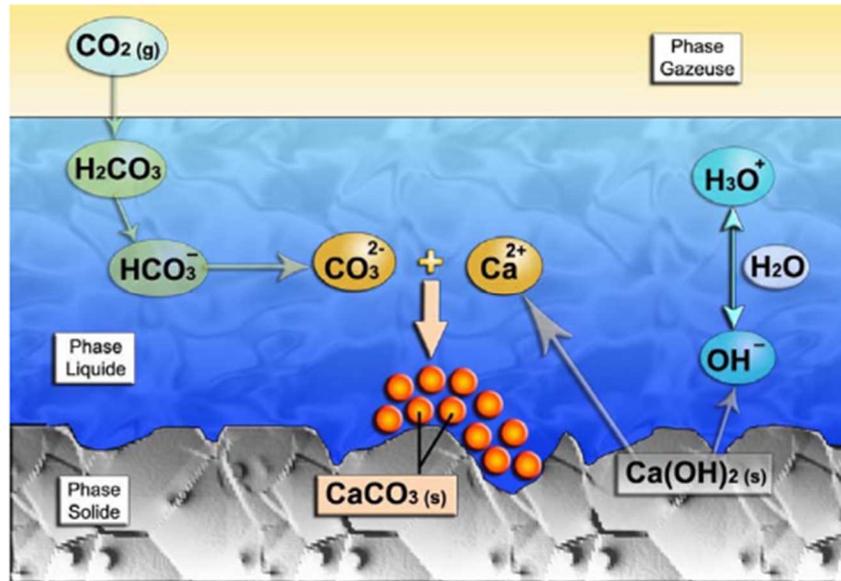


Figure 5-1. Mécanisme de carbonatation de Ca(OH)_2 [Thiery 2005].

5.2.2. Effets de la carbonatation sur les propriétés physiques, microstructurales et mécaniques de mortiers

5.2.2.1 Epaisseur carbonatée

L'épaisseur carbonatée obtenue après pulvérisation de la solution de phénolphthaléine sur les faciès de rupture des éprouvettes carbonatées est présentée sur la Figure 5-2. La solution de phénolphthaléine révèle par différence de teinte, l'interface entre la zone saine et la zone carbonatée comme le montre les clichés regroupés dans la Figure 5-3. Le cœur de l'éprouvette de couleur rose foncée correspond à la partie saine, et les deux côtés verticaux de couleur claire correspondent à la zone carbonatée.

Les résultats de la Figure 5-2 montrent que la profondeur carbonatée ne varie pas beaucoup lorsque la teneur en mâchefer est inférieure à 30% (M_0 , M_{10} , M_{20} , et M_{30}) mais qu'elle augmente significativement pour des teneurs supérieures à 30%. Pour les mortiers contenant 100% de mâchefer en substitution du sable, la profondeur de carbonatation est deux fois plus importante que celle du mortier de référence. Cette évolution est essentiellement due à la porosité initiale

élevée qui favorise la diffusion du CO₂ ; mais aussi à la teneur plus faible en portlandite à cause de la réactivité pouzzolanique du mâchefer (Tableau 3-4).

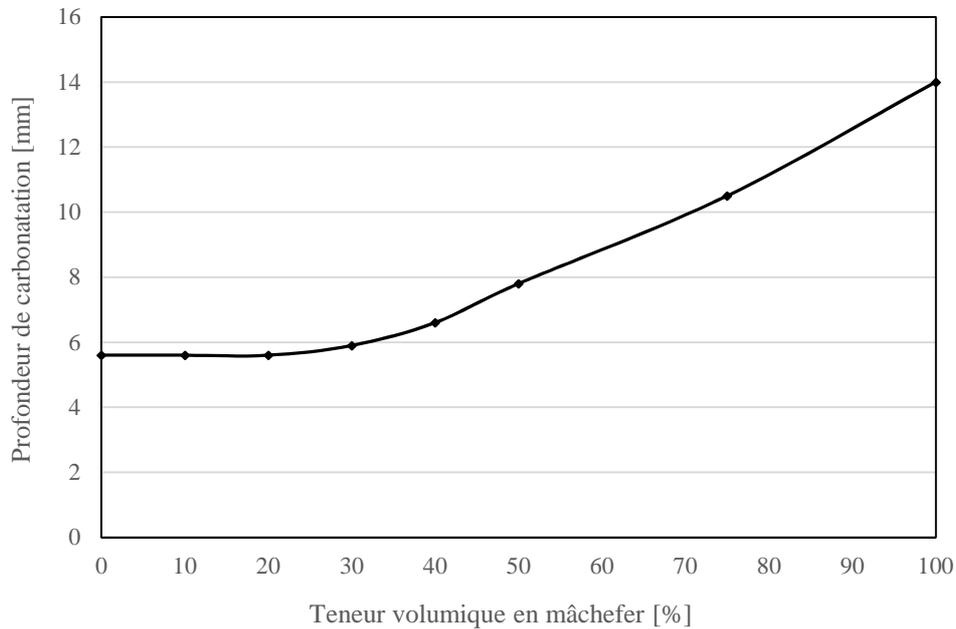


Figure 5-2. Profondeur de carbonatation des mortiers après 90 jours de cure humide et 28 jours de carbonatation accélérée.

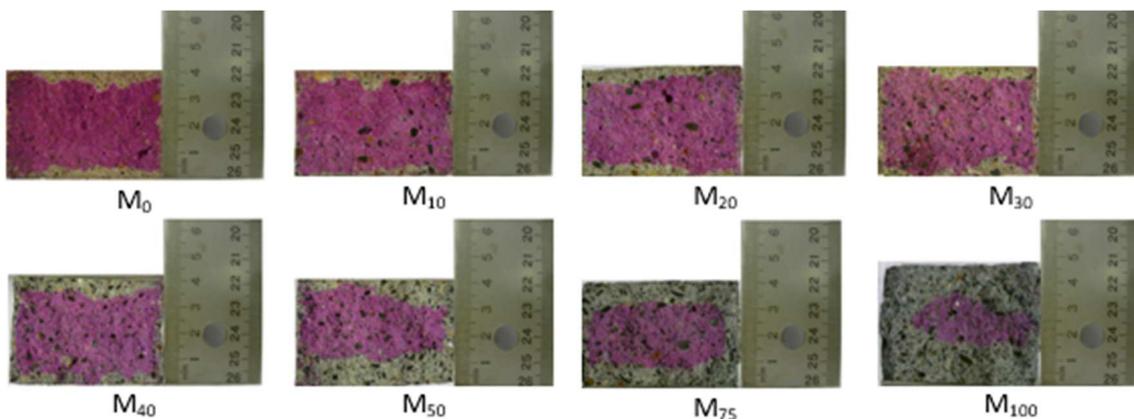


Figure 5-3. Profil de dégradation des mortiers après 90 jours de cure humide et 28 jours de carbonatation accélérée.

5.2.2.2 Porosité communicante

Les résultats de l'évolution de la porosité des différents mortiers avant et après carbonatation sont représentés sur la Figure 5-4. On constate une diminution de 12%, 16%, 10%, 8%, et 17%

respectivement pour les mortiers M_0 , M_{10} , M_{20} , M_{30} , et M_{40} . Par contre, la porosité des mortiers dont la teneur en mâchefer est supérieure ou égale à 40% n'a pas évoluée après carbonatation. Ce résultat confirme les observations de la plupart des auteurs. Il convient néanmoins de signaler que certains auteurs ont observé une augmentation de la porosité sous l'effet de la carbonatation. C'est notamment le cas lors de fort taux de substitution du ciment par des cendres volantes [Ngala 1997].

La diminution de la porosité des mortiers à faible teneur en mâchefer après carbonatation pourrait être attribuée à la carbonatation des hydrates entraînant une augmentation de la phase solide.

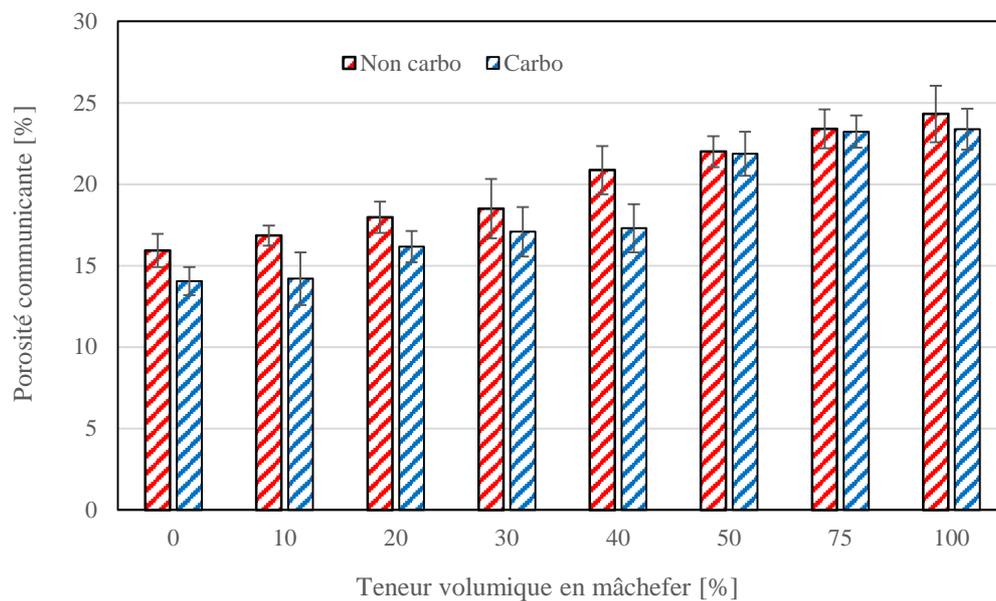


Figure 5-4. Porosité communicante des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.

Afin de valider cette hypothèse, il paraît nécessaire de compléter cette étude par d'autres techniques de suivi des composés formés par carbonatation. Pour cela, l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique permettrait d'estimer qualitativement et quantitativement l'évolution de la calcite après carbonatation.

5.2.2.3 Analyse thermogravimétrique

La Figure 5-5 présente les thermogrammes relatifs des mortiers M_0 (a), M_{50} (b), et M_{100} (c) pour les échéances de carbonatation 0 et 28 jours.

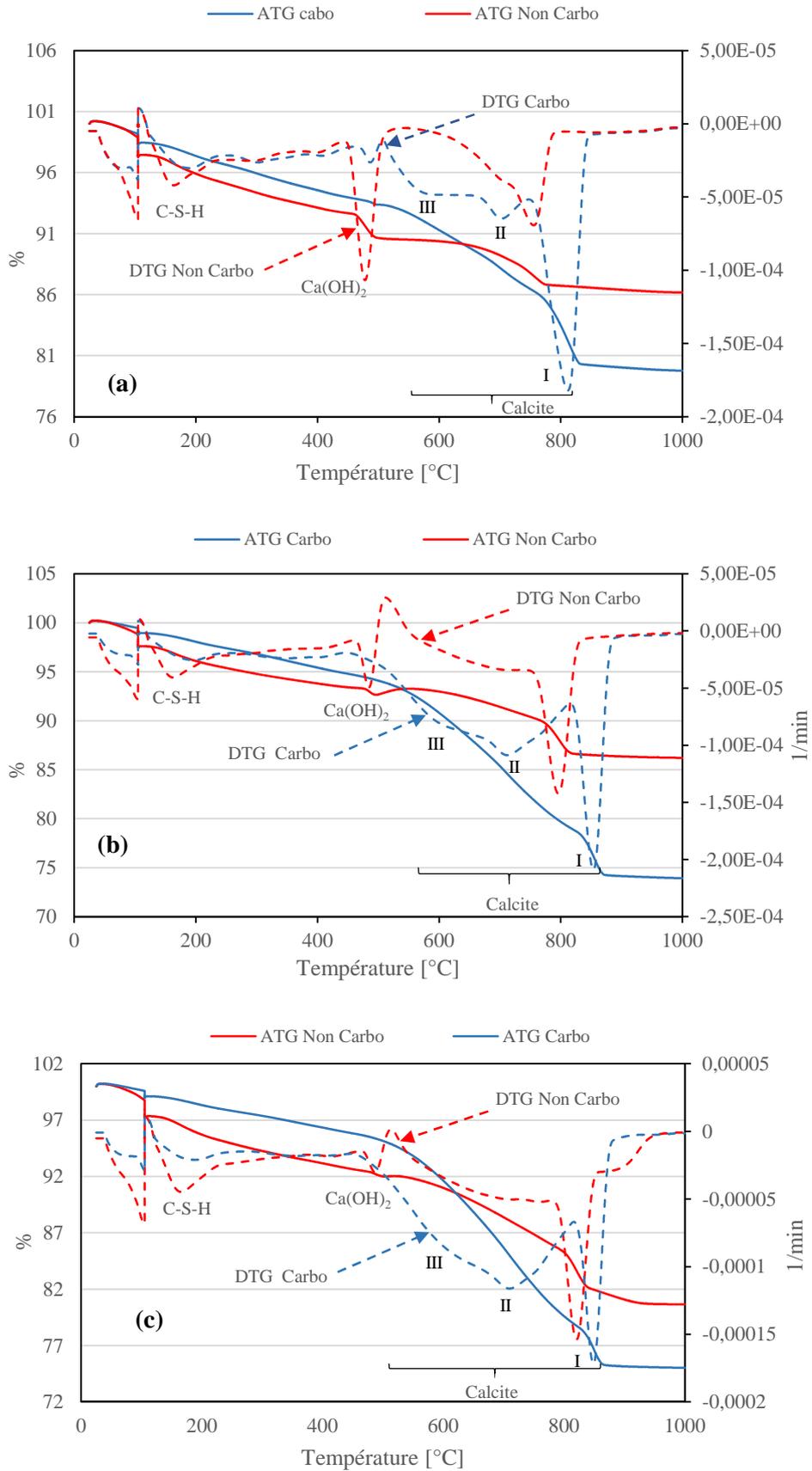


Figure 5-5. ATG/DTG des mortiers sains et carbonatés (a) :M₀ ; (b) : M₅₀ ; (c) : M₁₀₀.

En premier lieu, pour les trois phases (C-S-H, Portlandite et carbonate de calcium), on note un décalage des plages de décomposition vers les plus hautes températures.

En second lieu, on constate après l'essai et pour tous les mortiers, une diminution de l'intensité des pics attribués aux C-S-H et à la Portlandite.

En troisième lieu, on note un changement très net de l'allure des pics de décomposition des carbonates. La littérature [Cole 1959], [Thiery 2005] fait référence à trois modes de décomposition du carbonate de calcium dans les matériaux cimentaires, correspondant à trois plages de températures distinctes. Les auteurs [Villain 2007], [Cole 1959] attribuent ces différents modes aux variétés allotropiques du carbonate de calcium. Le mode I correspondrait à la calcite, tandis que les modes II et III sont attribués aux phases aragonite, vaterite et à une phase amorphe de carbonate de calcium (précurseur des phases cristallines). La carbonatation de la portlandite mènerait préférentiellement à la précipitation de calcite tandis que la carbonatation des C-S-H mènerait plutôt à la formation de la vaterite et d'aragonite [Drouet 2010], [Slegers 1976]. La littérature rapporte également que les plages de température associées aux modes de décomposition des carbonates diffèrent selon la nature des échantillons [Thiery 2005]. Le mode I serait d'autant plus marqué que la teneur initiale en portlandite est élevée [Grandet 1975], [Thiery 2005], [Villain 2007].

Ce fait est directement observé dans le cas de nos matériaux (Tableau 5-1).

Tableau 5-1. Plages de décomposition des carbonates de calcium des mortiers M₀, M₅₀ et M₁₀₀ après carbonatation accélérée.

Mortier	Mode I [associé à la calcite]	Mode II et III [associé aux formes métastables de carbonates de calcium : aragonite et vaterite]
M ₀	735-840°C	504-735°C
M ₅₀	814-895°C	494-814°C
M ₁₀₀	820-880°C	468-820°C

A partir de la perte de masse de la portlandite et de la calcite, nous avons quantifié ces deux composants dans les mortiers M₀, M₅₀ et M₁₀₀ (Tableau 5-2) vue que celle liée à la décomposition du C-S-H est difficile à exploiter. Ainsi la réduction de la porosité après

carbonatation serait une conséquence directement liée à la formation de nouvelles formes de carbonates de calcium et de nouveaux cristaux de calcite qui remplissent les pores.

