



T H E S E 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

Nafissatou SAVADOGO

Le 15 juillet 2017

Réf : 2iE/2017-08 N° d'ordre : 17ISAR 22 / D17 - 22

Titre :

Élaboration et caractérisation d'un éco-ciment à base de poudre de mâchefer de charbon

JURY

M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur Titulaire, UPS Toulouse, France	Président
M. Luc COURARD, Professeur Titulaire, Université de Liège, Belgique	Rapporteur
M. Edmond ADJOVI, Professeur Titulaire, UNSTIM Abomey, Bénin	Rapporteur
M. Mohamed SEYNOU, Maitre de Conférences CAMES, Université de Ouagadougou, Burkina Fa	aso Examinateur
Mme Kinda HANNAWI, Maitre de Conférences CNU, INSA de Rennes, France	Examinateur
M. François TSOBNANG, Professeur Titulaire, 2iE, Burkina Faso	Directeur de thèse
M. William PRINCE, Professeur Titulaire, INSA de Rennes, France	Directeur de thèse

Laboratoire Eco-Matériaux de Construction (LEMC), 2iE Laboratoire Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM), INSA de Rennes

Dédicace

A ma mère, A la mémoire de mon père

Remerciements

Ce travail de thèse a été cofinancé par 2iE et ACBF, financement qui a permis d'assurer nos mobilités à l'INSA de Rennes, et de participer à des conférences. Nous présentons à ces institutions nos sincères remerciements.

Cette thèse a été réalisée en cotutelle au Laboratoire Eco-matériaux de Construction (LEMC) de 2iE et au Laboratoire Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM) de l'INSA de Rennes sous la Codirection du Professeur William PRINCE et du Professeur François TSOBNANG. Nous voudrions les remercier très chaleureusement pour avoir accepté de diriger cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au M. François TSOBNANG, qui a dirigé mes recherches pour le temps qu'il m'a consacré, ses conseils toujours pertinents et constructifs, ses compétences et ses encouragements constants.

J'adresser mes vifs et sincères remerciements à mon Co-directeur de thèse M. William PRINCE, pour son entière disponibilité, ses critiques, ses orientations, son approche scientifique, ses conseils et ses directives pertinentes tout au long de cette étude. Son recul et son expérience ont permis d'orienter ces travaux à plusieurs reprises.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à M. Adamah MESSAN qui a encadré ce travail. Les mots semblent faire défaut quand il s'agit d'exprimer son investissement tant scientifique, humain et même financier dans le déroulement de cette thèse. Il n'a ménagé aucun effort pour son aboutissement à travers ses conseils utiles, ses directives pertinentes et sa grande disponibilité. Son dévouement dans le suivi de ce travail m'a été très bénéfique et m'a permis d'aller jusqu'au bout de ce projet scientifique. Je tiens à témoigner de son professionnalisme ainsi que de sa grande générosité scientifique et humaine.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à Mme Kinda HANNAWI qui a aussi encadré ce travail tout au long de son déroulement, pour ses conseils précieux, ses remarques toujours pertinentes. Elle m'a fait bénéficier de ses compétences ainsi que de ses expériences.

Je remercie chaleureusement toutes les équipes techniques et administratives du LEMC à 2iE ainsi que du LGCGM à l'INSA de Rennes : je pense à M. Salif KABORE, Mme Géneviève YAMEOGO, M. Jean-Luc METAYER, M. Christian GARAND, M. Raphaël LEON, Mme Nathalie CHOLET, Mme Aurore GOUIN, Mme Myriam BENTH pour leurs aides, leurs conseils, leurs disponibilités et l'excellente ambiance de travail.

Mes remerciements vont également à mes collègues et amis Yasmine Binta TRAORE, Décroly DENOUWE DJOUBISSIE, Seick Omar SORE, Yaovi Edem BAITE. Je garderai un souvenir enjoué de mes années de thèse grâce à vous.

J'adresse aussi mes remerciements à chacun des membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Au président de jury M. Gilles ESCADEILLAS de l'UPS-INSA de Toulouse pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet de thèse. A M. Luc COURARD de l'Université de Liège et M. Edmond ADJOVI de l'UNSTIM Abomey pour avoir porté un regard critique à ce mémoire en tant que rapporteurs. A M. Mohamed SEYNOU de l'Université de Ouagadougou d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je voudrais également citer et remercier d'une façon très particulière mon fiancé Hervé TAMALGO et mon fils Jacques Adnane pour leurs encouragements et leur patience et pour m'avoir supporté durant toutes ces années (avec mes absences répétées, mes occupations, mes angoisses, etc.). Cette thèse est aussi un peu la leur.

Mention spéciale à mes frères et sœur (Aly, Ibrahim et Hahiba) pour le soutien patient et inconditionnel.

Table des matières

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	X
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	6
GENERALITES ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1. Le ciment	7
I.1.1 Fabrication du clinker	7
I.1.2 Les différents types de ciment	10
I.1.3 L'hydratation du ciment	
I.2. Les mâchefers de charbon	15
I.2.1 Caractéristiques des mâchefers de charbon	
I.2.2 Utilisation des mâchefers de charbon dans la construction	
I.3. L'effet des additions minérales pouzzolaniques sur les matériaux cimer	taires 19
I.3.1 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire	à l'état frais 20
I.3.2 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentair	e à l'état durci
I.4. Conclusion partielle	
CHAPITRE II :	
MATERIAUX ET PROGRAMME EXPERIMENTAL	
II.1 Matériaux	
II.1.1 Le ciment	
II.1.2 Le sable	
II.1.3 Le superplastifiant	
II.2 Confection des corps d'épreuves	
II.2.1 Confection des pâtes de ciment	
II.2.2 Confection des éprouvettes de mortier	
II.3 Méthodologie d'étude	
II.4 Dispositif de mesure des propriétés à l'état frais	
II.4.1 Essais sur la pâte de ciment	
II.4.2 Essais sur le mortier frais	
II.5 Dispositif de mesure des propriétés à l'état durci	46

II.5.1 Mesure des propriétés physico-chimiques	
II.5.2 Mesure des propriétés mécaniques	58
II.6 Conclusion partielle	61
CHAPITRE III :	62
CARACTERISATION DU MACHEFER DE CHARBON DE TEFEREYRE	62
III.1 Origine et caractérisation du mâchefer de charbon de Tefereyre	63
III.1.1 Origine du mâchefer de charbon de Tefereyre	63
III.1.2 Préparation de la poudre de mâchefer	64
III.2 Caractérisation physique de la poudre de mâchefer	65
III.2.1 Analyse granulométrique	65
III.2.2 Surface spécifique Blaine et BET	66
III.2.3 Masse volumique apparente et spécifique	66
III.3 Caractérisations chimique et minéralogique	67
III.3.1 Observation et analyse élémentaire au Microscope électronique à balayage (MEB)	67
III.3.2 Composition chimique de la poudre de mâchefer par ICP	69
III.3.3 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X	71
III.3.4 Analyse thermique de la poudre de mâchefer	72
III.4 Caractérisation environnementale	73
III.5 Conclusion partielle	75
CHAPITRE IV :	76
COMPORTEMENT DE LA POUDRE DE MACHEFER DANS LA MA	TRICE
CIMENTAIRE	76
IV.1 Indice d'activité de la poudre de mâchefer et choix des formules d'étude	77
IV.2 Analyses thermiques et diffractométriques de l'hydratation du ciment en p	résence
de poudre de mâchefer	79
IV.2.1 Analyses thermiques	
IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques	00
IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon	
IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance 	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance IV.3.3 Exigences physiques 	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance IV.3.3 Exigences physiques IV.4 Conclusion partielle 	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance IV.3.3 Exigences physiques IV.4 Conclusion partielle CHAPITRE V : 	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance IV.3.3 Exigences physiques IV.4 Conclusion partielle CHAPITRE V : PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES DU MORTIER A BASE DE CI 	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance IV.3.3 Exigences physiques IV.4 Conclusion partielle CHAPITRE V : PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES DU MORTIER A BASE DE CI COMPOSE CONTENANT LA POUDRE DE MACHEFER 	
 IV.2.1 Analyses thermiques IV.2.2 Analyses diffractométriques IV.3 Caractérisation du ciment composé à base de mâchefer de charbon IV.3.1 Le type de ciment élaboré IV.3.2 Classe de résistance IV.3.3 Exigences physiques IV.4 Conclusion partielle CHAPITRE V : PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES DU MORTIER A BASE DE CL COMPOSE CONTENANT LA POUDRE DE MACHEFER V.1 Propriétés physiques 	

V.1.1 État frais	
V.1.2 État durci	
V.2 Propriétés mécaniques	
V.2.1 Résistance à la compression	
V.2.2 Module élastique	
V.3 Conclusion partielle	
CHAPITRE VI :	
DURABILITE DES MORTIERS DE CIMENTS COMPOSES A BA	ASE DE POUDRE
DE MACHEFER DE CHARBON	
VI.1 La carbonatation	
VI.1.1 Mécanisme de la carbonatation	
VI.1.2 Paramètres influençant la carbonatation	
VI.1.3 Effets de la carbonatation sur les matériaux cimentaires	
VI.1.4 Mode opératoire	120
VI.1.5 Résultats et discussions	
VI.2 La lixiviation accélérée au nitrate d'ammonium	
VI.2.1 Processus de la lixiviation	
VI.2.2 La lixiviation au nitrate d'ammonium	
VI.2.3 Protocole expérimental	
VI.2.4 Résultats et discussions	133
VI.3 Diffusion des ions chlorure	
VI.3.1 Mode opératoire	
VI.3.2 Résultats et discussions	
VI.4 Conclusion partielle	
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Étapes des différentes voies de fabrication du clinker [12]
Figure I-2: Chaleur d'hydratation dans le temps : (a) fumée de silice, (b) cendres volantes, (c)
métakaolin [36]
Figure I-3: Résistivité électrique de mortier avec et sans ajouts de fumée de silice (S), de cendres
volantes (FA) et de cendres de balle de riz (RHA) en fonction du temps [40]25
Figure I-4: Retrait de séchage de mortier avec et sans ajout de cendres volantes (FA), de
mâchefer de charbon (BA) et de fumée de silice (SF) [43]26
Figure I-5: L'effet du métakaolin sur la résistance à la compression à différents âges [38]28
Figure II-1: Distribution granulaire du ciment
Figure II-2: Distribution granulaire du sable (0/5)
Figure II-3 : Méthodologie de la campagne expérimentale
Figure II-4 : Cône de Marsh utilisé dans la méthode du coulis40
Figure II-5 : Appareil de Vicat
Figure II-6 : Aéromètre à mortier
Figure II-7: Calorimètre semi-adiabatique pour la mesure de la chaleur d'hydratation45
Figure II-8 : Diffractomètre Bruker D8 Discover
Figure II-9: Analyseur thermogravimétrique METTLER TOLEDO
Figure II-10: Analyseur de l'isotherme d'azote Gemini VII 239049
Figure II-11 : Effet des paramètres influençant la perméabilité [53]50
Figure II-12 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour les mesures de perméabilité
au gaz [54]51
Figure II-13: Dispositifs de saturation des échantillons et de pesée hydrostatique
Figure II-14 : Montage expérimental pour l'essai d'absorption capillaire
Figure II-15 : Dispositif de mesure de la résistivité électrique
Figure II-16 : Mesure de retrait endogène
Figure II-17 : Mesure de retrait libre de dessiccation
Figure II-18: Dispositif de rupture des éprouvettes à la flexion trois points et en compression
[45]
Figure II-19: Dispositif de mesure du déplacement axial sous charge de compression60
Figure III-1: Courbe granulométrique du mâchefer brut

Figure III-2: Distribution granulaire de la poudre de mâchefer
Figure III-3: Analyse spectrale des particules de mâchefer
Figure III-4: Diffractogramme de la poudre de mâchefer72
Figure III-5: Courbe ATG, dTG du mâchefer de charbon
Figure IV-1: Évolution de l'indice d'activité à 28 jours avec le taux de substitution et limite
normative de 75%
Figure IV-2: Évolution des courbes ATG dans le temps des pâtes (a) Ch10, (b) Ch15 et (c)
Ch20
Figure IV-3: Taux de portlandite totale consommée et carbonatée suivant le taux de substitution
Figure IV-4: Evolution du taux de portlandite dans le temps des pâtes C0, C10, C15 et C20 85
Figure IV-5: Diffractogrammes de la pâte C0 à 28 et 90 jours de cure
Figure IV-6: Diffractogrammes des différents ciments à 28 jours de cure
Figure IV-7: Diffractogrammes de la pâte C15 à 28 et 90 jours de cure
Figure IV-8: Évolution de la résistance à la compression à 28 jours avec le taux de substitution
Figure IV-9: Distribution granulaire des ciments composés
Figure IV-10: Evolution de la chaleur dégagée à (a) court et (b) moyen terme dans les mortiers
Figure IV-11: Evolution de la température des mortiers à (a) court et (b) moyen terme96
Figure IV-12: Début et fin de prise des ciments composés
Figure V-1: Maniabilité des ciments composés : (a) écoulement au cône de Marsh (b)
Affaissement au cône d'Abrams
Figure V-2: Volume d'air occlus en fonction du taux de substitution
Figure V-3: Masse volumique du mortier frais en fonction du taux de substitution 103
Figure V-4: Volume de pore des différents mortiers à (a) 28 jours et (b) 90 jours104
Figure V-5: Perméabilité aux gaz des mortiers à 28 et 90 jours de cure106
Figure V-6: Porosité accessible à l'eau des mortiers à 28 et 90 jours de cure107
Figure V-7: Coefficient d'absorption capillaire des mortiers (a) 28 jours, (b) 90 jours 108
Figure V-8: Résistivité électrique des mortiers à 28 et 90 jours de cure 109
Figure V-9: Retrait d'autodessiccation des différents mortiers 111
Figure V-10: Retrait total des différents mortiers
Figure V-11: Perte de masse des différents mortiers

Figure V-12: Retrait en fonction de la perte de masse des différents mortiers 113
Figure V-13: Évolution de la résistance à la compression dans le temps des mortiers114
Figure V-14: Module élastique des mortiers à 28 et 90 jours 115
Figure VI-1: Dispositif de carbonatation accélérée avec l'enceinte climatique VötschVP 1300
Figure VI-2: Profondeur de carbonatation
Figure VI-3: Distribution poreuse (a) avant et (b) après carbonatation des mortiers123
Figure VI-4: Perméabilité intrinsèque aux gaz des mortiers avant et après carbonatation 125
Figure VI-5: Évolution de la porosité avant et après carbonatation des mortiers 126
Figure VI-6: Absorption capillaire avant (a) et après (b) carbonatation 126
Figure VI-7: Évolution de la résistivité électrique avant et après carbonatation des mortiers
Figure VI-8: Résistance à la compression avant et après carbonatation
Figure VI-9: Module élastique avant et après carbonatation
Figure VI-10 : Coupe d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,4$ après trois mois de lixiviation
par une eau pure [93]132
Figure VI-11: Profondeur de lixiviation
Figure VI-12: Distribution poreuse (a) avant et (b) après lixiviation avec le taux de substitution
Figure VI-13: Perméabilité intrinsèque aux gaz des mortiers avant et après lixiviation 136
Figure VI-14: Évolution de la porosité avant et après lixiviation avec le taux de substitution
Figure VI-15: Absorption capillaire avant et après lixiviation
Figure VI-16: Évolution de la résistivité électrique avant et après lixiviation avec le taux de
substitution
Figure VI-17: Résistances à la compression des mortiers avant et après la lixiviation 140
Figure VI-18: Module élastique avant et après lixiviation
Figure VI-19: Essai de diffusion des ions chlorures
Figure VI-20: Profondeur de pénétration des ions chlorures
Figure VI-21 : Résistivité électrique en fonction du coefficient de diffusion

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Composition minéralogique du ciment
Tableau I-2: Les différents types de ciment selon la norme EN 197-1 [1] 10
Tableau I-3: Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment13
Tableau I-4: Récapitulatif des caractéristiques physiques du mâchefer de charbon [21, 22, 23,
24]
Tableau I-5: Analyse élémentaire du mâchefer de charbon de Tefereyre [25]17
Tableau I-6: Applications potentielles des mâchefers de charbon dans les BTP19
Tableau I-7: Évolution du temps de prise de mélanges contenant du mâchefer de charbon [25]
Tableau I-8: Résistance à la compression de mélanges contenant du mâchefer de charbon [25]
Tableau II-1: Composition chimique et minéralogique du ciment
Tableau II-2: Identification des différents mélanges
Tableau II-3 : Différents types d'éprouvettes utilisés pour les essais
Tableau III-1: Propriétés physiques de la poudre de mâchefer
Tableau III-2: Composition chimique de la poudre de mâchefer
Tableau III-3: Résultats de l'essai de lixiviation sur la poudre de mâchefer de charbon (mg/kg
ms)74
Tableau IV-1: Évolution de la surface spécifique Blaine des ciments composés avec le taux de
substitution
Tableau IV-2: Évolution du rapport E/C pour une consistance normale des ciments composés
avec le taux de substitution
Tableau IV-3: Évolution de la stabilité en fonction du taux de substitution
Tableau IV-4: Température maximale atteinte et temps d'atteinte des différents ciments95
Tableau V-1: Rayon moyen des micropores et des mésopores à 28 et 90 jours 105
Tableau VI-1: Répartition et rayon moyen des micropores et des mésopores avant et après
carbonatation
Tableau VI-2: Répartition et rayon moyen des micropores et des mésopores avant et après
lixiviation

Tableau VI-3: Coefficient de diffusion apparent en fonction du taux de substitution......144

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, le ciment Portland constitue le matériau de construction le plus utilisé dans le monde à cause de ses performances mécaniques, sa tenue au feu et son coût compétitif. Cependant, sa fabrication est très énergivore et dégage une quantité importante de dioxyde de carbone (CO₂) bien connu pour son incidence sur l'effet de serre. Ce CO₂ provient de la dépense d'énergie pour produire de très hautes températures et de la décarbonatation du calcaire (CaCO₃) en chaux (CaO) et en gaz carbonique (CO₂). Les émissions de CO₂ provenant de l'industrie du ciment ont été estimées à 5-7% des émissions mondiales avec 0,9 tonne de CO₂ émis dans l'atmosphère pour produire une tonne de ciment [1]. Avec la récente augmentation du réchauffement de la planète, l'attention portée aux soucis que posent les émissions de gaz à effet de serre lié à la production du ciment s'est accrue.

D'autre part, la grande majorité des pays en voie de développement, en particulier ceux des pays d'Afrique subsaharienne affichent les tendances démographiques les plus élevées et, par conséquent, ils présentent un grand besoin en matière de logement et d'infrastructure de transport. En effet, les estimations de l'UN-Habitat [2] concernant les besoins totaux en logements en Afrique ont été fixées à environ 4 millions d'unités par an, avec plus de 60% de la demande requise pour accueillir les résidents urbains. Au Burkina Faso, la ville de Ouagadougou a été classée deuxième en Afrique avec 43,7% en termes de taux d'accroissement proportionnel d'urbanisation, derrière Abuja (51,7) [2], entre 2005 et 2010. Cela a encouragé l'implantation de nouvelles cimenteries en Afrique où la demande en ciment est de plus en plus croissante pour une faible production locale. En effet, selon les chiffres d'Ecobank dans son rapport annuel de 2012, une vingtaine de nouvelles cimenteries allaient voir le jour pour 2015. Le Burkina Faso a vu effectivement dans la seule année de 2015, la création de trois (03) nouvelles cimenteries sur le territoire.

Il est donc important et d'actualité d'étudier les possibilités de valorisation des matériaux locaux qui pourront permettre de réduire la pollution liée à la production du ciment afin de développer des éco-ciments respectueux de l'environnement. Une des solutions alternatives pour diminuer l'impact négatif de l'industrie du ciment sur l'environnement est de substituer partiellement le clinker dans le ciment Portland par des matériaux pouzzolaniques afin de produire des ciments composés. Ces matériaux pouzzolaniques sont soit des matériaux naturels comme la pouzzolane naturelle [3], soit des matériaux traités thermiquement comme

le métakaolin [4], soit des sous-produits industriels tels que la fumée de silice et les cendres volantes [5, 6], ainsi que le mâchefer de charbon [7, 8]. Ces additions minérales, composées principalement soit de silice ou de silice et d'alumine, présentent une certaine activité chimique dite "pouzzolanique" qui leur permet de réagir avec la chaux pour former des composés semblables aux hydrates du ciment.

En plus de la réduction de l'émission de CO_2 , l'utilisation des matériaux pouzzolaniques dans le ciment offre plusieurs autres avantages tels que la réduction du coût du ciment dû à la substitution d'une partie du clinker qui est couteux par de la pouzzolane naturelle ou des sousproduits industriels moins couteux et plus écologique. D. Bajarea *et al.* [9] montrent effectivement que l'utilisation de 20% de mâchefer broyé en substitution partielle au CEM I permet de baisser de 9,3% le coût de béton classique avec le ciment Portland. En plus, ces matériaux pouzzolaniques contribuent à l'amélioration des caractéristiques mécaniques des bétons grâce au développement de l'activité pouzzolanique [10]. Ces avantages ouvrent donc la possibilité de conversion de large quantité de sous-produits industriels en matériaux de construction durable et à coût compétitif.

Dans le présent travail, nous abordons l'étude de l'utilisation d'un sous-produit industriel, présentant des caractéristiques pouzzolaniques, dans la production du ciment. Il s'agit du mâchefer de charbon qui est un résidu de la combustion du charbon provenant de la Société Nigérienne de Charbon (SONICHAR). En effet, la SONICHAR, de par son activité de production d'énergie à base de charbon extrait à Tefereyre, rejette dans la nature plus de 150 000 tonnes de mâchefers de charbon chaque année et se retrouve de nos jours envahis par plus de six (06) millions de tonnes de sous-produits.

Les premières études sur les additions minérales dans le ciment Portland ont porté sur l'effet pouzzolanique, l'optimisation du taux de substitution, l'impact des additions minérales sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. Dans des études récentes, les efforts sont de plus en plus axés sur la durabilité. Cette dernière est très importante, car des travaux antérieurs ont montré une dépendance des propriétés de durabilité sur la composition minéralogique des liants et les conditions environnementales.

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est de proposer des formules de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon de Tefereyre. Spécifiquement, il sera question de :

- effectuer une caractérisation physico-chimique et environnementale de la poudre de mâchefer de charbon de la SONICHAR,
- étudier le comportement de la poudre de mâchefer dans une matrice cimentaire,
- étudier les propriétés physico-mécaniques de mortier à base de ciments composés contenant la poudre de mâchefer,
- étudier la durabilité des mortiers de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon.

Le présent mémoire de thèse s'articule autour de six (06) chapitres en plus de l'introduction générale et de la conclusion générale.

Le *premier chapitre* est consacré aux généralités et à la synthèse bibliographique. Dans ce chapitre, nous parcourrons les connaissances sur le processus d'hydratation afin de voir le niveau d'intervention des additions minérales lorsqu'elles sont incorporées dans le ciment. Nous nous intéresserons également aux mâchefers de charbon, les procédés de leur production, leurs caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques ainsi qu'aux différents procédés de recyclage de ce matériau.

Le *deuxième chapitre* présente la méthodologie d'étude utilisée. Les différents matériaux utilisés au cours de l'étude ainsi que les méthodes et essais utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques, les caractéristiques physico-chimiques y sont explicités.

Le *troisième chapitre* porte sur la caractérisation physico-chimique, minéralogique et environnementale du mâchefer de charbon pour mieux connaitre le matériau et permettre une meilleure analyse de son comportement dans la matrice cimentaire.

Le *quatrième chapitre* a pour objectif d'analyser la réactivité de la poudre de mâchefer de charbon dans un milieu cimentaire puis de formuler des ciments composés à base de celleci. Les ciments composés ainsi formulés sont ensuite caractérisés afin de s'assurer qu'ils satisfont aux exigences des normes courantes.

Le *cinquième chapitre* décrit les résultats de l'étude des propriétés physico-mécaniques des mortiers à base de ciments composés contenant la poudre de mâchefer. Les essais physiques sont effectués sur le mortier frais et durci.

Le *sixième et dernier chapitre* de ce rapport traite de la durabilité des mortiers de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon. Nous y analysons la résistance de mortiers à base des nouveaux ciments composés face à la carbonatation, à la lixiviation au nitrate d'ammonium et à la diffusion des ions chlorures.

Chapitre I :

Généralités et synthèse bibliographique

I. Généralités et synthèse bibliographique

L'objectif de cette partie est de passer en revue l'état de connaissances générales sur les additions minérales pouzzolaniques et leur utilisation dans le ciment. Il sera question de faire le point sur les processus de l'hydratation des principaux constituants du clinker dans un premier temps. Ensuite, nous regarderons l'influence des additions minérales sur ces processus et leurs conséquences sur le comportement physico-mécanique des composés cimentaires. Enfin, nous nous intéresserons aux mâchefers de charbon, les procédés de leur production, leurs caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques ainsi qu'aux différents procédés de recyclage de ce matériau.

Cette synthèse se base sur les études récentes sur le ciment et les mâchefers de charbon ainsi que sur la normalisation actuelle sur l'utilisation des additions cimentaires. Ainsi, il ressort que les additions pouzzolaniques réagissent avec les hydrates du ciment pour former des composés contribuant à l'amélioration des propriétés mécaniques. En plus, elles interviennent dans les caractéristiques rhéologiques des mortiers et bétons.

I.1. LE CIMENT

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcie par suite de réactions et processus d'hydratation. Après durcissement, le ciment conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [11]. La composition de base des ciments Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Cette composition de base du ciment provient du clinker qui est le principal constituant d'un ciment.

I.1.1 Fabrication du clinker

Dans le clinker, la chaux nécessaire est apportée par des roches calcaires alors que l'alumine, la silice et l'oxyde de fer sont apportés par des argiles. Il existe quatre voies différentes de fabrication du clinker à savoir la voie sèche, la voie humide, la voie semi-sèche et la voie semi-humide (ces deux dernières étant des voies intermédiaires) [12]. La **Figure I-1** montre les étapes des différentes voies de fabrication. Cependant, c'est la voie sèche qui est généralement utilisée de nos jours, car elle est plus économique et permet d'atteindre de très grandes capacités de production.



Figure I-1: Étapes des différentes voies de fabrication du clinker [12]

Ainsi, de façon générale, pour la production du clinker, calcaires (80%) et argiles (20%) sont extraits des carrières, puis concassés et homogénéisés pour donner ce qu'on appelle le «cru». Ce cru est ensuite porté à une température de 1450°C pendant environ une heure dans un four rotatif. La cuisson passe également par plusieurs étapes où se déroulent des réactions chimiques complexes.

On a d'abord un préchauffage à une température inférieure à 700°C où l'eau libre et combinée s'évaporent, suivi d'une phase à l'entrée du four où la température est entre 700 et 900°C. À cette étape, le carbonate de calcium CaCO₃ se décompose pour donner CaO et CO₂ [13] selon l'équation:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
 Éq. I-1

Le mélange est alors acheminé dans la première section du four où la température est entre 900 et 1200°C. La décarbonatation devient complète et il y a formation de petits cristaux ronds de C_2S selon l'équation :

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 \text{ ou } 2CaO.SiO_2$$
 Éq. I-2

Dans la deuxième section du four, la température est entre 1200 et 1350°C. La matière se divise en deux phases ; la phase liquide (Al, Fe, P, S) et la phase solide (Si, Ca) [13]. La phase liquide joue un rôle important pour minimiser la distance entre les particules de la phase solide ce qui accélère la réaction entre ses constituants. Le pourcentage de C₂S augmente et une partie de cette phase réagit avec la chaux libre pour produire le C₃S (cristaux hexagonaux) selon l'équation :

$$CaO + Ca_2SiO_4 \rightarrow Ca_3SiO_5 ou 3caO.SiO_2$$
 Éq. I-3

Enfin à la sortie du four (la zone de cuisson), la température est entre 1350 et 1450°C. Le pourcentage de chaux libre est négligeable, celui de C_2S diminue et leur taille augmente tandis que le pourcentage et la taille de C_3S augmentent.

À la fin de la cuisson, le mélange est refroidi brusquement de 1450° C à environ 100° C en quelques minutes (la trempe) dans un refroidisseur afin de figer les espèces minérales qui seraient instables à la température ambiante. La phase liquide se cristallise pour donner le C₃A et le C₄AF et on obtient une matière sous forme de granules qui constitue le clinker dont les composants sont donnés dans le **Tableau I-1**.

Tableau I-1: Composition minéralogique du ciment			
Nom	Formule	Abréviation	Proportion
			massique (%)
Alite (silicate tricalcique)	3CaO,SiO ₂	C ₃ S	45-65
Bélite (silicate bicalcique)	2CaO,SiO ₂	C_2S	15-25
Aluminate tricalcique	3CaO,Al ₂ O ₃	C ₃ A	0-10
Aluminoferrite tétracalcique	4CaO,Al ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	0-15

I.1.2 Les différents types de ciment

Lorsque le clinker est refroidi, on ajoute du gypse (minéral de formule $CaSO_4$, 2(H₂O)) à un taux de 3 à 5 % qui permettra de réguler la prise du ciment. Le tout est ensuite broyé en une fine poudre (grains de 20 microns environ) pour donner le ciment Portland.

Cependant, on peut avant le broyage mélanger le clinker à d'autres matériaux (additions minérales) pour obtenir des ciments composés. Le taux utilisable de ces matériaux est limité par les normes ciments [11]. Les additions minérales sont des matériaux minéraux finement divisés utilisés en substitution partielle ou en ajout au ciment afin d'améliorer certaines de ses propriétés ou pour conférer des propriétés particulières au béton [14]. La norme NF EN 197-1 [14] définit deux types d'additions à savoir les additions quasiment inertes (type I) : les additions calcaires, les additions siliceuses, les fillers ; et les additions à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent (type II) : La fumée de silice, les cendres volantes de houille, le laitier vitrifié moulu de hauts fourneaux.

Avec ces différentes additions, la norme [11] définit 27 ciments courants regroupés en cinq (5) types:

Types de ciments courants	Notation	Clinker (K)	Autres constituants (S, D, P, Q, V, W, T, L et LL)	Constituants secondaires
Ciment Portland	CEM I	95 – 100	-	0-5
Ciment Portland composé	CEM II/A CEM II/B	80 – 94 65 – 79	6 - 20 21 - 35	$0-5 \\ 0-5$
Ciment de haut fourneau	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	35 - 64 20 - 34 5 - 19	36 - 65 66 - 80 81 - 95	$0-5 \\ 0-5 \\ 0-5$
Ciment pouzzolanique	CEM IV/A CEM IV/B	65 – 89 45 – 64	11 – 35 36 – 55	$0-5 \\ 0-5$
Ciment composé	CEM V/A CEM V/B	40 - 64 20 - 38	$\begin{array}{c} 36-60\\ 62-80 \end{array}$	$0-5 \\ 0-5$

Tableau I-2: Les différents types de ciment selon la norme EN 197-1 [1]

I.1.3 L'hydratation du ciment

I.1.3.1 L'hydratation du ciment Portland

L'hydratation du ciment commence dès le gâchage, c'est-à-dire lorsque le ciment anhydre est mis en contact avec de l'eau, et s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Cette chaleur provient de la réaction des quatre phases minérales qui composent le ciment, mais essentiellement du C₃A. L'hydratation du ciment présente les mêmes étapes que celles des phases seules, mais il existe une synergie entre les différentes réactions des quatre phases cimentaires. En résumé, dès le contact du ciment avec l'eau on observe une dissolution des différentes espèces, les C-S-H et l'ettringite se forment et la vitesse de la réaction d'hydratation diminue. La précipitation de la portlandite provoque l'accélération de l'hydratation et les hydrates formés sont la portlandite (CH), les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'ettringite (Aft). À l'épuisement du gypse, l'ettringite se dissout et libère des ions sulfates qui réagissent avec l'excès de C₃A pour former le monosulfoaluminate de calcium (Afm).

