



INSTITUT INTERNATIONAL D'INGENIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT

**THESE**

**Pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR EN SCIENCE ET TECHNOLOGIE DE L'EAU, DE L'ENERGIE ET DE  
L'ENVIRONNEMENT**

**Spécialité : Matériaux**

**Présentée et soutenue publiquement**

**Par**

**Christian RAMADJI**

**Le 18 janvier 2022**

**Réf : 2iE/2022 – 01**

**Titre :**

---

**Contribution au développement d'un éco-ciment hydraulique à base  
des pouzzolanes disponibles localement au Burkina Faso**

---

**JURY**

<b>M. Edmond Codjo ADJOVI</b> , Professeur Titulaire du CAMES, UNSTIM Abomey	Président
<b>M. Luc COURARD</b> , Professeur Ordinaire, Univ de Liège	Rapporteur
<b>M. Yawovi M. X. Dany AYITE</b> , Maître de Conférences du CAMES, Univ de Lomé	Rapporteur
<b>M. Mamadou Lamine LO</b> , Maître de Conférences du CAMES, EPT Thiès	Examineur
<b>Mme Elodie PRUD'HOMME</b> , Maître de Conférences CNU, INSA Lyon	Invitée
<b>M. Adamah MESSAN</b> , Maître de Conférences du CAMES, Institut 2iE Ouagadougou	Directeur de thèse

*Laboratoire Eco-Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD)*

## **Remerciements**

Ce travail de thèse réalisé au sein du Laboratoire Eco-Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD) de l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (Institut 2iE) à Ouagadougou au Burkina Faso a bénéficié des financements de la DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) et d'Erasmus+ qui a permis d'assurer une mobilité de recherche au sein du laboratoire MATériaux : Ingénierie et Sciences (MATEIS) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon en France. Je présente mes sincères remerciements à ces institutions.

Il est évident que ce travail ne puisse aboutir sans l'aide et l'accompagnement de ces nombreuses personnes à qui j'adresse tous mes remerciements et reconnaissances.

Je voudrais tout d'abord remercier de tout cœur mon Directeur de thèse, M. Adamah MESSAN, Maître de Conférences du CAMES, responsable du laboratoire LEMHaD. Merci de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir placé votre confiance en moi pour mener ce travail de thèse. Merci pour toutes ces années d'encadrement, qui constituent pour moi, une très riche expérience professionnelle. Vos qualités humaines, votre grand cœur, votre patience, votre compréhension, votre esprit d'équipe et tout le soutien multiforme et inconditionnel m'ont permis de mener à bien cette thèse. Merci pour toutes ces années d'apprentissage à vos côtés. Ce travail ne serait arrivé à bout sans votre contribution.

Je remercie également Mme Elodie PRUD'HOMME, Maître de Conférences de CNU à l'INSA de Lyon. Merci pour la patience, la compréhension et le partage de connaissances dont vous avez eu à mon égard durant mon séjour de mobilité dans votre laboratoire pour des essais complémentaires.

Je voudrais remercier M. Edmond Codjo ADJOVI, Professeur Titulaire du CAMES à UNSTIM d'Abomey de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Mes remerciements vont également à l'endroit de M. Luc COURARD, Professeur Titulaire à l'Université de Liège, M. Yawovi Mawuénia Xolali Dany AYITE, Maître de Conférences du CAMES à l'Université de Lomé et M. Mamadou Lamine LO, Maître de Conférences du CAMES à l'Ecole Polytechnique de Thiès qui ont bien accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteurs et d'examineur. Vos contributions ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Je voudrais remercier tous les personnels que j'ai côtoyés au sein des différents laboratoires (LEMHaD et MATEIS) qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre entre autre; M. Abdou Lawane GANA, M. Arnaud OUEDRAOGO, M. Philbert NSHIMIYIMANA, Mme Marie Thérèse Marame MBENGUE, M. Décroly DJOUBISSIE DENOUWE, M. Césaire HEMA, M. Ousmane ZOUNGRANA, M. Salifou KABORE, Mme Lise Hermane NOHONAIN, M. Souleymane NABOLLE, Mme Valérie LEBEYE, Mme Corinne PAYEN, Mme Sandrine COTTRINO et Mme Sandrine CARDINAL.