Tableau 5-2. Teneur en portlandite et calcite dans les mortiers sains et carbonatés.

Mortiers	Non carbonatés		Carbonatés	
	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CaCO ₃ [%]
M ₀	8,63	7,72	2,67	14,34
M ₅₀	2,67	7,79	0,94	12,36
M ₁₀₀	1,48	9,55	0,00	11,00

5.2.2.4 Perméabilité aux gaz

Les éprouvettes destinées aux mesures de perméabilité au gaz sont tout d'abord séchées dans une étuve à 60°C jusqu'à masse constante. Ensuite, elles sont conservées dans un dessiccateur jusqu'au moment du test. Les mesures ont été effectuées en suivant la procédure décrite dans la section 2.5.2. La Figure 5-6 présente l'évolution de la perméabilité, en fonction de la teneur en mâchefer. Sur cette figure, la perméabilité de l'échantillon soumis à la carbonatation accélérée est chaque fois comparée à celle de l'échantillon qui n'a pas subi l'effet de la carbonatation. La diminution du coefficient de la perméabilité est indiquée en pourcentage au-dessus de chaque histogramme des mortiers carbonatés.

On peut constater que l'action de la carbonatation produit dans tous les cas une diminution de la perméabilité par rapport aux mortiers non carbonatés. Cette diminution de la perméabilité est vraisemblablement liée à l'augmentation du volume de la phase solide. Cependant, contrairement aux transports électro-diffusifs qui dépendent essentiellement de la porosité, de la tortuosité et de la connectivité du réseau poreux, la perméabilité est aussi régie par la dimension des pores par lesquels s'écoule le fluide. Il est donc possible que la diminution de la perméabilité observée soit aussi une conséquence directe de l'évolution du réseau poral des mortiers. Pour le vérifier nous avons suivi l'évolution de la distribution porale en procédant à des essais d'adsorption-désorption d'azote. Le protocole expérimental suivi a été précédemment décrite en section 2.5.5 (Chapitre 2). Les résultats sont reproduits sur la Figure 5-7.

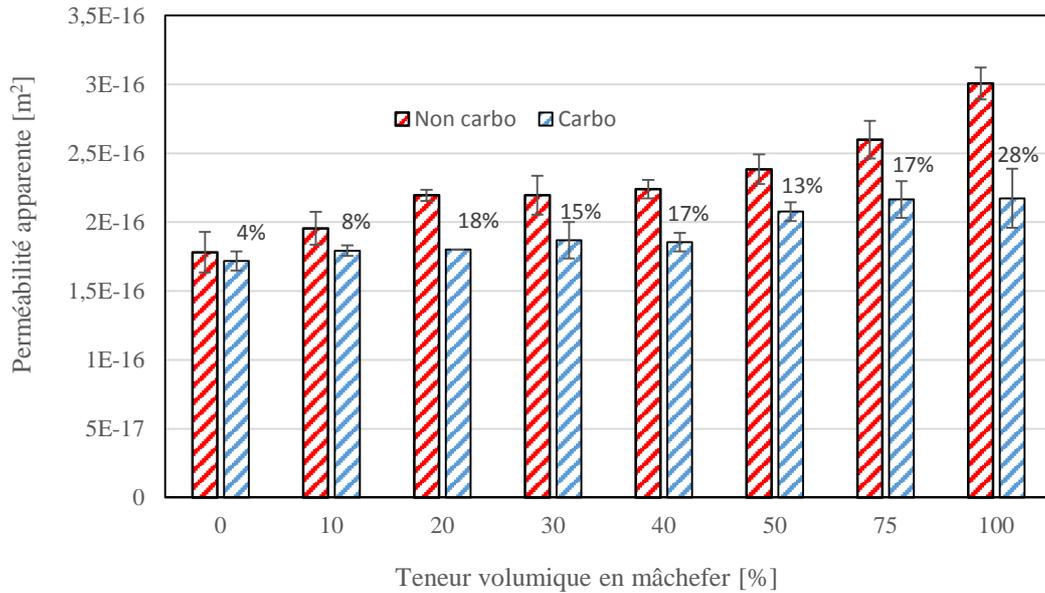


Figure 5-6. Perméabilité apparente des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.

Sur cette figure 5-7, on constate que pour tous les mortiers, la carbonatation a entraîné une diminution du volume mésoporal ($2\text{nm} < R_p < 10\text{nm}$) et une augmentation du volume microporal ($R_p < 2\text{nm}$). Cela s'explique par le fait que de nouveaux cristaux de calcite se sont formés et, comme leur volume molaire est supérieur à celui des hydrates qui leur donnent naissance, il en résulte un colmatage partiel des pores, une modification de leur taille et donc des conditions d'écoulement fluide. On comprend dès lors que la perméabilité diminue après la carbonatation.

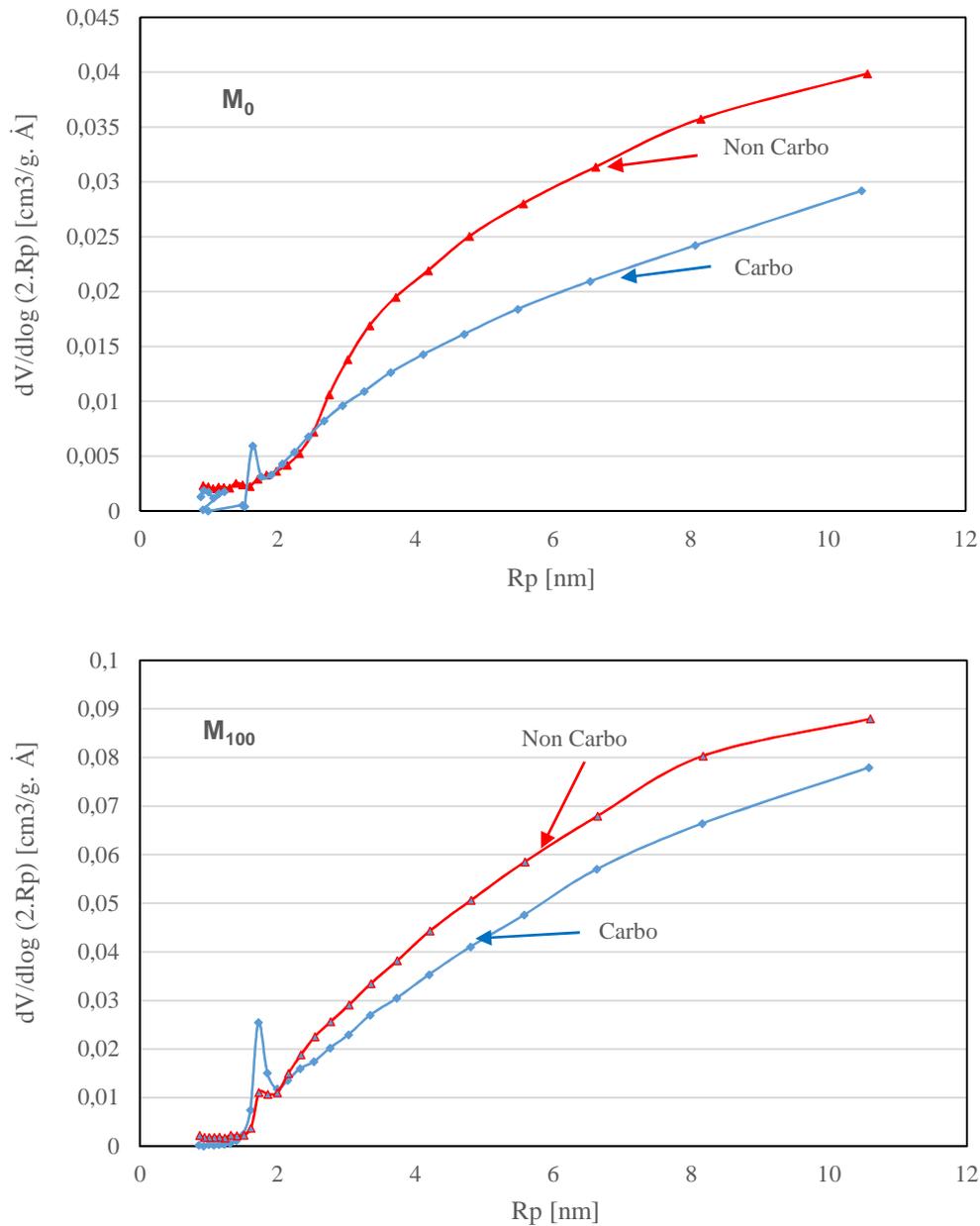


Figure 5-7. Distribution des tailles de pores des mortiers M₀ et M₁₀₀ à l'état sain et carbonaté.

5.2.2.5 Résistance en compression

Pour les différents mortiers, nous avons comparé la résistance en compression des éprouvettes carbonatées à celles des éprouvettes saines avant carbonatation. La Figure 5-8 présente l'évolution obtenue en fonction de la teneur en mâchefer dans le mortier. Le taux d'augmentation de la résistance, calculé par rapport au mortier sain, est indiqué en pourcentage au-dessus de l'histogramme des mortiers carbonatés. Il ressort clairement que la carbonatation

des éprouvettes tend à améliorer leur résistance en compression sans doute par la cristallisation de cristaux de calcite dans les pores existants.

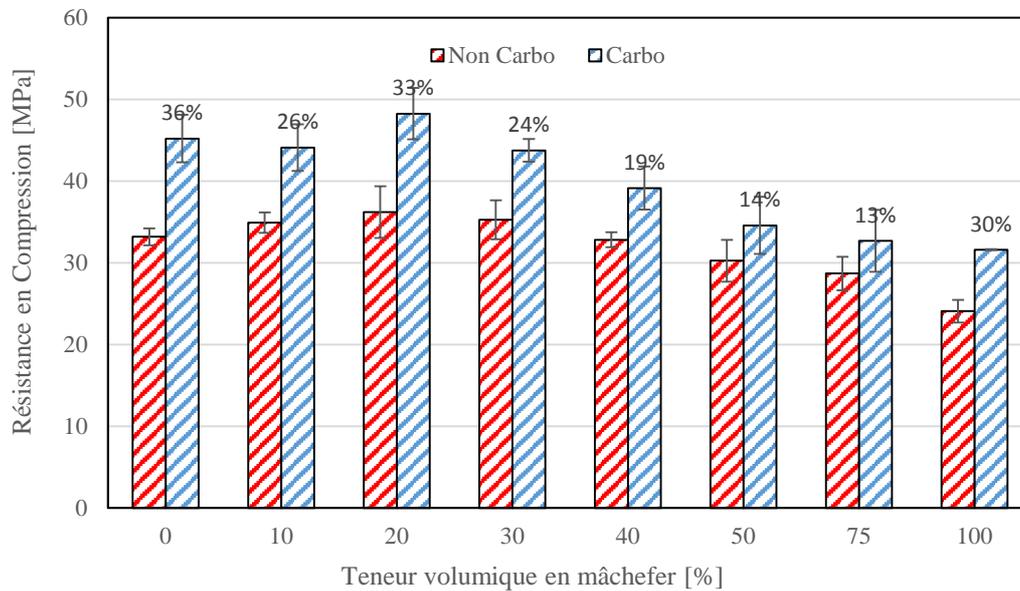


Figure 5-8. Résistance en compression des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.

5.2.2.6 Résistance en traction par fendage

La Figure 5-9 présente l'influence de la carbonatation sur la résistance en traction par fendage des mortiers contenant différentes teneurs de mâchefer. On constate que quelle que soit le taux de substitution, l'action de la carbonatation produit une augmentation de la résistance en traction par rapport aux échantillons sains. Comme dans le paragraphe précédent, l'augmentation de la résistance en traction peut être attribuée à la modification du réseau poral et une amélioration de la cohésion entre les granulats et la pâte de ciment par formation de nouveaux cristaux de calcite.

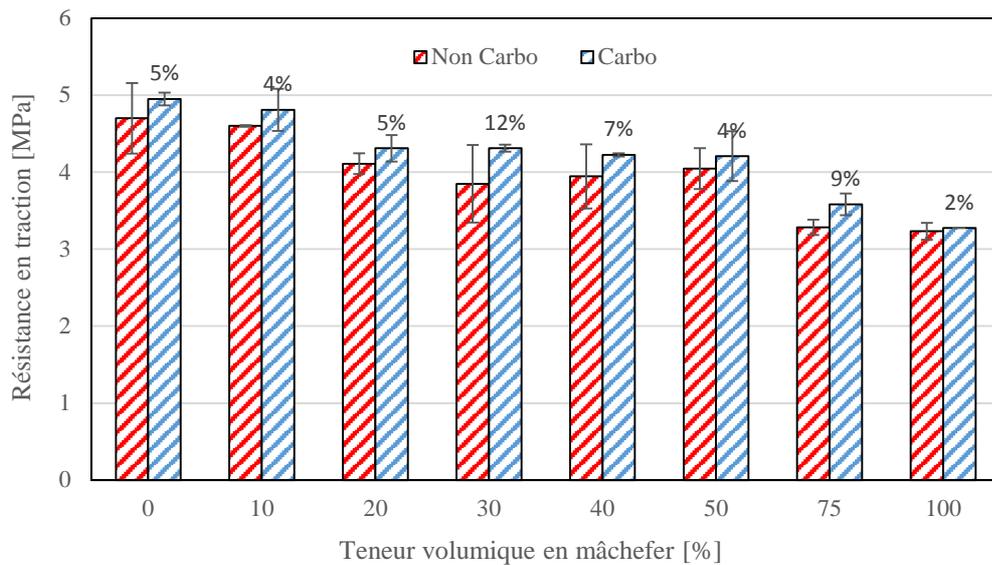


Figure 5-9. Résistance en traction par fendage des mortiers à l'état sain et après 28 jours de carbonatation.

5.3. Dégradation des mortiers par le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)

Lorsque les matériaux cimentaires sont mis en contact avec un milieu agressif comme une eau déionisée, une eau usée provenant de certains process industriels, une eau acide ou une solution spécifique telle que le nitrate d'ammonium, il se produit plusieurs phénomènes physiques et chimiques complexes, comportant des réactions chimiques, des processus de dissolution-précipitation et des échanges avec le milieu environnant. Ces phénomènes qui peuvent conduire à une perte progressive des performances des ouvrages sont généralement regroupés sous le nom de lixiviation. Un exemple important de lixiviation potentielle est celui qui concerne le stockage des déchets radioactifs. On utilise à cet effet des barrières ouvragées en béton mais, comme ces barrières sont en contact avec les eaux du site de stockage et que la durée de vie des déchets est extrêmement longue, il n'est pas exclu que des dégradations par lixiviation surviennent à long terme. Avant d'entrer dans les détails de notre étude, il est utile de rappeler les mécanismes mis en jeu.

5.3.1. Mécanisme de dégradation

Toutes les études s'accordent à dire que la dégradation d'un matériau cimentaire par une solution de nitrate d'ammonium se produit suite à des transferts ioniques entre la solution agressive et la solution interstitielle du matériau sous l'effet de gradients de concentration entre les composés ioniques présents dans les deux solutions. L'équilibre régnant entre les hydrates et la solution interstitielle est donc perturbé mais aussitôt rétabli par dissolution des hydrates et /ou précipitation des produits.

Notons que ce transport ionique peut être assuré par diffusion ou perméation mais généralement les gradients de pression au sein des structures en béton sont très faibles de sorte qu'on peut négliger le transport de l'eau par perméation. Un mécanisme schématisé de lixiviation est présenté sur la Figure 5-12. Il implique :

- un transport de matière par diffusion, engendré par les gradients de concentration entre la solution interstitielle de la pâte de ciment du béton et la solution agressive ;
- des réactions chimiques de dissolution-précipitation, provoquées par les variations de concentrations résultant de la diffusion. La cinétique des réactions chimiques est généralement beaucoup plus rapide que le temps du transport de sorte qu'on considère qu'il existe localement à chaque instant, un équilibre entre la solution interstitielle du béton et les phases solides présentes ;
- des processus de diffusion-échange qui conduisent finalement à l'état dégradé du matériau.