D'un point de vue cinétique, le processus d'hydratation s'articule autour de cinq phases:

• *Période de gâchage* : C'est la dissolution initiale des constituants du ciment. Elle est très rapide et exothermique. Le C₃S et le C₃A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables).

• *Période dormante* : Sa durée est de quelques heures et le dégagement de chaleur est faible. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire, mais les réactions chimiques ont pourtant commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase (ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants du ciment. Par conséquent, la formation des C-S-H et d'ettringite se poursuit lentement et la phase aqueuse devient sursaturée en chaux.

• Période de la prise ou d'accélération : Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite qui consomme ces ions. La chute de la teneur en Ca^{2+} et OH^- dans l'eau de gâchage accélère la dissolution de tous les constituants du ciment. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et la pâte devient de plus en plus solide. La fin de période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.

• *Période de durcissement* : Les résistances mécaniques se développent et la porosité se remplit progressivement des C-S-H. Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel de C-S-H. La chaleur dégagée diminue. Le gypse est épuisé, le C₃A résiduel réagit avec l'ettringite pour former du monosulfoaluminate de calcium.

• *Période de ralentissement* : La diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle des grains de ciment devient de plus en plus lente, par conséquent, les réactions d'hydratation sont limitées.

I.1.3.2 Les différents hydrates formés lors de l'hydratation du ciment

Lorsque le ciment Portland est mélangé avec de l'eau, il se produit plusieurs réactions chimiques qui sont plus ou moins rapides. Ces réactions font intervenir les différents constituants du ciment et aboutissent à la formation de plusieurs hydrates.

Le C_3S est la phase la plus importante du ciment. La chaleur dégagée par cette phase est l'une des plus élevées. La majeure partie de son hydratation se passe dans les 28 premiers jours et sa réaction complète peut prendre jusqu'à une année [15]. L'hydratation du C_3S se produit suivant la réaction principale suivante :

Dissolution du C₃S, précipitation des C-S-H et précipitation de la portlandite [16]

$$C_3S + (y + 3 - x) H_2O \rightarrow C_xSH_y + (3 - x) CH$$
 Éq. I-4

L'hydratation du C₃S est responsable des performances mécaniques des pâtes de ciment aux échéances courtes et moyennes.

Le C₂S a une vitesse d'hydratation beaucoup plus faible que celle du C₃S. Il participe surtout au développement des résistances après 28 jours et dégage une très faible chaleur [17]. Les produits d'hydratation du C₂S sont également le silicate de calcium hydraté (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH) [16].

$$C_2S + (y' + 2 - x')H_2O \rightarrow C_{x'}SH_{y'} + (2 - x')CH$$
 Éq. I-5

Selon des calculs de stœchiométrie, l'hydratation de C₃S produirait 61% de gel de C-S-H et 39% de CH alors que l'hydratation de C₂S produirait 82% de gel de C-S-H et seulement 18% de CH. Ainsi le C₂S produit plus de C-S-H, mais sa réaction étant plus lente que celle du C_3S , il agit principalement sur les résistances à long terme.

L'hydratation des aluminates est considérablement influencée par la présence du gypse (CaSO₄ 2H₂O). La réaction du C₃A avec l'eau est très violente et exothermique en l'absence de gypse et mène au raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de prise éclair. En présence du gypse, les C₃A réagissent d'abord pour former le trisulfoaluminate hydraté (Ettringite :C₃A. 3CaSO₄. 32H₂O). L'ettringite réagit par la suite avec le C₃A excédentaire pour former du monosulfoaluminate (C₃A. CaSO4.12H₂O) de calcium hydraté [15].

$$C_3A + 3(CaSO_4, 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow C_3A, 3CaSO_4, 32H_2O$$
 Éq. 1-6

$$2C_3A + C_3A, 3CaSO_4, 32H_2O + 4H_2O \rightarrow 3(C_3A, CaSO_4, 12H_2O)$$
 Éq. I-7

Le C_3A a une influence sur la prise initiale de la pâte, mais passée cette étape, il influence peu le comportement de la pâte sauf en cas d'attaque par les sulfates. Il contribue peu à la résistance de la pâte.

L'hydratation du C₄AF est similaire à celle du C₃A, mais la réaction est beaucoup plus lente. Tout comme dans le C₃A, le C₄AF produit une forme élevée de sulfoaluminate de calcium qui réagit avec l'excès de C₄AF pour donner une basse forme de sulfoaluminate. Ces sulfoaluminates occupent environ 15-20% du volume de solide dans la pâte.

Hydrates	Formule chimique	Notation
Portlandite	Ca(OH) ₂	СН
Silicate de calcium hydraté	$(CaO)_xSiO_2(H_2O)_y$	C-S-H
Trisulfoaluminate de calcium	$[C_{0}, \Lambda](\Omega \mathbf{H}) = 28\Omega = 26\mathbf{H}_{0}\Omega$	$C_{2} \wedge (C\overline{S})_{2} H_{2}$
hydraté ou ettringite	$[Ca_3Ai(OII)_6]_2, 550_4, 2011_20$	$C_{3}A(C_{3})_{3}H_{32}$
Monosulfoaluminate de	$[C_{0}, \Lambda](\Omega \mathbf{H}) = \{\mathbf{S} \mathbf{O}, \mathbf{G} \mathbf{H}, \mathbf{O}\}$	$C \cdot \Lambda(C\overline{S})$
calcium hydraté	$[Ca_2Ai(OH)_6]_2, SO_4, OH_2O$	$C_{3}A(C_{3})\Pi_{12}$
Aluminate bicalcique hydraté	(CaO) ₂ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₈	C_2AH_8
Hydrogrenat	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	C_3AH_6
Aluminate tétracalcique	$(C_{2}O)$, $(A_{1}O_{2}(H_{2}O))$,	CAH
hydraté	$(CaO)_4AI_2O_3(\Pi_2O)_{13}$	C4An13

Tableau I-3: Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment

I.1.3.3 L'hydratation du ciment en présence d'addition pouzzolanique

Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux qui ne possèdent en eux-mêmes pas de propriétés liantes, mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes [18].

D'après la norme ASTM C 618 [18] un matériau a la caractéristique d'une pouzzolane si :

- sa composition chimique vérifie : Al₂O₃ + SiO₂ + Fe₂O₃ > 70%
- son indice d'activité pour un taux de substitution de 25% I₂₅ à 28 jours est supérieur à 67%.
- Sa teneur en verre donnée par la différence entre les teneurs brutes en silice et en chaux (Silice - Chaux) est supérieure à 34%.

Les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, la fumée de silice et le métakaolin constituent des ajouts pouzzolaniques actifs. En présence d'eau, ils réagissent avec la portlandite produite par l'hydratation du clinker pour donner des composés hydratés semblables à ceux du ciment. Les réactions pouzzolaniques sont fonction du pourcentage des ajouts, elles dépendent de la température, de la finesse de broyage et aussi de la composition chimique de ces ajouts. Les ajouts pouzzolaniques étant riches en silice et pauvres en calcium, une solution riche en calcium et de pH élevé provoque la dissolution de la silice selon l'**Eq. I-8**:

$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow H_2SiO_4^{2-}$$
 Éq. I-8

La présence de calcium dans le milieu basique de la solution conduit à la précipitation de C-S-H selon l'**Eq. I-9** :

$$xCa^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2(x-1)OH^- + yH_2O \rightarrow CSH \text{ ou} (xCaO, SiO_2, yH_2O)$$
 Éq. I-9

La présence d'alumine fait qu'une partie des atomes de silicium est remplacée par de l'aluminium dans les C-S-H.

L'hydratation des ajouts pouzzolaniques est généralement très lente et s'observe dans le long terme, mais la fumée de silice et le métakaolin sont eux très réactifs au jeune âge. Lors de l'hydratation du ciment en présence d'additions minérales de type pouzzolane, une grande quantité d'ions calcium et hydroxyde est consommée. La teneur en portlandite pour ce type de liant est plus petite comparée à celle d'un CEM I. A contrario, la quantité de C-S-H est généralement plus grande pour les ciments avec additions minérales.

En termes pratiques, cette activité liante se traduit par un gain de résistance [19]. Ce gain de résistance est dû à la formation des silicates de calcium hydratés de deuxième génération qui améliorent la compacité de la pâte de ciment contribuant ainsi à l'augmentation de la résistance et de la durabilité des bétons [20].

Une bonne connaissance de l'addition pouzzolanique est nécessaire pour mieux comprendre son comportement dans la matrice cimentaire. Dans le point suivant, nous traitons des études antérieures sur le mâchefer de charbon qui présenterait des caractéristiques pouzzolaniques.

I.2. LES MACHEFERS DE CHARBON

Les mâchefers sont des résidus d'incinération desquels se distinguent deux grandes familles : les mâchefers de charbon et les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM). Dans cette étude, nous nous intéressons aux mâchefers de charbon.

Le mâchefer de charbon est un résidu de la combustion du charbon (RCC) dans les usines de production d'énergie et les chaudières industrielles. Ce charbon peut être de l'anthracite, du charbon bitumineux, semi-bitumineux ou du lignite. Les résidus synthétisés à la fin du processus d'incinération sont entre autres les mâchefers et les produits d'épuration des fumées (PEF). Les résidus pouvant être utilisés dans l'industrie cimentière sont :

- les cendres volantes qui constituent la partie fine des particules de cendre de charbon.
- Le mâchefer avec une taille de grains allant du sable fin au gravier fin. Ce mâchefer est donc plus grossier que les cendres volantes.

En Inde, la quasi-totalité des centrales thermiques collecte les cendres volantes sèches par le biais d'un électro-précipitateur statique. Cependant, la plupart des centrales thermiques ne disposent pas d'installation de système automatique de collecte des cendres. Les cendres volantes et les mâchefers sont alors évacués ensemble, sous forme de boues, à l'étang de cendres [21].

I.2.1 Caractéristiques des mâchefers de charbon

I.2.1.1 Caractéristiques physiques des mâchefers de charbon

Le mâchefer de charbon est un produit grossier partiellement vitrifié composé de minéraux non combustibles qui sont présents dans le charbon [22]. La distribution de la taille des grains est similaire à celle de gravier sableux avec une masse volumique du grain qui est particulièrement faible et varie entre 2,2 et 2,8 t/m³. La masse volumique apparente est d'environ 0,7 à 1,7 t/m³ et peut atteindre 1,2 t/m³ après compactage [23]. La conductivité hydraulique (perméabilité) des mâchefers qui varie entre 10⁻² et 10⁻⁵ m/s est dans le même ordre de grandeur que celle obtenue pour les matériaux naturels avec la même répartition granulométrique. Il est très poreux avec une porosité allant de 30 à 55% [21]. Le récapitulatif des caractéristiques physiques du mâchefer de charbon est donné dans le **Tableau I-4**.

Couleur Forme	Gris au noir Sphérique
Forme	Sphérique
Granulométrie	Gravier au sable
Masse volumique spécifique	2,2 à 2,8 t/m ³
Masse volumique apparente	0,7 à 1,6 t/m^3
Porosité	30 à 55 %
Perméabilité	35 à 55 %
Plasticité	non plastique
Cohésion	Négligeable
Module de Young	30 à 55 MPa
Angle de frottement	35°
CBR	70 à 110 %

Tableau I-4: Récapitulatif des caractéristiques physiques du mâchefer de charbon [21, 22, 23, 24]

I.2.1.2 Propriétés chimiques et minéralogiques des mâchefers de charbon

Les caractéristiques chimiques des mâchefers varient selon le type, la source, la finesse du combustible dont ils proviennent, et les conditions d'exploitation de la centrale à charbon. En général, les RCC sont caractérisés par une fraction élevée d'oxyde de silicium (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de fer (Fe₂O₃). En effet, P. Asokan [21] montre que dans les RCC, le quartz (SiO₂), l'aluminosilicate (gehlenite, Ca₂Al₂SiO₇) et l'hématite (Fe₂O₃) représentent les principaux constituants qui influencent la concentration en alumine, en silice et en oxydes de fer (environ 87%). D'autres oxydes que l'on retrouve également dans les RCC sont : MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, SO₃.

Les éléments chimiques majeurs composant les RCC sont l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le magnésium (Mg), le phosphore (P), le potassium (K), le silicium (Si), le sodium (Na), le soufre (S). Les éléments mineurs sont l'arsenic (As), le baryum (Ba), le bore (B), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le cobalt (Co), le plomb (Pb), le nickel (Ni), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le scandium (Sc), le sélénium (Se), le vanadium (V), le zinc (Zn) [21].

Des analyses chimiques (**Tableau I-5**) effectuées sur le mâchefer de Tefereyre par R. Vinai *et al* [25] montrent que ce mâchefer contient en pourcentage atomique environ 30% d'aluminium, 60% de silicium tandis que le potassium et le fer représentent environ 3% chacun. Des éléments mineurs comme le manganèse, le titane, le sodium, le calcium, le magnésium sont également détectés.

Element	Test seri	es #1	Test seri	es #2		
	Wt%	At%	Wt%	At%	Oxides	Wt%
Mg	1.04	1.23	1.12	1.34	MgO	0.95
Al	27.90	30.01	28.13	30.40	Al ₂ O ₃	27.21
Si	59.49	61.53	56.90	58.94	SiO ₂	62.32
K	5.33	3.97	4.18	3.12	K ₂ O	2.58
Ti	2.68	1.63	2.52	1.55	TiO ₂	2.15
Fe	3.90	2.05	5.42	2.85	FeO	3.57
Na	n.d.	n.d.	1.02	1.29	CaO	0.50
Ca	n.d.	n.d.	0.70	0.51	Na ₂ O	0.70
Mn	n.d.	n.d.	0.02	0.01	MnO	0.01

Tableau I-5: Analyse élémentaire du mâchefer de charbon de Tefereyre [25]

I.2.2 Utilisation des mâchefers de charbon dans la construction

Le mâchefer de charbon se retrouve en quantité plus ou moins importante dans différents pays dans le monde et plusieurs études ont déjà été menées sur des techniques de valorisation de ce sous-produit industriel. En effet, la production mondiale actuelle de résidus de combustion de charbon est estimée à plus de 600 millions de tonnes. En 2008, la Chine a produit 2716 millions de tonnes de charbon brut, soit environ 40% de la production totale dans le monde et a ainsi dépassé le record des États-Unis comme le plus grand producteur mondial de dioxyde de carbone [26]. D'après Bian *et al.* [27], il y a environ 4,5 milliards de tonnes de déchets miniers de charbon stockés dans 1700 décharges, soit environ 15 000 ha de terres occupées.

La revue bibliographique montre que l'utilisation potentielle des mâchefers est surtout déterminée par ses caractéristiques physiques telles que la granulométrie, le potentiel de coloration, etc. En effet, la texture normalement grossière, vitreuse des mâchefers en fait un substitut idéal pour les granulats naturels [7]. Il est souvent utilisé en remplacement à faible coût du sable plus coûteux dans la production de béton et, dans de nombreux pays, il est utilisé comme couche de base dans la construction de routes [7]. Des études antérieures révèlent que les mâchefers sont utilisables pour la production des céramiques [28] et la fabrication des briques [21].

Néanmoins, certaines utilisations des mâchefers de charbon sont plus liées à ses caractéristiques chimiques que physiques, notamment dans l'industrie cimentière. Cette utilisation reste encore limitée et est plutôt récente. En 1999 Cheriaf *et al* [7] montrent que la fraction fine du mâchefer (passant au tamis de 75 μ m) possède une réactivité pouzzolanique de l'ordre de 88% à 28 jours permettant son utilisation en tant qu'additif dans la production du ciment portland. Ils montrent également dans cette étude qu'en broyant le mâchefer pour augmenter la finesse de celui-ci, on augmente son activité pouzzolanique. En 2007, Haldun Kurama *et al.* [8] montrent que le mâchefer produit en Turquie peut être utilisé en substitution partielle au CEM I avec un taux de substitution de 10%. En 2013 Diana Bajare *et al.* [9] montrent que l'allongement du temps de broyage augmente la réactivité pouzzolanique du mâchefer de charbon. Ils trouvent en effet qu'en passant de 4 minutes à 15 minutes de temps de broyage du mâchefer, on augmente la résistance à la compression à 28 jours de cure de 14,8%.

Le **Tableau I-6** récapitule les applications des mâchefers envisagées dans le domaine du génie civil.

		D (8)
Applications	Exemples	Références
potentielles		
Fabrication du	Production du ciment avec les mâchefers de	[21, 7, 9]
ciment	charbon	
Confection des	Résistance mono axiale des briques cuites est	[21]
briques	supérieure à 12 MPa	
Confection du	Utilisation des grains de mâchefers comme agrégats	[29]
béton	(fc28 = 20 à 25MPa)	
Couche de base	CBR des étangs de mâchefers	[21]
des routes	70 à 110 %	

Tableau I-6: Applications potentielles des mâchefers de charbon dans les BTP

L'utilisation des additions minérales impacte sur les propriétés des matériaux cimentaires et cela fera l'objet du point suivant.

I.3. L'effet des additions minerales pouzzolaniques sur les materiaux cimentaires

Les additions minérales engendrent des modifications significatives sur les propriétés des matériaux cimentaires aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Les mécanismes à l'origine de ces modifications paraissent particulièrement complexes, cependant plusieurs études récentes [19, 20] s'accordent pour distinguer trois principaux effets des additions minérales pouzzolaniques :

- un effet granulaire favorable ou défavorable qui conduit à l'amélioration ou non de la compacité du mélange et des performances mécaniques du matériau durci.
- un effet physico-chimique qui agit sur l'évolution de l'hydratation au cours de la prise et du durcissement ainsi que sur les propriétés physiques des matériaux cimentaires durcis.
- un effet chimique lié à la composition minéralogique des additions et concerne leur capacité pouzzolanique à réagir avec l'eau et les constituants hydratés du ciment pour

former de nouvelles phases minérales qui peuvent contribuer à l'évolution des résistances mécaniques au même titre que les produits hydratés du ciment.

Les propriétés physiques, les résistances mécaniques et les performances de durabilité des matériaux cimentaires avec additions minérales dépendent de l'ampleur et du caractère favorable ou défavorable des trois effets ci-dessus.

I.3.1 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire à l'état frais

I.3.1.1 La rhéologie

Les additions minérales pouzzolaniques les plus couramment utilisées sont la fumée de silice, les cendres volantes, le métakaolin, la poudre de verre, le sable de dune broyé, etc. Ces ajouts agissent plus ou moins favorablement sur les caractéristiques à l'état frais des matériaux cimentaires. Cet effet favorable ou défavorable dépend de plusieurs facteurs tels que la morphologie, la surface texturale, la distribution granulaire et le potentiel zéta des particules d'addition utilisées [30]. En effet, lorsque les particules de l'addition ne modifient pas les frictions intergranulaires du mélange, le besoin en eau des formulations croit avec la teneur des additions lorsque les particules des additions sont de dimension submicronique (additions ultrafines). En revanche, le besoin en eau varie peu lorsque les particules des additions sont microniques (additions fines) [19, 31]. Il ressort également de la littérature [19, 32] que pour des surfaces spécifiques comparables, les additions de formes irrégulières présentent des besoins en eau plus importants que les additions de formes angulaires ou arrondies.

Ainsi lorsque les grains de l'ajout sont très fins, ils remplissent la porosité du squelette granulaire et libèrent l'eau emprisonnée qui contribue à l'hydratation du mélange. Cependant, cela est conditionné par le fait que les particules de l'addition ne modifient pas les frictions intergranulaires du mélange.

Le métakaolin par exemple est une addition minérale qui possède une grande demande en eau due à sa grande surface spécifique. En effet, dans ses travaux San Nicolas [33] observe que pour les formulations avec métakaolin flash, des dosages plus élevés en superplastifiant sont ajoutés afin d'obtenir les affaissements visés. Çolak [34] trouve également que la substitution du ciment Portland par une Tuff volcanique qui est une pouzzolane naturelle entraîne une augmentation de la demande en eau pour une ouvrabilité constante.

Dans la même foulée, I. Kula *et al.* [35] montrent que le mâchefer de charbon augmente la demande en eau des mortiers. Ils trouvent que plus la quantité de mâchefer croît, plus la demande en eau augmente. Cela serait dû à la grande surface spécifique du mâchefer de charbon qui est de 7200 cm²/g par rapport au clinker utilisé qui a une surface spécifique de 2400 cm²/g.

I.3.1.2 Le temps de prise

L'ajout des additions minérales pouzzolaniques peut allonger ou retarder le temps de prise des ciments. En effet, lorsque l'ajout entraîne une diminution de la demande en eau, on peut observer une accélération de la prise. Une rapide réactivité de l'addition peut aussi être à l'origine de cette accélération. Par contre, lorsque l'addition augmente la demande en eau, on observe un retard de la prise. Aussi, une lente réactivité peut causer un retard de prise.

I. Kula *et al.* [35] trouvent que jusqu'à 15% de substitution, l'ajout du mâchefer de charbon accélère le début et la fin de prise des mélanges malgré une augmentation de la demande en eau. Cela peut s'expliquer par la grande surface spécifique du mâchefer de charbon utilisé qui lui confère une forte réactivité. Cette forte réactivité confère aux mortiers une résistance à la compression plus élevée que le témoin à 28 jours. Toutefois, un taux de substitution supérieur à 15% retarde plutôt la prise du ciment comme nous montrent les résultats du **Tableau I-7**. Ce retard serait dû à une demande en eau trop importante.

Cement mixes	Rate of Bottom ash (%)	Setting tin	ne (h : mn)
		Initial	Final
R	0	2:40	3:30
B1	5	2:20	3:10
B2	10	2:25	3:10
B3	15	2:35	3:30
B4	20	2:40	3:40
B 5	25	2:50	3:50

|--|

I.3.2 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire à l'état durci

I.3.2.1 La chaleur d'hydratation

L'effet des additions minérales pouzzolaniques sur la chaleur d'hydratation des ciments a fait l'objet de nombreuses études qui montrent que les pouzzolanes à réaction rapide augmentent la chaleur d'hydratation du ciment [36, 37]. Or, une augmentation de la chaleur d'hydratation peut s'avérer néfaste pour les performances des matériaux cimentaires à cause de changement volumique (retrait) et de l'apparition de microfissures. Il s'agit donc de s'assurer que l'ajout n'augmente pas exagérément la chaleur d'hydratation du ciment.

M. Frías *et al.* [36] ont étudié l'effet de l'ajout de la fumée de silice, de la cendre volante et du métakaolin sur la chaleur d'hydratation comparativement à un mortier témoin sans addition minérale. La **Figure I-2** montre les résultats obtenus et on constate que la fumée de silice ainsi que le métakaolin contribuent à augmenter la chaleur d'hydratation du ciment. Cela indique que la réaction pouzzolanique de ces ajouts est assez rapide et intervient au début de l'hydratation. Notons cependant qu'avec 30% de substitution du ciment par la fumée de silice, on a une baisse de la chaleur maximale atteinte due à l'effet de dilution. Par contre, la cendre volante occasionne une baisse de la chaleur dégagée pendant l'hydratation indiquant une réactivité plutôt lente. Les auteurs trouvent également que même avec sa forte réactivité, on peut obtenir avec le métakaolin un mortier avec une chaleur d'hydratation relativement similaire au mortier témoin en limitant le taux de substitution à 10 ou 12%.



Figure I-2: Chaleur d'hydratation dans le temps : (a) fumée de silice, (b) cendres volantes, (c) métakaolin [36]

I.3.2.2 La porosité accessible à l'eau

La porosité des matériaux cimentaires est considérée comme un indicateur de durabilité vu qu'elle gouverne la quantité et la rapidité de pénétration des agents agressifs dans les matériaux cimentaires. Elle dépend de la taille, de la distribution et de la continuité des pores. L'effet des additions pouzzolaniques sur la porosité des matériaux cimentaires est très important et est très étudié dans la littérature. Il ressort que les ajouts influencent la porosité par effet granulaire à travers l'empilement des grains et la réaction pouzzolanique [38].

Les additions pouzzolaniques à lente réactivité tendent à augmenter la porosité au jeune âge, mais aux âges plus avancés, elles peuvent l'améliorer [34]. Les additions à réaction rapide diminuent la porosité des matériaux cimentaires. Cela s'explique par une diminution de la taille des pores et une augmentation de la tortuosité due à la formation d'hydrates supplémentaires venant de la réaction pouzzolanique.

Ramezanianpour *et al.* [38] trouvent que le béton à base de métakaolin donne une faible profondeur de pénétration d'eau. L'essai d'absorption capillaire montre que l'ajout de 10% de métakaolin donne de meilleurs résultats par rapport aux taux de 12,5% et 15%, peu importe le temps de cure ou le rapport E/C étudié [38]. Çolak [34] obtient dans son étude que la porosité des pâtes de ciment augmente avec l'augmentation du taux de pouzzolane naturelle, mais qu'elle baisse après un temps de cure prolongé de 180 jours. En effet, le prolongement du temps de cure permet de combler les pores dans la pâte de ciment par les hydrates provenant de l'hydratation du ciment, mais aussi de la réaction pouzzolanique.

I.3.2.3 La résistivité électrique

La résistivité électrique mesure la capacité d'un milieu cimentaire à s'opposer au passage du courant. Elle est généralement mesurée sur des spécimens saturés et représente le mouvement des ions à travers la solution interstitielle. La résistivité électrique dépend des propriétés microstructurales et de la conductivité de la solution interstitielle des spécimens. Pour les matériaux cimentaires, elle est notamment gouvernée par la composition chimique de la solution interstitielle même si elle est aussi affectée par la structure des pores [39].

Les additions minérales pouzzolaniques contribuent généralement à améliorer la résistivité électrique des matériaux cimentaires [40, 41]. En effet, comme la réaction pouzzolanique consomme la portlandite produite lors de l'hydratation du ciment, elle diminue la concentration ionique de la solution interstitielle et la rend moins conductrice. La réaction pouzzolanique permet également un affinement de la porosité et réduit la perméabilité des matériaux. Effectivement, A.L.G. Gastaldini *et al.* [40] trouvent que l'ajout de laitier, de cendre volante et de cendre de balle de riz augmente la résistivité électrique des mortiers par rapport
au mortier sans ajout comme le montre la **Figure I-3**. Ils observent aussi que la résistivité augmente avec le temps à cause des changements dans la microstructure des mortiers. Ramezanianpour *et al.* [38] montrent dans leur étude que l'ajout de 15% de métakaolin augmente la résistivité électrique d'environ 2 à 4 fois par rapport au béton témoin à base de ciment Portland.



Figure I-3: Résistivité électrique de mortier avec et sans ajouts de fumée de silice (S), de cendres volantes (FA) et de cendres de balle de riz (RHA) en fonction du temps [40]

I.3.2.4 Le retrait

Le retrait est un phénomène causé par le départ d'eau retenue par tension superficielle dans les pores capillaires du ciment hydraté et la perte de l'eau physiquement absorbée des $\overline{CS}H$ [42]. L'affinement et la diminution du diamètre des pores avec l'ajout des additions pouzzolaniques occasionnent une tension capillaire qui génère un retrait de séchage. Le retrait endogène est quant à lui causé par la consommation de l'eau retenue dans les pores capillaires par le processus d'hydratation. L'effet des additions pouzzolaniques sur le retrait présente un réel intérêt et a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. Une augmentation du retrait peut générer une importante fissuration et compromettre la durabilité à long terme des ouvrages en matériaux cimentaires.

Il ressort des travaux antérieurs que les additions à forte réactivité pouzzolanique (fumée de silice) occasionnent une augmentation du retrait au jeune âge par rapport au mélange sans ajout [42]. La réaction pouzzolanique et le mécanisme d'affinement de la taille des pores sont principalement responsables de l'augmentation du retrait au jeune âge. À long terme, l'ajout de la fumée de silice n'affecte pas significativement le retrait.

W. Wongkeo *et al.* [43] ont réalisé une étude sur le retrait de séchage de mortiers contenant de la cendre volante, du mâchefer de charbon et de la fumée de silice en substitution partielle au ciment. Ils ont constaté que la lente réactivité de la cendre volante et du mâchefer de charbon provoque une baisse du retrait de séchage par rapport au mortier témoin. Ils ont également observé que lorsqu'on ajoute de la fumée de silice aux mortiers contenant la cendre volante ou le mâchefer de charbon, le retrait augmente. Cela s'explique par la forte réactivité de la fumée de silice qui produit plus d'hydrates causant l'affinement et la diminution du diamètre des pores donc l'augmentation de la tension capillaire dans les pores.



Figure I-4: Retrait de séchage de mortier avec et sans ajout de cendres volantes (FA), de mâchefer de charbon (BA) et de fumée de silice (SF) [43]

I.3.2.5 La résistance à la compression

L'analyse de la revue bibliographique montre que les matériaux pouzzolaniques ont des vitesses de réaction différentes les uns par rapport aux autres. Cela se manifeste par un développement plus ou moins rapide de la résistance à la compression. Le mâchefer de charbon a une réactivité plutôt lente comme les pouzzolanes naturelles et les cendres volantes, ce qui se traduit par une baisse de la résistance aux jeunes âges. Par contre, la fumée de silice et le métakaolin réagissent plus rapidement et développent de plus grandes résistances aux jeunes âges par rapport aux témoins.

Les principaux facteurs affectant la contribution des additions pouzzolaniques dans la résistance à la compression sont : (i) l'effet granulaire, (ii) l'effet de dilution et (iii) la réaction pouzzolanique de l'addition avec la portlandite [44]. L'effet granulaire et la réaction pouzzolanique affectent positivement contrairement à l'effet de dilution.