Je remercie également mes collègues doctorants au sein des laboratoires LEMHaD et MATEIS, Djidoula TAKO, Daniel Yawo ADUFU, Hassane SEINI MOUSSA, Mamadou Pousga Junior KABORE, Kader BANAOU DJIBO, Illiassou SALOU NOUHOUN, Ugo De FILIPPIS, Adem ALIA, Mathilde MAILLARD et Clément LAFOND.

Je voudrais remercier mes parents Nahadbengar MBAYAM et Germaine BAYODET pour la vie qu'ils m'ont donnée, l'éducation et tout le soutien reçus. Merci également à mes amis pour leurs présences et soutiens durant toutes ces années ; Nandiguim Ghislain NGARMADJI, Yanda David GAISSALA, Christian HALTEBAYE, Matatias PADERE et Kidoué GNANSIRI.

En fin, je ne saurais trouver de mots justes pour remercier mon épouse Fhaïsatou BARRY, notre fils Natahnaël Lyam RAMADJI et ma belle-mère Mariam DIALLO. Merci d'avoir été là, merci pour la compréhension et tout le soutien qui m'ont permis d'arriver à bout de cette aventure enrichissante.

## Résumé

Le béton est le matériau le plus utilisé dans les constructions et le principal liant utilisé pour sa production est le ciment. Cependant, la production du ciment contribue à environ 7 % des émissions mondiales du CO<sub>2</sub> et depuis les signatures des accords de la COP21 à Paris, les industries du ciment multiplient les efforts pour limiter les émissions des gaz à effet de serre, notamment le CO<sub>2</sub>. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette même démarche et vise la possibilité d'élaborer un ciment ternaire dans lequel le clinker est substitué à une hauteur de 30 % par une combinaison d'argile calcinée et de la poussière de granite.

Les études ont consisté à caractériser quatre carrières argileuses afin d'identifier les facteurs affectant leur réactivité avant et après calcination et de choisir la meilleure argile calcinée qui sera utilisée comme pouzzolane. Une caractérisation assez détaillée a été réalisée sur la poussière de granite dans le but de l'associer, comme filler, à l'argile calcinée dans le ciment ternaire. Après caractérisation des additions minérales, il a été question d'étudier quelques propriétés physico-mécaniques et de durabilité de deux types de ciments binaires (*clinker + argile calcinée* et *clinker + poussière de granite*) afin d'analyser l'influence de chaque addition sur les propriétés et de dégager les taux optimums de leur utilisation dans le ciment ternaire. Enfin une étude complète de l'influence de la combinaison des additions sur la microstructure, les propriétés physico-mécaniques et de durabilité de trois ciments ternaires a été menée.

Les résultats ont montré que l'argile calcinée avec la plus grande teneur en kaolinite (61%) a présenté les meilleures performances sur l'ensemble des tests de pouzzolanité. Pour la poussière de granite, bien qu'à long terme, on a observé une faible réactivité, elle est quasiment inerte. L'étude des ciments binaires montre que l'argile calcinée, par sa réactivité pouzzolanique, a contribué à l'amélioration de toutes les performances exceptée la chaleur d'hydratation qui augmente en présence de l'argile calcinée. Cependant, la poussière de granite a montré une influence inverse à celle de l'argile calcinée avec une dégradation de la plupart des propriétés. A l'issue de ces analyses, des taux de 10 %, 15 % et 20 % ont été retenus pour chaque addition pour l'élaboration des ciments ternaires. L'analyse de la microstructure des ciments ternaires a montré que la combinaison argile calcinée-poussière de granite a apporté une abondance des aluminosilicates de calcium hydratés (CASH) dans la matrice

cimentaire, dont certains se présentent sous une forme cristallisée identifiables par la DRX et d'autres semi-amorphes identifiés grâce à l'infrarouge et l'ATG. La synergie des additions a apporté une densification de la matrice cimentaire, un raffinement des réseaux poreux. L'ensemble de ces améliorations a contribué à l'augmentation de toutes les performances des ciments ternaires

**Mots-clés :** *Clinker ; argile calcinée ; poussière de granite ; ciment binaire ; ciment ternaire ; pouzzolane ; filler ; propriété physico-mécanique ; durabilité.*

## Abstract

Concrete is the most widely used building material and its main binder is cement. However, cement production contributes to about 7% of global CO<sub>2</sub> emissions and since the signing of the COP21 agreements in Paris, the cement industries have been increasing their efforts to limit greenhouse gas emissions, especially CO<sub>2</sub>. This thesis is part of the same approach and aims to develop a ternary cement in which the clinker is substituted by 30% of the combination of calcined clay and granite dust.