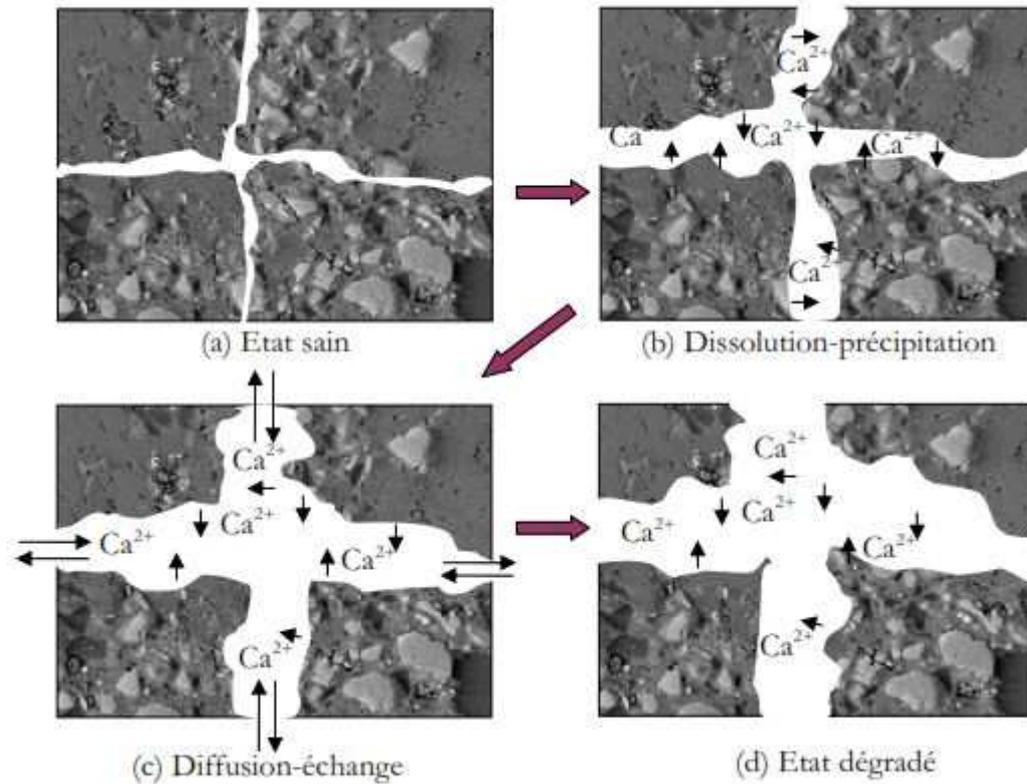
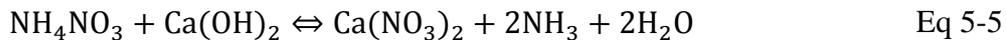


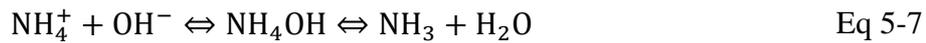
Figure 5-10. Mécanisme de lixiviation d'un matériau cimentaire [Hannawi 2011].

Le nitrate d'ammonium réagit dans un premier temps avec les composants calciques de la pâte de ciment, et en premier lieu avec la portlandite, pour donner un sel de calcium très soluble $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et provoquer l'émanation de l'ammoniac gazeux NH_3 , suivant la réaction générale (Eq 5-5) :



La plupart des auteurs décrivent que la première étape consiste en la dissociation de l'ammonium NH_4^+ en milieu basique en ammoniac gazeux NH_3 . La diminution de la basicité qui en résulte, entraîne ensuite la dissolution de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et enfin la formation du nitrate de calcium. Ainsi, l'équation générale se décompose en différentes réactions présentées ci-après :





L'enchaînement de ces réactions est favorisé par le dégagement d'ammoniac gazeux et la très forte solubilité du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Toutefois, l'étude du couplage ammoniac aqueuse (NH_3aq) et ammoniac gazeux (NH_3g) montre qu'à l'équilibre l'ammoniac se trouve essentiellement sous forme aqueuse. Ainsi, dans la solution interstitielle de la pâte de ciment, l'ammoniac gazeux ne peut pas causer la rupture du matériau ni s'en échapper [Michard 1989] [Adenot 1997].

Du point de vue macroscopique, on observe donc la lixiviation de la portlandite, et l'augmentation de la concentration du nitrate de calcium dissout. La porosité supplémentaire ainsi créée provoque une altération de la pâte de ciment. Après la portlandite, le nitrate d'ammonium décalcifie également les silicates de calcium hydratés, les aluminates et les sulfoaluminates de calcium hydratés présents dans la pâte de ciment.

La dégradation chimique se caractérise par une succession de fronts nets de dissolution-précipitation d'hydrates « $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringite, monosulfoaluminate et de décalcification des C-S-H » (Figure 5-11). Précisons que les hydrates majoritaires issus de l'hydratation d'un ciment Portland sont les C-S-H et la portlandite.

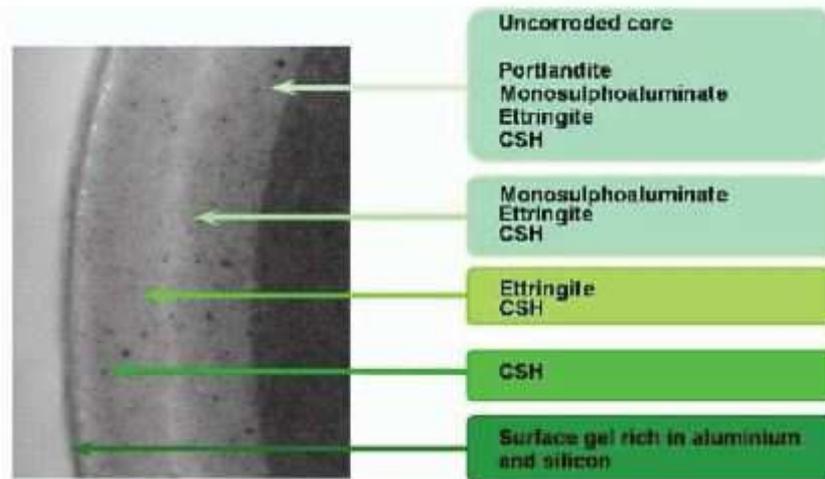


Figure 5-11. Zonation d'une pâte de ciment Portland de rapport E/C=0,4 après trois mois de lixiviation par eau pure [Adenot 1996].

Par ailleurs, la succession de ces différents fronts est directement liée à la différence de solubilité des hydrates. Le tableau 5-3 montre que la portlandite est l'hydrate le moins stable, suivi des C-S-H ensuite du monosulfoaluminate et enfin de l'ettringite [Kamali 2003].

Tableau 5-3. Produit de solubilité des principaux hydrates du ciment durci [Kamali 2003].

Hydrates	$pK = -\log(K_{eq})$
Portlandite	5,2
C-S-H	Fuji et Kondo $pK = 5,84 (C/S) + 2,02$ Glasser et al. $pK = 14,75 (C/S) + 0,083$ C/S : Rapport molaire CaO/SiO ₂ du C-S-H
Monosulfoaluminate	29,25
Ettringite	43,9

5.3.2. Effets de la lixiviation sur les propriétés physiques, microstructurales et mécaniques de mortiers

5.3.2.1 Profondeur dégradée

Dans le tableau 5-4 nous avons regroupé les profondeurs dégradées mesurées sur les cinq mortiers, après une immersion de 28 jours dans une solution agressive de nitrate d'ammonium.

On constate que la lixiviation est d'autant plus importante que la teneur en mâchefer est élevée. Ainsi, la profondeur dégradée est de 6,2 mm pour M_0 et 10,1 mm pour le mortier M_{100} . Soit une augmentation d'environ 71% de la profondeur dégradée par rapport au mortier de référence. Cette évolution de la profondeur lixiviée est liée à la forte porosité initiale de ces mortiers (elle est de l'ordre de 23,8% pour M_{100} contre 15,9% pour le mortier de référence) et dépend de leur réserve alcaline initiale. La réserve alcaline dépend elle-même des paramètres de composition du mortier, du volume des hydrates formés et de leur stabilité chimique.

La Figure 5-12 reproduit les clichés réalisés sur quelques échantillons après le test à la phénolphthaléine, la zone incolore en périphérie de l'éprouvette correspond à la zone dégradée par l'attaque chimique au nitrate d'ammonium. Le cœur de l'éprouvette de couleur rose violacé correspond à la partie saine.

Tableau 5-4. Profondeur lixiviée.

Mortiers	Profondeur lixiviée [mm]
M_0	$6,2 \pm 1,3$
M_{30}	$7,4 \pm 0,9$
M_{50}	$9,7 \pm 0,5$
M_{75}	$9,4 \pm 0,9$
M_{100}	$10,1 \pm 1,1$

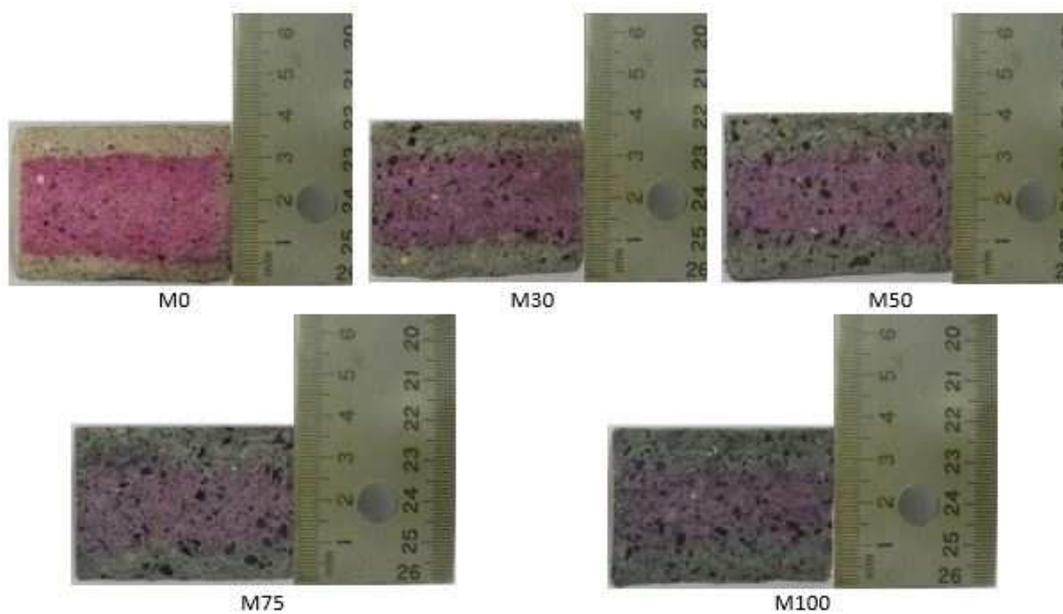


Figure 5-12. Profil de dégradation des mortiers après 90 jours de cure humide et 28 jours de lixiviation au NH_4NO_3 .

5.3.2.2 Porosité communicante

La résistance chimique des matériaux cimentaires est liée à la facilité avec laquelle se font les échanges entre les matériaux et les solutions agressives. Cette facilité dépend essentiellement des caractéristiques du réseau poreux. Nous avons suivi l'évolution de la porosité après l'attaque au nitrate d'ammonium.

La Figure 5-13 présente l'évolution de la porosité communicante des différents mortiers après 28 jours de lixiviation. Les augmentations de porosité calculées par rapport à l'état sain sont indiquées sur la figure. Il apparaît clairement que les pores ouverts augmentent avec l'accroissement de la teneur en mâchefer. Les pores ouverts des mortiers M_0 , M_{75} et M_{100} passent respectivement d'un pourcentage d'environ 16%, 23% et 24% à l'état sain à environ 24%, 35% et 37% à l'état dégradé. Soit une augmentation de 49% pour M_0 , 48% pour M_{75} et 55% pour M_{100} . L'attaque au nitrate d'ammonium entraîne la décalcification des C-S-H, la dissolution de la portlandite et des sulfoaluminates et donc la diminution du volume des phases solides.

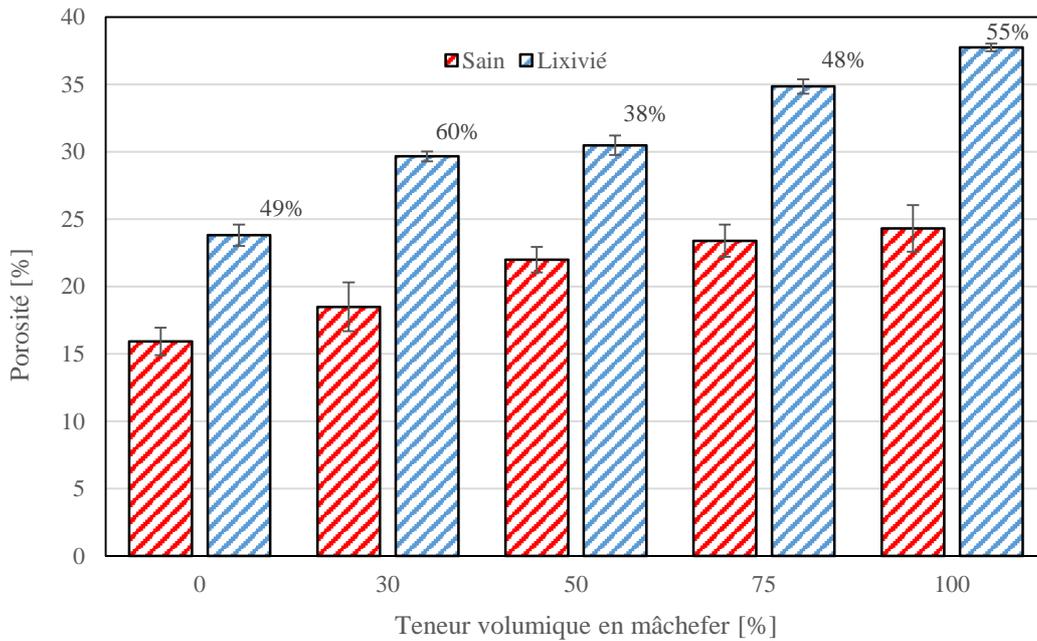


Figure 5-13. Porosité communicante des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.

La Figure 5-14 présente la variation de la profondeur dégradée en fonction de la porosité. On note une augmentation de la profondeur dégradée avec la porosité. Il est généralement admis que l'attaque au nitrate d'ammonium entraîne, au niveau de la zone dégradée, la création des pores supplémentaires dont la nature diffère suivant l'hydrate concerné : la portlandite qui se présente sous forme de cristaux « massifs » subit une dissolution totale qui entraîne la création de pores assimilables à des pores capillaires, à l'inverse, les C-S-H ne subissent qu'une décalcification progressive qui entraîne, en raison de leur dimension, la formation d'une porosité beaucoup plus fine assimilable aux micropores.

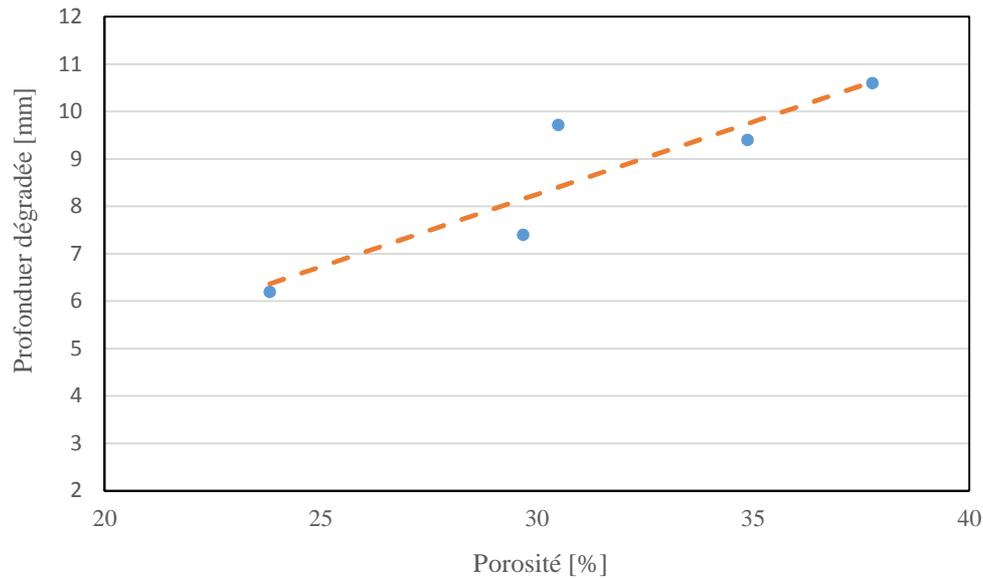


Figure 5-14. Relation entre la profondeur dégradée par lixiviation au NH_4NO_3 et la porosité communicante.