Cheriaf *et al.* [7] trouvent que la réaction pouzzolanique du mâchefer de charbon avec la chaux est vraiment faible jusqu'à 14 jours de cure. Ils montrent que son activité pouzzolanique commence à partir de 28 jours et que la consommation de portlandite est importante à 90 jours de cure. Ils obtiennent un indice d'activité de 88% à 28 jours et de 97% à 90 jours. Un broyage supplémentaire qui fait passer le diamètre médian du mâchefer de 35 µm a 13 µm permet d'augmenter d'environ 27% l'indice d'activité à 28 jours. Le broyage améliore l'effet granulaire ainsi que la réaction pouzzolanique en augmentant les sites de nucléation. I. Kula *et al.* [35] trouvent par contre que les mélanges contenant le mâchefer de charbon présentent des résistances à la compression plus élevées que le mélange sans ajout à 28 jours de cure, et ce jusqu'à 20% de substitution (**Tableau I-8**). Mais au jeune âge, à 2 et 7 jours de cure, le mélange de référence présente une résistance plus élevée que ceux avec les ajouts.

Haldun Kurama *et al.* [8] montrent que le mâchefer de charbon utilisé en substitution partielle au ciment avec un taux de substitution de 10% permet d'augmenter la résistance à la compression par rapport au ciment ordinaire à tous les âges. Par contre avec un taux supérieur à 10%, on observe une baisse de la résistance, mais seulement jusqu'à 56 jours de cure où elle redevient supérieure au ciment ordinaire. Bajare *et al* [15] montrent aussi que le mâchefer broyé peut effectivement être substitué jusqu'à 20% d'un ciment, sans réduire la classe de résistance de ce ciment.

Ainsi, on observe dans la littérature que le mâchefer de charbon possède une réactivité faible au jeune âge. Après 28 jours de cure, sa réaction pouzzolanique devient importante au point d'obtenir des résistances plus élevées par rapport au mélange témoin. On note également que le taux optimal donnant les meilleures résistances varie d'une étude à une autre. Cela s'expliquerait par les différences dans la composition chimique et de la finesse des mâchefers de charbon.

Cement mixes	Rate of Bottom	Compressive strength (N/mm ²)			
	ash (%)	2 days	7 days	28 days	90 days
R	0	21.5	33.6	41.8	54.4
B1	5	18.2	30.6	48.5	56.8
B2	10	17.8	30.3	47.8	56.0
B3	15	15.8	29.0	46.0	55.1
B4	20	15.8	27.8	44.7	54.8
B5	25	13.0	24.1	44.1	54.0

Tableau I-8: Résistance à la compression de mélanges contenant du mâchefer de charbon [25]

Par contre, le métakaolin par exemple réagit dès les premiers instants de l'hydratation. La **Figure I-5** montre l'évolution dans le temps de la résistance à la compression de béton contenant du métakaolin à divers taux. On constate que les bétons au métakaolin ont une résistance à la compression plus élevée à tous les âges jusqu'à 180 jours de cure par rapport au béton témoin. Par exemple, à 180 jours et pour le rapport E/C=0,4, la résistance à la compression des bétons au métakaolin est plus élevée par rapport au béton témoin de 13,4%, 24,1% et 14,6% respectivement pour MK10, MK12,5 et MK15. La baisse de la résistance entre MK12,5 et MK15 s'explique par la dilution du mélange [38].



Figure I-5: L'effet du métakaolin sur la résistance à la compression à différents âges [38]

I.4. CONCLUSION PARTIELLE

Le béton est l'un des matériaux de construction les plus utilisés de nos jours, mais sa production est basée sur le ciment dont la fabrication rejette dans la nature, d'importantes quantités de CO_2 (gaz à effet de serre). L'émission mondiale de CO_2 due au ciment est en effet estimée aujourd'hui à plus de 375 millions de tonnes soit 7% des émissions mondiales de CO_2 [1].

Pour réduire le coût de production du béton et son impact environnemental, on recourt de plus en plus à l'utilisation de constituants de substitution à faible coût énergétique. Nombre de ces constituants de substitution sont des sous-produits et leur utilisation dans le béton constitue un moyen pour valoriser leur état et réduire les nuisances que constitue leur accumulation.

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté les points essentiels de la chimie du ciment et des additions minérales courantes (fumée de silice, cendre volante, etc.). Nous avons ensuite passé en revue les différents travaux antérieurs réalisés sur les mâchefers de charbon dans le BTP. Il ressort que les mâchefers de charbon sont souvent utilisés dans le béton en remplacement du sable plus coûteux. Il sert aussi comme couche de base dans la construction de routes. Certaines utilisations des mâchefers de charbon sont basées sur ses caractéristiques chimiques plutôt que physiques ; c'est notamment le cas dans l'industrie cimentière, mais ces applications restent limitées.

Nous avons également analysé les travaux effectués sur l'impact des différents ajouts pouzzolaniques sur les propriétés physico-mécaniques des ciments. Il en ressort que les additions pouzzolaniques influencent les propriétés tant à l'état frais qu'à l'état durci. Les données bibliographiques montrent que ces aditions peuvent contribuer à améliorer la porosité, la résistivité électrique ou la résistance à la compression des mortiers. Toutefois, cela dépend de leur vitesse de réactivité dans la matrice cimentaire. Cette analyse bibliographique a aussi montré qu'il y a peu de travaux publiés sur l'utilisation du mâchefer de charbon comme addition minérale de substitution du ciment. Les rares travaux effectués traitent de paramètres tels que la demande en eau, le temps de prise et la résistance à la compression. Il reste donc énormément de travaux à effectuer sur le sujet.

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'approfondir les connaissances sur le comportement de ciment composé à base de mâchefer de charbon. Cela consiste à substituer une partie d'un ciment Portland CEM I de sorte à former de nouveaux liants ayant la composition chimique similaire au ciment Portland composé CEM II. Les ciments élaborés seront ensuite caractérisés par des essais microstructuraux, physiques et mécaniques. La question de la durabilité de nouveaux liants en milieu agressif sera également étudiée.

Chapitre II :

Matériaux et programme expérimental

II. Matériaux et programme expérimental

Cette thèse a pour objectif général la caractérisation de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon. De façon spécifique, il s'agit d'effectuer en laboratoire des essais de performance au niveau rhéologique, physico-chimique, mécanique et de durabilité sur les ciments composés élaborés. Ces essais ont pour but de trouver le taux optimal de la poudre de mâchefer qu'il faut introduire dans le ciment. Ils visent également à s'assurer que les nouveaux ciments élaborés satisfont les exigences chimiques, physiques et mécaniques.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents matériaux utilisés au cours de l'étude à l'exception du mâchefer de charbon qui sera détaillé dans le **Chapitre III**. Les méthodes et essais utilisés pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les propriétés mécaniques sont également explicités.

II.1 MATERIAUX

II.1.1 Le ciment

Le ciment utilisé dans cette étude est un CEM I 42,5 N de la société CIM TOGO. Il a une densité de 3,10 et une masse volumique apparente de 1060 kg/m³. Sa surface spécifique Blaine est de 3565 cm²/g et sa surface spécifique BET est de 1,47 m²/g. La composition chimique et minéralogique du ciment est donnée dans le **Tableau II-1**.

Oxydes (% massique)	CEM I 42,5 N	
SiO ₂	18,6	
CaO	59,6	
Al ₂ O ₃	4,73	
Fe ₂ O ₃	3,11	
K ₂ O	0,26	
Na ₂ O	0,10	
MgO	2,57	
Mn ₂ O ₃	0,09	
TiO ₂	0,24	
Cl	0,03	
SO ₃	2,62	
SrO	0,02	
P205	0,47	
Perte au feu (%)	7,5	
TOTAL	99,9	
Minéraux (%)		
C ₃ S	60,2	
C_2S	14,9	
СзА	7.9	
C4AF	10,1	

Tableau II-1: Composition chimique et minéralogique du ciment

Une analyse granulométrique laser effectuée sur ce ciment donne la courbe présentée à la **Figure II-1**. Elle montre que le ciment a une granulométrie comprise entre 55 μ m et 0,1 μ m avec un diamètre médian (D50) de 10,5 μ m.



Figure II-1: Distribution granulaire du ciment

II.1.2 Le sable

Le sable utilisé est un sable naturel disponible localement. Une analyse granulométrique effectuée sur le sable donne la courbe présentée à la **Figure II-2**. Elle montre que le sable a une granulométrie étalée, car son coefficient d'uniformité (Cu = 3) est supérieur à 2, mais qu'il s'agit d'un sable mal gradué avec un coefficient de courbure Cc égale à 0,9.

L'équivalent de sable montre que le sable utilisé est un sable propre à faible pourcentage de fines argileuses, bon pour un béton de haute qualité. On obtient en effet un équivalent de sable à vue (ESV) de 81,1 et un équivalent de sable au piston (ESP) de 74,5. Sa masse volumique apparente est de 1530 kg/m³, sa masse volumique spécifique est de 2670 kg/m³ et son module de finesse est de 2,90.



Figure II-2: Distribution granulaire du sable (0/5)

II.1.3 Le superplastifiant

Un superplastifiant est utilisé pour la confection des mortiers afin d'améliorer la maniabilité et assurer un bon serrage. Il s'agit du produit SIKA VISCOCRETE KRONO 30 qui est un superplastifiant haut réducteur d'eau à base de copolymère acrylique qui se présente sous la forme d'un liquide prêt à l'emploi. Il a une densité de $1,12\pm0,01$ et un pH de $5,5\pm1$, une teneur en ion Cl⁻ inférieure à 0,1%, une teneur en Na₂O éq. inférieure à 5% et un extrait sec de 33,3 à 36,7%.

II.2 CONFECTION DES CORPS D'EPREUVES

Dans cette étude, les essais sont effectués sur la pâte de ciment et sur le mortier normal. Le choix du mortier se justifie en outre par le fait que la classe de résistance du liant est déterminée par l'essai de compression sur le mortier normalisé conformément à la norme NF EN 196-1 [45]. La pâte à base de ciment et de mâchefer de charbon permet d'étudier plus finement les interactions mises en jeu dans la matrice cimentaire.

Pour ces deux corps d'épreuve, nous étudions quatre formulations différentes. Une formulation témoin à base de CEM I 42,5 et trois formulations d'étude préparées en effectuant une substitution massique partielle du ciment par la poudre de mâchefer de charbon de Tefereyre. Les trois taux de substitution étudiés sont 10%, 15% et 20%. Pour les rapports massiques des différentes formulations, nous considérons la masse de liant L (L = C+M) qui est égale à la somme de la masse de ciment (C) et celle du mâchefer (M).

II.2.1 Confection des pâtes de ciment

Pour la confection de la pâte, un essai de consistance est effectué pour obtenir le rapport E/L permettant d'avoir une pâte de consistance normale pour les quatre formulations.

Le malaxage de la pâte est effectué suivant la procédure suivante : l'eau est introduite en totalité dans le malaxeur en premier puis le ciment est versé dans l'eau et le malaxage est démarré immédiatement pendant trois (03) minutes. Un raclage manuel du bol est effectué à la fin du malaxage.

II.2.2 Confection des éprouvettes de mortier

Le mortier est confectionné suivant les rapports massiques d'un mortier normal classique (sable/liant = 3, eau/liant = 0,5) pour toutes les formulations. Le superplastifiant est utilisé à un rapport adjuvant/liant = 0,02 pour faciliter la mise en place du mortier.

Un malaxeur électrique de capacité 5 litres est utilisé pour la confection des mortiers suivant la procédure:

- le ciment, le sable et le mâchefer (le cas échéant) sont introduits dans le malaxeur ;
- un malaxage à sec de 2 minutes est réalisé ;
- un arrêt de quelques secondes permet l'introduction de toute l'eau mélangée au superplastifiant;
- un malaxage de 2 minutes est de nouveau effectué ;

Le mortier ainsi confectionné est introduit dans les moules (soit $40x40x160 \text{ mm}^3$ soit $\Phi40$ et H60 ou $\Phi50$ et H100) en deux couches. Après l'introduction de chaque couche, un appareil à chocs permet de donner 60 coups à l'éprouvette pour un bon serrage. Les éprouvettes sont alors recouvertes de film plastique pour éviter l'évaporation de l'eau et conservées dans une salle où la température est réglée à 20°C.

Vingt-quatre (24) heures après confection, les éprouvettes de mortier sont démoulées, et conservées dans de l'eau saturée de chaux, afin d'éviter une dissolution de la portlandite, jusqu'au jour de l'essai.

La composition des différentes formulations de pâte et de mortier est donnée dans le **Tableau II-2**.

Tableau 11-2. Identification des unferents metanges					
Corps d'épreuve	Indicatif	Taux de mâchefer	E/L	S/L	
		(%)			
	M0	0	0,5	3	
Montion	M10	10	0,5	3	
Mortier	M15	15	0,5	3	
	M20	20	0,5	3	
	C0	0	0,26	-	
Pâte de ciment	C10	10	0,28	-	
	C15	15	0,29	-	
	C20	20	0,30	-	

Tableau II-2: Identification des différents mélanges

II.3 METHODOLOGIE D'ETUDE

Les différents types d'éprouvettes utilisés pour la réalisation des essais sont donnés dans le **Tableau II-3**. Nous utilisons donc des éprouvettes cylindriques et prismatiques.

Le déroulement de la campagne expérimentale est résumé sur la **Figure II-3**. Les mesures sont effectuées aux échéances de 7, 14, 28, 56 et 90 jours pour la résistance à la flexion et à la compression. Les autres essais sont effectués à 28 et 90 jours.

	•		
Éprouvettes	Essais		
	Granulométrie laser		
	Perméabilité Blaine et BET		
Poudre de ciment et de mâchefer	DRX		
	ICP		
	ATG		
	Perméabilité à gaz		
	Porosité accessible à l'eau		
	Absorption capillaire		
Φ 40 mm, H 60 mm	Résistivité électrique		
	Profondeur de carbonatation		
	Profondeur de lixiviation		
	Profondeur de pénétration d'ions chlorures		
Φ 50 mm, H 100 mm	Module élastique		
40	Résistance à la flexion		
40x40x100 (mmxmmxmm)	Résistance à la compression		
Poudre de mortier	Volume poreux		

Tableau II-3 : Différents types d'éprouvettes utilisés pour les essais



Figure II-3 : Méthodologie de la campagne expérimentale

II.4 DISPOSITIF DE MESURE DES PROPRIETES A L'ETAT FRAIS

Les mesures des propriétés à l'état frais ont pour objectif d'étudier l'effet de l'ajout de la poudre de mâchefer sur la consistance des pâtes et des mortiers, la prise et la stabilité du ciment, la masse volumique à l'état frais et le volume d'air occlus du mortier.

II.4.1 Essais sur la pâte de ciment

II.4.1.1 Essai de coulis au cône de Marsh

La méthode du coulis consiste à mesurer la fluidité d'un coulis de ciment à l'aide d'un cône appelé cône de Marsh (**Figure II-4**). L'essai consiste à mesurer le temps qu'il faut à 350 ml de coulis pour s'écouler à travers un orifice d'évacuation de 5 mm de diamètre.

Pour la confection des coulis, le ciment avec le mâchefer le cas échéant et l'eau sont introduits dans le malaxeur et soumis au malaxage pendant 2 minutes. Un mélange manuel est effectué à la fin du malaxage afin de s'assurer de l'homogénéité du coulis avant le début de l'essai. Les coulis sont confectionnés selon les rapports massiques suivants : E/L = 0.5; A/L = 0.01.

Pour la réalisation de l'essai, le cône de Marsh est bien fixé avec sa partie supérieure horizontale et l'orifice d'évacuation inférieur obturé. Le coulis est versé dans le cône et on démarre le chronomètre au moment où on libère l'orifice inférieur. Le chronomètre est arrêté dès que le trait de jauge de 350 ml dans le cylindre gradué placé sous l'orifice du cône est atteint. Le temps d'écoulement mesuré permet d'évaluer la fluidité du coulis. Ainsi, plus ce temps est long, plus le coulis est visqueux et plus il est court, plus le coulis est fluide.



Figure II-4 : Cône de Marsh utilisé dans la méthode du coulis

II.4.1.2 Essai de consistance du ciment

L'essai de consistance est effectué selon la norme EN 196-3 [46] et consiste à déterminer la quantité d'eau nécessaire à un ciment pour avoir une consistance normalisée. La pâte de ciment de consistance normalisée a une résistance spécifiée à la pénétration d'une sonde normalisée. L'eau nécessaire pour obtenir une telle pâte est déterminée par des essais de pénétration sur des pâtes contenant différentes quantités d'eau [46].

Ainsi, à partir d'une teneur en eau de départ, on prépare une pâte selon la procédure de malaxage présentée dans le paragraphe II-2-1. La pâte est rapidement introduite dans le moule tronconique posé sur une plaque de verre, sans tassement ni vibration excessifs et l'excès est enlevé par un mouvement de va-et-vient effectué avec une truelle maintenue perpendiculairement à la surface supérieure du moule. Puis l'ensemble est placé sur la platine de l'appareil de Vicat (**Figure II-5**).

Quatre minutes après le début du malaxage, la sonde est amenée à la surface supérieure de l'échantillon (moule tronconique) et relâchée sans élan. La sonde s'enfonce dans la pâte. Lorsqu'elle est immobilisée (ou après 30 s d'attente), on mesure la distance « d » séparant l'extrémité de la sonde et de la plaque de base. La teneur en eau retenue est celle permettant d'obtenir une distance « d » entre l'extrémité de la sonde et la plaque de base de $d = 6\pm 1$ mm. Cet essai permet d'avoir l'évolution de la demande en eau des liants contenant les différents taux de poudre de mâchefer.

II.4.1.3 Temps de prise du ciment

L'objectif de l'essai de prise est de déterminer le début et la fin de prise des pâtes de ciment. Il est important de connaître ces valeurs pour pouvoir évaluer le temps disponible pour la mise en place correcte des mortiers et des bétons qui seront ensuite confectionnés.

Le temps de prise est effectué suivant la norme EN 196-3 [46] et est mesuré à l'aide d'une aiguille de Vicat automatique de marque CONTROLAB qui permet de suivre dans le temps l'évolution de la consistance d'une pâte de consistance normalisée. Avec l'appareil de Vicat équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre, on détermine le début de prise et la fin de prise.

Pour cela, une pâte de consistance normalisée est préparée et est rapidement introduite dans le moule tronconique posé sur une plaque de verre, sans tassement ni vibration excessifs. L'excès de mortier est retiré avec une truelle et mouvement de va-et-vient effectué avec une truelle maintenue perpendiculairement à la surface supérieure du moule. L'ensemble est placé sur la platine de l'appareil de Vicat et on démarre les mesures. Une minute après, l'aiguille est relâchée sans élan (sans vitesse) dans la pâte et la distance « d » séparant l'extrémité de l'aiguille de la plaque de base est enregistrée. L'opération est recommencée à des intervalles de temps convenablement espacés de dix (10) minutes.

Lorsque l'aiguille s'arrête à une distance « d » du fond du moule tel que d = $4mm \pm 1$ mm on dit que la prise a commencé. Ce moment, mesuré à partir du début du malaxage, est appelé « temps de début de prise ». Le « temps de fin de prise » est celui au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5 mm.



Figure II-5 : Appareil de Vicat

II.4.1.4 Essai de stabilité du ciment

L'essai de stabilité permet de s'assurer que le ciment ne contient pas de substances susceptibles de provoquer une expansion dangereuse au cours du temps. Les constituants du ciment qui sont susceptibles de générer une expansion sont le gypse ajouté au moment du broyage afin de régulariser la durée de prise, la chaux libre et la magnésie libre. Selon la norme EN 197-1 [14], l'expansion des ciments ne doit pas dépasser 10 mm.

L'essai de stabilité est effectué suivant la norme EN 196-3 [46]. Il consiste à confectionner une pâte de consistance normalisée, qui est introduite dans le moule de Chatelier. Après remplissage, le moule est conservé 24 h dans une salle à un taux d'humidité de $100\%\pm5\%$ et une température de $20^{\circ}C\pm2^{\circ}C$. Au bout de ce temps, l'écartement A entre les pointes des aiguilles est mesuré à 0,5 mm près. Le moule est alors entreposé dans le bain d'eau à $20^{\circ}C$ qui est porté à ébullition pendant 3 h \pm 5 min. Soit B l'écartement entre les pointes des aiguilles lorsque le moule, après refroidissement, est revenu à la température de 20 °C. La stabilité S est caractérisée par la valeur B-A exprimée en mm à 0,5 mm près.

$$S(mm) = B - A$$
 Éq. II-1

II.4.2 Essais sur le mortier frais

II.4.2.1 L'affaissement au mini cône d'Abrams

L'essai d'affaissement est effectué suivant la norme EN 12350-2 [47] à l'aide d'un minicône d'Abrams dont les dimensions intérieures sont les suivantes :

- diamètre de base inférieure : 100 mm
- diamètre de base supérieure : 50 mm
- hauteur : 150 mm

Pour la mesure de l'affaissement, du mortier est confectionné suivant la procédure présentée dans le paragraphe II.2.2 et est immédiatement introduit dans le cône. L'introduction du mortier est effectuée en deux couches et chaque couche subit un compactage de 12 coups à l'aide d'une tige métallique de diamètre 10 mm. Après le compactage, le surplus est retiré avec une truelle et une première mesure de la hauteur Hi du mortier est effectuée. Le cône est alors retiré à la verticale et après une minute d'attente, une seconde mesure de la hauteur Hf du mortier est effectuée. La différence entre Hi et Hf donne l'affaissement du mortier qui permet de mesurer sa consistance.

II.4.2.2 La masse volumique apparente

La masse volumique apparente du mortier frais est déterminée conformément à la norme EN 1015-6 [48]. L'essai consiste à introduire le mortier frais après malaxage dans un récipient de volume et de masse connus. La pesée du récipient contenant le mortier donne la masse du mortier dans le récipient par soustraction de la masse du récipient vide. La masse volumique apparente du mortier est donnée par le rapport entre la masse du mortier sur le volume du récipient.

II.4.2.3 Le volume d'air occlus

L'air occlus correspond au volume d'air entrainé dans le mortier lors du malaxage. Ce volume dépend des paramètres de formulation tels que le type de granulat, le rapport E/C, le type de superplastifiant, etc.

Le volume d'air occlus des mortiers est déterminé à l'aide d'un aéromètre à mortier de 1L de capacité (**Figure II-6**), suivant la norme EN 12350-7 [49]. La mesure du volume d'air occlus applique la loi de Boyle-Mariotte et consiste à appliquer à un volume connu de mortier une pression donnée qui comprime le volume d'air occlus. La teneur en air du mortier est lue directement sur l'affichage gradué de l'aéromètre.



Figure II-6 : Aéromètre à mortier

II.4.2.4 Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation est la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment provenant de diverses réactions qui se produisent dans la pâte. Sa mesure est importante, car elle peut engendrer des dégradations de l'ouvrage si elle est trop élevée.

Dans cette étude, la mesure de la chaleur d'hydratation est effectuée suivant la norme EN 196-9 [50] à l'aide d'un calorimètre semi-adiabatique présenté à la **Figure II-7**. Cet essai consiste à déterminer, en fonction de l'évolution de la température, la chaleur libérée lors de l'hydratation des ciments. Pour cela, du mortier confectionné suivant le mode opératoire présenté au paragraphe II.2.2 est introduit dans le calorimètre juste après la gâchée. Une sonde de température placée à l'intérieur du mortier permet de relever l'élévation de température. La chaleur d'hydratation Q à un instant t est calculée à partir de l'équation **Eq.II-2** :

$$Q = \frac{c}{m_c} \theta + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \cdot \theta \cdot dt$$
 Éq. II-2

$$C = 0.75(m_c + m_s) + 3.76.m_e + 1.3.m_b + \mu$$
 Éq. II-3

Et

$$\alpha = a + b * \theta$$
Éq. II-4

- \circ m_c, m_s, m_e, m_b : masse de ciment, sable, eau dans l'éprouvette et de la boîte (g)
- o t: durée d'hydratation (h)
- \circ C : capacité thermique du calorimètre et de l'éprouvette (J °C⁻¹)
- α : coefficient de déperdition thermique du calorimètre (J h⁻¹ °C⁻¹)
- \circ θ : échauffement de l'éprouvette à l'instant t (différence entre la température de l'éprouvette et la référence) (°C)
- \circ μ : capacité thermique du calorimètre vide (J °C⁻¹)
- o a, b : paramètre spécifique d'étalonnage du calorimètre

Le premier terme de la relation Éq. II-2 désigne la chaleur accumulée dans le calorimètre et le deuxième terme, la perte de chaleur vers l'extérieur.



Figure II-7: Calorimètre semi-adiabatique pour la mesure de la chaleur d'hydratation

II.5 DISPOSITIF DE MESURE DES PROPRIETES A L'ETAT DURCI

II.5.1 Mesure des propriétés physico-chimiques

II.5.1.1 Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases cristallines par détermination des distances interréticulaires. Elle est donc applicable aux minéraux, aux roches, aux cristaux ou à tout autre matériau possédant des éléments cristallisés. Les principes de l'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X sont présentés en **Annexe I**.

Dans la présente étude, le DRX est effectué sur des poudres à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Discover (**Figure II-8**). La source de rayon est un Cu monochromatisé K α 1 (Ge 111) avec un détecteur linéaire rapide Lynx Eye. Les échantillons de poudre sont disposés sur des porte-échantillons standards de 1 à 2 mm de profondeur, 25 mm de diamètre et pouvant contenir environ 1g de poudre. L'échantillon est disposé de sorte à avoir une surface bien plane afin de respecter le plan 0 de la plaquette pour une détection des rayons diffractés.

Les phases minérales sont reconnues en analysant les diffractogrammes à l'aide d'un logiciel X'Pert HighScore Philips analytical. Le logiciel cherche, dans la base de données, les fiches les plus proches du diffractogramme. Ce sont des fiches probables, le choix final des fiches à retenir se base sur l'histoire de l'échantillon et la composition élémentaire obtenue dans l'analyse chimique.



Figure II-8 : Diffractomètre Bruker D8 Discover

II.5.1.2 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs comme le cas des réactions de déshydratation, décarbonatation...) ou un gain de masse (fixation de gaz comme le cas des réactions d'oxydations, hydratation...). Dans un matériau cimentaire, cette technique permet de quantifier la portlandite et la calcite. Les principes de l'analyse thermique sont présentés en **Annexe II**.

Dans notre étude, nous utilisons un appareil METTLER TOLEDO (**Figure II-9**) permettant l'obtention simultanée des signaux ATG-DSC. Pour chaque mesure, une quantité de 20 à 50 mg de matériau en poudre sèche est introduite dans l'appareil et soumise à une montée en température linéaire de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de 10°C/minute. À la fin de l'essai, le logiciel de traitement accompagnant l'appareil permet de récupérer les Coubes ATG et DSC ainsi que la dérivée de l'ATG.

L'échantillon est séché jusqu'à masse constante avant l'essai afin de s'affranchir de la variabilité qui pourrait provenir de l'état hydrique initial de l'échantillon. Pour éviter de décomposer certains éléments avant l'essai d'analyse thermique, le séchage est effectué à une température inférieure à 60°C.



Figure II-9: Analyseur thermogravimétrique METTLER TOLEDO

II.5.1.3 Distribution poreuse

Dans cette étude, la distribution poreuse est déterminée sur de la poudre de mortier de granulométrie inférieure à 100 μ m. Le calcul de la répartition des pores dans le mortier est effectué suivant la méthode BJH. Ce calcul est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme de sorption-désorption d'azote. La méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda [51], fait le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, tel que la distribution de tailles de pores.

Pour l'isotherme de sorption d'azote gazeux, nous avons utilisé un analyseur d'isotherme Gemini VII 2390 présenté à la **Figure II-10**. L'azote gazeux est injecté 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 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.

La distribution poreuse est calculée automatiquement par le programme inclus dans l'analyseur. Le principe de la méthode BJH repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.



Figure II-10: Analyseur de l'isotherme d'azote Gemini VII 2390

II.5.1.4 Perméabilité au gaz

La perméabilité se définit comme le mouvement d'un fluide dans un milieu poreux sous une charge de pression appliquée. Elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité des pores [52]. 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. La **Figure II-13** montre l'influence de la structure des pores vis-à-vis de la résistance au flux. La perméabilité du béton est fortement influencée par les paramètres du milieu poreux comme la porosité, la tortuosité et la connectivité.

Plusieurs lois règlent le phénomène d'écoulement dans le milieu poreux, les plus citées étant la loi de Darcy et de Fick. Les notions générales sur l'écoulement en milieu poreux selon la loi de Darcy et les principes de mesure de la perméabilité sont présentées en **Annexe III**.



Figure II-11 : Effet des paramètres influençant la perméabilité [53]

Dans le cas de la percolation d'un gaz à travers un échantillon de matériau poreux, la première condition est d'utiliser un gaz inerte vis-à-vis de la structure poreuse. L'air humide pose donc des problèmes ainsi que le dioxyde de carbone CO₂, en raison de leur interaction avec les composés de la pâte de ciment hydratée (carbonatation notamment).

Les gaz couramment utilisés pour la mesure de la perméabilité au gaz sont l'hélium, l'azote, l'oxygène, le méthane, l'argon. Dans le cadre de cette thèse, l'hélium est utilisé comme fluide de percolation pour toutes les mesures de perméabilité au gaz. Ce choix est justifié par la très faible masse atomique de ce gaz, et son très faible rayon atomique qui lui permet de percoler les pores les plus fins.

Au laboratoire, la mesure de perméabilité au gaz est réalisée à l'aide d'un perméamètre à charge constante. Le principe consiste à maintenir une différence de pression gazeuse constante entre les deux extrémités de l'échantillon étudié et à mesurer le débit résultant lorsque le régime permanent est établi. L'essai est effectué sur des éprouvettes cylindriques de mortier de diamètre 40 mm et de hauteur 60 mm. Les échantillons sont pré-séchés à l'étuve à 105°C jusqu'à la masse constante avant le début des mesures. Le dispositif expérimental utilisé comporte :

- une cellule porte-échantillon qui permet d'injecter le gaz de percolation et qui assure l'étanchéité latérale de l'éprouvette par l'intermédiaire d'une membrane en caoutchouc frettée par de l'air comprimé ou par le même gaz de percolation ;
- une bouteille d'hélium de 200 bars munit d'un détendeur permettant de disposer de pressions comprises entre 0 et 10 bars avec une précision de 0,1 bar ;
- une pompe à vide ;
- un débitmètre massique permettant de mesurer le débit de gaz à la sortie de la cellule de perméabilité ;



Figure II-12 : Schéma représentatif du dispositif expérimental pour les mesures de perméabilité au gaz [54]

II.5.1.5 Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente

La porosité accessible à l'eau mesure le pourcentage des vides connectés avec la surface, à l'intérieur de la masse du matériau. Elle mesure donc la porosité communicante ou porosité ouverte du matériau accessible par l'eau. La porosité Φ est définie par le rapport entre le volume des vides accessible à l'eau (Vp) et le volume total (V) du matériau. Dans cette étude, le mode opératoire suivi pour la détermination de la porosité accessible à l'eau est celui recommandé par l'AFPC-AFREM [55]. Les mesures sont effectuées sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 40 mm et de hauteur 60 mm. Le principe général consiste à déterminer le volume des pores en mesurant le poids d'eau que l'on fait pénétrer dans un échantillon du matériau, en le saturant sous vide. Le volume de l'échantillon est évalué indirectement par pesée hydrostatique.