The studies consisted of characterizing four clay quarries to identify the factors affecting their reactivity before and after calcination and to choose the best calcined clay to be used as a pozzolan. A detailed characterization was carried out on granite dust to associate it, as a filler, with the calcined clay in the ternary cement. After the characterization of the mineral additions (calcined clay and granite dust), the studies were carried out on some physical-mechanical and durability properties of two types of binary cements (*clinker + calcined clay* and *clinker + granite dust*). This aimed to analyze the influence of each addition on the aforementioned properties and to identify the optimal rates of their use in a ternary cement. Finally, a complete study of the influence of the combination of additions on the microstructure, physical-mechanical and durability properties of three ternary cements was carried out.

The results showed that the calcined clay with the highest kaolinite (61%) content showed better performance on all pozzolanicity tests. For the granite dust, a low reactivity was observed in the long term; it is therefore almost inert. The study of binary cements shows that calcined clay, by its pozzolanic reactivity, contributed to the improvement of all performances except the heat of hydration which increases in presence of the calcined clay. However, granite dust had an opposite influence to that of the calcined clay with a degradation of most properties. As a result of these analyses, the ratios of 10%, 15% and 20% were retained for each addition for the elaboration of ternary cements. The microstructure analysis of the ternary cements showed that the calcined clay-granite dust combination produces an extra hydrated calcium aluminosilicates (CASH) in the cementitious matrix. Some of these hydrates were in a crystallized phase and identified by XRD and others were in semi-amorphous phase and identified by infrared spectroscopy. The synergy of the additions contributed to the

densification of the cement matrix through the refinement of the porous networks. All these improvements contributed to the increase of all the performances of the ternary cements.

**Keywords:** *Clinker; calcined clay; granite dust; binary cement; ternary cement; pozzolan; filler; physical-mechanical properties; durability*

Remerciements .....	2
Résumé .....	4
Abstract.....	6
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vii
<b>Introduction générale.....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre 1 : Généralité sur les ciments Et Synthèse Bibliographique.....</b>	<b>4</b>
Introduction .....	5
1. Le ciment .....	5
1.1 Processus de fabrication du clinker .....	6
1.2 Hydratation du CEM I .....	8
1.2.1 Hydratation des C <sub>3</sub> S.....	10
1.2.2 Hydratation des C <sub>2</sub> S.....	10
1.2.3 Hydratations des C <sub>3</sub> A et C <sub>4</sub> AF .....	10
2. Les additions minérales.....	11
2.1 Le métakaolin .....	12
2.1.1 Composition chimique et minéralogique du métakaolin.....	12
2.1.2 Propriétés physiques du métakaolin.....	12
2.1.3 Influence du métakaolin sur les mécanismes d'hydratation du ciment et la formation des hydrates .....	13
2.1.4 Influence du métakaolin sur les propriétés physiques et mécaniques des composites cimentaires .....	14
2.1.5 Influence du métakaolin sur les indicateurs de durabilité des composites cimentaires .....	20
2.2 La poussière de granite .....	24
2.2.1 Propriétés physiques du granite .....	24
2.2.2 Compositions chimique et minéralogique du granite .....	25
2.2.3 Utilisation du granite dans les matériaux cimentaires .....	25
Conclusion .....	30
<b>Chapitre 2 : Matériels Et Procédure Expérimentale.....</b>	<b>31</b>
Introduction .....	32
1. Matériaux .....	32
2. Méthodes de caractérisation des matériaux .....	32