5.3.2.3 Perméabilité apparente

Compte tenu de la forte corrélation existant entre la perméabilité et la porosité communicante (section 3.3.4) de nos mortiers, on peut raisonnablement s'attendre à ce que l'attaque chimique produise une évolution de perméabilité similaire à celle de la porosité communicante.

Les perméabilités ainsi que leurs augmentations calculées par rapport à l'état sain de chaque mortier sont indiquées sur la Figure 5-15. Les résultats montrent clairement que la lixiviation au nitrate d'ammonium entraîne une augmentation importante de la perméabilité apparente.

Comme indiqué dans la section précédente, la lixiviation par une solution au NH_4NO_3 , conduit à la dissolution de certains hydrates et à la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- vers le milieu extérieur. La conséquence de ces processus est l'accroissement de la porosité et de la connectivité du système des pores dans l'éprouvette. On comprend que tout cela favorise la dégradation des propriétés de transfert de l'éprouvette et particulièrement la perméabilité au gaz.

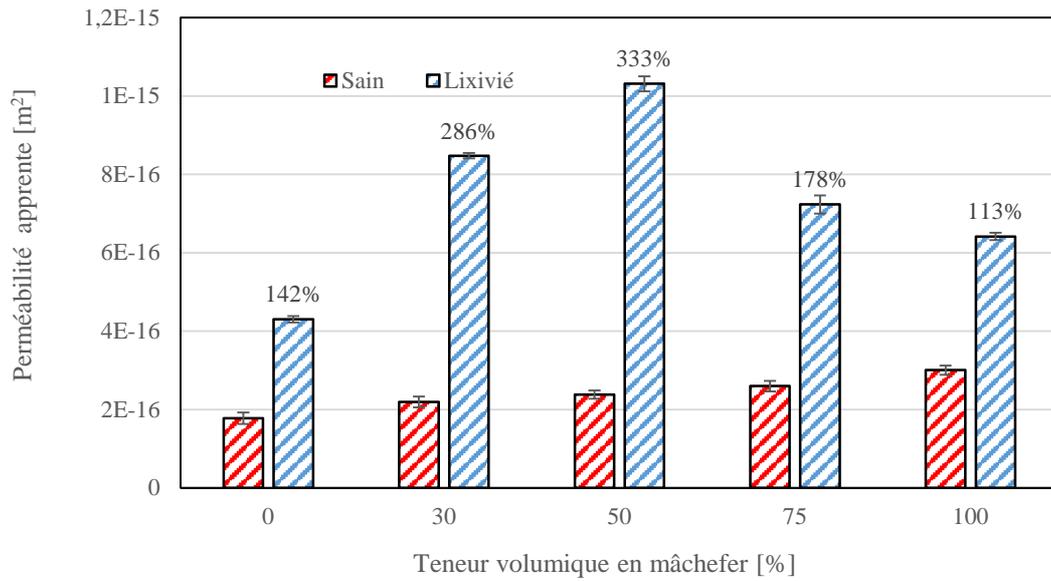


Figure 5-15. Perméabilité apparente des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.

5.3.2.4 Résistance en compression et module d'élasticité.

Pour chaque mortier M_0 , M_{30} , M_{50} , M_{75} et M_{100} à l'état sain et lixivié, trois éprouvettes cylindriques de dimension (50x100 mm) ont été utilisées pour déterminer la résistance en compression et le module d'élasticité statique. Les Figures 5-16 et 5-17 présentent les évolutions observées en fonction de la teneur en mâchefer.

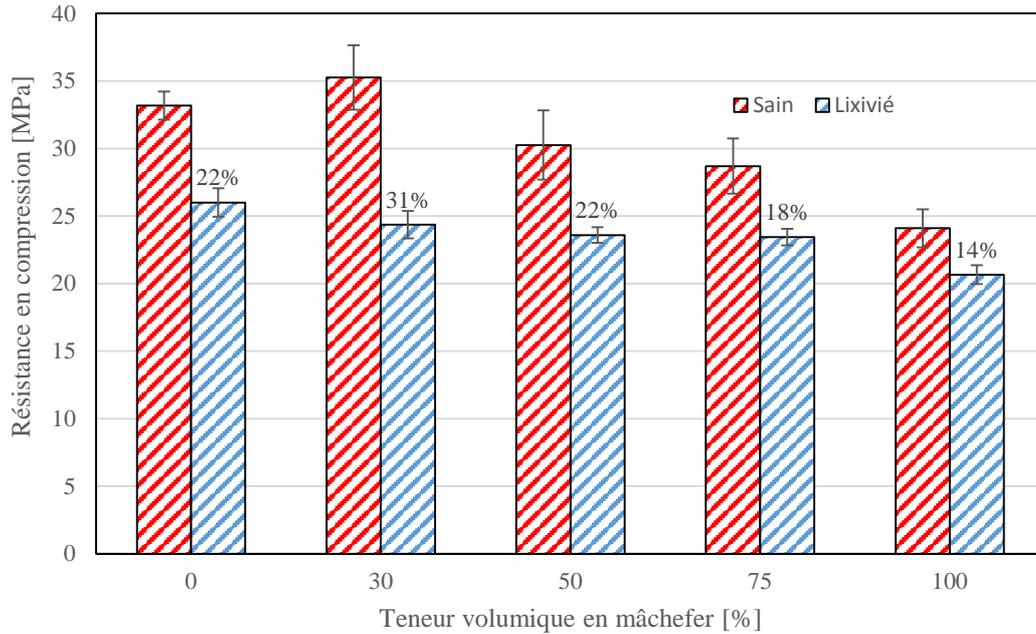


Figure 5-16. Résistance en compression des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.

Comme on peut s'y attendre, la lixiviation entraîne une nette diminution de la résistance en compression et du module d'élasticité. Le taux de diminution calculé par rapport au mortier sain, est indiqué en pourcentage sur chaque figure. La résistance en compression diminue de 22%, 34% et 31% respectivement pour les mortiers M_0 , M_{75} et M_{100} . Le module élastique diminue également significativement pour tous les mortiers et notamment pour le mortier témoin qui ne contient pas de mâchefer. Cela s'explique comme suit : au cours de la lixiviation, les hydrates se dissolvent et les ions diffusent dans la solution d'immersion. Cela entraîne une augmentation de la porosité du mortier et une perte de cohésion entre les granulats et la pâte de ciment [Bian 2009].

D'autres auteurs ont également obtenu des résultats similaires sur d'autres matériaux. Ainsi, Hannawi et al [Hannawi 2011] ont observé une diminution de résistance en compression atteignant 56% après lixiviation de composites incorporant des granulats en plastiques.

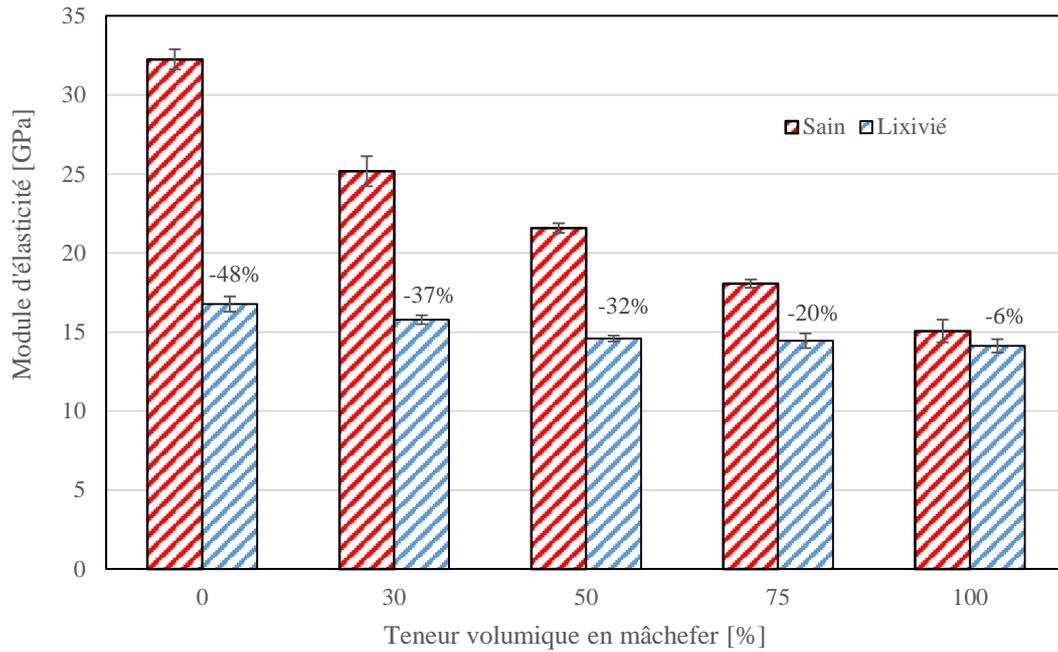


Figure 5-17. Module d'élasticité des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.

5.3.2.5 Résistance en traction

Nous avons utilisé l'essai brésilien pour caractériser la résistance à la traction des éprouvettes préalablement soumises à la lixiviation. Les valeurs obtenues sont comparées aux mesures effectuées sur les éprouvettes non lixiviées. Les résultats sont représentés sur la Figure 5-18. Ils montrent une diminution de la résistance en traction par rapport aux mortiers sains. Les taux de diminution calculés par rapport au mortier sain, sont indiqués en pourcentage sur cette figure. Le taux le plus élevé est observé sur le mortier qui ne contient pas de mâchefer. Ces pertes de résistance sont également dues à la dissolution des produits d'hydratation et aux décohésions qui en résultent notamment aux interfaces granulats-pâte de ciment.

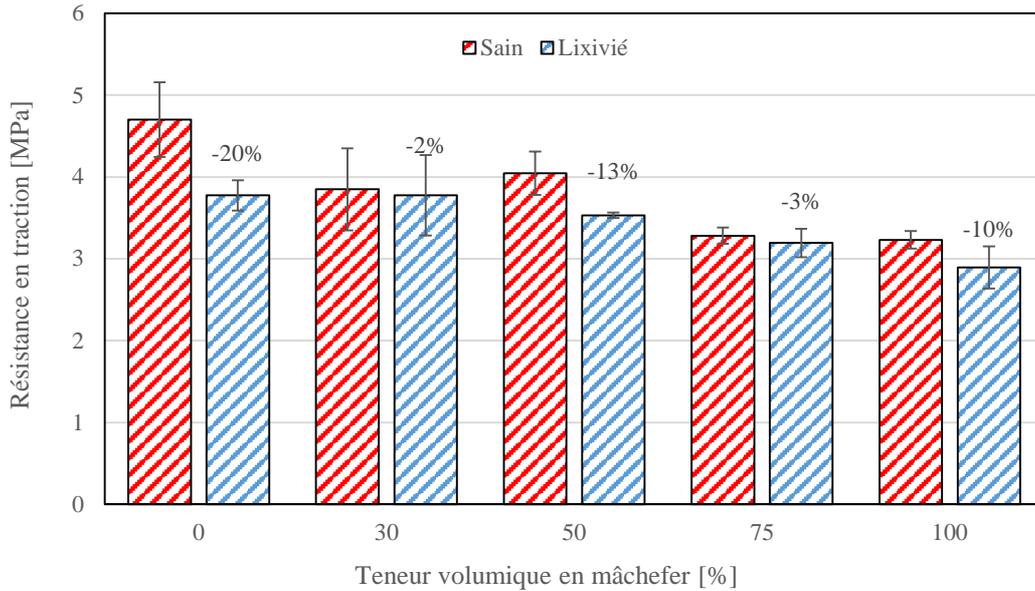


Figure 5-18. Résistance en traction des mortiers à l'état sain et après 28 jours de lixiviation.

5.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la durabilité des différents mortiers incorporant les granulats de mâchefer a été étudiée. Généralement, la détérioration d'un matériau au cours de sa vie est la combinaison de différentes causes avec mis en jeu de plusieurs mécanismes. Cependant, pour simplifier et faciliter l'étude, nous avons considéré séparément les processus de dégradation et nous avons accéléré leurs cinétiques par exposition des mortiers à des environnements fortement agressifs. Deux types d'expositions agressives ont été considérés dans cette étude : l'exposition au dioxyde de carbone et l'exposition à l'attaque chimique au nitrate ammonium.

L'exposition au dioxyde de carbone provoque la carbonatation des phases hydratées du mortier et induit les évolutions suivantes :

- Le remplacement du mâchefer par le sable entraîne une augmentation de la porosité communicante et une diminution de la résistance à la compression et à la traction.
- La profondeur de carbonatation des mortiers contenant le mâchefer est supérieure à celle du mortier de référence. Les cristaux de calcite formés au cours de la carbonatation colmatent la microstructure des mortiers, diminuent leur perméabilité et augmentent leur résistance à la compression et à la traction.

L'attaque au nitrate d'ammonium induit une dégradation significative des éprouvettes. Ces dégradations ont été suivies par des techniques de caractérisation non destructive (porosité, perméabilité) et destructive (résistance en compression, module élastique et résistance en traction). La cinétique de lixiviation a été déterminée à partir de mesures d'épaisseurs dégradées à l'aide d'un indicateur coloré, la phénolphtaléine. Les principales conclusions sont les suivantes :

- L'attaque au NH_4NO_3 entraîne une nette dégradation des propriétés physiques et mécaniques des mortiers élaborés. La mesure de la profondeur dégradée par pulvérisation de phénolphtaléine montre que plus la teneur en granulat de mâchefer est importante, plus la profondeur dégradée est grande. Cette dégradation est due à l'épuisement de la réserve alcaline lixiviable.
- La lixiviation entraîne l'accroissement de la porosité, l'augmentation de la connectivité du réseau poral et de la perméabilité.
- La lixiviation modifie la microstructure et conduit à un affaiblissement de la cohésion entre les granulats et la pâte de ciment et une diminution nette du module élastique.

Conclusion et perspectives

La démarche de cette thèse repose sur un double constat ; d'une part, les grandes quantités de déchets industriels produits chaque année et souvent stockés à ciel ouvert, constituent une nuisance environnementale et un risque sanitaire qu'il convient de faire disparaître ; d'autre part, le domaine du BTP est de plus en plus confronté à une raréfaction locale des granulats nécessaires à l'élaboration des matériaux d'ouvrages. Pour trouver une solution aux nuisances que représentent les déchets, des études sont menées depuis plusieurs années pour leur trouver des voies de valorisation dans les matériaux de construction. Notre travail entre dans le cadre de cette thématique et a pour objectif l'élaboration d'un matériau de construction à matrice cimentaire à partir des mâchefers de Tefereyre et l'étude des caractéristiques et du comportement de ce matériau.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différents types de mâchefers et leurs propriétés physico-chimiques et nous avons fait la synthèse des principaux travaux bibliographiques scientifiques disponibles dans cette thématique.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les matériaux utilisés dans cette thèse, leurs caractéristiques essentielles et les principaux dispositifs mis en place pour les caractériser. Nous avons décrit les procédures adoptées pour élaborer des mortiers dans lesquels des proportions variables de sable (10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 75% et 100%) ont été remplacés par des quantités volumiques identiques de mâchefer.