Figure II-13: Dispositifs de saturation des échantillons et de pesée hydrostatique

L'essai consiste à immerger dans de l'eau sous vide pendant 48 heures les échantillons après les avoir maintenus sous vide pendant 24 heures. Le volume apparent de l'éprouvette est déterminé par pesée hydrostatique en pesant l'éprouvette saturée dans l'air et dans l'eau. Les échantillons sont ensuite séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de masse afin d'obtenir la masse sèche. Le poids de l'eau ayant pénétré les pores de l'échantillon correspond à la différence entre le poids de l'éprouvette saturée en eau et celui de la même éprouvette séchée.

La porosité accessible à l'eau est calculée selon la formule :

$$\Phi = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} * \rho_{eau}$$
Éq. II-5

La masse volumique apparente est calculée selon la formule :

$$\rho_{app} = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} * \rho_{eau}$$
Éq. II-6

Ou :

Mair : la masse dans l'air de l'échantillon saturé

Meau : la masse dans l'eau de l'échantillon saturé

Msec : la masse sèche de l'échantillon

II.5.1.6 Absorption capillaire

Les pores capillaires ont un rayon compris entre 0,01 et 100 µm et correspondent aux espaces de la matrice cimentaire non comblés par les hydrates. Ils sont initialement occupés par l'eau en formant un réseau continu. Ils occupent la plupart du volume de vide dans le matériau et conditionnent les mécanismes de transfert. Leur volume diminue progressivement au cours de l'hydratation. La réaction pouzzolanique qui engendre la formation d'une quantité plus importante de C-S-H, comble également une partie de cette porosité capillaire.

L'absorptivité est définie comme un transfert des liquides dans un matériau poreux dû à des tensions de surface dans les capillaires. L'absorption se fait habituellement en deux phases. Une première phase correspondant à l'absorption initiale qui désigne la période de remplissage des plus gros capillaires, et une deuxième phase désignant la période de remplissage des capillaires les plus fins. Aussi, plus le réseau poreux est fin, plus la cinétique d'absorption et par conséquent le coefficient d'absorption sont faibles.

L'essai d'absorption capillaire mesure le taux d'absorption d'eau par succion capillaire des éprouvettes de mortier, non saturées, mises en contact avec de l'eau sans pression hydraulique. Dans cette étude, l'essai est effectué selon la procédure AFPC- AFREM [55].

Les éprouvettes sont imperméabilisées sur leurs faces latérales à l'aide de silicone et leurs masses initiales sont mesurées. Elles sont ensuite immergées dans l'eau sur une hauteur maximale de 5 mm à l'aide de cales. Le récipient (**Figure II-15**) dans lequel sont placées les éprouvettes est muni d'un couvercle pour éviter l'évaporation de l'eau. À chaque échéance, les éprouvettes sont sorties du récipient, essuyées à l'aide d'une éponge humide, pesées, puis replacées dans le récipient. Les échéances sont les suivantes : 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8 ; 24 heures. L'essai est terminé après 24 heures.



Figure II-14 : Montage expérimental pour l'essai d'absorption capillaire

Le coefficient d'absorption capillaire est défini par la relation suivante :

$$C_a(kg/m^2) = \frac{M_x - M_0}{A}$$
 Éq. II-8

Où M_x est la masse de l'éprouvette à une échéance donnée (kg), M_0 est la masse initiale de l'éprouvette (kg) et A la section de l'éprouvette (m²) en contact avec l'eau.

II.5.1.7 Résistivité électrique

La résistivité électrique est définie comme la capacité d'un milieu à s'opposer au passage du courant. Elle est calculée à partir de la loi d'Ohm :

$$R = \rho * \frac{L}{s}$$
Éq. II-7

Où ρ est la résistivité en Ohm.m, R la résistance en Ohm, L la longueur de l'éprouvette en m et S la surface de sa section en m².

Dans la roche, la circulation du courant est produite selon trois modes de conduction [56, 57] : la conduction électronique ou métallique représentée par le mouvement macroscopique d'électrons libres sans transport de matière, la conduction électrolytique associée aux mouvements des ions contenus dans l'eau saturant les pores du matériau et la conduction diélectrique liée aux mouvements d'oscillations microscopiques des électrons autour du noyau des atomes constituant le matériau. Tout comme une roche, le béton est un matériau hétérogène composé de granulats de tailles variables, d'une matrice (la pâte de ciment) et d'une porosité remplie par des fluides (air et/ou eau). La résistivité des granulats étant considérée très élevée, le courant circule principalement dans la pâte et la porosité et selon son degré d'humidité. Un béton humide se comporte comme un électrolyte c'est-à-dire que le courant circule essentiellement dans la pâte de ciment [58].

Dans cette thèse, les mesures ont été réalisées sur des mortiers totalement saturés. Par conséquent, la circulation du courant est liée, principalement, à la conduction électrolytique. Elle est donc régie par la porosité, la connectivité et la tortuosité du réseau poral, mais également par la nature du fluide et le degré de saturation du matériau [59].

* Protocole utilisé

La mesure de la résistivité porte sur des éprouvettes cylindriques de mortier saturées de diamètre $\Phi = 40$ mm et de hauteur H = 60mm. Ces éprouvettes sont placées entre deux électrodes (des plaques en acier inoxydable), le contact entre le mortier et les électrodes étant assuré par deux éponges minces, humides et de diamètre identique à celui de l'éprouvette de mortier. Les électrodes sont reliées à un voltmètre et un ampèremètre qui donnent l'intensité et la tension aux bornes de l'éprouvette.



Figure II-15 : Dispositif de mesure de la résistivité électrique

II.5.1.8 Mesure du retrait

Le retrait est par définition la diminution d'une ou plusieurs dimensions d'un matériau par suite de solidification, de refroidissement ou de transformation chimique. Dans le cas du béton ou du mortier, le retrait qui se produit en l'absence de charge appliquée est dû à un départ d'eau en interne (par transformation, diffusion...) et/ou en externe (évaporation, séchage...). On distingue différents types de retrait :

Le retrait d'origine physico-chimique (endogène) se produisant sans échange hydrique avec l'extérieur :

- le *retrait chimique* encore appelé *contraction Le Chatelier* est dû au fait que le volume absolu de la pâte de ciment hydraté est inférieur à la somme du volume absolu du ciment anhydre et de l'eau utilisée pour son hydratation.
- le *retrait endogène* (appelé aussi retrait d'autodessiccation ou retrait d'hydratation) est une conséquence de la consommation interne d'eau lors de l'hydratation du ciment.
- le *retrait thermique* est une conséquence de l'augmentation de température due aux réactions chimiques d'hydratation. À son maximum, la température du béton peut atteindre 40 à 50°C lors de la prise. La diminution de température qui se produit ensuite provoque des gradients de déformation qui induisent des autocontraintes qui peuvent provoquer des fissures à la surface du béton, plus froide que le cœur de la section.

Le retrait d'origine hydrique (exogène) qui se produit avec échange d'eau et d'humidité vers l'extérieur (séchage) :

- le *retrait de dessiccation* (ou de séchage) se produit par diffusion de l'eau vers les faces exposées au séchage en présence d'un gradient hydrique entre le béton et l'air ambiant. Ce retrait se produit très lentement et dure plusieurs années.
- le *retrait de carbonatation* dû à l'évaporation de l'eau issue de la carbonatation de la portlandite du ciment.

Les mesures de retrait effectuées dans ce travail portent sur le retrait total qui englobe tous les types de retraits cités plus haut y compris le retrait d'autodessiccation.

✤ Protocole de mesure

Pour la mesure de retrait, des éprouvettes de mortier 40x40x160 mm³ sont confectionnées et conservées dans une salle à 20°C et 100% d'humidité. Vingt-quatre heures après la confection des mortiers, les éprouvettes sont démoulées et les mesures commencent avec des lectures assez rapprochées au départ qui deviennent plus espacées avec le temps.

Pour le retrait endogène, les éprouvettes sont protégées par une double couche d'aluminium pour éviter les échanges avec l'extérieur (**Figure II-16**). Pour la mesure du retrait total, aucun traitement préalable n'est effectué (**Figure II-17**).

Tous les échantillons sont placés dans une chambre climatisée ($T = 20^{\circ}C \pm 1$, $HR = 50\% \pm 5$) où les mesures sont effectuées à l'aide d'un retractomètre équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures avec une exactitude inférieure ou égale à 0,005 mm. Une tige étalon de 160 mm de longueur permet de régler le zéro du retractomètre. Cette tige est en Invar de façon à ce que les variations de température qu'elle peut connaître au cours de la manipulation n'entraînent pas de modification appréciable de sa longueur.

La déformation de retrait est déterminée par la formule suivante :

$$\varepsilon_{retrait} = \frac{\Delta L}{L}$$
 Éq. II-9

avec
$$\Delta L = l_i - l_0$$
 Éq. II-10

Où l_0 correspond à la mesure de référence, soit la longueur mesurée lors de la première échéance, l_i est la mesure relevée à un instant t et L est la longueur initiale de l'éprouvette entre les faces des deux plots de mesure en contact avec le mortier.



Figure II-16 : Mesure de retrait endogène



Figure II-17 : Mesure de retrait libre de dessiccation

II.5.2 Mesure des propriétés mécaniques

II.5.2.1 La résistance à la flexion et à la compression

Les essais de flexion et de compression sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques conformément à la norme NF EN 196-1 [45]. Les éprouvettes de dimension 40x40x160 mm³ sont d'abord soumises à un essai de flexion 3 points et les demi-éprouvettes obtenues sont testées en compression jusqu'à la rupture. L'essai de flexion est effectué sur trois éprouvettes de chaque formulation et les six demi-éprouvettes obtenues sont alors testées en compression.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une presse mécanique de type Proeti d'une capacité de 200 kN. L'acquisition des données est assurée par le logiciel de la presse. L'essai est piloté en déplacement avec une vitesse de 0,25 mm/minute.



Figure II-18: Dispositif de rupture des éprouvettes à la flexion trois points et en compression [45]

II.5.2.2 Le module d'Young

La mesure du module d'Young est réalisée sur des éprouvettes cylindriques $\phi = 50$ mm et h = 100 mm équipées d'un dispositif composé de trois LVDT et deux anneaux supports comme le montre la **Figure II-19**. Une presse mécanique de type InstronR de capacité 200 kN est utilisée. Les deux anneaux sont en aluminium et permettent de disposer chaque LVDT à 120° par rapport à l'autre. L'extrémité de chaque capteur repose sur l'anneau inférieur permettant ainsi de mesurer la déformation longitudinale de l'éprouvette. Les anneaux sont fixés de façon à mesurer la déformation d'une portion centrale de 50 mm de hauteur située au milieu de l'éprouvette. Le capteur de force et les trois LVDT sont reliés à une carte d'acquisition (5000 IMP Analog input Ethernet interface, marque Mobrey, Reference 5000 1K E), qui transmet les informations à un ordinateur via la carte Ethernet. Le traitement et l'enregistrement des données acquises se font au moyen du logiciel 5000 IMPView.



Figure II-19: Dispositif de mesure du déplacement axial sous charge de compression

Le module d'élasticité est déterminé à l'aide de courbe contrainte/déformation tracée avec les données récupérées. La déformation axiale considérée est la déformation moyenne indiquée par les trois capteurs. L'expression utilisée pour le calcul est celle utilisée par K. HANNAWI [54] dans ses travaux de thèse :

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} = \frac{\sigma_{33} - \sigma_5}{\varepsilon_{33} - \varepsilon_5}$$
Éq. II-11

- σ_{33} : 33% de la résistance en compression (σ_{max})
- $\sigma_5:5\%$ de la résistance en compression
- ϵ_{33} : Déformation moyenne sous la contrainte σ_{33}
- ϵ_5 : Déformation moyenne sous la contrainte σ_5
II.6 CONCLUSION PARTIELLE

Ce chapitre présente les caractéristiques des différents matériaux autres que la poudre de mâchefer de charbon ainsi que la formulation des divers corps d'épreuves utilisés pour les travaux. Ainsi les essais seront effectués sur la pâte de ciment et sur le mortier normal dans lesquels des pourcentages variables de ciment Portland (10%, 15% et 20%) ont été remplacés par des quantités massiques identiques de poudre de mâchefer.

Sont présentés également les techniques expérimentales associant essais de caractérisation à l'état frais et à l'état durci, appliquées aux corps d'épreuves.

Dans le prochain chapitre, nous suivrons les protocoles de ce chapitre pour caractériser le mâchefer de charbon de Tefereyre utilisé dans notre thèse.

Chapitre III :

Caractérisation du mâchefer de charbon de Tefereyre

III. Caractérisation du mâchefer de charbon de Tefereyre

Dans ce chapitre, nous avons précisé l'origine du mâchefer utilisé dans cette étude et nous avons procédé à sa caractérisation physique, chimique, minéralogique et environnementale.

III.1 ORIGINE ET CARACTERISATION DU MACHEFER DE CHARBON DE TEFEREYRE

III.1.1 Origine du mâchefer de charbon de Tefereyre

Le mâchefer de charbon utilisé dans cette étude provient de la Société Nigérienne de Charbon (SONICHAR) qui produit l'électricité à partir du charbon extrait localement sur le site de Tefereyre, à 75 km au nord-ouest d'Agadez au Niger. La SONICHAR a été créée en 1975 dans le cadre de recherche de voies et moyens pour réduire la dépendance énergétique du Niger. Elle possède une centrale équipée de deux tranches thermiques de puissance 18,8 MW et rejette annuellement plus de 150 000 tonnes de sous-produits industriels appelés « **mâchefers de charbon** » qui sont stockés dans ces usines (**Image III-1**). À ce jour, plus de six (06) millions de tonnes de ce mâchefer sont ainsi entreposés à ciel ouvert sur le site. Des analyses ont été effectuées sur ce mâchefer à l'état sec et à l'état humide, par le laboratoire SOMAIR (filiale AREVA), pour vérifier l'absence d'uranium et de contamination radioactive. Elles n'ont révélé aucune présence significative d'uranium ni de contamination radioactive. C'est sur ce mâchefer exempt de contamination que porte notre travail qui étudie les potentialités de sa valorisation dans l'industrie cimentaire.



Image III-1: Montagne de mâchefer de charbon à la SONICHAR

III.1.2 Préparation de la poudre de mâchefer

Le mâchefer de charbon à l'état brut se présente sous forme de granules de dimensions comprises entre 75 μ m et 12,5 mm. Sa courbe granulométrique est représentée sur la **Figure III-1**.



Figure III-1: Courbe granulométrique du mâchefer brut

Pour notre étude, ce mâchefer brut a été broyé de façon artisanale à l'aide d'un moulin à farine puis tamisé à 80 μ m avant d'être soumis aux essais de caractérisations physique et environnementale.

III.2 CARACTERISATION PHYSIQUE DE LA POUDRE DE MACHEFER

La caractérisation a porté principalement sur les propriétés qui peuvent avoir une forte incidence sur le comportement du ciment que nous nous proposons d'élaborer en utilisant ce mâchefer comme addition minérale. Nous avons notamment effectué l'analyse granulométrique de la poudre obtenue par broyage, et déterminé sa surface spécifique (Blaine et BET) et sa masse volumique.

III.2.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique laser effectuée sur la poudre de mâchefer donne la courbe représentée à la **Figure III-2**. La taille des grains est comprise entre 0,1 μ m et 80 μ m avec un diamètre médian (D50) de 16,2 μ m. Cette poudre est donc plus fine que celle de Cheriaf *et al.* [7] qui présentait un diamètre médian de 35 μ m et on sait que la réactivité pouzzolanique est d'autant meilleure que les grains sont fins.

Cette poudre de mâchefer a néanmoins une granulométrie plus grossière que celle du ciment CEM I de base dont le D50 est de 10,5 μ m (**Figure II-1**). L'ajout de la poudre de mâchefer en substitution massique au ciment va donc provoquer une diminution de la finesse du mélange et pourrait modifier l'empilement granulaire des ciments à élaborer.



Figure III-2: Distribution granulaire de la poudre de mâchefer

III.2.2 Surface spécifique Blaine et BET

La surface spécifique d'une poudre est par définition la somme des surfaces développées de tous les grains contenus dans une unité de masse de ce matériau. C'est une grandeur qui est généralement utilisée pour caractériser la finesse de mouture des ciments. Elle détermine la cinétique des réactions d'hydratation et conditionne aussi les processus physiques qui accompagnent la prise du ciment.

Les surfaces spécifiques Blaine et BET de la poudre de mâchefer sont données dans le **Tableau III-1**. On note une surface spécifique Blaine de 4109 cm²/g et BET de 3,67 m²/g. Ce qui indique que la poudre de mâchefer a une surface spécifique, aussi bien Blaine que BET, plus élevée que celle du ciment CEM I qui est de 3565 cm²/g et 1,47 m²/g respectivement. Ce résultat en apparence contradictoire avec la finesse plus grande des grains de ciment pourrait s'expliquer si l'on admet que les grains de mâchefer possèdent une porosité intragranulaire. Celle-ci contribuerait en effet à augmenter leur surface de contact avec le gaz adsorbant et donc leur surface spécifique. Nous nous proposons de le vérifier dans les paragraphes suivants par observation microscopique au MEB.

III.2.3 Masse volumique apparente et spécifique

La masse volumique est un paramètre important qui intervient dans la formulation des matériaux cimentaires et notamment dans le calcul des masses à prélever. Les masses volumiques apparente et réelle de la poudre de mâchefer sont données dans le **Tableau III-1**. Elles sont respectivement de 770 kg/m³ et 2310 kg/m³. Ces valeurs qui sont dans les intervalles de valeurs retrouvées dans la littérature montrent que la poudre de mâchefer est plus légère que le ciment CEM I de base, et que son introduction dans le ciment donnera des ciments de plus faibles densités.

Essais	Résultats obtenus			
Masse volumique spécifique (kg/m ³)	2310			
Masse volumique apparente (kg/m ³)	770			
Surface spécifique BET (m²/g)	3,67			
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	4109			

Tableau III-1: Propriétés physiques de la poudre de mâchefer

III.3 CARACTERISATIONS CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE

Nous avons ensuite procédé à des analyses microscopique, chimique, minéralogique et thermique de la poudre en utilisant différentes techniques ; microscopie électronique à balayage (MEB), ICP-OES (Inductive Coupled Plasma- Optique Emission Spectrometry), diffractométrie de rayons X, thermogravimétrie.

III.3.1 Observation et analyse élémentaire au Microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) révèle la morphologie des grains de la poudre de mâchefer. L'**Image III-2** montre que la poudre de mâchefer a une structure grenue avec des grains à morphologie anguleuse à forme irrégulière résultant du broyage effectué. On remarque également que la poudre de mâchefer présente une porosité intragranulaire nettement visible sur l'**Image III-2**. C'est cette porosité qui explique la surface spécifique plus élevée, et la masse volumique plus faible de ce mâchefer comparativement au ciment. Elle laisse présager d'une absorption d'eau plus élevée lors du gâchage.

La composition chimique élémentaire a été effectuée sur plusieurs points de l'échantillon appelés spectre.



Image III-2: Observation et position des spectres analysés au MEB de la poudre de mâchefer

La **Figure III-3** donne les résultats de l'analyse du spectre 72 et du spectre 74. Nous pouvons remarquer que la composition élémentaire du mâchefer varie légèrement d'une zone à une autre. Néanmoins, elle montre la présence d'oxygène, de silicium et d'aluminium en grande quantité en pourcentage atomique : entre 50,53 et 46,79 % pour l'oxygène, entre 27,35 et 23,23 % pour le silicium et entre 17,63 et 16,74 % pour l'aluminium. En faibles quantités apparaissent : le fer entre 6,27 et 1,55 %, le potassium entre 3,15 et 1,87 % et le titane entre 2,31 et 0,96 %. Enfin, sous forme de trace dans certaines zones ont été identifiés du magnésium, et du calcium.

Si Spectre 72	Élément	%	%
		Masse	atomique
	O (K)	33,71	50,53
5 massique 40%	Al (K)	18,83	16,74
	Si (K)	27,21	23,23
-00 -	K (K)	3,04	1,87
	Ca (K)	0,69	0,41
	Ti (K)	1,91	0,96
	Fe (K)	14,61	6,27
	Total:	100	100
- S	Élément	%	%
		Masse	atomique
			avonnque
	O (K)	31,86	46,79
20 ⁻ [4] Ti [- - - - - - - - - - - - -	O (K) Mg (K)	31,86 0,79	46,79 0,77
20 [4] Ti 	O (K) Mg (K) Al (K)	31,86 0,79 20,25	46,79 0,77 17,63
20- (4) 	O (K) Mg (K) Al (K) Si (K)	31,86 0,79 20,25 32,69	46,79 0,77 17,63 27,35
20- [4] 	O (K) Mg (K) Al (K) Si (K) K (K)	31,86 0,79 20,25 32,69 5,25	46,79 0,77 17,63 27,35 3,15
20- (A) 	O (K) Mg (K) Al (K) Si (K) K (K) Ca (K)	31,86 0,79 20,25 32,69 5,25 0,77	46,79 0,77 17,63 27,35 3,15 0,45
20- PA	O (K) Mg (K) Al (K) Si (K) K (K) Ca (K) Ti (K)	31,86 0,79 20,25 32,69 5,25 0,77 4,71	46,79 0,77 17,63 27,35 3,15 0,45 2,31
20- PA 	O (K) Mg (K) Al (K) Si (K) K (K) Ca (K) Ti (K) Fe (K)	31,86 0,79 20,25 32,69 5,25 0,77 4,71 3,68	46,79 0,77 17,63 27,35 3,15 0,45 2,31 1,55

Figure III-3: Analyse spectrale des particules de mâchefer

III.3.2 Composition chimique de la poudre de mâchefer par ICP

La préparation des échantillons à analyser est effectuée par fusion de la poudre de mâchefer avec le métaborate de lithium (LiBO₂) suivi de leur dissolution dans l'acide nitrique. Les éléments mis en solution sont ensuite dosés par spectrométrie d'émission optique par plasma induit couplé - ICP-OES (Inductive Coupled Plasma- Optique Emission Spectrometry) de type Perkin Elmer TM optima 7000 DV équipé d'un capteur CCD (**Image III-3**).



Image III-3: ICP-OES de type Perkin Elmer TM optima 7000 DV

Les résultats obtenus (en pourcentage massique des oxydes des éléments chimiques) sont donnés au **Tableau III-2**. On constate que le mâchefer de charbon de Tefereyre est constitué à plus de 79% de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. Ce résultat concorde avec les valeurs rencontrées dans la littérature sur la composition chimique des mâchefers [7].

On remarque aussi que le mâchefer de Tefereyre est pauvre en chaux avec un pourcentage massique de CaO égale à 0,41%. Ainsi, de par sa composition, la poudre de mâchefer correspond à une cendre volante de type F selon la norme ASTM C 618 [18].

Oxydes (% massique)	Mâchefer
SiO ₂	53,2
Al ₂ O ₃	22,2
Fe ₂ O ₃	4,36
CaO	0,41
K ₂ O	1,90
Na ₂ O	0,22
MgO	0,56
Mn ₂ O ₃	0,01
TiO ₂	1,67
Cl	0,01
SO ₃	0,30
SrO	0,01
P ₂ O ₅	0,04
Perte au feu (%)	15,0
TOTAL	99,9

Tableau III-2: Composition chimique de la poudre de mâchefer

III.3.3 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X

La **Figure III-4** présente le diffractogramme du mâchefer de charbon de Tefereyre. Il montre la présence de minéraux de quartz, de mullite et d'hématite. On observe également un halo centré autour de 2 théta égale à 25° indiquant la présence d'une phase amorphe. Ce résultat concorde avec ceux trouvés dans la littérature [7, 8].

Ainsi, la poudre de mâchefer de charbon de Tefereyre présente une composition minéralogique similaire à celle d'une pouzzolane et contient une phase amorphe pouvant réagir lors de son utilisation dans le ciment.



Figure III-4: Diffractogramme de la poudre de mâchefer

III.3.4 Analyse thermique de la poudre de mâchefer

La **Figure III-5** représente les courbes ATG et dTG de la poudre de mâchefer de charbon. On y observe trois pics caractéristiques :

- Un pic endothermique à environ 125°C correspondant à la déshydratation de l'échantillon
- Un pic exothermique entre 430°C et 970°C correspondant à la décomposition de la matière organique avec une perte de masse d'environ 14%.



Figure III-5: Courbe ATG, dTG du mâchefer de charbon

III.4 CARACTERISATION ENVIRONNEMENTALE

La présence de métaux lourds tels que Zn, Cd, Cu, Pb, Mo, Ni, As, Se et B dans un matériau constitue une importante inquiétude sur sa valorisation du point de vue du relargage dans l'environnement. L'analyse élémentaire montre que la poudre de mâchefer contient certains éléments susceptibles d'être relargués dans le milieu naturel durant son utilisation dans le ciment. Afin d'évaluer cet éventuel relargage, nous avons réalisé un essai de lixiviation suivant le protocole expérimental EN 12457-2 [60]. Il consiste à mettre les granulats de mâchefer, avec une granularité inférieure à 4 mm, en contact avec de l'eau déminéralisée de sorte que le ratio liquide/solide soit égal à 10. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 24h avant d'être filtré avec des membranes filtrantes de porosité 0,45 µm. Le filtrat obtenu est centrifugé et soumis aux différentes analyses.

Les résultats obtenus sont référés aux seuils d'essais de lixiviation (**Tableau III-3**) suivant la norme EN 12457-2 [60] présentés dans plusieurs règlements :

- La directive européenne concernant la mise en décharge des déchets qui classe les déchets en trois catégories en fonction de leur dangerosité : inerte, nondangereux et dangereux [61],
- Le projet de guide d'acceptabilité des déchets en techniques routières en cours de publication [62]: ce guide définit plusieurs seuils selon les utilisations visées. Les seuils les moins sévères sont les « valeurs limites à ne pas dépasser pour être candidat à une utilisation en technique routière ». Ces seuils correspondent à ceux de la catégorie des déchets non-dangereux de la directive décharge,

Selon la directive européenne concernant la mise en décharge des déchets, le mâchefer de charbon de Tefereyre n'est pas dangereux du point de vue du relargage dans l'environnement. En effet, toutes les concentrations sont inférieures au seuil de type inerte sauf le cadmium qui est inférieur au seuil de type non-dangereux.

Éléments	Concentrations des	Directive décharge européenne			
	le mâchefer	Inerte	Non-dangereux	Dangereux	
As	n.m.	0,5	2	25	
Ba	n.m.	20	100	300	
Cd	0,41	0,04	1	5	
Cr tot	0,01	0,5	10	70	
Cu	0,24	2	50	100	
Hg	n.m.	0,01	0,2	2	
Mo	n.m.	0,5	10	30	
Ni	0,03	0,4	10	40	
Pb	0,01	0,5	10	50	
Sb	n.m.	0,06	0,7	5	
Se	n.m.	0,1	0,5	7	
Th	n.m.	-	-	-	
Zn	n.m.	4	50	200	
F -	n.m.	10	150	500	
Cl-	n.m.	800	15000	25000	
SO ₄	n.m.	1000	20000	50000	
pН	7,52	-	> 6	-	

Tableau III-3: Résultats de l'essai de lixiviation sur la poudre de n	mâchefer de charbon (mg/kg
ms)	

* mn : non mesuré

III.5 CONCLUSION PARTIELLE

Cette étude de caractérisation a permis de mettre en évidence les propriétés chimiques minéralogiques, physiques et environnementales de la poudre de mâchefer de charbon de Tefereyre.

La poudre de mâchefer est plus grossière que le ciment CEM I utilisé dans l'étude. Toutefois, comparativement au ciment, sa surface spécifique est plus élevée et sa masse volumique plus faible. Cela s'explique par la présence d'une porosité intragranulaire que nous avons mise en évidence au MEB.

L'analyse élémentaire effectuée au MEB montre que les éléments majoritaires dans le mâchefer de charbon sont l'oxygène, le silicium et l'aluminium. Il correspond à une cendre volante de type F selon la norme ASTM C 618 [18]. Il contient une phase amorphe qui pourrait donner lieu à une réactivité pouzzolanique potentielle.

L'analyse environnementale montre que l'utilisation de la poudre de mâchefer de charbon dans le ciment ne présente pas de risque majeur pour l'environnement ni pour l'homme (les concentrations des métaux lourds sont inférieures aux seuils de dangerosités fixés par les normes)

Cette étude de caractérisation montre que la poudre de mâchefer possède des propriétés permettant sa valorisation dans la production du ciment. Dans le prochain chapitre, nous allons étudier la cinétique d'hydratation du ciment en présence de poudre de mâchefer et déterminer le taux optimal de substitution qui donne les meilleures résistances mécaniques.

Chapitre IV :

Comportement de la poudre de mâchefer dans la matrice cimentaire

IV. Comportement de la poudre de mâchefer dans la matrice cimentaire

Depuis plusieurs années, l'industrie cimentière a entamé une démarche d'amélioration continue visant à incorporer divers matériaux dans la composition du ciment pour en réduire le coût et l'impact environnemental. Ces matériaux doivent cependant respecter certaines normes et ne doivent pas altérer les propriétés d'usage des ciments.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de caractériser la réactivité de la poudre de mâchefer et de formuler des ciments composés contenant ce mâchefer comme constituant de substitution. La réactivité sera évaluée, d'une part, par la détermination de l'indice d'activité à l'aide d'essais mécaniques, et, d'autre part, par le suivi de la cinétique d'hydratation par analyse thermique et diffractométrique. Les ciments obtenus seront ensuite caractérisés par leurs caractéristiques physiques (finesse et surface spécifique) et par leurs principales propriétés d'usage (type, classe de ciment, temps de prise, chaleur d'hydratation, consistance normale et stabilité volumique)

IV.1 INDICE D'ACTIVITE DE LA POUDRE DE MACHEFER ET CHOIX DES FORMULES D'ETUDE

D'après la norme ASTM C 618 [18], un matériau a la caractéristique d'une pouzzolane si :

- Sa composition chimique vérifie : $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3 > 70\%$
- sa teneur en verre donnée par la différence entre les teneurs brutes en silice et en chaux (Silice-Chaux) est supérieure à 34%.
- son indice d'activité pour un taux de substitution de 25% I₂₅ à 28 jours est supérieur à 0,67

D'après la composition chimique de la poudre de mâchefer de Tefereyre présentée au **Chapitre III (Tableau III-2)**, la somme des oxydes Al₂O₃, SiO₂ et Fe₂O₃ est égale à 79,76%. Cette somme est supérieure à la valeur normative qui est de 70%. La différence entre la teneur

en silice et la teneur en chaux est de 52,79%, ce qui est également supérieur à la valeur normative de 34%. Ces deux points étant vérifiés, il reste à évaluer l'indice d'activité.

Habituellement, l'indice d'activité est utilisé pour évaluer la contribution d'un matériau pouzzolanique dans un mélange cimentaire dans lequel il est introduit au taux de 25%. Dans notre travail, nous avons élargi cette notion en l'appliquant à différents taux de substitution afin de déterminer une teneur optimale de valorisation de ce mâchefer.

Les essais ont d'abord consisté à élaborer des ciments composés dans lesquels des pourcentages variables (5%, 10%, 15%, 20% à 25%) du ciment de base ont été remplacés par des teneurs massiques identiques de mâchefer. Ces ciments ont été utilisés pour fabriquer des mortiers normaux notés M5, M10, M15, M20 et M25. Le mortier de référence qui ne contient pas de mâchefer est noté M0. Les résistances des mortiers ont été déterminées après 28 jours de cure et les indices d'activité ont été calculés en faisant le rapport de la résistance du mortier contenant la substitution et le mortier de référence M0.

La **Figure IV-1** présente les indices d'activité calculés en fonction du taux de substitution de mâchefer dans le ciment. Toutes les valeurs d'indice obtenues sont inférieures à 100% indiquant que la poudre de mâchefer de charbon a une réactivité faible à l'échéance de 28 jours. L'indice maximal 88% a été obtenu pour un taux de substitution de 15%.



Figure IV-1: Évolution de l'indice d'activité à 28 jours avec le taux de substitution et limite normative de 75%

Pour la composition standard de la norme ASTM C 618 [18] correspondant à un taux de substitution de 25%, l'indice d'activité calculé est de 76%. Il est donc supérieur à la valeur de 67% exigée pour valider le caractère pouzzolanique de ce matériau.

D'autre part, sachant que la norme ASTM C 618 [18] exige que le ciment composé à base d'un matériau pouzzolanique ait un minimum de 75% d'indice d'activité, nous voyons que la poudre de mâchefer peut être utilisée jusqu'à un taux de 25%. Cependant, dans la suite de l'étude, nous travaillerons avec trois (03) taux de substitution de 10 %, 15% et 20%.

IV.2 ANALYSES THERMIQUES ET DIFFRACTOMETRIQUES DE L'HYDRATATION DU CIMENT EN PRESENCE DE POUDRE DE MACHEFER

Nous avons cherché à étudier la réactivité de la poudre de mâchefer en présence de ciment. L'étude a d'abord été menée sur des mélanges de chaux et de mâchefer à différents âges de maturation, puis sur les pâtes obtenues par gâchage des trois ciments formulés. L'évolution des pâtes est suivie par analyse thermique (ATG) et analyse diffractométrique (DRX).

IV.2.1 Analyses thermiques

IV.2.1.1 Essai sur les pâtes à base de chaux

Pour mettre en évidence la réactivité pouzzolanique de la poudre de mâchefer, nous avons préparé des pâtes obtenues par gâchage de mélanges contenant du mâchefer et de la chaux. Ces pâtes ont été placées dans des sacs en plastiques étanches afin d'évité l'évaporation d'eau et conservées dans une salle où la température est réglée à 20°C. Trois compositions ont été retenues :

- un mélange noté Ch10 contenant 90% de chaux et 10% de poudre de mâchefer
- un mélange Ch15 contenant 85% de chaux et 15% de poudre de mâchefer
- et un mélange Ch20 contenant 80% de chaux et 20% de poudre de mâchefer.

L'évolution des pâtes a été suivie par analyse thermique. La Figure IV-2 montre des courbes ATG des pâtes à 7, 14, 28 et 90 jours. Chaque courbe comporte 3 pics correspondant successivement à la perte de masse vers 170°C attribuable à la décomposition des C-S-H, la perte de masse entre 430°C et 520°C provoquée par la déshydratation de la portlandite et la perte de masse entre 630°C et 830°C correspondant à la décarbonatation de la calcite.

Pour chacune des compositions examinées, on observe une évolution au cours du temps qui se traduit par une diminution relativement marquée de la perte de masse de la portlandite et une augmentation pas toujours perceptible de celle de la calcite.

La diminution de perte de masse de la chaux peut être due à l'occurrence d'une réaction pouzzolanique entre la chaux par le mâchefer ou à la carbonatation de la chaux.



Figure IV-2: Évolution des courbes ATG dans le temps des pâtes (a) Ch10, (b) Ch15 et (c) Ch20

Pour connaître les proportions relatives attribuables à ces deux réactions, nous avons procédé de la manière suivante : nous déterminons la masse totale de portlandite (**Eq.V-4**) et

de calcite (**Eq.V-5**) dans l'échantillon à chaque échéance en utilisant respectivement la perte de masse entre 430°C et 520°C et la perte de masse entre 630°C et 830°C de la courbe ATG. La différence de masse entre deux échéances successives nous donne la masse de portlandite totale consommée et la masse de calcite totale formée et nous permet de déduire la masse de portlandite carbonatée (**Eq.V-6**). La base de notre calcul est la suivante :

 $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ 74 $g \rightarrow 56g + 18g$

On a donc:

$$m_{Ca(OH)_2} = \frac{m_{H_2O*74}}{18}$$
 Éq. IV-1

Or :

$$\% H_2 O = \frac{m_{H_2 O}}{m_{initiale}}$$
Éq. IV-2

On en déduit :

$$%Ca(OH)_2 = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{initiale}} = \frac{1}{m_{initiale}} \cdot \frac{m_{H_2O*74}}{18}$$
 Éq. IV-3

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{\%H_2O*74}{18}$$
 Éq. IV-4

La décarbonatation de la calcite se produit selon la réaction :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

 $100 \ g \rightarrow 56g + 44g$

On en déduit :

$$\% CaCO_3 = \frac{\% CO_2 * 100}{44}$$
 Éq. IV-5

La carbonatation se produit suivant la réaction suivante :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$74 g + 44g \rightarrow 100g + 18g$$

On en déduit :

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{\%CaCO_3 * 74}{100}$$
 Éq. IV-6

L'évolution dans le temps du taux de portlandite totale consommée et carbonatée calculés à partir des équations précédentes est donnée à la **Figure IV-3** pour les trois mélanges Ch10, Ch15 et Ch20.

Les trois figures montrent une augmentation continue du taux de portlandite consommée. Pour les mélanges Ch10 et le Ch15, le taux de Portlandite consommée est élevé au cours des 28 premiers jours, mais il ralentit par la suite. Pour le Ch20 par contre, la consommation de portlandite devient significative après 28 jours avec une pente plus forte de la courbe.

Parallèlement, le taux de portlandite carbonatée est important au cours des premiers jours, mais diminue par la suite. Tout se passe comme si la consommation de Portlandite au cours des premiers jours est essentiellement due à la carbonatation, mais qu'au-delà de 28 jours la réaction pouzzolanique se produit avec une cinétique plus élevée.



Figure IV-3: Taux de portlandite totale consommée et carbonatée suivant le taux de substitution

Ces résultats montrent en définitive que la réactivité pouzzolanique de la poudre de mâchefer est relativement lente ; elle intervient au plus tôt après 20 jours de cure. Des

observations similaires ont été faites par Cheriaf *et al.* [7]. Ils ont constaté que la réaction pouzzolanique du mâchefer de charbon avec la chaux est faible en deçà de 14 jours de cure et qu'à cette échéance, la plupart des particules de mâchefer de charbon restent inattaquées par l'hydroxyde de calcium. Ce n'est qu'après 28 jours qu'ils ont noté une réaction significative des particules de mâchefer avec l'hydroxyde de calcium pour former des C-S-H.

IV.2.1.2 Essai sur les pâtes de ciment

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié la réactivité de la poudre de mâchefer en mélange avec de la chaux. Dans ce paragraphe, nous examinons la réactivité du mâchefer au sein d'une pâte de ciment de Portland. La chaux est cette fois fournie par la réaction d'hydratation des constituants anhydres du ciment. Les pâtes des ciments composés élaborées, notées C10, C15 et C20 sont comparées à la pâte de ciment de référence C0.

Notre analyse a porté essentiellement sur l'évolution de la teneur en portlandite. Celleci est calculée à l'aide des équations **Eq.IV-4**, à partir des pertes de masse enregistrées sur les courbes ATG entre 430°C et 520°C. Les échantillons ont été prélevés chaque fois au cœur des éprouvettes et des précautions ont été prises pour éviter toute carbonatation parasite. Les résultats obtenus sont représentés à la **Figure IV-4**.



Figure IV-4: Evolution du taux de portlandite dans le temps des pâtes C0, C10, C15 et C20

Comme on pouvait s'y attendre, en raison de l'effet dilution (moins de ciment), toutes les pâtes des ciments composés ont une teneur en Portlandite inférieure à celle de la pâte de référence.

Pour la pâte du ciment C0, la teneur en portlandite augmente d'abord nettement au cours des 14 premiers jours de cure et plus progressivement par la suite, au fur et à mesure de l'hydratation des grains anhydres. Cette évolution est attendue.

Pour la pâte C10, on observe une augmentation de Portlandite au cours des 14 premiers jours, suivie d'une diminution entre le 14^{ème} et le 28^{ème} jour puis d'une nouvelle augmentation plus progressive au-delà de 28 jours. Tout se passe comme s'il y a deux processus en action : d'une part, l'augmentation de la teneur en Portlandite résultant de l'hydratation du ciment, et d'autre part la consommation de la Portlandite causée par la réactivité des grains de mâchefer. Ainsi, on peut penser qu'à partir du 14^{ème} jour il se produit une première réactivité du mâchefer qui entraîne la consommation de la portlandite. Mais, cette réaction pouzzolanique est très vite ralentie par la diffusion de plus en plus lente de l'hydroxyde de calcium à travers la couche des hydrates formés autour des grains de mâchefer. On observe alors une augmentation de Portlandite à partir du 28^{ème} jour, à cause de l'hydratation normale du ciment qui se poursuit.

Pour la pâte C15, on observe une évolution similaire c'est-à-dire une augmentation de la Portlandite au cours des 14 premiers jours, suivie d'une diminution à partir du 14^{ème} puis d'une nouvelle augmentation à partir du 60^{ème} jour. L'augmentation initiale provient des réactions d'hydratation du ciment tandis que la diminution serait due aux réactions pouzzolaniques. Par la suite, la teneur en Portlandite augmente à nouveau lorsque la cinétique des réactions pouzzolaniques est ralentie pendant que l'hydratation du ciment se poursuit avec production de Portlandite.

Pour la pâte C20, on observe au cours des 60 premiers jours, une évolution grossièrement similaire à celle de la pâte C10. Toutefois, contrairement aux autres ciments, la teneur en portlandite diminue au-delà de 60 jours, au lieu d'augmenter. Tout se passe comme si en raison du plus fort taux de mâchefer, la quantité de Portlandite consommée par la réaction pouzzolanique est plus importante que la quantité de Portlandite produite par les réactions d'hydratation.

IV.2.2 Analyses diffractométriques

Dans cette partie, nous avons utilisé l'analyse diffractométrique pour suivre l'évolution des différentes phases minéralogiques qui se forment au cours de l'hydratation des ciments composés contenant le mâchefer. Pour tenir compte de la cinétique relativement lente de la réactivité pouzzolanique du mâchefer, notre analyse a porté essentiellement sur les pâtes âgées de 28 et 90 jours. La **Figure IV-5** montre l'évolution des diffractogrammes obtenus avec la pâte C0.



 $\label{eq:AFm:Monosulfo-aluminate de calcium (PDF \# 38-1429) ; Ca : Calcite (PDF \# 01-0837) ; C-S-H : Silicate de Calcium Hydraté (PDF \# 33-0306) ; C_2S : Silicate Bicalcique (PDF \# 86-0398) ; C_3S : Silicate Tricalcique (PDF \# 14-0693) ; C_3A : Aluminate Tricalcique (PDF \# 38-1429) ; E : Ettringite (PDF \# 72-0646)$



Nous observons principalement les phases ordinaires d'un ciment hydraté : Portlandite, Ettringite et silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ces silicates sont difficiles à identifier à cause de leur faible cristallinité, mais leur présence est révélée par le halo amorphe entre 27° et 35° (2 thêta). Des phases anhydres du ciment (C₃S, C₂S, C₃A) sont également observées à 28 jours, mais elles tendent à disparaître après 90 jours de cure.

Entre 28 et 90 jours, la poursuite de l'hydratation se traduit par l'augmentation du pic de la portlandite matérialisée par la flèche verte sur la figure. Parallèlement, on note sur cette **Figure IV-5**, une diminution du pic de l'Ettringite et une augmentation concomitante du pic du

Monosulfoaluminate de calcium (AFm) (flèches matérialisées en noir sur la figure). Cette évolution est plutôt classique et traduit la réaction entre l'aluminate tricalcique résiduel (C_3A) et l'Ettringite pour donner du Monosulfoaluminate de calcium.

Lorsqu'on introduit la poudre de mâchefer dans le ciment, on obtient des phases minérales identiques à celles du ciment hydraté auxquelles s'ajoutent les phases initialement identifiées dans la poudre de mâchefer. Après 28 jours de cure, les diffractogrammes enregistrés à partir des différents ciments sont reproduits sur la **Figure IV-6**.



AFm : Monosulfo-aluminate de calcium (PDF # 38-1429) ; **Ca** : Calcite (PDF # 01-0837) ; C-S-H : Silicate de Calcium Hydraté (PDF # 33-0306) ; **C₂S** : Silicate Bicalcique (PDF # 86-0398) ; **C₃S** : Silicate Tricalcique (PDF # 14-0693) ; **C₃A** : Aluminate Tricalcique (PDF # 38-1429) ; **E** : Ettringite (PDF # 72-0646) ; **He** : Hematite (PDF # 79-0007) ; **M** : Mullite (PDF # 83-1881) ; **P** : Portlandite (PDF # 01-1079) ; **Q** : Quartz (PDF # 85-0795)

Figure IV-6: Diffractogrammes des différents ciments à 28 jours de cure

On peut noter une diminution de l'intensité du pic de la Portlandite (matérialisée par la flèche rouge sur la figure) lorsque la teneur en mâchefer augmente. Cela peut s'expliquer par la diminution du taux de ciment dans les mélanges (effet dilution) ou par le développement d'une réaction pouzzolanique. Lorsqu'on compare l'évolution d'un même mélange (C15) entre 28 jours et 90 jours, on note aussi sur la **Figure IV-7** une diminution du pic de la Portlandite qui suggère la réaction pouzzolanique.



AFm : Monosulfo-aluminate de calcium (PDF # 38-1429) ; **Ca** : Calcite (PDF # 01-0837) ; C-S-H : Silicate de Calcium Hydraté (PDF # 33-0306) ; **C₂S** : Silicate Bicalcique (PDF # 86-0398) ; **C₃S** : Silicate Tricalcique (PDF # 14-0693) ; **C₃A** : Aluminate Tricalcique (PDF # 38-1429) ; **E** : Ettringite (PDF # 72-0646) ; **He** : Hematite (PDF # 79-0007) ; **M** : Mullite (PDF # 83-1881) ; **P** : Portlandite (PDF # 01-1079) ; **Q** : Quartz (PDF # 85-0795)

Figure IV-7: Diffractogrammes de la pâte C15 à 28 et 90 jours de cure

En définitive, les analyses thermiques et diffractométriques montrent que la poudre de mâchefer de charbon réagit avec la Portlandite dans la matrice cimentaire. Le taux de substitution qui permet d'obtenir une réaction rapide et qui correspond aussi à la résistance mécanique la plus élevée est d'environ 15%. Cependant, à long terme, plus le taux de poudre de mâchefer est élevé, plus la Portlandite consommée est importante.

IV.3 CARACTERISATION DU CIMENT COMPOSE A BASE DE MACHEFER DE CHARBON

Dans les paragraphes précédents, nous avons utilisé les analyses thermiques et diffractométriques pour caractériser la cinétique d'hydratation des trois ciments composés que nous avons élaborés. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier ces ciments du point de vue des spécifications physiques et mécaniques généralement consignées dans les normes de ciment.

IV.3.1 Le type de ciment élaboré

Dans cette étude, nous avons utilisé un ciment CEM I 42 N auquel nous avons ajouté de la poudre de mâchefer en substitution partielle massique à des teneurs inférieures à 21%. Les taux de substitution étudiés étant supérieurs à 5%, la poudre de mâchefer constitue un constituant principal et le ciment obtenu peut être considéré comme un ciment composé de type CEM II/A selon la norme EN 197-1 [11].

IV.3.2 Classe de résistance

Les ciments sont répartis en trois classes de résistance 32,5 - 42,5 - 52,5 définies par la valeur de la résistance du ciment. Cette résistance correspond à la résistance mécanique à la compression mesurée à 28 jours sur éprouvettes de mortier conformément à la norme EN 196-1 [45] et exprimée en MPa. Pour la détermination de la classe de résistance, nous avons confectionné les mortiers avec du sable normalisé et sans ajout de superplastifiant. La **Figure IV-8** présente les variations de la résistance à la compression avec le taux de substitution de la poudre de mâchefer au CEM I.



Figure IV-8: Évolution de la résistance à la compression à 28 jours avec le taux de substitution

Les résultats montrent une diminution de la résistance avec l'augmentation du taux de substitution. Cette diminution est due à l'effet de dilution puisque le ciment est remplacé par la poudre de mâchefer qui présente une faible réactivité pouzzolanique à court terme. Ainsi, pour des teneurs en mâchefer inférieures à 10%, on peut obtenir un ciment de classe 42,5 alors que pour 15% et 20% de substitution la résistance est d'environ 40 MPa soit un ciment de classe 32,5.

IV.3.3 Exigences physiques

Les ciments sont caractérisés par leur finesse, leur temps de prise, leur chaleur d'hydratation, etc. Ces caractéristiques sont définies par des essais tels que :

- La finesse de mouture (broyage)
- La consistance normale
- Le temps de prise
- La chaleur d'hydratation

IV.3.3.1 Distribution granulaire

La distribution granulaire des différents ciments est représentée à la **Figure IV-9**. Comme attendu, les courbes granulométriques se situent entre la courbe du ciment et celle du mâchefer. Les courbes sont plus proches de celle du ciment étant donné que le taux de ciment est plus important dans les mélanges. Comme la poudre de mâchefer a une granulométrie plus grossière que celle du ciment, son ajout se traduit par une diminution de la finesse des ciments composés par rapport au CEM I de base. Cette diminution de la finesse du ciment peut être aussi à l'origine de la diminution de résistance à la compression à court terme (**Figure IV-8**). En effet, plus le ciment est fin, plus sa réaction d'hydratation est rapide.



Figure IV-9: Distribution granulaire des ciments composés

IV.3.3.2 Surface spécifique Blaine

Les surfaces spécifiques Blaine des ciments composés sont données dans le Tableau **IV-1**. On constate une augmentation de la surface lorsqu'on augmente le taux de poudre de mâchefer dans le mélange. Or l'analyse granulométrique a montré que la finesse du mélange diminue avec l'ajout de la poudre de mâchefer. En réalité, cette augmentation de la surface spécifique Blaine des ciments composés est due à la porosité intragranulaire qui caractérise le mâchefer et que nous avons mentionnée au **Chapitre III**. Nous avions en effet observé que la poudre de mâchefer avait une surface spécifique plus élevée que celle du ciment bien que sa granulométrie soit plus grossière.

Taux de substitution	0%	10%	15%	20%
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	2740	2870	2988	3087

Tableau IV-1: Évolution de la surface spécifique Blaine des ciments composés avec le taux desubstitution

IV.3.3.3 Essai de consistance normale

Nous avons déterminé pour les différents ciments composés, le rapport E/C qui permet d'avoir la consistance normale selon la norme EN 196-3 [46]. Le **Tableau IV-2** donne

l'évolution du rapport E/C avec le taux de poudre de mâchefer dans le ciment composé. On constate une augmentation de la demande en eau avec l'évolution du taux de poudre de mâchefer de charbon. Cela est essentiellement dû à la morphologie (**Image III-3**) et à la surface spécifique élevée des grains de mâchefer. Il est généralement admis que les additions de formes irrégulières présentent des besoins en eau plus importants que les additions de formes arrondies [19, 32].

 Tableau IV-2: Évolution du rapport E/C pour une consistance normale des ciments composés avec le taux de substitution

Taux de substitution	0%	10%	15%	20%
E/C	0,26	0,28	0,29	0,30

IV.3.3.4 Essai de stabilité volumique

Selon la norme EN 197-1 [14]; l'expansion admissible des ciments courants est de 10 mm. Le ciment de base utilisé dans cette étude a une expansion de 2 mm. Les résultats de l'expansion du ciment après l'ajout de la poudre de mâchefer sont donnés dans le **Tableau IV-3**. On constate que l'ajout de la poudre de mâchefer contribue à améliorer la stabilité du ciment puisque l'expansion diminue lorsqu'on augmente la teneur en mâchefer. Cela s'explique par le fait que l'expansion est principalement liée à la présence de la chaux libre et du gypse apportés par le ciment et que la poudre de mâchefer ne contient pas d'éléments expansifs (analyse chimique **Tableau III-2**)

Taux de substitution	0%	10%	15%	20%
Expansion (mm)	2	1	1	0,5

Tableau IV-3: Évolution de la stabilité en fonction du taux de substitution

IV.3.3.5 Mesure de la chaleur d'hydratation

La plupart des réactions d'hydratation du ciment sont exothermiques et peuvent induire une augmentation significative de la température du béton coulé. Dans les éléments d'ouvrages massifs, la chaleur libérée par ces réactions ne s'évacue pas aisément en raison de la faible conductivité thermique du béton. Il peut en résulter un fort gradient thermique entre le cœur de la pièce coulée et sa surface en contact avec l'air ambiant. Ce gradient est souvent à l'origine d'un retrait différentiel et d'une fissuration précoce qui affecte la durabilité des ouvrages.

Nous avons calculé l'évolution de la chaleur dégagée au cours de l'hydratation d'un mortier normal confectionné à partir des différentes formules de ciment. Les **Figures IV-10.a et IV-10.b** représentent les résultats obtenus respectivement à courts et moyens termes. On observe que la chaleur totale dégagée diminue lorsqu'on augmente le taux de mâchefer dans la composition du ciment. Cela tient au fait que la chaleur libérée est principalement due à l'hydratation du ciment et que la contribution de la réaction pouzzolanique est vraisemblablement plus faible à ces échéances. Les ciments à fort taux de mâchefer contiennent moins de ciment et donc dégagent globalement moins de chaleur.



Figure IV-10: Evolution de la chaleur dégagée à (a) court et (b) moyen terme dans les mortiers

On note d'autre part que la chaleur libérée apparait plus tardivement lorsqu'on augmente le taux de mâchefer (les courbes sont décalées vers la droite). Tout se passe comme si la cinétique de la réaction est ralentie. On peut justifier cette évolution par le caractère thermoactivé des processus d'hydratation. En d'autres termes, l'échauffement du mortier contribue à accélérer la cinétique des réactions. Sur les **Figures IV-11.a** et **IV-11.b** qui représentent l'évolution des températures au cours du temps, on voit en effet que pour un temps de cure donné, la température est d'autant plus faible que le taux de mâchefer augmente.

Les courbes d'évolution des températures représentées sur la Figure IV-11 b passent par un maximum qui est d'autant plus bas que le taux de mâchefer est élevé. Un examen plus attentif montre également que ce maximum survient plus tôt lorsqu'on augmente le taux de mâchefer (le sommet de la courbe diminue et est légèrement décalé vers la gauche). Nous proposons l'interprétation suivante : chaque courbe de température traduit l'effet de deux processus ; d'une part, le flux cumulé de la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation, d'autre part le flux cumulé de la chaleur transférée par refroidissement vers l'extérieur. Le maximum de la courbe correspond à l'instant où les deux flux s'équilibrent. Si on fait l'hypothèse que la cinétique du transfert vers l'extérieur est identique pour toutes les compositions de ciment étudiées, l'échéance d'apparition du maximum dépendra principalement de la quantité de chaleur libérée par l'hydratation et de l'élévation de température qui en résulte. Comme cette quantité de chaleur diminue lorsqu'on augmente le taux de mâchefer, on comprend dès lors que le mortier se refroidisse plus vite et donc que le maximum de la courbe apparaisse plus tôt (maximum décalé vers la gauche). Les valeurs des températures maximales et les échéances d'apparition de ces températures sont regroupées dans le tableau suivant.

Mortier	M0	M10	M15	M20
Température maximale (°C)	33	29	26	24
Temps d'atteinte (heure)	15,32	14,08	14,87	14,32

Tableau IV-4: Température maximale atteinte et temps d'atteinte des différents ciments

Certains auteurs Takemoto et Uchikawa [63] attribuent l'apparition précoce du maximum à l'accélération de l'hydratation des C₃A en présence d'hydroxyde de calcium et de

gypse ; d'après ces auteurs, les ions calcium de la solution s'adsorbent sur les additions pouzzolaniques et génèrent des sites de précipitation pour l'ettringite et les autres hydrates.



Figure IV-11: Evolution de la température des mortiers à (a) court et (b) moyen terme

IV.3.3.6 Essai de prise

Le début de prise et la fin de prise constituent deux grandeurs caractéristiques du comportement d'un ciment. Pour tenir compte de la porosité intragranulaire des grains de mâchefer et de l'absorption d'eau qui en résulte, nous avons choisi d'effectuer les essais de prise sur des pâtes de consistance égale. Les résultats sont illustrés sur la **Figure IV-12**. On peut remarquer que les ciments élaborés satisfont aux exigences de temps de début de prise qui
doit être d'au moins 60 minutes pour les ciments de classe 42,5 et d'au moins 75 minutes pour les ciments de classe 32,5.



Figure IV-12: Début et fin de prise des ciments composés

L'ajout de la poudre de mâchefer de charbon contribue à augmenter le temps de début et de fin de prise du ciment. À 20% de substitution, le temps de début de prise augmente d'environ 40 min et le temps de fin de prise de 60 min. Il est possible que ces retards de prise soient dus à la quantité supplémentaire d'eau qu'il faut ajouter chaque fois pour compenser l'eau absorbée par le mâchefer et maintenir une consistance égale pour les pâtes. D'autres auteurs [64, 65] ont fait des observations similaires avec le métakaolin ; ils ont constaté que le temps de prise ne change pas significativement pour des taux de substitution inférieurs à 10%, mais qu'au-delà de 10% de substitution, la demande en eau plus importante du métakaolin cause un retard de prise.

On constate cependant que jusqu'à 15% de substitution, le temps de prise du ciment qui est le temps mis entre le début et la fin de prise ne change quasiment pas. Avec 20% de substitution par contre, le temps de prise devient relativement plus long (20 minutes de plus que la pâte de ciment témoin).

IV.4 CONCLUSION PARTIELLE

Un suivi de pâte par ATG et DRX montre que la poudre de mâchefer de charbon possède une réactivité lente qui démarre au plus tôt après 14 jours de cure dans la matrice cimentaire. Cette lente réactivité provoque une baisse de la résistance à la compression des mortiers à 28 jours, car l'indice d'activité de la poudre de mâchefer est de 76%. La poudre de mâchefer de charbon peut être utilisée pour élaborer des ciments composés. Une substitution progressive en masse de la poudre de mâchefer au CEM I allant de 5%, 10%, 15%, 20% à 25% nous a permis par évaluation d'indice d'activité, de retenir les taux de 10%, 15% et 20% pour la suite de l'étude.

La caractérisation des trois ciments composés élaborés montre qu'ils sont équivalents au CEM II/A de classes 42,5 (pour 10% de substitution) et 32,5 (pour 15% et 20%). Ces ciments ont une granulométrie plus grossière que le CEM I de base à cause de la poudre de mâchefer. Cependant, ils ont des surfaces spécifiques plus élevées dues à la porosité intragranulaire que possède le mâchefer de charbon. Cette plus grande surface spécifique augmente la demande en eau des ciments élaborés et cela retarde leur prise par rapport au CEM I. Toutefois, l'expansion et la chaleur dégagée lors de l'hydratation diminuent lorsqu'on augmente la teneur en mâchefer dans le ciment.

Tous ces changements dans les caractéristiques du ciment pourraient influencer les propriétés physico-mécaniques des mortiers.

Chapitre V :

Propriétés physico-mécaniques du mortier à base de ciment composé contenant la poudre de mâchefer

V. Propriétés physico-mécaniques du mortier à base de ciment composé contenant la poudre de mâchefer

Dans ce chapitre sont présentés les résultats d'essais de caractérisation physicomécaniques des mortiers confectionnés avec les ciments composés que nous avons élaborés. Les essais ont été effectués sur les mortiers frais et les mortiers durcis et les résultats ont été comparés à ceux du ciment CEM I de référence.

Les essais physiques sur le mortier frais ont consisté à la mesure de la maniabilité, le volume d'air occlus et la masse volumique à l'état frais des mortiers. Pour la mesure de la maniabilité, des essais de coulis au cône de Marsh et d'affaissement du mortier au cône d'Abrams sont réalisés. À l'état durci, les essais portent sur la mesure du volume des pores, de la perméabilité aux gaz, de la porosité accessible à l'eau, de l'absorption capillaire, de la résistivité électrique et du retrait.

Les essais mécaniques consistent en la mesure de la résistance à la compression ainsi que du module élastique.

Pour un meilleur aperçu de l'effet de la poudre de mâchefer, les essais à l'état durci sont réalisés à 28 et 90 jours d'âges des éprouvettes sauf pour la résistance à la compression qui est évaluée à 7, 14, 28 et 90 jours.

V.1 PROPRIETES PHYSIQUES

V.1.1 État frais

V.1.1.1 Essai de maniabilité

L'étude de la maniabilité a été réalisée par les mesures du temps d'écoulement de coulis au cône de Marsh et de l'affaissement de mortier au cône d'Abrams. Les résultats des essais sur coulis au cône de Marsh sont représentés sur la **Figure V-1.a**. Ceux des mesures d'affaissement sont représentés à la **Figure V-1.b**. On voit bien que l'augmentation du taux de mâchefer entraîne l'augmentation du temps d'écoulement des coulis et la diminution de l'affaissement des mortiers. Le temps d'écoulement passe ainsi de 23 secondes pour C0 à 33 secondes pour C20 tandis que l'affaissement passe de 7 cm pour M0 à 2,5 cm pour M20.



Figure V-1: Maniabilité des ciments composés : (a) écoulement au cône de Marsh (b) Affaissement au cône d'Abrams

La maniabilité diminue donc avec la teneur en mâchefer dans le mélange. Cela s'explique par la surface spécifique plus élevée de la poudre de mâchefer $(3,67 \text{ m}^2/\text{g},)$ comparativement à celle du CEM I $(1,47 \text{ m}^2/\text{g})$. L'augmentation de la teneur en mâchefer entraîne en effet une augmentation de la surface à humidifier et donc une augmentation de la quantité d'eau nécessaire pour assurer une maniabilité donnée. Par ailleurs, en raison de la différence de densité entre le mâchefer (2,23) et le ciment (3,10), les volumes de mâchefer introduits dans les mélanges sont nettement plus grands que les volumes du ciment qu'il remplace.