Le troisième chapitre porte sur l'étude des propriétés **physiques** des différents mortiers élaborés. Il ressort que le remplacement du sable par les granulats de mâchefer provoque l'augmentation du volume de l'air occlus, la diminution de la masse volumique sèche, l'augmentation de la porosité et de la perméabilité, la modification de la microstructure, la diminution de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores et la diminution de la conductivité thermique. Le constat de ces évolutions suggère la possibilité d'utiliser ces mortiers pour la réalisation d'éléments de structure léger pouvant assurer des fonctions d'isolation thermique et acoustique. Nous avons aussi observé que la microstructure des mortiers se densifiait significativement avec l'âge grâce à la réaction pouzzolanique entre les particules fines de mâchefer et la portlandite libérée par le ciment.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du comportement **mécanique** des mortiers de granulats de mâchefer. Les propriétés instantanées et différées des mortiers de mâchefer ont été évaluées et comparées à celles du mortier normal sans mâchefer. Les résultats montrent une diminution des résistances en compression et en traction à 28 et 90 jours mais révèlent une atténuation significative du risque de rupture par propagation brutale des fissures. Ils montrent aussi que le module d'élasticité des mortiers de mâchefer diminue significativement avec l'augmentation du taux d'incorporation de mâchefer.

Après 90 jours de durcissement, on constate une amélioration de résistance qui est vraisemblablement due à l'activité pouzzolanique des grains de mâchefer. D'autre part, nous avons noté que les valeurs de la résistance en compression restaient supérieures à 15 MPa ce qui signifie que ces mortiers peuvent être utilisés pour la fabrication des bétons de structure si l'on se conforme aux recommandations de RILEM.

En flexion, les résultats montrent que le remplacement du sable par le mâchefer a finalement peu d'incidence sur le comportement des mortiers. Par contre, les granulats de mâchefer diminuent nettement le retrait des mortiers en s'opposant à la contraction de la pâte de ciment. Cette diminution est attribuée à l'évaporation de l'eau capillaire qui ne génère que peu de tension capillaire en raison de la grande taille des pores et la modification de la nature des phases formées. Le retrait empêché étudié par l'essai de « ring test » a permis de montrer que la présence des granulats de mâchefer favorise la relaxation des contraintes et retarde l'occurrence des fissures.

Le chapitre cinq de notre travail a été consacré à l'étude de la durabilité des différents mortiers élaborés. Nous avons soumis les matériaux à différents contextes agressifs et examiné les conséquences qui en résultent sur les caractéristiques physiques et mécaniques. Des essais de carbonatation accélérée et de lixiviation au nitrate d'ammonium ont été notamment réalisés. Les résultats montrent qu'après 28 jours de carbonatation accélérée en environnement riche en CO₂, la perméabilité des mortiers à faibles teneurs en mâchefer diminue parce que de nouveaux cristaux de calcite se forment et colmatent la microstructure. Cette néo-cristallisation augmente la cohésion entre les granulats et la pâte de ciment, et améliore les propriétés mécaniques. Pour les mortiers à forte teneur en mâchefer, qui ont aussi une porosité élevée, la profondeur de carbonatation est significativement plus élevée que celle du mortier de référence.

La lixiviation entraîne quant à elle, une nette dégradation des propriétés physiques et mécaniques des mortiers élaborés. Cette dégradation est due à la dissolution des hydrates et elle

entraîne l'accroissement de la porosité et de la perméabilité et un affaiblissement de la cohésion entre les granulats et la pâte de ciment. L'interface granulat-matrice cimentaire relativement poreuse des mortiers de mâchefer favorise la diffusion des différents ions et entraîne une perte de performances physique et mécanique.

Ce travail de thèse a donc montré la faisabilité de l'utilisation du mâchefer minéral pour la confection de nouveaux matériaux cimentaires. Les propriétés des différents mortiers élaborés démontrent que ces mortiers peuvent être utilisés dans les applications où la résistance en compression est inférieure à 27 MPa mais aussi dans des applications nécessitant une isolation thermique où un faible retrait. Il est aussi possible de les utiliser pour produire des bétons de structure ; pour construire des murs, des parpaings, des allées, et des dallages pour le bâtiment ou encore des trottoirs.

Comme suite de notre travail, l'étude sur la durabilité devra être complétée par la détermination du coefficient de diffusion des chlorures. L'étude du fluage et du comportement aux températures élevées pourra également être examinée. D'autre part, notre travail a été réalisé essentiellement sur mortier ; il faudra ensuite passer à l'étude sur béton et à l'application sur des éléments d'ouvrages réels.

Une autre perspective de ce travail serait d'explorer, en fonction des résultats obtenus, la possibilité d'adopter des modèles déjà existants. Cet aspect lié à la modélisation peut porter sur une meilleure explication et compréhension des caractéristiques physico-mécaniques, la fissuration en prenant en compte l'évolution du coefficient de fluage des mortiers et le comportement sous sollicitations environnementales agressives.

Références bibliographiques

- Adam M. Neville. 2000. *Propriétés des bétons*. Quatrième édition. Edition française par CRIB. Eyrolles.
- Adenot F., Richet C., and Faucon P. 1997. “Long-Term Prediction of Concrete Durability in Radioactive Waste Management: Influence of pH of the Aggressive Solution.” International conference on engineering Materials, Ottawa (Canada).
- A.F.P.C.-A.F.R.E.M. 1997. *Détermination de La Masse Volumique Apparente et de La Porosité Accessible À L'eau*, In J.O. Ollivier. Laboratoires des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C). Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité.
- Aggarwal, P., Y. Aggarwal, and S. M. Gupta. 2007. “Effect of Bottom Ash as Replacement of Fine Aggregates in Concrete.” *Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing)* 8 (1): 49–62.
- Allô Prof. 2010. “L’industrialisation En Angleterre. In Allô Prof. L’industrialisation : Une Révolution Économique et Sociale.” <http://bv.alloprof.qc.ca/h1079.aspx>.
- A.M. Neville. 1995. *Properties of Concrete*. Fourth and Final edition.
- Anderson R.G., and Gascoigne M.J. 2002. “Ammonium Nitrate Attack.” *Concrete Engineering International* 6 (1): 57–62.
- Andrade LB, Rocka JC, and Cheriaf M. 2009. “Influence of Coal Bottom Ash as fine Aggregate on Fresh Properties of Concrete.” *Construction and Building Materials* 609–14: 23.
- Aramraks T. 2006. “Experimental Study of Concretemixwithbottom Ash as fine Aggregate in Thailand.” *Symposium on Infrastructure Development and the Environment*, 1–5.
- Ariffin, K.S. 2007. “Fly Ash - Coal Combustion Residue.” *Université Des Sciences de Malaisie.Minéraux Industriels*.
<http://mineral.eng.usm.my/web%20halaman%20mineral/Components%20of%20coal%20ash.pdf>.
- Arumugam, K., R. Ilangovan, and D. James Manohar. 2011. “A Study on Characterization and Use of Pond Ash as Fine Aggregate in Concrete.” *International Journal of Civil & Structural Engineering* 2 (2): 466–474.
- ASTMC 1581. 2005. “Standard Test Method for Determining Age of Cracking and Induced Tensile Stress Characteristics of Mortar and Concrete under Restrained Shrinkage.”

- Atkinson A. 1985. "The Time Dependence of pH within a Repository for Radioactive Waste Disposal." *AERE R*.
- Bai, Y., F. Darcy, and P. A. M. Basheer. 2005. "Strength and Drying Shrinkage Properties of Concrete Containing Furnace Bottom Ash as Fine Aggregate." *Construction and Building Materials*, Concrete Research in Ireland, 19 (9): 691–97. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.02.021.
- Bertholon J. 2002. "Les Déchets Solides de L'incinération Des Ordures Ménagères." Mémoire, Université de Cergy-Pontoise, Cergy-Pontoise, 28 p.
- C. Atzeni, L. Massidda, and U. Sanna. 1987. "Effect of Pore Size Distribution on Strength of Hardened Cement Pastes." *Proceedings of 1st International RILEM Congress on Pore Structure and Material Properties, Paris*, 195–202.
- C. Carde, R. François, and J. M. Torrenti. 1996. "Leaching of Both Calcium Hydroxyde and C-S-H from Cement Paste: Modeling the Mechanical Behaviour." *Cement and Concrete Research* 26: 1257–68.
- C. Hua. 1992. "Analyse et Modélisation Du Retrait D'autodessiccation de La Pâte de Ciment." *Thèse de l'Ecole Nationale Des Ponts et Chaussées*.
- C. Lebellego. 2001. "Couplages Chimie-Mécanique Dans Les Structures En Béton Attaquées Par L'eau : Étude Expérimentale et Analyse Numérique." Thèse de doctorat. École normale supérieure de Cachan.
- Caron I, Fiori F, Mesmacque G, Pirling T, and Su M. 2004. "Expanded Hole Method for Arresting Crack Propagation: Residual Stress Determination Using Neutron Diffraction." *Physica B*, no. 350: 503–505.
- Cherief M, Rocka JC, and Pera J. 1999. "Pozzolanic Properties of Pulverized Coal Combustion Bottom Ash." *Cement and Concrete Research* 1387–1391: 29.
- Chun LB, Sung KJ, Sang KT, and Chae ST. 2008. "A Study on the Fundamental Properties of Concrete Incorporating Pond-Ash in Korea." *The 3rd ACF International Conference-ACF/VCA*, 401–408.
- Churchill E., and Amirkhanian S. 1999. "Coal Ash Utilization in Asphalt Concrete Mixtures." *Journal of Materials in Civil Engineering* 11 (4): 295–301.
- Cole W.F., and Kroone B. 1959. "Carbonate Minerals in Hydrated Portland Cement." *Nature* 57.
- Collectif. Revue Française de Génie Civil. 2001. "Transferts Dans Les Bétons et Durabilité." *Hermes Science* 5.

- Drouet E. 2010. "Impact de La Température Sur La Carbonatation Des Matériaux Cimentaires - Prise En Compte Des Transferts Hydrauliques." Thèse de Doctorat. ENS Cachan.
- Edem Baite, Adamah Messan, Kinda Hannawi, François Tsobnang, and William Prince. 2016. "Physical and Transfer Properties of Mortar Containing Coal Bottom Ash Aggregates from Tefereyre (Niger)." *Construction and Building Materials* 125: 919–926. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.117>.
- F. Adenot, and P. Faucon. 1996. "Modélisation Du Comportement À Long Terme Des Bétons Utilisés Dans Le Stockage Des Déchets Radioactifs. Concrete : From Material to Structure." Proceeding of the international RILEM conference, Arles.
- Federal Highway Administration. 2012. "User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction." In *Federal Highway Administration. Publications*. <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/97148/cbabs1.cfm>.
- G. Platret. 2002. "Caractéristiques Microstructurales et Propriétés Relatives À La Durabilité Des Bétons. Méthodes de Mesure et D'essai de Laboratoire." *Laboratoire Central Des Ponts et Chaussées, Méthode d'essai N°58*, .
- Ghafoori N, and Bucholc J. 1996. "Investigation of Lignite Based Bottom Ash for Structural Concrete." *Journal of Materials in Civil Engineering* 128–37: 8(3).
- Ghafoori N, and Cai Y. 1998a. "Laboratory-Made Roller Compacted Concretes Containing Dry Bottom Ash: Part-I-Mechanical Properties." *ACI Material Journal* 121–30: 95(2).
- GOMES. 1998. "Caractérisation et Compréhension Des Processus D'hydratation Des Cendres Volantes Thermiques Françaises Équipées D'un Système de Désulfuration." Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I.
- Grandet J. 1975. "Contribution À L'étude de La Prise et de La Carbonatation Des Mortiers Au Contact Des Matériaux Poreux." Thèse de Doctorat. Université Paul Sabatier.
- Gruyaert E., Heede P.V.D., and Belie N.D. 2013. "Carbonation of Slag Concrete: Effect of the Cement Replacement Level and Curing on the Carbonation Coefficient – Effect of Carbonation on the Pore Structure." *Cement and Concrete Composites* 35: 39–48.
- Gupta Sakshi. 2013. "Sustainable Utilization of Bottom Ash and Foundry Sand in Cementitious Composition." *Research in Civil and Environmental Engineering* 1 (5): 275–87.
- H. BIAN. 2009. "Etude Expérimentale de L'endommagement de BFUHP Sous Sollicitations Physique, Chimique et Mécanique." Thèse de doctorat. INSA Rennes.
- Hanaa FARES. 2009. "Propriétés Mécaniques et Physico-Chimiques de Béton Autoplaçants Exposés À Une Température Élevée." Thèse de Doctorat Université de Cergy Pontoise.

- Hobbs D.W. 1971. "The Dependence of the Bulk Modulus, Young's Modulus, Creep, Shrinkage and Thermal Expansion of Concrete upon Aggregate Volume Concentration." *Mat. Struct.*, sec. 4.
- Houst Y.F. 1989. "Le Retrait de Carbonatation." *Chantiers* 20 (1): 55–60.
- Jaturapitakkul, Chai, and Raungrut Cheerarot. 2003. "Development of Bottom Ash as Pozzolanic Material." *Journal of Materials in Civil Engineering* 15 (1): 48–53.
- JP. Persy, and FX. Deloye. 1986. "Investigation Sur Un Ouvrage En Béton Incendié." *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts et Chaussées* 145: 108–14.
- K. van Breugel. 2000. "Numerical Modelling of Volume Changes at Early Ages - Potential, Pitfalls and Challenges. In Shrinkage 2000, Proceedings of the International RILEM Workshop." *RILEM Publication*.
- Kim, H. K., J. H. Jeon, and H. K. Lee. 2012. "Flow, Water Absorption, and Mechanical Characteristics of Normal- and High-Strength Mortar Incorporating Fine Bottom Ash Aggregates." *Construction and Building Materials* 26 (1): 249–56. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.019.
- Kim, H. K., and H. K. Lee. 2011. "Use of Power Plant Bottom Ash as Fine and Coarse Aggregates in High-Strength Concrete." *Construction and Building Materials, Composite Materials and Adhesive Bonding Technology*, 25 (2): 1115–22. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.06.065.
- Kim HK, and Lee HK. 2011. "Use of Power Plant Bottom Ash as fine and Coarse Aggregate in High-Strength Concrete." *Construction and Building Materials* 1115–22: 25.
- Kinda Hannawi, William Prince- Agbodjan, and Siham Kamali-Bernard. 2011. "Conception, Caractérisation Physico-Mécanique et Durabilité de Nouveaux Matériaux de Construction À Caractère Environnemental." Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.
- Kou, Shi-Cong, and Chi-Sun Poon. 2009. "Properties of Concrete Prepared with Crushed Fine Stone, Furnace Bottom Ash and Fine Recycled Aggregate as Fine Aggregates." *Construction and Building Materials* 23 (8): 2877–86. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.009.
- Kurama, Haldun, and Mine Kaya. 2008. "Usage of Coal Combustion Bottom Ash in Concrete Mixture." *Construction and Building Materials* 22 (9): 1922–1928.
- Lam C.H.K, Alvin W. M. Ip, Barford J.P., and McKay G. 2010. "Use of Incineration MSW Ash. A Review." *Sustainability* 2 (7): 1943–68. doi:10.3390/su2071943.

- L.B. Andrade, J.C. Rocha, and M. Cheriaf. 2007. "Aspects of Moisture Kinetics of Coal Bottom Ash in Concrete." *Cement and Concrete Research* 37 (2): 231–41.
- Lutz M. P, Monteiro P.J.M, and Zimmerman R.W. 1997. "Inhomogeneous Interfacial Transition Zone Model for the Bulk Modulus of Mortar. *Cem Concr Res* 27 1113–1122, 1997." *Cem Concr Res* 27: 1113–1122.
- Metalssi O.O., and A. Aït-Mokhtar. 2009. "A Proposed Methodology for a Quantitative Investigation of Carbonation in Polymer-Modified Mortars." *Experimental Techniques* 33 (6): 59–65.
- Michard G. 1989. "Equilibres Chimiques Dans Les Eaux Naturelles." Editions Publisud.
- Min Li, Jun Xiang, Song Hu, Lu-Shi Sun, Sheng Su, Pei-Sheng Li, and Xue-Xin Sun. 2004. "Characterization of Solid Residues from Municipal Solid Waste Incinerator." *Fuel* 83 (10): 1397–1405. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.005>.
- Nafissatou Savadogo, Adamah Messan, Kinda Hannawi, François Tsobnang, William Prince Agbodjan. 2015. "Durabilité D'un Ciment Composé À Base de Mâchefer de Tefereyre (Niger): Absorption Capillaire, Porosité Accessible À L'eau et Attaque Acide." *Journal of materials and engineering structures* 2: 213–23.
- Naik, T., Kraus, R, Ramme, B, and Singh, S. 2003. "Properties of Field Manufactured Cast-Concrete Products Utilizing Recycled Materials." *Journal of Materials in Civil Engineering* 15 (4): 400–407.
- Nicolas Bur. 2012. "Étude Des Caractéristiques Physico-Chimiques de Nouveaux Bétons Éco-Respectueux Pour Leur Résistance À L'environnement Dans Le Cadre Du Développement Durable."
- Olivier J P, and Vichot A. 2008. "La Durabilité Des Bétons." Ponts Chaussées.
- Ömer Özkan, Isa Yüksel, and Özgür Muratoğlu. 2007. "Strength Properties of Concrete Incorporating Coal Bottom Ash and Granulated Blast Furnace Slag." *Waste Management* 27 (2): 161–167.
- P. C. Aïtcin, A. Neville, and P. Acker. 1998. "Les Différents Types de Retrait Du Béton." *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts et Chaussées* 215: 41–51.
- P. Coussot. 2000. "Scaling Approach of the Convective Drying of a Porous Medium." *The European Physical Journal B* 16: 557–66.
- Papadakis VG, Fardis MN, Vayenas CG. 1992. "Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements." *ACI Material Journal* 2: 119–29.