V.1.1.2 Volume d'air occlus

Le volume d'air occlus a été mesuré à l'aide d'un aéromètre à mortier et les résultats de mesures sont représentés sur la **Figure V-2**. On constate que le volume d'air occlus est pratiquement le même pour les trois compositions étudiées (7,2%) ; il est par contre nettement plus faible que celui du mortier de référence qui est d'environ 8,5%

Cette évolution peut être mise en relation avec la diminution de maniabilité constatée sur les mortiers contenant la poudre de mâchefer. En effet, différents auteurs Kadri *et al.* [66] et Folliard *et al.* [67], ont indiqué que la diminution du rapport E/C entraîne une augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité et constitue une barrière d'énergie qui défavorise la génération des bulles d'air. La présence de carbone résiduel pourrait également être à l'origine de la diminution du volume d'air dans ces mortiers.



Figure V-2: Volume d'air occlus en fonction du taux de substitution

V.1.1.3 Masse volumique à l'état frais

La **Figure V-3** montre l'évolution de la masse volumique du mortier frais en fonction du taux de substitution. Comme on peut s'y attendre, la masse volumique du mortier diminue avec l'introduction de la poudre de mâchefer. Cela s'explique essentiellement par la densité plus faible du mâchefer (2,23) comparativement au ciment (3,10).



Figure V-3: Masse volumique du mortier frais en fonction du taux de substitution

V.1.2 État durci

V.1.2.1 Distribution poreuse

Selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), on distingue trois familles de pores [68] :

- o les macropores, de taille supérieure à 50 nm
- o les mésopores ou pores capillaires, compris entre 2 et 50 nm,
- les micropores, de taille inférieure à 2 nm, sont également appelés pores d'hydrates. Ils proviennent principalement de la microstructure du gel de C-S-H.

L'analyse des données BJH de l'essai de sorption désorption d'azote permet d'avoir la distribution poreuse des différents types de mortier. Les résultats obtenus montrent la présence de deux familles de pores à savoir des micropores de rayon inférieur à 2 nm et des mésopores de rayon supérieur à 2 nm. La **Figure V-1.a** montre qu'à 28 jours de cure, on a une augmentation du volume des pores avec l'évolution du taux de poudre de mâchefer dans le ciment notamment au niveau des mésopores. Par contre, à 90 jours de cure, tous les mortiers présentent quasiment la même distribution poreuse (**Figure V-1.b**).

Une évaluation du rayon moyen des micropores et des mésopores selon l'équation Éq. V-1 proposée par Atzeni *et al* [69] est donné dans le **Tableau V-1**.

Propriétés physico-mécaniques du mortier à base de ciment composé contenant la poudre de mâchefer

$$lnR_m = \frac{\sum V_i lnR_i}{\sum V_i}$$
Éq. V-1

Avec R_m, le rayon des pores et V_i la fraction volumique de pore R_i.



Figure V-4: Volume de pore des différents mortiers à (a) 28 jours et (b) 90 jours

Le rayon moyen et le volume des micropores n'évoluent pas significativement avec la substitution de la poudre de mâchefer au CEM I à l'échéance 28 jours. En ce qui concerne les mésopores, le rayon moyen et le volume tendent à augmenter. La réactivité lente de la poudre

de mâchefer de charbon ferait qu'il y a moins d'hydrates formés dans ces mortiers après 28 jours de cure.

		ours		90 jours				
	Micropores		Mésopores		Micropores		Mésopores	
	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}
	$cm^3/g\cdot \mathring{A}$	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)
M0	0,14	1,48	0,33	4,04	0,96	1,63	0,46	3,45
M10	0,14	1,52	0,38	4,06	0,90	1,62	0,51	3,51
M15	0,16	1,55	0,43	4,21	1,00	1,63	0,63	3,48
M20	0,16	1,54	0,42	4,37	0,95	1,64	0,57	3,57

Tableau V-1: Rayon moyen des micropores et des mésopores à 28 et 90 jours

Après 90 jours de cure, le volume des micropores et des mésopores augmente comparativement à l'échéance 28 jours. La poursuite de l'hydratation des ciments crée de nouveaux hydrates qui viennent accroitre le volume des micropores et combler les macropores pour donner des mésopores. Cela est également visible au niveau des rayons moyens des mésopores qui diminuent avec le temps.

Toutefois, la substitution de la poudre de mâchefer au CEM I n'influe pas significativement sur le volume et le rayon moyen des micropores et des mésopores après 90 jours de cure.

V.1.2.2 Perméabilité aux gaz

La perméabilité d'un matériau cimentaire est étroitement liée aux caractéristiques de son système poral : taille, volume, connectivité, tortuosité. Elle est fonction du type de liant utilisé, de son degré d'hydratation, de la présence de granulats (auréole de transition). On comprend aisément que l'introduction du mâchefer ait une incidence sur les valeurs de perméabilité. Nous avons représenté sur la **Figure V-5** les variations de la perméabilité intrinsèque en fonction du taux de substitution pour les deux échéances de conservation (28 et 90 jours).



Figure V-5: Perméabilité aux gaz des mortiers à 28 et 90 jours de cure

À 28 jours, on constate une augmentation de la perméabilité avec le taux de mâchefer. Cette augmentation est de 20%, 30% et 45% respectivement pour les mortiers M10, M15 et M20 comparativement au mortier de référence M0 et est sans doute liée à l'augmentation de la porosité à cet âge mentionnée dans les paragraphes précédents.

Après 90 jours on observe une diminution de la perméabilité pour toutes les formulations de mortier. Ainsi, par rapport à l'échéance 28 jours, la diminution de perméabilité est de 24%, 25%, 32% et 32% respectivement pour les mortiers M0, M10, M15 et M20. Elle est donc plus importante pour les mortiers contenant la poudre de mâchefer que pour le mortier témoin. Cette évolution peut être attribuée au développement de la réaction pouzzolanique et elle est plus marquée pour les mortiers à fort taux de substitution.

V.1.2.3 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau a été déterminée sur les différents mortiers aux deux échéances 28 et 90 jours. La **Figure V-6** montre l'évolution observée.



Figure V-6: Porosité accessible à l'eau des mortiers à 28 et 90 jours de cure

À l'échéance 28 jours, les porosités mesurées sont du même ordre de grandeur même si on note une légère tendance à l'augmentation de la porosité des mortiers à mâchefer comparativement au mortier de référence. On obtient en effet une porosité de 18%, 19%, 20% et 21% respectivement pour les mortiers M0, M10, M15 et M20. Cela peut se comprendre puisque les mortiers à mâchefer contiennent moins de ciment et donc moins d'hydrates du ciment, et que ce déficit relatif d'hydrates du ciment n'est pas encore compensé à cette échéance, par les produits de réaction pouzzolanique.

À 90 jours, toutes les porosités ont diminué par rapport à l'échéance 28 jours et sont pratiquement identiques à celle du mortier de référence. Cela signifie que la diminution de porosité est plus importante pour les mortiers à mâchefer et donc qu'un effet supplémentaire vient s'ajouter à l'hydratation normale qui se poursuit entre les deux échéances.

V.1.2.4 Absorption capillaire

Nous avons également enregistré les coefficients d'absorption capillaires des différents mortiers et les résultats sont représentés sur la **Figure V-7.a** pour l'échéance 28 jours et la **Figure V-7.b** pour l'échéance 90 jours. On observe que l'absorption est d'abord rapide au cours

des premières minutes et qu'elle se poursuit de manière régulière et quasi linéairement tout au long des 24 premières heures.



Figure V-7: Coefficient d'absorption capillaire des mortiers (a) 28 jours, (b) 90 jours

Sur la **Figure V-7.a** correspondant à l'échéance 28 jours, on constate que le coefficient d'absorption est d'autant plus grand que le taux de substitution est élevé. Ainsi, au bout de 24 heures, le coefficient d'absorption est de 3,98 kg/m², 5,20 kg/m², 7,16 kg/m² et de 7,52 respectivement pour les mortiers M0, M10, M15 et M20. C'est sans doute l'expression de la modification du réseau poral (volume et taille des pores).

À 90 jours, tous les coefficients d'absorption ont diminué comparativement à l'échéance de 28 jours. La diminution est de 33%, 44%, 59% et 55% respectivement pour les mortiers M0, M10, M15 et M20. En d'autres termes, la diminution d'absorptivité est plus importante pour les mortiers contenant la poudre de mâchefer, comparativement au mortier de référence. Nous pensons que cette différence est liée aux hydrates supplémentaires produits par la réaction pouzzolanique.

V.1.2.5 Résistivité électrique

La résistivité électrique des mortiers dépend des propriétés physiques des constituants, de leur agencement microstructural et de la composition du liquide interstitiel. Dans cette étude, la résistivité a été mesurée sur des éprouvettes préalablement saturées. La **Figure V-8** donne les valeurs des mesures effectuées à 28 et 90 jours.



Figure V-8: Résistivité électrique des mortiers à 28 et 90 jours de cure

À l'échéance 28 jours, on constate que la résistivité diminue lorsqu'on augmente le taux de substitution. Cela peut être dû à la modification des concentrations ioniques induite par des quantités décroissantes de ciment, mais aussi à l'augmentation de porosité mentionnée dans les paragraphes précédents.

À l'échéance 90 jours, les résistivités de tous les mortiers ont augmenté. Cette évolution s'explique par l'hydratation complémentaire du ciment entre les deux échéances et l'accroissement de la phase solide au détriment de la porosité et du liquide interstitiel qu'il contient. Pour les mortiers à mâchefer, cette évolution est renforcée par la réaction pouzzolanique qui épuise le liquide interstitiel en ions (Ca²⁺ et OH⁻) et réduit l'espace poral par formation de nouveaux hydrates.

V.1.2.6 Retrait

Les mécanismes engendrant le retrait de dessiccation ou d'autodessiccation sont étroitement liés aux différents états de l'eau contenue dans la pâte de ciment. En effet, l'eau dans la pâte de ciment hydraté se retrouve sous différentes formes :

- l'eau des pores capillaires : l'eau contenue dans les plus gros pores capillaires (0,05 μm à 5 mm) est libre et l'eau contenue dans les pores capillaires plus petits (0,01 à 0,05 μm) est soumise à des forces de surface qui deviennent de plus en plus importantes à mesure que le diamètre diminue.
- l'eau adsorbée qui est physiquement liée sur les surfaces des hydrates, surtout sur les parois des pores capillaires ou des pores de gel, provoque une relaxation des tensions superficielles. La désorption de cette eau entraîne une augmentation des tensions superficielles du squelette solide, ce qui cause un retrait.
- l'eau interfeuillets et l'eau liée chimiquement : la première est retenue entre les feuillets de C-S-H par des liens hydrogène et la deuxième est liée chimiquement avec le ciment et fait partie intégrante du C-S-H.

a. Retrait endogène ou d'autodessiccation

En condition isotherme et sans échange hydrique avec l'extérieur, la poursuite de l'hydratation de la pâte de ciment durci entraîne une consommation de l'eau libre et le remplissage progressif de la porosité par les hydrates formés. Il en résulte une diminution de la teneur en eau des pores, l'apparition de ménisques capillaires, et donc d'une succion capillaire

qui est à l'origine du retrait. La **Figure V-9** montre l'évolution du retrait d'autodessiccation des mortiers d'étude comparés au mortier témoin.



Figure V-9: Retrait d'autodessiccation des différents mortiers

On constate une augmentation du retrait endogène dans le temps avec toutes les formulations. Toutefois, lorsqu'on remplace partiellement le ciment par la poudre de mâchefer le retrait mesuré est plus réduit. Ainsi, pour les mortiers M0, M10, M15 et M20, les valeurs maximales du retrait d'autodessiccation mesurées à 82 jours sont respectivement 347 μ m/m, 265 μ m/m, 274 μ m/m et 248 μ m/m. Une explication pourrait être la suivante : comme les mortiers de mâchefer contiennent moins de ciment, ils consomment moins d'eau pour l'hydratation et donc génèrent moins de ménisques capillaires responsables du retrait.

b. Le retrait total

Le retrait total englobe le retrait d'autodessiccation et le retrait de séchage qui est causé par un départ d'eau du matériau vers l'extérieur par évaporation. Lorsque les faces d'un matériau cimentaire sont exposées à l'air libre, les surfaces se sèchent. Il se crée alors un gradient hydrique entre le cœur et la surface du matériau entraînant un transfert d'humidité de l'intérieur vers l'extérieur. Cette perte d'eau qui se produit à travers les pores de la pâte, traduit l'aptitude de la microstructure à conserver ou à perdre son humidité et à générer un retrait dit de séchage. La **Figure V-10** montre l'évolution du retrait total des différents mortiers dans le temps.



Figure V-10: Retrait total des différents mortiers

Pour tous les mortiers examinés, le retrait total est important au cours des 20 premiers jours et sa cinétique diminue par la suite. Ainsi, à 82 jours, le retrait total est de 887 μ m/m, 806 μ m/m, 767 μ m/m et 759 μ m/m respectivement pour M0, M10, M15 et M20. Ce résultat concorde avec ceux de la littérature [43, 70] qui ont montré que l'ajout des additions pouzzolaniques à réaction lente réduit le retrait des mortiers par l'augmentation de la taille des pores [43, 70].

La **Figure V-11** représente l'évolution de la perte de masse au cours du temps. On constate que la perte de masse augmente rapidement au cours des dix premiers jours et tend à se stabiliser au bout de 20 jours. La perte de masse est d'autant plus élevée que le taux de substitution est grand. On peut le justifier en admettant a priori qu'il y a plus d'eau évaporable lorsque la teneur en ciment diminue.



Figure V-11: Perte de masse des différents mortiers

La **Figure V-12** relie la perte de masse au retrait total ; elle comporte deux portions. Une première portion où il y a une perte de masse sans retrait ; elle représente le départ de l'eau libre dans les mortiers. Dans la seconde portion linéaire, le retrait évolue en fonction de la perte de masse ; elle correspond au départ de l'eau liée et de l'eau contenue dans les petits pores capillaires.

Sur la **Figure V-12**, on peut noter que pour une même perte de masse, le retrait est d'autant plus faible que le taux de mâchefer est plus élevé. On peut considérer que l'augmentation du rayon moyen des pores dans les mortiers à mâchefer contribue à réduire la dépression capillaire et donc la cinétique du retrait total.



Figure V-12: Retrait en fonction de la perte de masse des différents mortiers

V.2 PROPRIETES MECANIQUES

V.2.1 Résistance à la compression

Les résistances en compression des différents mortiers ont été déterminées à 7, 14, 28 et 90 jours, les évolutions constatées sont présentées sur la **Figure V-13**. Comme on pouvait s'y attendre, on observe pour tous les mortiers, une augmentation de la résistance à la compression entre 7 et 90 jours. Entre ces deux échéances, l'augmentation relative est plus importante dans les mortiers à mâchefer comparativement au mortier témoin et révèle ainsi la réactivité pouzzolanique du mâchefer. En effet, le taux d'augmentation de la résistance entre 7 à 90 jours est de 40%, 82%, 92% et 95% respectivement pour M0, M10, M15 et M20.



Figure V-13: Évolution de la résistance à la compression dans le temps des mortiers

En définitive, au jeune âge, la substitution du mâchefer au ciment entraîne une diminution de la résistance en compression. Cette diminution est d'autant plus marquée que le taux de substitution est élevé. Cependant, à 90 jours, les mortiers contenant la poudre de mâchefer présentent pratiquement la même résistance que le mortier témoin. Cela s'explique par la réactivité pouzzolanique relativement lente du mâchefer de charbon.

V.2.2 Module élastique

Nous avons représenté sur la **Figure V-14** les modules élastiques déterminés sur les différents mortiers aux deux échéances. Les résultats montrent une augmentation de module qui traduit la poursuite de l'hydratation. Toutefois, à 28 comme à 90 jours, le remplacement du ciment par la poudre de mâchefer a peu d'incidence sur le module élastique des mortiers, pour des taux de substitution ne dépassant pas 20% .



Figure V-14: Module élastique des mortiers à 28 et 90 jours

V.3 CONCLUSION PARTIELLE

À l'état frais, l'ajout de la poudre de mâchefer de charbon en substitution partielle au ciment entraîne une augmentation du temps d'écoulement des coulis au cône de Marsh et une diminution de l'affaissement au cône d'Abrams. Elle contribue cependant à diminuer le volume d'air occlus dans le mortier et sa masse volumique à l'état frais.

À l'état durci, on observe une augmentation du volume poreux, de la perméabilité aux gaz, de la porosité et de l'absorptivité des mortiers à l'échéance 28 jours due à la lente réactivité de la poudre de mâchefer. Cependant, après 90 jours, les mortiers présentent les mêmes propriétés que le mortier témoin. La réactivité pouzzolanique de la poudre de mâchefer permet de compenser l'effet de la dilution observé à 28 jours de cure. L'évaluation du retrait montre que la poudre de mâchefer entraîne une diminution du retrait d'autodessiccation et du retrait total des mortiers malgré une perte de masse plus élevée. Cela serait dû à l'augmentation du rayon moyen des pores dans le mortier avec la substitution de la poudre de mâchefer au CEM I. La résistance à la compression ainsi que le module élastique baisse également à 28 jours de cure avec le taux de substitution, mais à 90 jours les mortiers présentent les mêmes caractéristiques mécaniques. Ainsi, à 28 jours de cure, la poudre de mâchefer de charbon entraîne une baisse des propriétés physico-mécaniques des mortiers. Toutefois celles-ci s'améliorent au cours du temps et finissent par atteindre celles du mortier témoin sans ajout après 90 jours de cure.

Dans le prochain chapitre, nous analyserons la durabilité des mortiers de ciment composé à base de poudre de mâchefer comparativement aux mortiers de ciment CEM I.

Chapitre VI :

Durabilité des mortiers de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon

VI. Durabilité des mortiers de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon

La durabilité d'un matériau caractérise sa capacité à conserver ses propriétés et son intégrité pendant la durée de vie prévue pour la structure. Les actions pouvant impacter la durabilité d'une structure peuvent être physiques, mécaniques, chimiques ou une combinaison de ces dernières.

Dans ce chapitre, nous présentons l'effet des actions chimiques externes (carbonatation, lixiviation, diffusion des ions chlorures) sur la durabilité des nouveaux ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon. Tous les essais ont été effectués sur des éprouvettes âgées de 90 jours pour tenir compte de la réactivité lente du mâchefer.

VI.1 LA CARBONATATION

Dans le béton armé, l'acier est protégé de la corrosion grâce à la couche protectrice d'oxyde qui se forme à sa surface en présence de l'alcalinité (pH=12,5 à 13) de la solution interstitielle du béton. On dit que l'acier est passivé. Lorsque cette alcalinité diminue, l'acier perd sa passivation et entre en phase active de corrosion. Les deux mécanismes principaux qui provoquent la dépassivation de l'acier et l'initiation de la corrosion sont : la carbonatation et l'attaque des chlorures.

VI.1.1 Mécanisme de la carbonatation

Le dioxyde de carbone (CO_2) de l'air pénètre par le réseau poreux ou de fissures dans le matériau cimentaire. En contact avec la solution interstitielle, ce CO_2 se dissout et réagit avec les produits d'hydratation, notamment la portlandite $Ca(OH)_2$ et à un degré moindre les C-S-H pour donner du carbonate de calcium CaCO₃. Ce processus est appelé la carbonatation et fait intervenir la chaine de réactions chimiques. En effet, dans les pores, le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle pour former l'acide carbonique H₂CO₃. Ce diacide se dissout à son tour et libère des ions H₃O⁺ dans le milieu et cela provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à des valeurs de 9). La portlandite étant la phase la plus soluble des hydrates du ciment se dissout pour rétablir le pH (13) dans la solution interstitielle selon la réaction globale donnée à l'**Eq.VI-1**.

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$
 Éq. VI-1

Les C-S-H du ciment hydraté sont également attaqués lors de la carbonatation du matériau cimentaire. D'après Dunster [71], le CO₂ dissout arrache des ions calcium aux C-S-H en libérant des anions silicates. Tandis que les ions calcium précipitent avec les ions carbonates, les anions silicates se condensent avec d'autres silicates dans les C-S-H. Ces réactions évoluent de façon continue pour finalement conduire à la formation de chaines silicatées de plus en plus longues et de plus en plus pauvres en calcium, au point de mener à un matériau amorphe qui s'apparente à un gel de silice (**Eq.VI-2**).

$$C_xS_yH_z + xH_2CO_3 \rightarrow xCaCO_3 + ySiO_2 tH_2O + (x - t + z)H_2O$$
 Éq. VI-2

D'après Groves *et al.* [72], la carbonatation des C-S-H et de la portlandite se passerait de façon simultanée. Ils notent que la carbonatation de la portlandite peut être initialement plus rapide que celle du gel de C-S-H, mais la situation s'inverse rapidement en raison de la formation d'une couche de cristaux CaCO₃ à la surface de la portlandite.

VI.1.2 Paramètres influençant la carbonatation

Il existe des facteurs internes et externes au matériau qui influencent le mécanisme de la carbonatation. Les facteurs internes sont le rapport eau/ciment, la composition chimique de la pâte de ciment et l'humidité relative interne alors que les facteurs externes comprennent l'humidité relative, la température, la concentration de dioxyde de carbone, et la texture de la surface [73, 74].

La température et l'humidité les plus propices pour un maximum de carbonatation varient entre 20 à 25°C et 50 à 70%, respectivement [73, 74]. En effet, le processus de carbonatation nécessite que le matériau ne soit ni totalement saturé afin que le CO_2 puisse diffuser ni totalement sec pour que le CO_2 puisse se dissoudre dans la solution interstitielle [75].

VI.1.3 Effets de la carbonatation sur les matériaux cimentaires

La carbonatation des matériaux cimentaires entraîne une diminution du volume des pores. En effet, plusieurs auteurs [75, 76, 77] s'accordent pour dire que les produits de carbonatation de la portlandite (calcite, aragonite, vatérite) ont des volumes molaires supérieurs à celui de la portlandite. Ce volume important de produits de carbonatation entraîne une réduction des micropores et une augmentation des macropores [75, 78, 79].

La réduction du volume poreux causée par la carbonatation engendre une diminution de la porosité accessible à l'eau et de la perméabilité aux gaz ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires. Des auteurs [80, 81] mentionnent effectivement une augmentation des résistances mécaniques et du module élastique après la carbonatation.

Toutefois, comme l'ajout d'additions pouzzolaniques conduit à des matériaux à faible teneur en portlandite, une plus petite quantité de CO₂ suffit pour consommer toute la portlandite et provoquer une baisse significative du pH [82]. Cela induit alors des profondeurs de carbonatation plus grandes que dans le cas du CEM I [83, 84].

VI.1.4 Mode opératoire

Pour la réalisation de l'essai de carbonatation, des éprouvettes de mortier cylindriques ($\Phi = 40 \text{ mm}, \text{H} = 60 \text{ mm}$ et $\Phi = 50 \text{ mm}, \text{H} = 100 \text{ mm}$) des quatre formulations étudiées M0, M10, M15 et M20 sont confectionnées et conservées dans de l'eau de chaux pendant 90 jours.

À l'échéance des 90 jours, les échantillons sont séchés à 105°C jusqu'à masse constante, puis maintenus dans une enceinte climatique pendant 7 jours à 20°C, 65% d'humidité relative pour homogénéiser l'humidité interne. Au bout de ces 7 jours, les deux surfaces basales des éprouvettes sont protégées à l'aide de silicone de manière à privilégier la diffusion latérale du CO₂ au sein de l'échantillon. Les éprouvettes ainsi préparées sont ensuite maintenues pendant 28 jours dans une enceinte dont la température, l'humidité relative, et la teneur en CO₂ sont régulées respectivement à 20°C, 65% HR et 20% de CO₂.



Figure VI-1: Dispositif de carbonatation accélérée avec l'enceinte climatique VötschVP 1300

À l'échéance des 28 jours, les éprouvettes sont sorties de l'enceinte de carbonatation et soumises à des essais physiques et mécaniques.

Les éprouvettes $\Phi = 40$ mm, H = 60 mm sont d'abord utilisées pour déterminer la perméabilité au gaz, la porosité accessible à l'eau, le coefficient d'absorption capillaire et la résistivité électrique. Elles sont ensuite fendues au cours d'un essai brésilien pour déterminer la profondeur de carbonatation à l'aide du test à la phénolphtaléine.

Les éprouvettes $\Phi = 50$ mm, H = 100 mm sont utilisées pour déterminer la résistance mécanique et le module élastique.

VI.1.5 Résultats et discussions

VI.1.5.1 Effet de la carbonatation sur les caractéristiques physiques

a. La profondeur de carbonatation

Les valeurs de la profondeur de carbonatation déterminées par pulvérisation de phénolphtaléine sont données à la **Figure VI-2**. La partie saine de l'éprouvette correspond à la zone rose violacé où le pH de la solution interstitielle est encore fortement basique. La partie claire correspond à la zone dégradée où le pH de la solution interstitielle est descendu sous le seuil de virage de la phénolphtaléine.

On constate que la profondeur de carbonatation augmente avec l'évolution du taux de poudre de mâchefer dans le ciment de sorte que le mortier M20 a complètement carbonaté. Ce résultat est aussi observé dans la littérature avec d'autres additions pouzzolaniques et les auteurs l'expliquent par la faible teneur en portlandite dans ces mortiers [83, 84]. Nous avons vu effectivement à la **Figure IV-4** que le taux de portlandite diminue avec l'augmentation du taux de poudre de mâchefer dans le ciment. Avec le ciment C20, on observe à 90 jours de cure, une réduction de plus de 55% du taux de portlandite par rapport au mortier témoin. Cela expliquerait la complète carbonatation du mortier M20. Ainsi, l'utilisation de la poudre de mâchefer de charbon à un taux de plus de 10% pourrait compromettre la durabilité des ouvrages en béton armé.



Figure VI-2: Profondeur de carbonatation

b. La distribution poreuse par adsorption et désorption d'azote

Une évaluation de la distribution poreuse de la partie carbonatée des mortiers comparativement à l'état sain est donnée à la **Figure VI-3.a** et **VI-3.b**.



Figure VI-3: Distribution poreuse (a) avant et (b) après carbonatation des mortiers

On constate une diminution du volume des micropores et des mésopores par rapport à l'état sain. Ce résultat concorde avec d'autres résultats bibliographiques qui indiquent une réduction de la porosité par colmatage des pores avec les carbonates formés [85].

Le rayon moyen des mésopores augmente après la carbonatation des mortiers comme le montrent les données du **Tableau VI-1**. La plupart des auteurs attribuent cette augmentation du rayon des mésopores au phénomène de retrait de carbonatation [75, 78, 79]. D'autres l'expliquent par la structure poreuse des gels de silice formés au cours de la carbonatation [86].

	Non carbonaté				Carbonaté				
	Micropores		Mésopores		Micropores		Mésopores		
	Volume	R _m	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}	
	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	
M0	0,96	1,63	0,46	3,45	0,26	1,67	0,33	4,28	
M10	0,90	1,62	0,51	3,51	0,35	1,71	0,44	4,10	
M15	1,00	1,63	0,63	3,48	0,60	1,66	0,53	3,57	
M20	0,95	1,64	0,57	3,57	0,50	1,67	0,42	3,95	

Tableau VI-1: Répartition et rayon moyen des micropores et des mésopores avant et après carbonatation

La réduction du volume des micropores et des mésopores est plus marquée pour le mortier témoin comparativement au mortier contenant la poudre de mâchefer. Pour les micropores, la réduction est de 73%, 61%, 40% et 47% respectivement pour M0, M10, M15 et M20. Pour les mésopores elle est de 28%, 14%, 16% et 26% respectivement pour M0, M10, M15 et M20. Cela peut s'expliquer par le fait que le mortier témoin contient plus de portlandite et donc plus d'hydrates carbonatables que les mortiers à mâchefer.

c. Le coefficient de perméabilité aux gaz

Comme la carbonatation modifie la porosité des mortiers, on comprend qu'elle affecte aussi les coefficients de perméabilité. La **Figure VI-4** présente l'évolution de la perméabilité intrinsèque des mortiers après la carbonatation comparativement à l'état sain. On constate que la perméabilité diminue après l'essai de carbonatation de 23%, 11%, 21% et 9% respectivement pour M0, M10, M15 et M20. Cette évolution peut être aussi mise en relation avec la teneur plus importante d'hydrates carbonatables du ciment dans le mortier M0.



Figure VI-4: Perméabilité intrinsèque aux gaz des mortiers avant et après carbonatation

d. La porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau des mortiers avant et après carbonatation est représentée à la **Figure VI-5.** Comme attendu, on constate que la carbonatation diminue la porosité accessible à l'eau par colmatage des pores par les carbonates formés.

Toutefois, tout comme à l'état sain, l'ajout de la poudre de mâchefer a peu d'effet sur la porosité accessible à l'eau après la carbonatation. Ainsi, on peut substituer jusqu'à 20% du CEM I par la poudre de mâchefer sans incidence notable sur la porosité accessible à l'eau des mortiers après carbonatation.



Figure VI-5: Évolution de la porosité avant et après carbonatation des mortiers

e. Absorption capillaire

Les résultats de l'essai d'absorption capillaire effectué sur les éprouvettes avant et après carbonatation sont représentés à la **Figure VI-6.a et VI-6.b.** Globalement les mortiers carbonatés ont un coefficient d'absorption plus faible que les mortiers non carbonatés. La diminution du coefficient d'absorption est nettement plus marquée pour le mortier témoin : 79%, 64%, 65% et 45% respectivement pour M0, M10, M15 et M20. Cela est aussi vraisemblablement lié au fait que le colmatage des pores est plus efficient sur le mortier témoin qui contient plus d'hydrates de ciment carbonatables.



Figure VI-6: Absorption capillaire avant (a) et après (b) carbonatation

f. La résistivité électrique

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la carbonatation réduisait la porosité. En consommant la portlandite, elle joue également sur la composition du liquide interstitiel des mortiers. La **Figure VI-7** montre l'évolution de la résistivité électrique après la carbonatation comparativement à l'état sain des mortiers.



Figure VI-7: Évolution de la résistivité électrique avant et après carbonatation des mortiers

On constate que la carbonatation entraîne une augmentation de la résistivité des mortiers. Cela s'explique par la réduction de la porosité et l'appauvrissement de la solution interstitielle en ions (Ca^{2+} et OH⁻) car les carbonates formés sont moins solubles que la portlandite consommée. Cette évolution est renforcée pour les mortiers contenant la poudre de mâchefer. Les profondeurs de carbonatation plus élevées dans ces mortiers contribuent à épuiser davantage le liquide interstitiel.

VI.1.5.2 Effet de la carbonatation sur les caractéristiques mécaniques

a. La résistance à la compression

Les résistances à la compression des mortiers avant et après la carbonatation sont données à la **Figure VI-8**. La carbonatation entraîne une augmentation de la résistance à la compression des mortiers. Cette évolution s'explique par la baisse de la porosité d'une part et la formation de carbonates plus résistants que la portlandite consommée d'autre part [80, 81].

L'augmentation relative de la résistance est plus importante au niveau du mortier témoin comparativement aux mortiers contenant la poudre de mâchefer et révèle la formation de plus de carbonates dans ce mortier du fait de son fort taux de portlandite.