- Quang-phu NGUYEN, Lin-hua JIANG, and Qiao ZHU. 2010. "Assessment of Early-Age Cracking of High-Performance Concrete in Restrained Ring Specimens." *Water Science and Engineering* 3 (1): 3(1): 113-120. doi:doi:10.3882/j.issn.1674-2370.2010.01.012.
- Quilici L., Praud A., Tabaries, Bottzeck O. et Tiliacos N. 2003. "Évaluation Rapide de La Qualité Des Mâchefers Issus de L'incinération Des Déchets Ménagers." *Environmental Technology* 24: 37. doi:10.1080/095933303093856.
- RILEM LC2. 1978. "Functional Classification of Lightweight Concrete. Recommendation LC2, Second Ed."
- S. Kamali, B. Gérard, and M. Moranville. 2003. "Modelling the Leaching Kinetics of Cement-Based Materials Influence of Materials and Environment." *Cement and Concrete Research* 25: 451–58.
- Sani Mshm, Muftah F, and Muda Z. 2010. "The Properties of Special Concrete Using washed Bottom ash (WBA) as Partial Sand replacement." *International Journal of Sustainable Construction Engineering & Technology* 65–76: 1(2).
- Ş. Targan, A. Olgun, Y. Erdoganb, and V. Sevinc. 2003. "Influence of Natural Pozzolan, Colemanite Ore Waste, Bottom Ash, and Fly Ash on the Properties of Portland Cement." *Cement and Concrete Research* 33 (8): 1175–82.
- Seung Bum Park, Young Il Jang, Jun Lee, and Byung Jae Lee. 2008. "An Experimental Study on the Hazard Assessment and Mechanical Properties of Porous Concrete Utilizing Coal Bottom Ash Coarse Aggregate in Korea." *Journal of Hazardous Materials*.
- Shi-Cong K, and Chi-Sun P. 2009. "Properties of Concrete Prepared with Crushed fine Stone, Furnace Bottom Ash and fine Recycled Aggregate as fine Aggregate." *Construction and Building Materials* 2877–86: 23.
- Shkarayev S. 2003. "Theoretical Modeling of Crack Arrest by Inserting Interference Fit Fasteners." *International Journal of Fatigue*, no. 25: 317–324.
- Siddique, Rafat. 2013. "Compressive Strength, Water Absorption, Sorptivity, Abrasion Resistance and Permeability of Self-Compacting Concrete Containing Coal Bottom Ash." *Construction and Building Materials* 47 (October): 1444–50. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.081.
- Singh, Malkit, and Rafat Siddique. 2013. "Effect of Coal Bottom Ash as Partial Replacement of Sand on Properties of Concrete." *Resources, Conservation and Recycling* 72: 20–32.
2014. "Strength Properties and Micro-Structural Properties of Concrete Containing Coal Bottom Ash as Partial Replacement of Fine Aggregate." *Construction and Building Materials* 50: 246–256.

- Slegers P.A., and Rouxhet P.G. 1976. "Carbonation of the Hydration Products of Tricalcium Silicate." *Cement and Concrete Research* 6: 381–388.
- Standard ASTM Standard, C618-08a: 2008. "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete."
- Sulapha P, Wong SF, Wee TH, Swaddiwudhipong S. 2003. "Carbonation of Concrete Containing Mineral Admixtures." *Mater Civil Eng* 15 (2): 134–43.
- Tarun R. Naik, Yoon-Moon Chun, Rudolph N. Kraus, Bruce W. Ramme, and Rafat Siddique. 2004. "Precast Concrete Products Using Industrial by-Products." *ACI Materials* 101 (3): 199–206.
- TC 56, and MHM Hydrocarbon Materials. 1988. "CPC-18 Measurement of Hardened Concrete Carbonation Depth." *Material and Structures* 21 (8): 453–455.
- Thiery M. 2005. "Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques." Thèse de Doctorat, ENPC de Paris.
- Topcu IB, and Bilir T. 2010. "Effect of Bottom Ash as fine Aggregate on Shrinkage Cracking of Mortars." *ACI Materials Journal* 107 (1): 48–56.
- Torrenti J. M., Dentec P., Boulay C., Sembla J. F. 1999. *Projet de Processus D'essai Pour La Détermination Du Module de Déformation Longitudinale Du Béton*. Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées. Vol. 220.
- V. Baroghel-Bouny. 1994. "Caractérisation Microstructurale et Hydrique Des Pâtes de Ciment et Des Bétons Ordinaires et À Très Hautes Performances." Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Villain G., Thiery M., and Platret G. 2007. "Measurement Methods of Carbonation Profiles in Concrete: Thermogravimetry, Chemical Analysis and Gammadensimetry." *Cement and Concrete Research* 37: 1182–1192.
- Vinai, R., A. Lawane, J. R. Minane, and A. Amadou. 2013. "Coal Combustion Residues Valorisation: Research and Development on Compressed Brick Production." *Construction and Building Materials*, Special Section on Recycling Wastes for Use as Construction Materials, 40 (March): 1088–96. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.096.
- We Energies. 2012. "Coal Combustion Products and Electric Power Generation." In *Wisconsin Energy Corporation. Environnement*.
http://www.weenergies.com/environmental/ccp_handbook_ch2.pdf.

- W.Sha, E.A. O’neill, and Z. Guo. 1999. “Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement Cement and Concrete Research, Vol. 29, Pages 1487-1489, 1999.” *Cement and Concrete Research* 29: 1487–89.
- Y. Bai, and P. A. M. Basheer. 2003. “Influence of Furnace Bottom Ash on Properties of Concrete.” *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings* 156 (1): 85–92.
- Yuksel I, and Genc A. 2007. “Properties of Concrete Containing Non Ground Ash and Slag as fine.” *ACI Materials Journal* 397–403: 104(4).
- Yuksel I, Siddique R, and Ozkan O. 2011. “Influence of High Temperature on the Properties of Concretes Made with Industrial by-Product as fine Aggregate Replacement.” *Construction Building Material*.

Publications et communications liées aux travaux de thèse

*Publication dans
de revues
internationales à
comité de lecture*

[1] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, William PRINCE et François TSOBNANG, Experimental study of physical and mechanical properties of mortar containing coal bottom ash aggregates, *Afrique Science*, Vol.12, N°2 (2016), 1 mars 2016, <http://www.afriquescience.info/document.php?id=6057>.

[2] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, François TSOBNANG, William PRINCE, Physical and transfer properties of mortar containing coal bottom ash aggregates from Tefereyre (Niger), *Construction and Building Materials Vol. 125 (2016) 30 octobre 2016*, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.117>.

[3] Edem BAITE, Kinda HANNAWI, Adamah MESSAN, François TSOBNANG, William PRINCE, Effect of Tefereyre (Niger) coal bottom ash incorporation on micro and mechanical properties of cementitious composites, *En cours d'expertise «Journal : Cement and Concrete Composites»*.

*Publications dans
des congrès
internationaux
avec comité lecture
et acte*

[4] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, François TSOBNANG, William PRINCE, Etude des propriétés physico-mécaniques des mortiers à base de mâchefer minéral, *Conférence internationale Francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité «NOMAD 2015 »*, Douai, France, 5 – 6 Novembre, 2015.

[5] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, François TSOBNANG, William PRINCE, Effet de la carbonatation sur les propriétés microstructurales et mécaniques des mortiers contenant le mâchefer de charbon minéral, *RUGC, Liège, 24 – 27 Mai, 2016*.

[6] Edem BAITE, Kinda HANNAWI, Adamah MESSAN, Christian GARAND, François TSOBNANG, William PRINCE, Etude du retrait libre et empêché des mortiers contenant le mâchefer de charbon minéral de Tefereyre, *RUGC, Nantes, 22 – 24 Mai, 2017*.

- Communication par affiche et orale** [7] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, François TSOBNANG, William PRINCE, Comportement physico-mécanique et durabilité de béton à base des granulats de mâchefer, *Doctoriales de 2iE 2015, Le bâtiment scientifique de 2iE, le 22 – 23 Juin 2015 à Ouagadougou.*
- [8] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, François TSOBNANG, William PRINCE, Etude multi-échelle des effets de l'ajout du mâchefer de Tefereyre (Niger) sur les propriétés microstructurales et macroscopiques des composites cimentaire, *Journée des doctorants, l'école Doctorale Science de la Matière de Rennes, 13 Janvier 2016 à l'INSA de Rennes.*
- [9] Edem BAITE, Adamah MESSAN, Kinda HANNAWI, François TSOBNANG, William PRINCE, Propriétés microstructurales et mécaniques des composites cimentaire à base de granulats de mâchefer, *Café scientifique LGCGM Rennes, 25 Février 2016 à l'INSA de Rennes.*

Annexes

Annexes 1. Ecoulements dans les milieux poreux

1. Lois Phénoménologiques

1.1. Loi de Darcy

La loi expérimentale de Darcy a été établie par Henry Darcy pour étudier l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux. Cette loi est basée sur les hypothèses suivantes :

- Les forces d'écoulement dues à la viscosité prédominent sur la force d'inertie
- Les écoulements dus au fluide sont supposés laminaires
- Le fluide d'infiltration est inerte vis-à-vis du milieu poreux, donc il n'y a aucune interaction chimique ou physique entre le fluide et matériau

Un écoulement satisfaisant aux hypothèses, la loi Darcy de cet écoulement s'exprime par l'équation suivante :

$$\vec{V} = \frac{K_V}{\mu} \vec{\nabla} P^* \quad \text{Eq. An 1-1}$$

Où : K_V est la perméabilité de ce milieu poreux (en m^2)

\vec{V} est la vitesse macroscopique du fluide (en m/s)

μ est la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s)

$\vec{\nabla} P^*$ est le gradient de pression du fluide (en Pa/m)

Dans le cas où un fluide ayant une masse volumique ρ s'écoule dans la direction verticale, le gradient de pression est calculé comme suit :

$$\vec{\nabla} P^* = \frac{\partial P^*}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} + \rho g \quad \text{Eq. An 1-2}$$

Où P est la pression extérieure et z est la cote verticale comptée positivement vers le haut.

Si l'écoulement est un gaz avec une masse volumique ρ très faible et négligeable, l'équation Eq. An 1-2 sera simplifiée comme suit :

$$\vec{V}P^* = \frac{\partial P^*}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} \quad \text{Eq. An 1-3}$$

1.2. Loi de Fick

La première loi de Fick décrit la diffusion d'une espèce C dans un milieu poreux sous un gradient de concentration :

$$\vec{J}_C = -D_C \vec{\nabla}C \quad \text{Eq. An 1-4}$$

Où : \vec{J}_C est la densité de flux de l'espèce C

D_C est le coefficient de diffusion de l'espèce C dans ce milieu poreux (en m²/s)

$\vec{\nabla}C$ est le gradient de concentration de l'espèce C dans le milieu poreux

Dans le cas d'un gaz, le gradient de concentration $\vec{\nabla}C$ est le gradient de pression partielle de l'espèce C. Si on tient compte du bilan local de conservation, la seconde loi de Fick est en déduite de la première :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(-D_C \vec{\nabla}C) \quad \text{Eq. An 1-5}$$

2. Mouvement d'un gaz dans un milieu poreux

2.1. Caractéristique des fluides de percolation

➤ Viscosité

La viscosité est l'une des principales propriétés à prendre en compte dans l'étude de l'écoulement des fluides dans les milieux poreux. La viscosité dynamique μ d'un écoulement plan est définie selon la loi de Newton.

$$\tau_{yx} = \mu \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad \text{Eq. An 1-6}$$

Où τ_{yx} est la force de friction entre deux couches de fluide glissant l'une sur l'autre. La viscosité est donc le coefficient de proportionnalité entre le gradient de vitesse V_x et la force tangentielle s'opposant au mouvement relatif du fluide.

Pour le cas d'un liquide, la viscosité dynamique est due essentiellement à la force d'attraction entre les molécules, elle diminue avec l'augmentation de la température.

Pour le cas d'un gaz, la viscosité dynamique est d'origine de phénomène d'échange de quantité de mouvement entre les molécules de gaz. Cette viscosité dépend de la température, de la pression et de la taille des pores percolés. Contrairement aux liquides, la viscosité de gaz augmente avec la température.

➤ Gaz Parfait

L'écoulement gazeux dans un milieu poreux est considéré comme le gaz parfait lorsque sa masse volumique et sa pression sont faibles, puisque les forces d'interaction entre molécules sont négligeables. En termes de la pression, si elle ne dépasse pas 10 MPa, on peut toujours considérer le gaz comme parfait. A partir de cette approche, quelques propriétés du gaz parfait sont évoquées.

La vitesse moyenne des particules \bar{V} ne dépend que de la température selon la relation suivante :

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Eq. An 1-7}$$

Le libre parcours moyen des molécules de gaz $\bar{\lambda}$ est la distance parcourue entre deux collisions intermoléculaires consécutives :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{n_m \sum_m \sqrt{2}} = \frac{RT}{PN_A \sum_m \sqrt{2}} \quad \text{Eq. An 1-8}$$

Où n_m est le nombre de molécules de gaz par unité de volume, \sum_m est la section effective où se produit les collisions telle que : $\sum_m = 4\pi r_m^2$, avec r_m le rayon de molécule de gaz conformément au modèle des sphères rigides. N_A , le nombre d'Avogadro.

La viscosité dynamique de gaz est une fonction de la température, elle augmente avec la température. Si on considère les molécules de gaz comme des sphères rigides, l'équation de

Chapman [Carman 1956] permet de calculer la viscosité dynamique μ en fonction de la température comme suivante (Eq. An 1-9).

$$\mu = \frac{1}{2} \bar{\lambda} \rho_g \bar{V} = \bar{\lambda} P \sqrt{\frac{2M}{\pi RT}} \quad \text{Eq. An 1-9}$$

2.2. Régime d'écoulement d'une phase gazeuse dans un milieu poreux

Selon la théorie cinétique des gaz, on peut distinguer trois régimes de transfert de la phase gazeuse dans un milieu poreux : le régime d'écoulement visqueux décrit par la loi de Darcy, le régime de transport par diffusion classique décrit par la loi de Fick, le régime de transport par effusion ou régime de Knudsen.

La simulation d'un milieu poreux par un arrangement de tubes capillaires de rayon r_p en parallèles avec une porosité ε et une tortuosité τ permet de caractériser les trois modes d'écoulement. On considère un écoulement uni-axial selon l'axe Ox, l'équation Navier-Stokes dans un repère en coordonnées cylindriques d'axe Ox s'écrit :

$$\rho \frac{\partial V_x(r)}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V_x(r)}{\partial r} \right) \right] \quad \text{Eq. An 1-10}$$

Où $V_x(r)$ est la vitesse locale du fluide, égale à sa composante selon x. Pour un écoulement laminaire permanent, le terme de gauche devient négligeable.