Figure VI-8: Résistance à la compression avant et après carbonatation

b. Le module élastique

Après la carbonatation, on observe une augmentation du module élastique des mortiers M0 et M10 qui est sans doute liée à la diminution de la porosité et à la densification de la microstructure. Pour M15 et M20, on constate plutôt une diminution du module élastique (**Figure VI-9**). Il est possible que la carbonatation ait fait apparaitre une macroporosité dans les mortiers à forte teneur en mâchefer. D'autres auteurs [76, 87] ont également mentionné une

diminution des caractéristiques mécaniques d'autant plus marquée que la teneur en additions minérales est élevée. Ils l'ont attribuée à l'augmentation de la macroporosité.



Figure VI-9: Module élastique avant et après carbonatation

VI.2 LA LIXIVIATION ACCELEREE AU NITRATE D'AMMONIUM

La lixiviation est le processus qui aboutit à la mise en solution de certains hydrates de la pâte de ciment lorsqu'elle est mise en contact de milieux fluides. La justification est la suivante : les phases hydratées de la pâte de ciment créent dans la matrice cimentaire, un milieu basique dont le pH est de l'ordre de 13 ; or, la plupart des milieux fluides externes présentent un caractère acide vis- à -vis des matériaux cimentaires. C'est le cas des eaux pures, les eaux douces, les pluies acides, et les milieux plus franchement acides (acides minéraux et organiques, eaux résiduaires). Lorsque le matériau cimentaire est mis en contact avec ces milieux, on constate une lixiviation progressive des hydrates se traduisant par une décalcification de la pâte (dissolution de la portlandite et attaque progressive des C-S-H). Ce phénomène peut conduire à une perte progressive des performances du matériau. C'est une dégradation préoccupante, principalement pour les ouvrages en béton armé à durée de vie importante (tels que des structures pour le stockage des déchets radioactifs par exemple).

VI.2.1 Processus de la lixiviation

Les hydrates du ciment ne sont stables que dans des solutions avec des gammes de concentration en ions Ca^{2+} et OH^- bien définies. Lorsque le matériau cimentaire est exposé à une solution à faible concentration en ces différents ions, on observe une ré-dissolution des phases calciques de la pâte de ciment. Le procédé de lixiviation résulte des gradients de concentration entre la solution interstitielle du matériau à base de ciment et celle qui entoure l'échantillon. Ces gradients induisent un processus de diffusion de toutes les espèces présentes dans la solution interstitielle vers la solution agressive brisant ainsi l'équilibre local initial entre la phase solide et liquide du matériau. Par conséquent, une dissolution partielle de la matrice à base de ciment a lieu pour rétablir l'équilibre local entre les phases solide et liquide [88, 89]. L'attaque de la pâte de ciment par de l'eau à faible teneur en minéraux ou à pH environ neutre est l'un des pires scénaris possibles qui peut être envisagé [90]. Les principales réactions chimiques observées lors de cette dégradation sont les suivantes :

La dissolution de la portlandite :

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$
 Éq. VI-3

La dissolution de l'ettringite:

$$Ca_6Al_2O_6(SO_4)_3$$
. $32H_2O \rightarrow 6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- 3SO_4^{2-} 4OH^- + 26H_2O$ Éq. VI-4

La dissolution d'un nombre distinct de formes de C-S-H :

$$nCaO.SiO_2.nH_2O \rightarrow nCa^{2+}H_3SiO_4^{-} + [2n-1]H_2O$$
 Éq. VI-5

La dégradation du béton par lixiviation est un processus généralement lent. En effet, une durée de 300 ans est nécessaire pour dégrader sur 4 cm d'épaisseur une pâte de ciment de rapport E/C = 0,4 avec de l'eau déminéralisée [91]. Pour accélérer le processus de lixiviation et faciliter l'expérimentation à l'échelle du laboratoire, les auteurs utilisent souvent des solutions plus agressives telles que le nitrate d'ammonium NH₄NO₃ qui permettent de multiplier par 100 la cinétique de lixiviation à l'éau pure [92].

VI.2.2 La lixiviation au nitrate d'ammonium

Le processus de la lixiviation du matériau cimentaire par le nitrate d'ammonium se traduit par une diffusion de l'ammonium dans les pores du matériau qui réagit avec les produits hydratés. L'équilibre chimique entre la phase solide et la phase liquide du matériau est perturbé, mais est aussitôt rétabli par la dissolution des hydrates et/ou la précipitation des produits peu ou pas solubles. La portlandite étant la phase la moins stable de la pâte cimentaire, elle se dissout en premier. En effet, en milieu basique l'ion ammonium NH_4^+ se dissocie en ammoniac gazeux NH_3 entrainant la baisse de la basicité du milieu qui provoque ensuite la dissolution de la portlandite $Ca(OH)_2$ et la formation de sel de calcium $Ca(NO_3)_2$ tellement solubles que lorsqu'ils sont lixiviés, il ne se forme pas de nouveaux composés à leur place. L'équation générale de la réaction est la suivante :

$$\begin{array}{c} Ca(0H)_{2} \rightarrow Ca^{2+} + 20H^{-} \\ 2NH_{4}NO_{3} \rightarrow 2NH_{4}^{+} + 2NO_{3}^{-} \\ 2NH_{4}^{+} + 20H^{-} \rightarrow 2NH_{3} \uparrow + 2H_{2}O \\ \underline{Ca^{2+} + 2NO_{3}^{-} \rightarrow Ca(NO_{3})_{2}} \end{array}$$

$$2NH_{4}NO_{3} + Ca(0H)_{2} \rightarrow Ca(NO_{3})_{2} + 2NH_{3} \uparrow + 2H_{2}O \qquad \acute{\mathbf{Eq. VI-6}}$$

Après la dissolution de la portlandite, les autres hydrates tels que les aluminates de calcium, le monosulfo-aluminate de calcium hydraté, l'ettringite et les silicates de calcium hydratés font l'objet, à leur tour, d'une dissolution progressive. Ceci entraîne la formation de zones à minéralogie constante délimitées par des fronts de dissolution-précipitation (**Figure VI-10**).



Figure VI-10 : Coupe d'une pâte de ciment de rapport E/C = 0,4 après trois mois de lixiviation par une eau pure [91]

La conséquence directe de la lixiviation est l'augmentation de la porosité due à la lixiviation des hydrates de la pâte de ciment. Cette modification de la microstructure impacte les performances physico-mécaniques des mortiers. Dans cette étude, nous analyserons l'effet de la substitution de la poudre de mâchefer au CEM I sur les performances physico-mécaniques des mortiers après la lixiviation.

VI.2.3 Protocole expérimental

Pour la réalisation de cet essai, des éprouvettes de mortier cylindrique ($\Phi = 40$ mm, H = 60 mm et $\Phi = 50$ mm, H = 100 mm) des quatre formulations étudiées M0, M10, M15 et M20 sont confectionnées et conservées dans de l'eau de chaux pendant 90 jours. À l'échéance des 90 jours, les éprouvettes sont plongées pendant 28 jours dans une solution de nitrate d'ammonium de concentration 480 g/l (6M).

Un volume de solution suffisamment important pour que le choix de non renouvellement au cours de l'essai soit valide est préparé. En début d'essai, le pH de la solution est de l'ordre 5,8, mais il croît et se stabilise rapidement autour de 7. Le volume (Vs) de la solution est calculé en fonction de la teneur en ciment dans le matériau, de la teneur en calcium dans le ciment et du volume de matériau à dégrader [93].
$$V_s = 0,048C\gamma V_d$$
Éq. VI-7

Avec C la teneur en ciment dans le mélange (kg/m³), γ la teneur en (%) de CaO dans le ciment et V_d le volume de matériau à dégrader (m³).

À l'échéance des 28 jours, les éprouvettes sont retirées de la solution et rincées par immersion pendant plus de deux jours dans de l'eau pure (l'eau pure est changée trois fois au cours de cette période). Alors, l'état de dégradation est évalué de la manière suivante.

Les éprouvettes Φ =40 mm, H=60 mm sont séchées à 105°C, jusqu'à masse constante. Elles sont ensuite soumises à la caractérisation non destructive de mesure du volume des pores, de la perméabilité à gaz, de la porosité accessible à l'eau, du coefficient d'absorption capillaire et de la résistivité électrique. Enfin, les éprouvettes sont fendues au cours d'un essai brésilien et soumises au test à la phénolphtaléine de manière à identifier la zone dégradée.

Les éprouvettes $\Phi = 50$ mm, H = 100 mm sont quant à elles soumises à un essai destructif de compression mécanique et de mesure de module élastique.

VI.2.4 Résultats et discussions

VI.2.4.1 Effet de la lixiviation sur les caractéristiques physiques

a. La profondeur de lixiviation

La profondeur de dégradation après lixiviation a été déterminée par pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine sur les éprouvettes fendues. Les résultats présentés sur la **Figure VI-11**, montrent que toutes les éprouvettes comportent une zone incolore externe et une zone interne violacée qui indiquent que la lixiviation est incomplète à cette échéance. La zone centrale présente plusieurs nuances allant du rose foncé au violet clair. On voit donc que la lixiviation est d'autant plus importante que le taux de substitution est élevé. Cela peut s'expliquer de la manière suivante : plus le taux de substitution augmente, plus la teneur en portlandite diminue compte tenu de la pouzzolanicité du mâchefer [94] ; il en résulte que de faibles quantités d'acide suffisent pour diminuer le pH et favoriser le virage de la phénolphtaléine. Dans cet essai, l'épaisseur de la zone incolore varie peu ; nous pensons que l'épaisseur de la zone externe ne suffit pas pour traduire la profondeur de la dégradation.



Figure VI-11: Profondeur de lixiviation

b. La distribution poreuse par adsorption-désorption d'azote

Nous avons représenté sur la **Figure VI-12.a** la distribution porale avant la lixiviation et sur la **Figure VI-12.b** la distribution obtenue après la lixiviation. On voit clairement que la lixiviation a provoqué une augmentation globale de la porosité et notamment une augmentation relative du volume des mésopores au détriment des micropores. Cela est dû à la dissolution des hydrates et par conséquent, la disparition partielle de la microporosité de ces hydrates. D'autres auteurs observent également que la lixiviation entraîne une augmentation de la porosité à cause de la dissolution des hydrates, plus particulièrement de la portlandite [91, 92, 95].



Figure VI-12: Distribution poreuse (a) avant et (b) après lixiviation avec le taux de substitution

Le **Tableau VI-2** regroupe les variations des volumes et rayons poraux. On peut noter : la diminution du volume des micropores (qui passe approximativement de 1 cm³/g·Å à 0,26 cm³/g·Å), l'augmentation du volume des mésopores (qui passe grossièrement de 0,46 cm³/g·Å à 1,5 cm³/g·Å), et l'augmentation du rayon moyen de ces mésopores (qui passe grossièrement de 3,5nm à 4,5 nm). Il n'y a pas de différence significative entre les différents types de mortiers mais on constate que la porosité du mortier M10 est nettement plus élevée que celle des autres mortiers.

	Non lixivié				Lixivié			
	Micropores		Mésopores		Micropores		Mésopores	
	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}	Volume	\mathbf{R}_{m}
	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)	cm³/g∙Å	(nm)
M0	0,96	1,63	0,46	3,45	0,26	1,58	1,49	4,68
M10	0,90	1,62	0,51	3,51	0,42	1,61	1,68	4,42
M15	1,00	1,63	0,63	3,48	0,26	1,52	1,41	4,67
M20	0,95	1,64	0,57	3,57	0,28	1,54	1,39	4,71

Tableau VI-2: Répartition et rayon moyen des micropores et des mésopores avant et après lixiviation

c. Le coefficient de perméabilité aux gaz

La **Figure VI-13** représente l'évolution de la perméabilité sous l'effet de la lixiviation. Comme on pouvait s'y attendre, la perméabilité augmente après la lixiviation. Toutefois, lorsqu'on compare les mortiers à mâchefer au mortier de référence, l'effet est plus contrasté. On observe en effet, une augmentation pour le mortier M10 et une diminution pour les mortiers M15 et M20. Ce résultat pour lequel nous n'avons pas de justification pertinente est néanmoins cohérent avec l'évolution de la distribution porale représentée sur la **Figure VI-12**. Les porosités micro et mésoporale du mortier M10 apparaissent plus élevées que celles des autres mortiers.



Figure VI-13: Perméabilité intrinsèque aux gaz des mortiers avant et après lixiviation

d. La porosité accessible à l'eau

Les résultats de la porosité accessible à l'eau avant et après la lixiviation sont représentés à la **Figure VI-14**. Nous constatons que la porosité augmente par rapport à l'état sain pour les quatre types de mortier. Cette augmentation serait due à l'accroissement du volume des pores après le lessivage des hydrates. Toutefois, la poudre de mâchefer n'a pas une influence considérable sur l'évolution de la porosité accessible à l'eau après lixiviation. On peut donc substituer jusqu'à 20% du ciment par la poudre de mâchefer sans incidence notable sur la porosité accessible à l'eau des mortiers après lixiviation.



Figure VI-14: Évolution de la porosité avant et après lixiviation avec le taux de substitution

e. Absorption capillaire

Les coefficients d'absorption capillaire ont été déterminés sur les différents mortiers avant et après lixiviation ; les résultats sont représentés sur les **Figures VI-15.a et VI-15.b**.

Après la lixiviation on constate que le mortier de référence M0 se dégrade plus que les mortiers de mâchefer M10 et M15 qui présentent un coefficient d'absorption plus faible. Tout se passe comme si ces mortiers de mâchefer résistent mieux à la lixiviation. Cela peut se

comprendre puisque ces mortiers contiennent moins d'hydrates du ciment et donc moins de phases lessivables. On note cependant que le coefficient d'absorption du mortier contenant 20% de mâchefer est plus élevé que celui du mortier de référence. Il est possible que la porosité de ce mortier soit moins segmentée compte tenu de la faible teneur en ciment.



Figure VI-15: Absorption capillaire avant et après lixiviation

f. La résistivité électrique

La **Figure VI-16** présente les résultats des mesures de résistivité électrique effectuées avant et après la lixiviation des mortiers. On constate que la résistivité diminue fortement après la lixiviation. Cela est vraisemblablement lié à l'augmentation de la porosité des mortiers après la lixiviation.

L'ajout de la poudre de mâchefer en substitution partielle au CEM I a peu d'incidence sur la résistivité comparativement au mortier témoin.



Figure VI-16: Évolution de la résistivité électrique avant et après lixiviation avec le taux de substitution

VI.2.4.2 Effet de la lixiviation sur les caractéristiques mécaniques

a. La résistance à la compression

Les essais de compression mécanique ont été effectués sur les éprouvettes cylindriques $\Phi = 50 \text{ mm}, \text{H} = 100 \text{ mm}$ avant et après la lixiviation. Les résultats sont représentés sur la **Figure VI-17**. On observe, comme on pouvait s'y attendre, que la lixiviation induit une importante perte de résistance. Les résistances des trois mortiers de mâchefer restent cependant légèrement inférieures à celle du mortier de référence.



Figure VI-17: Résistances à la compression des mortiers avant et après la lixiviation

b. Le module élastique

La **Figure VI-18** traduit l'effet de la lixiviation sur le module élastique les différents mortiers. On constate que la lixiviation provoque également une nette diminution des modules élastiques ; on note toutefois que les modules des trois mortiers de mâchefer sont plus élevés que celui du mortier de référence et augmentent avec le taux de substitution : 11 GPa, 12 GPa, 15 GPa et 17 GPa respectivement pour M0, M10, M15 et M20. Il est possible que la présence du mâchefer contribue à affiner la microstructure des mortiers.



Figure VI-18: Module élastique avant et après lixiviation

VI.3 DIFFUSION DES IONS CHLORURE

Dans le béton armé, lorsque la teneur en chlorures à l'interface acier/béton a atteint une certaine valeur qualifiée de teneur critique en chlorure ou seuil critique en chlorures, on assiste à l'amorçage de la corrosion de l'acier. Egalement, les actions telles que la carbonatation ou la lixiviation entraînent une baisse du pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires et provoquent la dépassivation des aciers du béton armé puis leur corrosion.

Les ions chlores présents dans les matériaux cimentaires proviennent de deux sources différentes. Soit de l'eau ou de certains adjuvants utilisés au moment du gâchage, soit de l'environnement extérieur : milieu marin ou sels de déverglaçage.

Les chlorures d'origine externe sont souvent présents dans une solution en contact avec l'ouvrage. Dans des conditions saturées, par exemple pour les ouvrages immergés dans l'eau de mer, les chlorures pénètrent dans le matériau cimentaire par diffusion sous l'effet du gradient de concentration qui existe entre la surface en contact avec les ions chlorures et le cœur qui en est exempt. Si le matériau cimentaire est soumis à des cycles d'humidification-séchage en présence de chlorures comme en zone de marnage, les ions pénètrent dans le matériau par absorption capillaire et progressent avec la phase liquide par convection. Ensuite, ils peuvent diffusion simple [96, 97].

Les ions chlorures sont également sous deux formes dans le matériau cimentaire. Il y a les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle et les chlorures liés à des hydrates du ciment ou adsorbés sur les parois des pores. Les chlorures libres peuvent migrer à travers les pores du matériau, sous l'effet de gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur. Ils sont responsables de l'attaque des armatures métalliques par rupture de la couche de passivation dans les structures en béton armé. Le transport de ces ions est lié à la porosité du matériau cimentaire et est fonction de la concentration en chlorure de la solution interstitielle. Le type de ciment et l'utilisation des additions minérales ont un réel effet sur la vitesse de pénétration des ions chlores. Ainsi, d'après plusieurs auteurs, les matériaux cimentaires contenant des additions minérales présentent des vitesses de pénétration des ions chlorures à long terme plus faible que celles des matériaux à base de CEM I [98, 99, 100]. Notre étude vise à analyser l'effet de la poudre de mâchefer de charbon sur le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures dans le mortier.

VI.3.1 Mode opératoire

L'essai de diffusion des ions chlorures est effectué sur des éprouvettes cylindriques de dimensions $\Phi = 40$ mm, H = 60 mm. Les éprouvettes sont confectionnées pour les quatre formulations (M0, M10, M15 et M20) et conservées dans de l'eau de chaux pendant 90 jours. Après cette cure, les éprouvettes sont saturées sous vide à l'aide d'une solution de NaOH à 0,1M pendant 24h. Ce traitement a pour but de maximiser la pénétration des chlorures libres dans le mortier [97]. Au bout de 24h, les éprouvettes sont retirées de la cloche à vide puis la surface latérale et une des surfaces basales sont imperméabilisées par un mastic de silicone. La surface basale maintenue libre sera en contact avec la solution corrosive.

Après cette préparation, les éprouvettes sont immergées partiellement à une hauteur de 20 mm dans la solution comme l'illustre la **Figure VI-19**. La solution utilisée se compose de NaCl à 0,51M et de NaOH à 0,1M. Pendant l'essai, les éprouvettes et la solution sont conservées dans un bac fermé afin de limiter l'évaporation de l'eau. Au bout de 60 jours en contact avec la solution, les éprouvettes sont retirées du bac et débarrassées de la couche de silicone. Elles sont fendues par un essai brésilien et sur les faces obtenues on détermine la profondeur de pénétration des ions chlorures par pulvérisation d'une solution de nitrate d'argent (AgNO₃) à 0,1M. La solution AgNO₃ révèle, par différence de teinte, l'interface entre la zone saine et la zone contenant les ions chlorures.

À partir des valeurs de la profondeur de pénétration des ions chlorures, le coefficient de diffusion apparent peut être calculé selon la formule proposée par V. Baroghel-Bouny *et al.* [101]:

$$D_{ns(dif)} = \frac{X_d^2}{4t}$$
Éq. VI-8

Où $D_{ns(dif)}$ est le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures dans la condition saturée (m²/s), x_d la profondeur de pénétration des ions chlorures (m) et t le temps d'immersion des éprouvettes dans la solution (s).



Figure VI-19: Essai de diffusion des ions chlorures

VI.3.2 Résultats et discussions

Le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures est calculé à partir de la profondeur de pénétration mesurée sur les éprouvettes après pulvérisation d'une solution de nitrate d'argent qui colore en blanc la zone contenant les ions chlorures (**Figure VI-20**).



Figure VI-20: Profondeur de pénétration des ions chlorures

Les résultats obtenus et présentés dans le **Tableau VI-3** montrent que la substitution de la poudre de mâchefer au CEM I augmente faiblement la diffusion des ions chlorures pour les taux de substitution inférieurs à 15%. Pour le mortier contenant 20% de substitution on observe au contraire une diminution du coefficient de diffusion comparativement au mortier de référence M0. Ces variations sont vraisemblablement liées à des modifications de la microstructure des mortiers. Des travaux antérieurs ont montré que l'utilisation des additions minérales pouzzolaniques telles que la fumée de silice, les cendres volantes, le métakaolin, diminue la diffusion des chlorures en affinant le réseau poreux [99, 100].

PT							
Taux de substitution (%)	Profondeur de pénétration X d (mm)	$\begin{array}{c} Diffusion \ D_{ns} \\ {}_{(dif)} \ (10^{-12} \ m^2/s) \end{array}$					
0	9,83±0,3	4,67±0,27					
10	10,67±0,6	5,50±0,59					
15	10,17±0,3	4,99±0,29					
20	9,17±0,3	4,05±0,26					

Tableau VI-3: Coefficient de diffusion apparent en fonction du taux de substitution

La **Figure VI-21** montre l'évolution de la résistivité électrique des mortiers à l'état sain comparativement au coefficient de diffusion apparent des ions chlorures. Les mortiers M0, M10 et M15 présentent quasiment tous une même résistivité électrique à l'état sain et cela leur confère un coefficient de diffusion quasi identique. Le mortier M20 présente plutôt une résistivité plus élevée, d'où un coefficient de diffusion plus faible.



Figure VI-21 : Résistivité électrique en fonction du coefficient de diffusion

VI.4 CONCLUSION PARTIELLE

Dans ce chapitre, nous avons étudié la durabilité de mortier de ciments composés à base de poudre de mâchefer. Pour cela, en plus de la mesure du coefficient de diffusion apparent des ions chlorures, nous avons examiné les conséquences induites par la carbonatation et la lixiviation accélérée au nitrate d'ammonium sur les caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers.

Les résultats montrent que l'incorporation de la poudre de mâchefer dans le ciment entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation de sorte qu'au-delà de 10% de substitution, la durabilité des ouvrages en béton armé pourrait être significativement affectée. Toutefois, par rapport à l'état sain, la carbonatation provoque une diminution du volume des pores, de la perméabilité et du coefficient d'absorption des mortiers, mais cette diminution est plus importante dans le mortier témoin que dans ceux contenant la poudre de mâchefer. Tous les mortiers présentent une même porosité accessible à l'eau après la carbonatation bien qu'elle diminue par rapport à l'état sain. Par contre, on a une augmentation de la résistivité électrique après la carbonatation plus forte avec les mortiers à mâchefer que pour le mortier témoin. Nous avons également une augmentation relative de la résistance à la compression qui est plus importante au niveau du mortier témoin comparativement aux mortiers contenant la poudre de mâchefer avec la carbonatation. Cependant, alors que le module élastique du mortier témoin augmente après la carbonatation, ceux des mortiers à partir de 15% de substitution diminuent.

Au niveau de l'essai de lixiviation, la substitution partielle de la poudre de mâchefer au CEM I tend également à augmenter la profondeur de dégradation. La lixiviation provoque une augmentation globale de la porosité par rapport à l'état sain. Il n'y a pas de différence significative de la distribution porale entre les différents types de mortiers sauf pour le mortier M10 dont la porosité augmente plus nettement que celle des autres mortiers. Cependant, la porosité accessible à l'eau est du même ordre de grandeur pour tous les mortiers. La résistivité électrique diminue après la lixiviation, mais les valeurs sont également du même ordre de grandeur pour tous les mortiers par rapport à l'état sain, mais les mortiers de mâchefer M10 et M15 présentent un coefficient d'absorption plus faible que le mortier de référence M0. La lixiviation entraîne une diminution de la résistance à la compression des mortiers par rapport à l'état sain, mais celle des trois mortiers de mâchefer reste légèrement inférieure à celle du mortier de

référence. On a aussi une diminution des modules élastiques des mortiers après la lixiviation, mais cette fois, ceux des trois mortiers de mâchefer sont plus élevés que celui du mortier de référence et augmentent avec le taux de substitution.

L'essai de diffusion des ions chlorures montre que la substitution de la poudre de mâchefer au CEM I augmente faiblement la diffusion des ions chlorures pour les taux de substitution inférieurs à 15%. Pour le mortier contenant 20% de substitution on observe au contraire une diminution du coefficient de diffusion comparativement au mortier de référence M0.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le présent travail de recherche avait pour objectif d'élaborer et de caractériser des ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon produit par la SONICHAR. Il vise la valorisation de sous-produits locaux et la réduction de l'émission de CO₂ de l'industrie du ciment.

Nous avons d'abord effectué une analyse bibliographique présentée dans le premier chapitre qui montre que plusieurs additions minérales pouzzolaniques (fumée de silice, cendres volantes, etc.) ont fait déjà l'objet de plusieurs études pour l'élaboration de ciments composés. Les données bibliographiques montrent que ces aditions peuvent contribuer à améliorer la porosité, la résistivité électrique ou la résistance à la compression des mortiers. Toutefois, cela dépend de leur vitesse de réactivité dans la matrice cimentaire. Des travaux antérieurs montrent que le mâchefer de charbon est également utilisé comme addition en substitution à une partie du clinker, mais cette utilisation reste encore limitée et est plutôt récente. Cette thèse vise à étudier la réactivité de la poudre de mâchefer de charbon dans la matrice cimentaire et à analyser son effet sur les propriétés physico-mécaniques des mortiers.

Dans le chapitre 2, les caractéristiques des différents matériaux autres que la poudre de mâchefer de charbon ainsi que les formulations des divers corps d'épreuves utilisés sont présentées. Les essais sont effectués sur la pâte de ciment et sur le mortier normal dans lesquels des pourcentages variables de ciment Portland (10%, 15% et 20%) ont été remplacés par des quantités massiques identiques de poudre de mâchefer.

La caractérisation de la poudre de mâchefer de charbon utilisé pour les travaux est présentée au chapitre trois. Sa composition chimique indique qu'elle est constituée à plus de 79% de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. L'analyse granulométrique montre que la poudre de mâchefer est plus grossière que le ciment CEM I utilisé dans l'étude, mais sa surface spécifique est plus élevée due à la présence de porosité intragranulaire des grains de mâchefer. Cette porosité intragranulaire confère également à la poudre de mâchefer une masse volumique spécifique plus faible que celle du ciment Portland. Une analyse élémentaire effectuée au MEB montre que les éléments majoritaires dans le mâchefer de charbon sont l'oxygène, le silicium et l'aluminium. L'analyse diffractométrique de rayons X (DRX) révèle la présence de quartz, de mullite et d'hématite ainsi qu'un halo indiquant la présence d'une phase amorphe. L'analyse thermique montre que la poudre de mâchefer de charbon contient de la matière organique à un

taux d'environ 15% qui se décompose sur une grande plage de température soit de 430°C à 970°C. Enfin, une analyse environnementale rassure sur le fait que l'utilisation de la poudre de mâchefer de charbon dans le ciment ne présente pas de risque majeur pour l'environnement ni pour l'homme. En effet, ce mâchefer est exempt de contamination radioactive et les concentrations des métaux lourds sont inférieures aux seuils de dangerosités fixées par les normes.

À la suite de cette caractérisation, nous avons étudié la réactivité de la poudre de mâchefer en présence de ciment. Les résultats détaillés au chapitre 4 montrent que la poudre de mâchefer de charbon possède une réactivité lente qui démarre au plus tôt après 14 jours dans la matrice cimentaire. Cette lente réactivité lui confère un indice d'activité pouzzolanique de 76% et nous avons utilisé ce mâchefer pour formuler trois (03) ciments composés notés C10, C15 et C20 contenant respectivement 10%, 15% et 20% de poudre de mâchefer. La caractérisation des trois ciments élaborés montre qu'il pourrait être considéré comme des ciments composés of type CEM II/A de classes 42,5 (C10) et 32,5 (C15 et C20). Ces ciments composés ont une granulométrie plus grossière que le ciment Portland CEM I de base, mais leurs surfaces spécifiques sont plus élevées à cause de la porosité intragranulaire que possède le mâchefer de charbon. Cette plus grande surface spécifique augmente la demande en eau des ciments élaborés et cela retarde leur prise par rapport au CEM I. Toutefois, l'expansion et la chaleur dégagée lors de l'hydratation diminuent lorsqu'on augmente la teneur en mâchefer dans le ciment.

Une analyse des propriétés physico-mécaniques de mortier à base de ces ciments composés contenant la poudre de mâchefer est présentée dans le chapitre 5. On observe une augmentation du volume poreux, de la perméabilité aux gaz, de la porosité accessible à l'eau et de l'absorptivité des mortiers contenant la poudre de mâchefer par rapport au mortier témoin à l'échéance 28 jours. A l'échéance 28 jours, la résistance à la compression ainsi que le module élastique diminuent lorsque le taux de substitution de la poudre de mâchefer au CEM I augmente. Cependant, toutes ces propriétés s'améliorent au cours du temps et finissent par atteindre celles du mortier témoin sans ajout après 90 jours de cure. À l'état frais, l'ajout de la poudre de mâchefer de charbon en substitution partielle au ciment entraîne une augmentation du temps d'écoulement des coulis au cône de Marsh et une diminution de l'affaissement au cône d'Abrams. Elle contribue cependant à diminuer le volume d'air occlus dans le mortier et sa masse volumique à l'état frais.

Dans le sixième et dernier chapitre, nous étudions la durabilité de mortiers de ciments composés à base de poudre de mâchefer de charbon. Pour cela, en plus de la mesure du coefficient de diffusion apparent des ions chlorures, nous avons examiné les conséquences induites par la carbonatation et la lixiviation accélérée au nitrate d'ammonium sur les caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers.

Les résultats montrent que l'incorporation de la poudre de mâchefer dans le ciment entraîne une augmentation de la profondeur de carbonatation de sorte qu'au-delà de 10% de substitution, la durabilité des ouvrages en béton armé pourrait être significativement affectée. D'autre part, s'il est effectif que la carbonatation entraîne une diminution du volume des micropores et mésopores par colmatage des pores par les carbonates formés, on note que cette diminution est moins importante dans les mortiers contenant du mâchefer. Cela tient au fait que ces mortiers contiennent moins de portlandite disponible et donc moins de phases rapidement carbonatables. Par ailleurs, pour cette même raison liée à la teneur plus réduite en produits de carbonatation dans les mortiers à mâchefer, la perméabilité et l'absorption capillaire diminuent peu, et la résistance en compression augmente moins, si on les compare à celles du mortier de référence placé dans les mêmes conditions de carbonatation.