La résolution de l'équation précédente pour le cas d'un tube capillaire droit selon l'axe Ox et de rayon R, donne l'équation de Hagen-Poiseuille (Eq. An 1-11).

$$V_{vx} = \frac{R^2}{8\mu} \frac{dP}{dx} \quad \text{Eq. An 1-11}$$

Où V_{vx} est la vitesse moyenne de l'écoulement visqueux du fluide traversant la section droite du tube à l'abscisse x, P est la pression du fluide à la même abscisse. Dans le cas d'un gaz, la vitesse d'écoulement varie sur la longueur du tube mais le flux massique ρV_x reste constant. La vitesse augmente lorsque le gaz se détend.

La perméabilité de ce milieu hypothétique saturé en fluide peut être calculée selon l'équation suivante :

$$k_v = \frac{\varepsilon r_p^2}{\tau 8} \quad \text{Eq. An 1-12}$$

Où r_p est le rayon du tube capillaire, égale à $d_h/2$ avec d_h est le diamètre hydraulique moyen de l'espace poreux ; ε et τ sont respectivement la porosité et tortuosité du milieu. Il faut noter que, dans cette relation, les phénomènes d'écoulement inhérents au milieu poreux ne sont pas pris en compte.

➤ Ecoulement visqueux

L'écoulement visqueux est le résultat de l'effet d'un gradient de pression total du fluide, il se caractérise par un mouvement d'ensemble du gaz sans distinction entre ses éventuels différents composants moléculaires. La loi de Hagen-Poiseuille conduit classiquement à l'équation Eq. An 1-12 obtenue précédemment, qui présente cet écoulement. L'effet de la viscosité pris en compte dans la loi de Darcy résulte de la collision des molécules de gaz entre elles.

➤ Transport par diffusion classique

Il s'agit de la diffusion moléculaire libre d'un gaz indicé a dans un gaz indicé b. Si on simule le milieu poreux par un arrangement de tubes capillaires de rayon r_p parallèles avec une porosité ε et une tortuosité τ , la diffusivité du gaz D_{ab} dans ce milieu d'écrit comme suit :

$$D_{ab} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{0ab} \quad \text{Eq. An 1-13}$$

Où D_{ab} est le coefficient de diffusion binaire de a à b. Selon la théorie cinétique des gaz, ce coefficient est directement lié au libre parcours moyen $\bar{\lambda}$ et à la vitesse moyenne \bar{V} des molécules de gaz. Pour des constituants de masses molaires proches, ce coefficient équivaut à

$$D_{ab} = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{V} \quad \text{Eq. An 1-14}$$

➤ Transport par effusion ou écoulement de Knudsen

Contrairement à la diffusion classique dans un tube capillaire, quand le libre parcours moyen $\bar{\lambda}$ est supérieur à la dimension des pores, c'est-à-dire supérieur au rayon r_p des tubes capillaires simulés, ce sont les chocs entre les molécules de gaz et les parois des pores qui gouvernent la cinétique. Les approches précédentes sont donc inapplicables. Un autre modèle est utilisé pour calculer le coefficient de diffusion qui est appelé le coefficient de diffusion de Knudsen. Pour une espèce (a) qui se déplace avec une vitesse moyenne \bar{V} , ce coefficient est calculé à partir de l'équation (Eq. An 1-15).

$$D_{aK} = \frac{1}{3} l_0 \bar{V} \quad \text{Eq. An 1-15}$$

Où l_0 dépend de la géométrie et de la loi de réflexion sur la surface.

Considérons un tube circulaire long, droit, de rayon r_p avec une réflexion diffuse $l_0 = r_p/2$, une porosité ε et une tortuosité τ . Le coefficient de diffusion de Knudsen de ce milieu poreux peut s'écrire (Eq. An 1-16).

$$D_{aK}^* = \frac{\varepsilon 2r_p}{\tau 3} \bar{V} \quad \text{Eq. An 1-16}$$

D_{aK}^* correspond au coefficient de diffusion de Knudsen ou à l'effusion du gaz dans un tube capillaire. Si $\bar{\lambda} < r_p/3$, les molécules s'entrechoquent essentiellement avec les parois du capillaire, le phénomène de viscosité n'existe plus. La vitesse moyenne V_g du gaz dans ce milieu poreux ne dépend que du rayon r_p des tubes capillaires et de la pression moyenne \bar{P} dans ces tubes. Cette vitesse est donnée par l'équation (Eq. An 1-17).

$$V_g = \frac{\varepsilon 2r_p}{\tau 3\bar{P}} \bar{V} \quad \text{Eq. An 1-17}$$

Le nombre de Knudsen K_n est un paramètre adimensionnel qui peut servir de critère pour définir le type de l'écoulement qu'il convient de considérer. K_n est défini comme le rapport du coefficient de diffusion de Knudsen sur le coefficient de diffusion classique (Eq. An 1-18).

$$K_n = \frac{D_{aK}}{D_{ab}} = \frac{2r_p}{\bar{\lambda}} \quad \text{Eq. An 1-18}$$

2.3. Ecoulement par glissement

L'écoulement par glissement est l'écoulement lié au phénomène de non-adhérence du gaz en contact de la paroi des capillaires. Cet effet, mis en évidence par l'écoulement de Knudsen, est à cause de la collision des molécules de gaz avec les parois des pores, contrairement à l'écoulement visqueux qui résulte de la collision des molécules du gaz entre elles. Ce phénomène conduit à la modification du profil de vitesse de l'écoulement dans le tube capillaire. Le profil de vitesse est représenté schématiquement dans la Figure An 1-1.

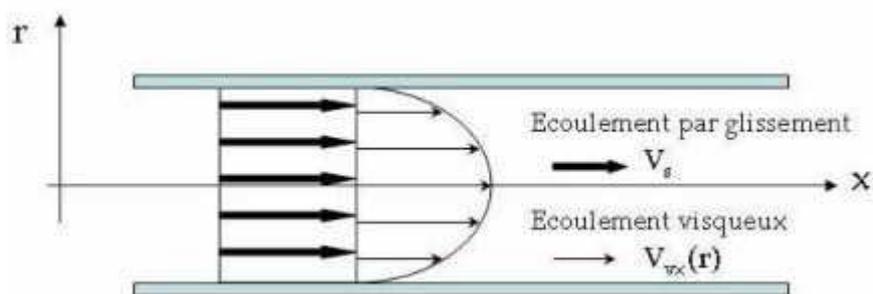


Figure An 1-1. Profil des vitesses d'un gaz dans un tube capillaire sous l'effet d'un gradient de pression total.

Si V_s est la vitesse de glissement du fluide aux parois du capillaire, l'équation de Navier-Stocke (Eq. An 1-10) permet de calculer le profil de vitesse dans un tube capillaire. En coordonnées cylindriques, la vitesse du gaz selon l'axe OX sur une section droite est en fonction de sa coordonnée radiale r . Elle est calculée comme suivante :

$$V_{gx}(r) = -\frac{dP}{dx} \left[\frac{1}{4\mu} (r_p^2 - r^2) + V_s \right] = V_{vx}(r) + V_s \quad \text{Eq. An 1-19}$$

On peut considérer donc que la vitesse locale du gaz dans un tube capillaire provient de l'écoulement visqueux $V_{vx}(r)$ et de l'écoulement par glissement V_s . Selon cette formule, pour l'écoulement par glissement, la vitesse locale du gaz à la surface de contact entre le gaz et la paroi du pore n'est pas nulle. On constate également que pour des conditions de température et

de pression données, V_s dépend de la variable géométrique r_p élevée au carré. Les effets de l'écoulement par glissement sur l'écoulement global sont autant plus sensibles que le rayon du tube capillaire est faible.

Selon Klinkenberg [Klinkenberg 1941], l'écoulement gazeux par glissement est indépendant de la viscosité du fluide, sa contribution est d'autant plus significative que la perméabilité du milieu et la pression sont faibles. Il montre que l'application de la théorie de Kundt et Warburg à l'écoulement dans un capillaire rectiligne permet d'exprimer l'équation Eq. An 1-19 par l'équation suivante.

$$V_{gx}(r) = -\frac{dP}{dx} \frac{1}{4\mu} (r_p^2 - r^2 + 2cr_p\bar{\lambda}) \quad \text{Eq. An 1-20}$$

Où c est une constante proche de 1.

En utilisant la même simulation du réseau poreux, pour étudier le cas général où le rayon des pores r_p est inférieur au libre parcours moyen $\bar{\lambda}$ des molécules de gaz. Carman [Carman 1956] exprime la sommation des vitesses des écoulements visqueux et de glissement à partir de l'équation Eq. An 1-12 et Eq. An 1-17.

$$V_g = \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{r_p^2}{8\mu} + \delta \frac{2r_p V}{3P} \right) \frac{dP}{dx} \quad \text{Eq. An 1-21}$$

Où δ varie entre 0,59 et 1,04 selon le nombre de Knudsen considéré :

- Si K_n est proche de 0, c'est-à-dire $\bar{\lambda} \gg r_p$, alors $\delta \cong 1$ et l'écoulement est du même type que celui décrit par Knudsen : écoulement moléculaire libre.
- Si K_n est proche de 1, c'est-à-dire $\bar{\lambda} \cong r_p$, alors δ est variable et l'écoulement est décrit comme transitoire.
- Si $K_n \gg 1$, c'est-à-dire $\bar{\lambda} \ll r_p$, alors il se produit un écoulement par glissement et δ a une valeur qui tend vers une valeur constante lorsque r_p augmente.

Il faut noter que, dans le cas d'un milieu poreux, outre la taille moyenne des pores percolés, la constante δ dépend de l_0 définie dans l'équation Eq. An 1-15. Elle dépend donc de la géométrie des pores et de leurs lois de réflexion de surface. Mais selon Carman, δ est une valeur

intrinsèque du milieu poreux, qui ne peut pas être déterminée avec précision par seulement caractérisation de la porosité du matériau.

3. Méthode de calcul de la perméabilité apparente

Le principe expérimental de détermination de la perméabilité apparente K_a se base sur la mesure du débit global Q du gaz traversant l'éprouvette pour un gradient de pression donné par l'application directe de la loi de Darcy. Il faut rappeler qu'une fois le régime d'écoulement permanent est établi dans un milieu poreux, la vitesse peut varier en tout point avec la pression, mais le débit massique ρV reste constant dans chaque section (Figure An 1-2).

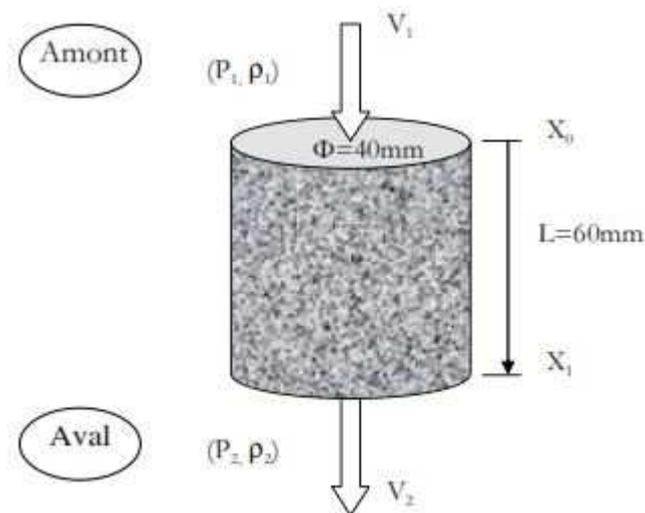


Figure An 1-2. Percolation d'un gaz à travers une éprouvette de béton.

La continuité du débit massique dans l'échantillon implique :

$$\rho_1 \cdot V_1 = \rho_2 \cdot V_2 = \rho \cdot V = \text{Constante} \quad \text{Eq. An 1-22}$$

Où ρ est la masse volumique du gaz à l'abscisse X et V est la vitesse du gaz à la même abscisse X . Dans le cas d'un gaz parfait, la masse volumique ρ est proportionnelle à la pression P .

L'application de la loi de Darcy pour un écoulement d'un gaz parfait en état isotherme dans une éprouvette s'écrit comme suivant :

$$P \cdot V = -\frac{K_a}{\mu} \cdot P \cdot \frac{dP}{dx} = \text{Constante} \quad \text{Eq. An 1-23}$$

Considérons maintenant une éprouvette en béton de longueur L et de section S avec P_1 la pression du fluide à l'entrée et P_2 la pression du fluide à la sortie (Figure An 1-2). En cas de faibles variations de pression, μ peut être considéré comme indépendant de P . La séparation et l'intégration des variables x et P entre les limites de l'éprouvette nous permettent d'obtenir les relations suivantes :

$$P \cdot V = \int_0^L dx = -\frac{K_a}{\mu} \int_{P_1}^{P_2} P dP \quad \text{Eq. An 1-24}$$

$$P \cdot V \cdot L = -\frac{K_a}{\mu} \cdot \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2} \quad \text{Eq. An 1-25}$$

Nous pouvons en déduire la vitesse de l'écoulement à la sortie :

Dans le cas de notre étude, la mesure du débit Q est effectuée en aval avec la pression P_2 . Nous pouvons en déduire la vitesse de l'écoulement à la sortie :

$$V_2 = \frac{K_a}{\mu} \cdot \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2LP_2} \quad \text{Eq. An 1-26}$$

En posant les deux nouveaux termes P_m et ΔP , où P_m est la pression moyenne du fluide au sein de l'échantillon telle que $P_m = (P_1 + P_2)/2$; et ΔP la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon telle que $\Delta P = P_1 - P_2$. En tenant compte également de la relation entre la vitesse du fluide et le débit massique en sortie $Q_2 = V_2 \cdot S$. L'équation (Eq. An 1-26) peut alors être écrite comme suit :

$$\frac{Q_2}{S} = \frac{K_a P_m \Delta P}{\mu L P_2} \quad \text{Eq. An 1-27}$$

Dans le cas de la perméabilité d'un échantillon à charge constante, en mesurant le débit volumique à la sortie Q_2 , la perméabilité apparente peut être obtenue directement par l'équation Eq. An 1-26.

Annexes 2. Propriétés thermiques

1. Les différents modes de transfert de chaleur

Il est habituel, dans l'étude des transferts thermiques, de distinguer trois grandes parties s'attachant chacune à un mode particulier de transfert de la chaleur : **conduction**, **rayonnement**, **convection**, chacun de ces modes étant lui-même lié à un processus physique bien déterminé. Comme l'énergie thermique d'un milieu matériel correspond à l'énergie cinétique de constituants fondamentaux ayant une certaine liberté de mouvement (molécules, atomes, électrons libres, phonons, etc.), ceux-ci pourront échanger tout ou partie de leur énergie thermique, c'est-à-dire gagner ou perdre de l'énergie cinétique :

- soit par interaction directe avec les particules voisines (chocs de molécules par exemple), ce qui correspond à la conduction.
- soit par absorption ou émission de radiations électromagnétiques, ce qui correspond au rayonnement.
- enfin dans le cas d'un gaz ou d'un liquide, on considère également, mais cette fois à l'échelle macroscopique, comme un mode de transfert de chaleur appelé convection, les échanges résultant du mélange des diverses parties d'un fluide à des températures différentes.

2. Conductivité thermique

Les processus de conduction de la chaleur s'effectuent spontanément des corps les plus chauds aux corps les plus froids. La relation fondamentale qui décrit ce phénomène de conduction a été proposée par Joseph Fourier en 1822. On considère que le transfert de chaleur s'effectue par conduction pure, dans la matrice solide le gaz interstitiel immobile, en absence de convection naturelle et transfert de chaleur par rayonnement, la densité de flux thermique φ (W) est exprimée par la loi de Fourier comme suit :

$$\varphi = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Eq. An 2-1}$$

Où λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est le coefficient de conductibilité thermique ou conductivité thermique ;
 S est la section de passage. Dans la forme monodimensionnelle, la diffusion de chaleur décrit ainsi le transfert de chaleur unidirectionnel au travers d'un mur plan :

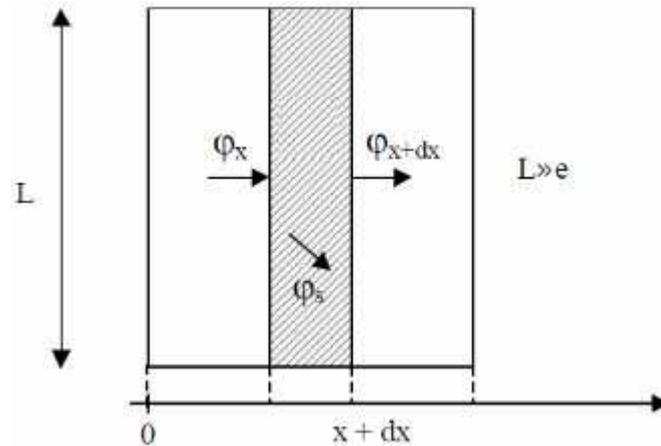


Figure An 2-1. Bilan thermique sur un système élémentaire.

Le bilan d'énergie sur ce système (Figure An 2-1) s'écrit :

$$\varphi_x = \varphi_{x+dx} + \varphi_{st} \quad \text{Eq. An 2-2}$$

Avec $\varphi_x = -\left(\lambda S \frac{\partial T}{\partial x}\right)_x$; $\varphi_{x+dx} = -\left(\lambda S \frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x+dx}$; et $\varphi_{st} = -\rho c S dx \frac{\partial T}{\partial t}$

où ρ est la masse volumique du matériau.

En reportant dans le bilan d'énergie et en divisant par dx nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \rho c S \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. An 2-3}$$

Dans le cas tridimensionnel, nous obtenons l'équation de la chaleur dans le cas le plus général :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \rho c S \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. An 2-4}$$

Cette équation peut se simplifier dans un certain nombre de cas :

- Si le milieu est isotrope : $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$
- Si le milieu est homogène, λ n'est fonction que de T.

La conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est ainsi une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température de un degré par mètre. Par convention, le sens des coordonnées croissantes est pris dans le sens de l'écoulement de la chaleur. Ainsi le gradient de la température est de sens inverse à celui du flux de chaleur.

D'un point de vue atomique, la conductivité thermique est liée à deux types de comportements:

- le mouvement des porteurs de charges, électrons ou trous
- l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre

La conductivité thermique est donc liée d'une part à la conductivité électrique (mouvement des porteurs de charge) et d'autre part à la structure même du matériau (vibrations des atomes).

La conductivité thermique (λ) évolue avec la température et avec l'humidité [Neville 1995].

Avec la température :

$$\lambda = \lambda_0(1 + a\theta) \quad \text{Eq. An 2-5}$$

λ_0 est la conductivité thermique à 0 K

θ est la température en Kelvin

a est un coefficient caractéristique de chaque matériau

Avec l'humidité :

$$\lambda = \lambda_0 e^{0,08H} \quad \text{Eq. An 2-6}$$

λ_0 est la conductivité thermique du matériau sec

H est l'humidité relative en pourcentage

3. Principe de mesure par la méthode Hot Disk

La sonde Hot Disk est utilisée à la fois comme une source de chaleur et comme un capteur. Un courant électrique suffisamment grand est passé dans la sonde pour augmenter sa température d'une fraction de degré à quelques degrés, et on enregistre simultanément l'augmentation de température en fonction du temps à l'aide de la même sonde.

Il a été montré par [Gustafsson 1991] que l'élévation de la température moyenne ($\bar{T}(t)$) peut être décrite avec une bonne précision par les expressions suivantes :

$$\bar{T}(t) = \varphi_0 (\pi^{3/2} r \lambda) D(\tau) \quad \text{Eq. An 2-7}$$

Avec r le rayon de la sonde ; φ_0 la puissance dissipée dans la sonde.

$$\tau = \sqrt{\frac{at}{r^2}} \quad \text{Eq. An 2-8}$$

Où a est la diffusivité thermique ($\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$).

Et

$$D(\tau) = [m(m+1)]^2 \int_0^\tau d\sigma \sigma^2 \left[\sum_{l=1}^m 1 \sum_{k=1}^m k \exp\left(-\frac{l^2 + k^2}{4m^2 \sigma^2}\right) I_0\left(\frac{lk}{2m^2 \sigma^2}\right) \right] \quad \text{Eq. An 2-8}$$

Si l'espace entre les spires devient très petit, cette solution tend vers :

$$D(\tau) = \int_0^\tau d\sigma \sigma^2 \int_0^1 v dv \int_0^1 u du \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{4\sigma^2}\right) I_0\left(\frac{uv}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Eq. An 2-9}$$

Une très légère correction sur le temps permet d'obtenir une concordance parfaite entre les deux expressions. L'estimation des paramètres doit être réalisée entre t_{\min} et t_{\max} tels que :

$t_{\min} \geq \frac{d_s^2}{a_s}$ et $t_{\max} \leq 1,1 \frac{r^2}{a_s}$, où a_s et d_s sont respectivement l'épaisseur et la diffusivité thermique de la sonde.

Dans cette zone, la température n'est plus sensible à la perturbation créée par la sonde et les sensibilités à la diffusivité thermique et à la conductivité thermique λ sont décorrélées, ce qui permet de les estimer séparément. La plage de conductivité thermique mesurée par ce dispositif couvre les valeurs de 0,01 à 400 W/mK, ce qui est bien adaptée pour les matériaux de construction.

Annexes 3. Méthode de calcul de la distribution poreuse

La méthode BJH est utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores de rayon 2 à 50 nm. Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme. La méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951) [Barrett 1951], fait donc le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores.

Il existe un état d'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau. Cet équilibre est régi par l'égalité des potentiels massiques de Gibbs. L'expression de ce potentiel pour chacune des deux phases (liquide et vapeur) est donnée par l'équation (Eq. An 3-1)

$$g_i(p_i, T) = e_i + \frac{p_i}{\rho_i} - Ts_i \quad (i = l \text{ ou } V) \quad \text{Eq. An 3-1}$$

Dans laquelle e_i et s_i désignent respectivement l'énergie interne et l'entropie par unité de masse de chaque phase. L'équilibre thermodynamique des deux phases de l'eau se traduit par l'égalité suivante :

$$g_v(p_v, T) = g_l(p_l, T) \quad \text{Eq. An 3-1}$$

Le cas d'un changement de phase non dissipatif conduit à la relation suivante :

$$dg_v(p_v, T) = dg_l(p_l, T) \quad \text{Eq. An 3-2}$$

Que l'on peut écrire en condition isotherme :

$$\frac{\partial g_v}{\partial p_v} dp_v = \frac{\partial g_l}{\partial p_l} dp_l \quad \text{Eq. An 3-3}$$

Soit :

$$\frac{dp_v}{p_v} = \frac{dp_l}{p_l} \quad \text{Eq. An 3-4}$$

La vapeur d'eau étant assimilée à un gaz parfait, on a :

$$\partial_l \frac{RT}{M_v} \frac{dp_v}{p_v} = dp_l \quad \text{Eq. An 3-5}$$

L'état de référence par rapport auquel est intégrée l'équation est un équilibre thermodynamique sans effet capillaire (pression capillaire nulle) et à pression atmosphérique (p_{atm}). En d'autres termes, la pression liquide est égale à la pression de gaz elle-même égale à la pression atmosphérique ($p_l = p_{atm}$). Comme il a été rapporté précédemment, ceci se produit lorsque le matériau est à l'état saturé. Dans ces conditions, la pression de vapeur (p_v) est donc égale à la pression de vapeur saturante (p_{vs}). On obtient alors :

$$\rho_l \frac{RT}{M_v} \int_{p_v}^{p_{vs}} \frac{dp_v}{p_v} = \int_{p_l}^{p_{atm}} dp_l \quad \text{Eq. An 3-6}$$

Soit :

$$-\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right) = p_{atm} - p_l \quad \text{Eq. An 3-7}$$

Or généralement, la pression de la phase gazeuse à l'intérieur du système poreux est supposée constante et égale à la pression atmosphérique ($p_g = p_{atm}$). Il reste finalement :

$$-\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right) = p_g - p_{atm} \quad \text{Eq. An 3-8}$$

Or selon Laplace :

$$p_g - p_l = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Eq. An 3-9}$$

Avec γ est la tension de surface du liquide (ici le gaz adsorbé et condensé) sur la surface. On fait l'hypothèse que le pore est cylindrique et n'est accessible que par une extrémité, alors un ménisque sphérique est formé (Figure An 3-1).

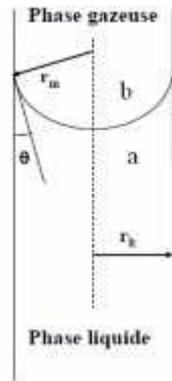


Figure An 3-1. Illustration de l'équation de Kelvin-Laplace pour le cas d'un ménisque sphérique.

r_1 et r_2 sont les deux rayons de courbure principaux de la surface au point considéré, positif quand le centre de courbure est du côté b. Dans le cas d'une sphère, ces deux rayons sont égaux au rayon de la sphère. Le rayon du ménisque r_m et le rayon du capillaire r_k appelé aussi rayon de Kelvin, sont liés par la relation :

$$r_k = r_m \cos \theta \quad \text{Eq. An 3-10}$$

Où θ est l'angle de contact, pris égal à 0 car l'eau est supposée liquide parfaitement mouillant. On a donc $r_1 = r_2 = r_m$ et $r_k = r_m$, alors :

$$\rho_g - p_l = \gamma \frac{2}{r_k} \quad \text{Eq. An 3-11}$$

A partir des équations Eq. An 3-8 et Eq. An 3-11, on a enfin :

$$\ln \varphi = - \frac{2\gamma M_v}{R T r_k \rho_l} \quad \text{Eq. An 3-12}$$

Avec $\varphi = \frac{p_v}{p_{vs}}$ (φ est l'humidité relative dans le cas de la vapeur d'eau).

Un pore est considéré saturé si son rayon est inférieur à celui obtenu par l'équation de Kelvin-Laplace (r_k), auquel on rajoute l'épaisseur de la couche adsorbée (t) :

$$r_p = r_k + t \quad \text{Eq. An 3-13}$$

r_p étant le rayon de pore réel et t l'épaisseur de la couche adsorbée, en fonction de $\frac{p_v}{p_{vs}}$, donnée par la relation de [Harkins et Jura 1944].

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right)} \right]^{1/2} \quad (10\text{\AA} = 1nm) \quad \text{Eq. An 3-14}$$

Ces calculs peuvent être appliqués pour l'adsorption d'eau que pour l'adsorption d'azote. Connaissant bien les caractéristiques des molécules d'azote et d'eau à une température constante, nous pouvons alors calculer les rayons des pores saturés pour une pression relative donnée, ce qui est présenté dans le Tableau An 3-1.

Tableau An 3-1. Rayons des pores saturés à une pression relative donnée pour l'adsorption d'azote à 77K, c'est-à-dire -196°C (à gauche) et pour l'adsorption de vapeur d'eau à 20°C (à droite).

P_r / P_{vs}	$r_k(\text{nm})$	$t(\text{nm})$	$R_p(\text{nm})$
0,97	30,36	1,71	32,07
0,95	19,15	1,59	20,74
0,93	12,47	1,44	13,91
0,90	9,35	1,34	10,69
0,88	7,38	1,25	8,63
0,85	6,02	1,17	7,18
0,83	5,12	1,10	6,22
0,80	4,32	1,04	5,36
0,76	3,41	0,95	4,36
0,70	2,62	0,85	3,48
0,66	2,26	0,80	3,06
0,61	1,90	0,74	2,64
0,56	1,62	0,70	2,32
0,51	1,40	0,65	2,05
0,45	1,19	0,61	1,80
0,41	1,06	0,57	1,63

P_r / P_{vs}	$r_k(\text{nm})$	$t(\text{nm})$	$R_p(\text{nm})$
0,95	20,3876474	1,57668786	21,9643353
0,9	9,925441172	1,32441203	11,2498532
0,8	4,686443296	1,03376643	5,72020972
0,7	2,931940182	0,86057876	3,79251895
0,6	2,047175301	0,73946429	2,78663959
0,5	1,508697762	0,64620009	2,15489785
0,4	1,141285799	0,56911121	1,71039701
0,3	0,86858241	0,50122017	1,36980258
0,2	0,649760759	0,43688361	1,08664437
0,1	0,454163281	0,36783122	0,8219945
0,05	0,349079792	0,32371539	0,67279518

Pour l'isotherme de sorption d'azote gazeux, la distribution poreuse est calculée automatiquement par le programme inclus dans l'analyseur.

Annexes 4. Principe de l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure. La notion de régime de température est volontairement large pour inclure les programmations linéaires, modulées ou constantes.

Cette technique se base sur le fait que la transformation des phases dans un échantillon sous l'action de régime de température engendre la variation de masse. Elle est peut-être la perte de masse (le cas des réactions de déshydratation, décarbonatation...) ou le gain de masse (le cas des réactions d'oxydations, hydratation...). Actuellement, les appareils existants permettent d'enregistrer automatiquement la courbe continue de la variation de masse en fonction de la température ou du temps. De plus, les changements de pente de cette courbe permettent aussi de reconnaître le début et la fin des réactions. A l'aide de ces informations, nous pouvons identifier des phases présentes dans l'échantillon, et les quantifier.

2. Analyse thermique différentielle

Si les réactions ou transformations ne produisent pas de variation de masse, dans ce cas, l'ATG est inapplicable. L'ATD est donc une bonne solution. Cette technique se base sur le fait que toute transformation sans ou avec variation de masse met en jeu une certaine dose d'énergie qui peut être qualifiée par l'ATD (Figure An 4-1).

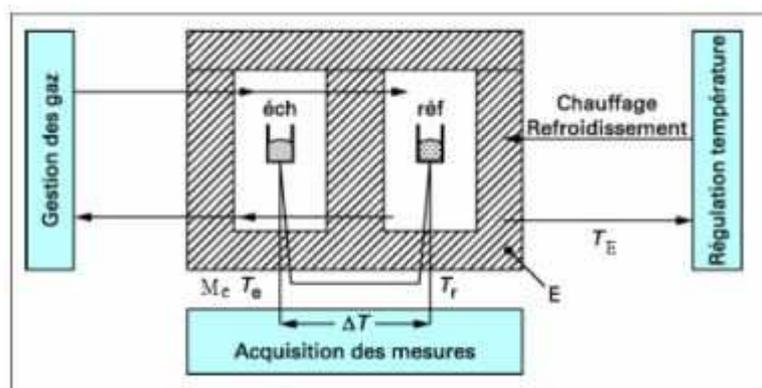


Figure An 4-1. Montage d'un appareil d'analyse thermique différentielle.

Dans notre étude, les mesures de l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle se sont effectuées en même temps et dans un même appareil (Figure An 4-1). Partie essentielle de l'appareillage, c'est une enceinte E dans laquelle la température T_E , la plus homogène possible, peut varier de façon programmée (croissante, décroissante, constante ou modulée).

Un creuset fermé ou non selon les cas, contient l'échantillon à étudier. Dans les mesures différentielles, un second creuset contient un corps de référence, inerte thermiquement dans le domaine de température étudié. Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures T_e de l'échantillon et T_r de la référence (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. Un autre dispositif (microbalance) permet d'enregistrer la masse M_e de l'échantillon en fonction du temps ou de la température du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique.

A partir des masses enregistrées en fonction de la température, nous avons calculé la teneur en portlandite et en calcite. Pour nous affranchir de la variabilité qui pourrait provenir de l'état hydrique initial de l'échantillon, nous avons choisi dans nos calculs, de considérer comme masse initiale, la masse obtenue à 105°C.

La déshydratation de la portlandite se produit selon la réaction suivante :



On a

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 74}{18} \quad \text{Eq. An 4-2}$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{initiale}}} \quad \text{Eq. An 4-3}$$

On en déduit l'équation de la teneur en portlandite :

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \frac{1}{m_{\text{initiale}}} \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 74}{18} \quad \text{Eq. An 4-4}$$

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \frac{\% \text{H}_2\text{O} \cdot 74}{18} \quad \text{Eq. An 4-5}$$

Les mêmes calculs ont été fait pour la teneur en calcite. La décarbonatation de la calcite se produit comme suivante :



On en déduit l'équation de la teneur en calcite :

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{\% \text{CO}_2 \cdot 100}{44} \quad \text{Eq. An 4-7}$$