Lorsque nous avons soumis les différents mortiers à l'essai de lixiviation et que nous avons comparé l'évolution des mortiers de mâchefer à celle du mortier témoin, les constations suivantes ont pu être faites : i) la profondeur de zone affectée dans les mortiers de mâchefer est plus importante que celle du mortier témoin ; ii) la porosité accessible à l'eau et la résistivité électrique ne diffèrent pas de celles du mortier témoin placé dans les mêmes conditions ; iii) la résistance à la compression et le module élastique diminuent moins que celles du mortier témoin, alors que le coefficient d'absorption augmente avec le taux de substitution.

L'essai de diffusion des ions chlorures a montré que, pour les taux de substitution inférieurs à 15% la présence de la poudre de mâchefer entraîne une légère augmentation du coefficient de diffusion apparent par rapport au mortier de référence. Au taux de 20%, le coefficient de diffusion apparent tend plutôt à diminuer comparativement au mortier témoin.

En définitive, la poudre de mâchefer de charbon de Tefereyre peut être utilisée pour mettre en place des ciments composés. Avec un taux de 10% de substitution, on peut élaborer un ciment composé de même classe de résistance que le ciment Portland CEM I de base. À l'échéance 28 jours, on note une sensible altération des propriétés telles que la perméabilité, la

porosité, l'absorptivité, la résistivité électrique ainsi que la résistance à la compression des mortiers à base des ciments composés par rapport au mortier témoin. Cependant, toutes ces propriétés s'améliorent au cours du temps et finissent par atteindre celles du mortier témoin sans ajout après 90 jours de cure. Lorsque le taux de substitution n'excède pas 10%, ces ciments composés présentent un aussi bon comportement vis-à-vis de la carbonatation et de la lixiviation que le CEM I.

Perspectives

Cette étude a permis de montrer que la poudre de mâchefer de charbon peut être utilisée pour formuler des ciments composés aux caractéristiques semblables à celles d'un CEM I à long terme. Certains aspects nécessiteraient néanmoins d'être approfondis plus en détail :

- Ia réaction pouzzolanique entre la poudre de mâchefer de charbon et la portlandite du ciment. Nous ignorons en effet dans le détail les réactions mises en jeu et la nature des différents hydrates formés lors de cette réaction. Une analyse de la microstructure de ces hydrates comparativement à ceux du CEM I pourrait être effectuée,
- le comportement rhéologique des mortiers à base des ciments composés : une mesure de la viscosité et du seuil de cisaillement des pâtes de ciment,
- Les caractéristiques microstructurales des mortiers : une mesure de la porosité totale ainsi qu'une analyse de la distribution des macropores pour compléter celle des micropores et des mésopores,
- une étude économique et environnementale afin d'évaluer le gain de l'utilisation de la poudre de mâchefer en substitution à une partie du clinker.

Références bibliographiques

- B. Emad, Z. Gholamreza, S. Ezzatollah et B. Alireza, «Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry», *Journal of Cleaner Production*, vol. 51, pp. 142-161, 2013.
- U. UN-HABITAT, «Affordable land and housing in Africa», chez *Technical report*, Nairobi, 2011, p. 3.
- [3] B. Mokhtaria, K. A. Fatiha et S. Abdelaziz, «Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle», *Revue Nature et Technologie*, vol. 01, p. 63 à 73, Juin 2009.
- [4] T. Rikioui, A. Tafraoui et S. L. e. A. Mekkaoui, «Emploi du métakaolin de la région sud ouest d'Algérie dans la formulation du béton économique», 2011.
- [5] M. M. Hosseini, Y. Shao et J. K. Whalen, «Biocement production from silicon-rich plant residues : Perspectives and future potential in Canada», *Biosystems Engineering*, 2011.
- [6] F. Ayrinhac, «Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil», 2005.
- [7] M.Cheriaf, J.Cavalcante et R. J.Pera, «Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash», *Cem. Concr. Res.* 29, p. 1387–1391, 1999.
- [8] K. Haldun et K. Mine, «Usage of coal combustion bottom ash in concrete mixture», *Construction and Building Materials*, pp. 1922-1928, 2007.
- [9] B. Diana, B. Girts et U. Liga, «Coal Combustion Bottom Ash as Microfiller with Pozzolanic Properties for Traditional Concrete», *Procedia Engineering*, n° 157, pp. 149-158, 2013.
- [10] Y. A. Hüseyin, G. Metin, D. Mustafa et T. Ilker, «Utilization of waste marble dust as an additive in cement production», *Materials and Design*, vol. 31, p. 4039–4042, 2010.
- [11] Norme, «NF EN 197-1 : Ciment, spécifications et critères de conformité Partie 1 : Ciments courants», 2001.
- [12] T. Dang, «Valorisation des sediments marins bretons comme matériaux de construction», Rennes: Thèse de Doctorat, 2011.

- [13] V. Baroghel-Bouny, «Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances», *Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 1994.
- [14] Norme, EN 197-1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Avril 2012.
- [15] B. Monsef, «Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT : approche expérimentale et analyse par changement d'échelle», Engineering Sciences [physics]., Université Paris-Est, 2010.
- [16] T. Nguyen, «Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires», Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, 2006.
- [17] Y. Tong, H. Tu et L. Fei, «Comparaison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate», *Cement and Concrete Research*, n° 121, pp. 509-514, 1991.
- [18] Norme, ASTM Standard, C618-08a : Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, West Conshohocken, PA: Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, 2008.
- [19] A. Bessa-Badreddine, «Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers», thèse de Doctorat de l'université de Cergy-Pontoise, 2004.
- [20] G. Salim et M. Bouzidi, «Influence de l'addition du sable de dune en poudre au ciment sur les propriétés des bétons», *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, pp. 1483-1507, 2012.
- [21] P. Asokan, S. Mohini et S. R. Asolekar, «Coal combustion residues environmental implications and recycling potentials», *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 43, 239–262, 2005.
- [22] R. Siddique, «Utilization of coal combustion by-products in sustainable construction materials», *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 54, 1060–1066, 2010.
- [23] J.Rogbeck, Knutz et al., «Coal bottom ash as light fill material in construction», Waste Management, vol. 16, n° 11-3, pp. 125-128, 1996.

- [24] P.Kishor et e. al, «Use of Fly Ash in agriculture: a way to improve soil fertility and its productivity», Asian Journal of Agriculture research, vol. 4, n° 11, pp. 1-14, 2010.
- [25] R. Vinai, A. Lawne, J. R. Minane et A. Amadou, «Coal combustion residues valorisation: Research and development on compressed brick production», *Construction* and Building Materials 40 1088 - 1096, 2013.
- [26] H. Liu et Z. Liu, «Recycling utilization patterns of coal mining waste in China», *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, p. 1331–1340, 2010.
- [27] B. Z, J. Dong et e. al., «The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and farmland. Environmental Geology», vol. 58(3):625–34, 2009.
- [28] V. G. Lemeshev, I. K. Gubin, Y. A. Savel'ev, D. V. Tumanov et D. O. Lemeshev, «Utilization of Coal-Mining Waste in the Production of Building Ceramic Materials», *Translated from Steklo i Keramika*, pp. No. 9, pp. 30 – 32, September, 2004.
- [29] Ö. Ömer, Y. Isa et Ö. Muratoglu, «Strength properties of concrete incorporating coal bottom ash and granulated blast furnace slag», *Waste Management*, 27, p. 161–167, 2007.
- [30] S. Grzeszczyk et G. Lipowski, «Effect of content and particle size distribution of high calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes», *Cement and concrete research*, vol. 27, pp. 907-916, 1997.
- [31] A. Boudchicha, «Utilisation des additions minerales et des adjuvants fluidifiants pour l'amelioration des proprietes rheologiques et mecaniques des betons», Universite Mentouri Constantine: Thèse de Doctorat, 2007.
- [32] B. Felekoglu, K. Tosun, B. Baradan, A. Altun et B. Uyulgan, «The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self compacting repair mortars», *Cement and concrete research*, vol. 36, pp. 1719-1726, 2006.
- [33] R. San Nicolas, «Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [34] A. Çolak, «Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan», *Cement and Concrete Research*, n° 133, p. 585–593, 2003.

- [35] I. Kula, A. Olgun, Y. Erdogan et V. Sevinc, «Effects of colemanite waste, cool bottom ash, and fly ash on the properties of cement», *Cement and Concrete Research*, n° 131, pp. 491- 494, 2001.
- [36] M. Frías, M. Sánchez de Rojas et J. Cabrera, «The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars», *Cement and Concrete Research*, n° 130, p. 209–216, 2000.
- [37] E.-H. Kadri, S. Kenai, K. Ezziane, R. Siddique et S. De, «Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar», *Applied Clay Science*, n° 153, p. 704–708, 2011.
- [38] A. Ramezanianpour et J. Bahrami, «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes», *Construction and Building Materials*, n° 130, p. 470–479, 2012.
- [39] W. krieg, «Rapid chloride permeability testing, a critical review», *Proc Concr Hot Aggressive Environ*, p. 147–156, 2008.
- [40] A. Gastaldini, G. Isaia, T. Hoppe, F. Missau et A. Saciloto, «Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: A technical and economic feasibility study», *Construction and Building Materials*, n° 123, p. 3411–3419, 2009.
- [41] G. Pratanu et T. Quang, «Influence of parameters on surface resistivity of concrete», *Cement & Concrete Composites*, 2015.
- [42] G. Appa Rao, «Long-term drying shrinkage of mortar D influence of silica fume and size of fine aggregate», *Cement and Concrete Research*, n° 131, pp. 171-175, 2001.
- [43] W. Wongkeo, P. Thongsanitgarn et A. Chaipanich, «Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars», *Materials* and Design, n° 136, p. 655–662, 2012.
- [44] S. Wild, J. Khatib et A. Jones, «Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized metakaolin concrete», *Cement and Concrete Research*, n° 126, p. 1537–1544, 1996.
- [45] Norme, EN 196-1: Méthodes d'essais des ciments Partie 1 : détermination des résistances mécaniques, Avril 2006.
- [46] Norme, «EN 196-3: Détermination du temps de prise et de la stabilité», Janvier 2009.
- [47] Norme, «EN 12350-2: Essai d'affaissement», Avril 2012.

- [48] Norme, «NF EN 1015-6: Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie Partie 6 : Détermination de la masse volumique apparente du mortier frais.», Octobre 1999.
- [49] Norme, «NF EN 12350-7: Teneur en air Méthode de la compressibilité», Avril 2012.
- [50] Norme, «EN 196-9 :Méthodes d'essais des ciment: Partie 9: Chaleur d'hydratation -Méthode semi-adiabatique», Décembre 2010.
- [51] E. Barrett, L. Joyner et P. Halenda, «The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms», *Journal* of the American Chemical Society, vol. 73, p. 373–380, 1951.
- [52] W. Chen, «Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables», E. c. d. Lille, Éd., Thèse de doctorat, 2011.
- [53] M. Choinska, «Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilite du béton de structure», Thèse de doctorat délivrée par l'École Centrale de Nantes et l'Université de Nantes, 2006.
- [54] K. Hannawi, «Conception, caractérisation physico-mécanique et durabilité de nouveaux matériaux de construction à caractère environnemental», Rennes: Thèse de doctorat délivrée par l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2011.
- [55] «AFPC-AFREM: Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau : Mode opératoire recommandé, dans "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité», Toulouse, 1997.
- [56] C. Heiland, Geophysical exploration, New-York: Prentice-Hall, 1946.
- [57] P. Lasfargues, «Prospection électrique par courants continus», Paris: Masson & Cie, 1957.
- [58] P. Nikkanen, «On the Electrical Properties of Concrete and Their Applications», Valtion Teknillinen Tutkimuslaitos, Tiedotus, Sarja III Rakennus 60,, 1962.
- [59] S. Naar, «Evaluation non destructive du béton par mesure de résistivité électrique et thermographie infrarouge passive», Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2006.
- [60] Norme, NF EN12457-2 : Caractérisation des déchet Lixiviation Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie2: essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm, Décembre 2002.

- [61] D. 1999/31/CE, «Directive du conseil concernant la mise en décharge des déchets», chez Journal Officiel des Communautés Européennes, 1999.
- [62] Sétra, Guide méthodologique ; Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière, Collection les outils, Novembre 2010.
- [63] K. Takemoto et H. Uchikawa, «Hydration of pozzolanic cement», chez 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980.
- [64] G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsivilis et E. Badogiannis, «The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars», *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n° 11, p. 125–130, 2005.
- [65] E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou, E. Chaniotakis et S. Tsivilis, «Metakaolin as a main cement constituent: exploitation of poor Greek kaolins», *Cement and Concrete Composite*, vol. 27, n° 12, p. 197–203, 2005.
- [66] E.-H. Kadri, S. Aggoun, K. Ezziane et C. Rochelle, «Interaction entre la nature du ciment et les adjuvants entraîneurs d'air pour différents rapports eau/ciment», Annales du Bâtiment et des Travaux Publics, 2009.
- [67] L. Du et K. Folliard, «Mechanism of air entrainment in concrete», *Cement and Concrete Research*, n° 135, pp. 1463-1471, 2005.
- [68] S. M'Jahad, «Impact de la fissuration sur les propriétés de rétention d'eau et de transport de gaz des géomatériaux. Application au stockage profond des déchets radioactifs», Thèse de Doctorat, Ecole Centrale De Lille, 2012.
- [69] C. Atzeni, L. Massidda et U. Sanna, «Effect of Pore Size Distribution on Strength of Hardened Cement Pastes», Proceedings of 1st International RILEM Congress on Pore Structure and Material Properties, p. 195–202, 1987.
- [70] A. Itim, K. Ezziane et E.-H. Kadri, «Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions», *Construction and Building Materials* , vol. 25, p. 3603–3609, 2011.
- [71] A. Dunster, «An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation», Advances in Cement Research, vol. 2, n° 17, pp. 99-106, 1989.
- [72] G. Groves, A. Brough, I. Richardson et C. Dobson, «Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation», *Journal of American Ceramic Society*, vol. 74, n° 111, p. 2891–2896, 1991.

- [73] A. Neville, «Can we determine the age of cracks by measuring carbonation? Dans Anonyme Part 1», *Concrete International*, 2003.
- [74] A. Neville, «Can we determine the age of cracks by measuring carbonation? Dans Anonyme Part 2», *Concrete International*, 2004.
- [75] M. Thiery, «Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires», Thèse de doctorat, Ecole Nationnale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [76] V. Ngala et C. Page, «Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 17, pp. 995-1007, 1997.
- [77] O. Omikrine Metalssi, A. Aït-Mokhtar, P. Turcry et B. Ruot, «Consequences of carbonation on microstructure and drying shrinkage of a mortar with cellulose ether», *Construction and Building Materials*, vol. 34, p. 218–225, 2012.
- [78] R. Miragliotta, «Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués – Prise en compte des effets de paroi», Thèse de Doctorat de l'Université de la Rochelle, 2000.
- [79] F. Darkhmouche, «Carbonatation des béton adjuvantés à base de ressources locales algériennes», Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2009.
- [80] A. Ait-Mokhtar, «Durabilité des matériaux, Transfert d'agents agressifs dans les matériaux cimentaires», Habilitation à diriger des recherches en sciences, 2002.
- [81] H. Hornain, «Carbonatation accélérée et résistances mécaniques», In: Rilem Intarnational Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 5.2, 1976.
- [82] A. Neville, «Propriétés des bétons», Eyrolles édition, 2000, p. 806.
- [83] M. Khana et C. Lynsdale, «Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete», *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 123–131, 2002.
- [84] C. Atis, «Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash», *Construction and Building Materials*, vol. 17, p. 147–152, 2003.
- [85] M. Auroy, «Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires», Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: Thèse de Doctorat, 2014.

- [86] W. Eitel, «Silicate science», *Ceramics and hydraulic binders, Academic press*, vol. 5, 1966.
- [87] L. Ceukelaire et D. Nieuwenburg, «Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete», *Cement and Concrete Research*, vol. 23, n° 12, pp. 442-452, 1993.
- [88] M. Mainguy, C. Tognazzi, J.-M. Torrenti et F. Adenot, «Modelling of leaching in pure cement paste and mortar», *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 83–90, 2000.
- [89] M. Alexander, A. Bertron et N. De Belie, «Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments», State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE, 2013.
- [90] P. Faucon, F. Adenot, J. Jacquinot, J. Petit, R. Cabrilla et M. Jorda, «Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation», *Cement and Concrete Research*, vol. 28, n° 16, p. 847–857, 1998.
- [91] F. Adenot et M. Buil, «Modeling of the corrosion of the cement by deionized water», *Cement and Concrete research*, vol. 22, pp. 451-457, 1992.
- [92] C. Carde, «Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques dus à la lixiviation des matériaux cimentaires», Thèse de doctorat. INSA Toulouse., 1996.
- [93] C. L. Bellégo, B. Gérard et G. Pijaudier-Cabot, «Mechanical analysis of concrete structures submitted to an aggressive water. Fracture Mechanics of Concrete Structures», D. B. EAL. R. Swets and Zeitlinger, Lisse, pp. 239-246, 2001.
- [94] N. Kaid, M. Cyr, S. Julien et H. Khelafi, «Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach», *Construction and Building Materials*, vol. 23, p. 3457–3467, 2009.
- [95] C. Carde et R. François, «Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 14, pp. 539-550, 1997.
- [96] G. Arliguie, «Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons», Paris: Presse de l'Ecole Nationnale des Ponts et Chaussées, 2007.
- [97] T. Nguyen, «Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires», Thèse de doctorat, Université Paris Est, 2007.

- [98] C. Andrade et R. Buják, «Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion», *Cement and Concrete Research*, vol. 53, p. 59–67, 2013.
- [99] K. Byfors, «Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste», *Cement and Concrete Research*, vol. 17, pp. 115-130, 1987.
- [100] A. Elahi, P. Basheer, S. Nanukuttan et Q. Khan, «Mechanical and durability properties of high perfomance concretes containing supplementary materials», *Construction and Building Materials*, vol. 24, pp. 292-299, 2010.
- [101] V. Baroghel-Bouny, P. Belin, M. Maultzsch et D. Henry, «AgNO₃ spray tests : advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 2: Non-steady-state migration tests and chloride diffusion coefficients», *Materials and structures*, vol. 40, pp. 783-799, 2007.
- [102] L. Klinkenberg, «The permeability of porous media to liquid and gaz», American Petroleum Institute, Drilling and Production Practice, pp. 200-213, 1941.
- [103] T. T. Truyen, «Contribution à l'étude du comportement mécanique et hydromécanique du béton», Thèse de doctorat délivrée par Université de Liège, 2009.
- [104] M. Thiery, «Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure», Thèse de doctorat L'école nationale des ponts et chausses, 2005.

Annexes

Annexes

Annexe I. Principe de l'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tripériodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h, k, l). La méthode générale de la diffractométrie de rayon X consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X sont des rayons électromagnétiques qui ont des longueurs d'onde de même ordre de grandeur que les distances interréticulaires dans les réseaux cristallins. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal, il est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée : $2.d.sin(\theta) = n.\lambda$.

- d : distance interréticulaire,
- θ : moitié de la déviation,
- n : nombre entier appelé «ordre de diffraction»,
- λ : longueur d'onde des rayons X.



Figure Ann I-1 : schéma de diffraction par une famille de plans réticulaires

Les distances interréticulaires sont constantes et caractéristiques du cristal. En fait, il n'y a qu'un seul angle d'incidence (θ) suivant lequel les rayons diffusés à partir des couches électroniques des atomes irradiés se disposent en un faisceau de rayons diffractés, émergeant d'un angle (θ) égal à l'angle d'incidence.

Annexe II. Principe de l'analyse thermique

L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), et d'un thermocouple pour mesurer la température. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.



Figure Ann II-1: Principe d'un thermo analyseur

Annexe III. Principe de la perméabilité à gaz

Notions générales sur l'écoulement en milieu poreux selon la loi de Darcy

La loi de Darcy (1856) qui est une application de la loi de Hagen-Poiseuille au milieu poreux porte sur les écoulements se produisant sous un gradient de pression. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Les forces d'écoulement sont dues à la viscosité (les forces d'inertie sont négligées) ;
- Le milieu poreux est totalement saturé par une seule phase fluide ;
- Les écoulements du fluide sont supposés laminaires ;
- Le fluide n'a pas d'interaction physico-chimique avec le matériau.

Selon la loi de Darcy, la perméabilité $K_V(m^2)$ d'un milieu poreux s'écrit :

$$\vec{V} = -\frac{K_V}{\mu} \vec{\nabla} P^*$$
 Eq Ann. III-1

 \vec{V} est la vitesse macroscopique du fluide, flux en volume par unité de surface et de temps (m.s⁻¹), K_V la perméabilité intrinsèque de ce milieu poreux (m²) qui selon Darcy est indépendante de la nature du fluide, μ est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) et $\vec{\nabla}P^*$ le gradient de pression motrice P* du fluide (Pa.m⁻¹).

Dans le cas où un fluide de masse volumique ρ_1 s'écoule dans le plan vertical, il convient de noter la différence entre le gradient de pression totale $\vec{\nabla}P$ et le gradient de pression motrice ou piézométrique $\vec{\nabla}P^*$ défini par la relation suivante :

$$\vec{\nabla}P^* = \frac{\partial P^*}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_1 g$$
 Eq Ann. II-2

Ou P est la pression extérieure, z est la cote verticale comptée positivement vers le haut.

Dans le cas de l'écoulement d'un gaz de masse volumique p1 très faible et négligeable, la formule (Eq Ann. III-2) peut être définie par la relation suivante :

$$\vec{\nabla}P^* = \frac{\partial P^*}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z}$$
 Eq Ann. III-3

L'application de cette relation est envisagée en considérant un fluide de percolation, liquide, puis gazeux. Dans ce dernier cas, la prise en compte du mouvement de la phase gazeuse en milieu poreux est nécessaire à la détermination de la perméabilité intrinsèque, telle qu'elle est définie par Darcy.

Ecoulement visqueux du gaz

Cet écoulement se produit sous l'effet d'un gradient de pression totale du fluide et produit un mouvement d'ensemble du gaz sans distinction de ses éventuelles différences de composants moléculaires. L'effet de viscosité pris en compte dans la loi de Darcy résulte de la collision des molécules de gaz entre elles. La loi de Darcy ne prend donc en compte que la viscosité dynamique et le gradient de pression du fluide de percolation. La **Figure Ann III-1** montre un exemple du profil des vitesses d'un fluide visqueux dans un tube capillaire.



Figure Ann III-1 : Profil des vitesses d'un fluide visqueux dans un tube capillaire

Pour un écoulement visqueux, les vitesses sont nulles aux parois du tube capillaire. Ceci est une condition nécessaire pour l'application de la loi de Darcy. Cette condition est satisfaite lorsque le fluide de percolation est un liquide. Lorsque le fluide injecté est un gaz compressible, à l'écoulement visqueux s'ajoute un autre écoulement ; l'écoulement de glissement.

***** Ecoulement par glissement du gaz

L'écoulement par glissement est le terme général qui désigne l'écoulement lié au phénomène de non-adhérence du gaz au contact de la paroi des capillaires. Cet effet provient de la collision de molécules de gaz avec les parois du pore, contrairement à la viscosité qui

résulte de la collision des molécules de gaz entre elles. Le phénomène de collision fait que la vitesse de contact à la paroi est non-nulle et on l'appelle vitesse de glissement.

Le profil de la vitesse du gaz des écoulements visqueux et par glissement dans un tube capillaire est représenté sur la **Figure Ann III-2**.



Figure Ann III-2: Profil de la vitesse des écoulements visqueux et par glissement

* Perméabilité apparente

Dans le cas d'écoulement d'un gaz, fluide compressible, les vitesses d'écoulement et le débit volumique varient en tout point avec la pression. Le débit massique reste toutefois constant et implique :

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 = \rho v = Constante, \forall x$$
Eq Ann. III-4

Où ρ et v sont respectivement la masse volumique et la vitesse du gaz à la même abscisse x d'un point quelconque de l'échantillon. La vitesse du gaz n'est pas due uniquement à un écoulement visqueux, mais aussi un écoulement par glissement. Ainsi, la loi de Darcy ne peut pas être appliquée directement aux gaz pour la détermination de la perméabilité intrinsèque, car l'écoulement gazeux n'est pas purement visqueux.

Le principe expérimental de détermination de la perméabilité reposant sur la mesure du débit Q pour un gradient de pression donné. La valeur de la perméabilité calculée à partir de ce débit par l'application directe de la loi de Darcy constitue une valeur approchée par excès de la perméabilité intrinsèque K_v appelé perméabilité apparente Ka.

L'application de la loi de Darcy pour un écoulement du gaz dans un échantillon s'écrit selon la formule suivante :

$$\rho v = -\frac{\rho K_a}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx}$$
 Eq Ann. III-5

À faibles pressions, les gaz employés peuvent être considérés comme parfaits : la masse volumique ρ est donc proportionnelle à la pression P.

$$\rho = \frac{M}{RT}P$$
 Eq Ann. III-6

L'équation (Eq Ann. III-13) peut donc s'écrire,

$$PV = -\frac{K_a}{\mu}P.\frac{dP}{dx} = \frac{K_a}{\mu}\frac{1}{2}\frac{dP^2}{dx}$$
 Eq Ann. III-7

L'écoulement est supposé isotherme et en cas de faibles variations de pression, μ peut être considérée comme indépendante de P. Selon les équations Eq Ann. III-3 et Eq Ann. III-4, le premier terme de l'équation (Eq Ann. III-7), PV, demeure constant quelle que soit l'abscisse x considérée. En intégrant sur la longueur de l'échantillon traversé par le fluide (de x = 0 a x = L), la relation suivante est obtenue :

$$PVL = -\frac{K_a}{\mu} \frac{P_2^2 - P_1^2}{2}$$
 Eq Ann. III-8

En considérant que les mesures de débits (Q) soient effectuées en aval, à la pression P_2 , la relation (Eq Ann. III-8) donne :

$$V_2 = \frac{K_a (P_1^2 - P_2^2)}{2\mu L P_2}$$
 Eq Ann. III-9

La perméabilité apparente peut être obtenue par des essais réalisés à l'aide d'un perméamètre à charge constante en appliquant directement la relation suivante :

$$K_a = \frac{Q_2}{S} \frac{2\mu L P_2}{(P_1^2 - P_2^2)}$$
 Eq Ann. III-10

Ou Q_2 est le débit volumique à la sortie (à l'aval) de l'échantillon, $Q_2 = V_2$.S.
Perméabilité intrinsèque

La perméabilité intrinsèque K_V est relative uniquement aux écoulements visqueux du gaz lors de sa percolation dans l'échantillon. Il est donc nécessaire d'identifier la proportion des écoulements visqueux et des écoulements par glissement à travers l'échantillon. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer cet écoulement par glissement, mais la plus utilisée est celle de Klinkenberg [102] cité dans [103, 54].

Cette méthode permet de déterminer la perméabilité intrinsèque K_V (m²), uniquement relative aux écoulements visqueux, à partir de plusieurs mesures de perméabilité apparente Ka à différentes pressions. En effet, en observant que les écarts entre la perméabilité mesurée avec un liquide et la perméabilité (apparente) mesurée avec un gaz sont de plus en plus faibles lorsque la pression augmente, Klinkenberg établit une évaluation du coefficient de perméabilité intrinsèque K_V, en fonction du coefficient Ka et de l'inverse de la pression moyenne.

$$K_a = K_V (1 + \frac{\beta_k}{P_m})$$
 Eq Ann. III-11

 P_m : La pression moyenne, $P_m = (P_1 + P_2)/2$

 β_k : Le coefficient de Klinkenberg (Pa), est fonction de la porosité du milieu et du gaz infiltré. Il augmente avec la perméabilité du milieu.

La méthode de détermination de K_V consiste à effectuer une régression linéaire des différentes mesures de perméabilité apparente effectuées pour des pressions d'injection différentes selon l'inverse de la pression moyenne P_m . Les mesures relatives aux pressions différentielles distinctes doivent, dans le cas d'écoulement laminaire et par glissement, se corréler avec une bonne précision. Elle est illustrée à la **Figure Ann III-3** à partir de mesures réalisées sur une éprouvette cylindrique de mortier témoin 40x60 mm. Cette approche signifie physiquement que la perméabilité intrinsèque K_V est la valeur limite de la perméabilité apparente Ka lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide).



Figure Ann III-3 : Résultats obtenus à partir de mesures expérimentales pour un mortier témoin

Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans une dynamique de valorisation des sous-produits industriels locaux dans l'industrie cimentière. Il porte essentiellement sur la possibilité d'utiliser la poudre de mâchefer de charbon produit par la SONICHAR au Niger pour élaborer des ciments composés.

Après une caractérisation physico-chimique et environnementale de la poudre de mâchefer, nous avons déterminé sa réactivité pouzzolanique et son indice d'activité mécanique. Les résultats montrent que la poudre de mâchefer présente une pouzzolanicité dont la cinétique relativement lente ne démarre pas avant 14 jours. D'autre part, ce mâchefer peut être considéré comme une addition minérale du type II selon la norme EN 206-1 avec un indice d'activité de 0,76. C'est pourquoi nous l'avons utilisé pour élaborer trois ciments composés de type CEM II/A avec une classe de résistance de 42,5 lorsque le taux de substitution est de 10% et une classe de résistance de 32,5 lorsque le taux de substitution est de 15% et 20%.

Des mortiers normaux ont été élaborés à partir de ces ciments et caractérisés sur les plans physiques et mécaniques. La durabilité des mortiers a également été étudiée notamment du point de vue de la cinétique de carbonatation et de lixiviation en présence de nitrate d'ammonium.

Il ressort en définitive que la poudre de mâchefer peut bien être incorporée comme addition dans l'élaboration de ciments composés. Les caractéristiques mécaniques à long terme (90 jours) et la durabilité des mortiers confectionnés à partir de ces ciments sont conservées lorsque le taux de substitution n'excède pas 10%.

Mots-clés : poudre de mâchefer de charbon, valorisation, ciment, mortier, propriétés physico-mécaniques, détérioration.

This research is part of a process of valorization of local industrial by-products in the cement industry. It focuses on the possibility of using coal bottom ash powder produced by SONICHAR in Niger as cement partial addition.

After a physicochemical and environmental characterization of the coal bottom ash powder, we determined its pozzolanic reactivity and its mechanical activity index. The results show that the coal bottom ash powder presents a pozzolanicity whose relatively slow kinetics do not start before 14 days. On the other hand, this coal bottom ash can be considered as a mineral addition of type II according to the standard EN 206-1 with an activity index of 0.76. This is why we used it to develop three CEM II/A composite cements with a strength class of 42.5 when the substitution rate is 10% and a strength class of 32.5 when the rate of substitution is 15% and 20%. Normal mortars have been formulated with these cements and are characterized physically and mechanically. The durability of the mortars has also been studied, in particular from the point of view of the kinetics of carbonation and leaching in the presence of ammonium nitrate. Finally, it appears that the coal bottom ash powder may indeed be incorporated as an addition in the preparation of composite cements. The long-term mechanical characteristics (90 days) and the durability of the mortars made from these cements are preserved when the substitution rate does not exceed 10%.

Keywords : Coal bottom ash powder, valorization, cement, mortar, physico-mechanical properties, deterioration.





Abstract