2.1	Caractérisation chimique .....	32
2.2	Caractérisation physique .....	33
2.2.1	Analyse granulométrique au laser.....	33
2.2.2	Surface spécifique au Blaine .....	34
2.2.3	Masse volumique spécifique .....	34
2.2.4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
2.3	Analyse minéralogique et microstructurale.....	36
2.3.1	La diffraction des rayons X (DRX).....	36
2.3.2	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	38
3.	Etude de pouzzolanité.....	38
3.1	Test de Frattini.....	38
3.2	Test de Chapelle modifié .....	39
3.3	Test de conductivité électrique.....	40
3.4	Indice d'activité mécanique .....	40
4.	Formulations des échantillons .....	40
5.	Essais sur pâte de ciment .....	42
5.1	Consistance normale.....	42
5.2	Temps de prise .....	42
5.3	Stabilité volumique .....	43
5.4	Suivi d'hydratation .....	44
6.	Essais sur mortier .....	44
6.1	Propriétés physiques .....	44
6.1.1	Retrait total.....	44
6.1.2	Chaleur d'hydratation.....	45
6.2	Résistance à la compression.....	46
6.3	Indicateurs de durabilité.....	47
6.3.1	Porosité accessible à l'eau .....	47
6.3.2	Absorption capillaire et sorptivité.....	47
6.3.3	Attaque à l'acide sulfurique .....	48
6.3.4	Diffusion des ions chlorures.....	48
6.3.5	Lixiviation au nitrate d'ammonium .....	50
	Conclusion .....	50
	<b>Chapitre 3 : Etudes Des Additions Minérales .....</b>	<b>51</b>
	Introduction .....	52
1.	Le ciment.....	52

2.	Etudes des Argiles brutes .....	53
2.1	Présentation des carrières d'argiles .....	53
2.2	Analyse géotechnique : Limites d'Atterberg.....	54
2.3	Analyse thermique.....	55
2.4	Diffraction aux rayons X.....	57
2.5	Analyse infrarouge .....	58
3.	Analyse des argiles calcinées.....	61
3.1	Conditions de calcination des argiles.....	61
3.2	Détermination des taux amorphes des argiles calcinées .....	61
3.3	Compositions chimiques, critères de conformité et quelques propriétés physiques des argiles calcinées .....	62
3.4	Tests de pouzzolanité .....	64
3.4.1	Test de Frattini.....	64
3.4.2	Test de Chapelle modifié .....	65
3.4.3	Test de conductivité électrique.....	65
3.4.4	Indice d'activité mécanique .....	66
3.5	Suivi d'hydratation par la DRX et l'ATG.....	68
4.	Etude de la poussière de granite.....	71
4.1	Etude de pouzzolanité de la poussière de granite.....	72
	Conclusion .....	74
	<b>Chapitre 4 : Etude des ciments binaires : Optimisation Des Taux D'utilisation Des Additions Minérales.....</b>	<b>75</b>
	Introduction .....	76
1.	Matériaux et confection des éprouvettes de mortier.....	76
2.	Propriétés physiques .....	78
2.1	Consistance normale.....	78
2.2	Temps de prise .....	79
2.3	Stabilité .....	80
2.4	Retrait total.....	81
3.	Résistance mécanique.....	82
4.	Indicateurs de durabilité.....	84
4.1	Porosité accessible à l'eau .....	84
4.2	Absorption capillaire .....	85
4.3	Attaque à l'acide sulfurique .....	87
4.4	Diffusion des ions chlorures.....	88

Conclusion .....	89
<b>Chapitre 5 : Etude Des Ciments Ternaires .....</b>	<b>90</b>
Introduction .....	91
1. Confection des pâtes de ciment et éprouvettes de mortier .....	91
2. Analyse microstructurale de l'influence des additions sur les pâtes de ciment .....	92
2.1 Analyse infrarouge .....	92
2.2 Analyse DRX.....	94
2.3 Analyse thermogravimétrique .....	96
3. Propriétés physiques des ciments ternaires .....	99
3.1 Consistance normale et stabilité volumique .....	99
3.2 Temps de prise .....	100
3.3 Chaleur d'hydratation.....	101
3.4 Retrait total.....	102
4. Résistance mécanique.....	104
5. Durabilité des ciments ternaires .....	106
5.1 Porosité accessible à l'eau .....	106
5.2 Absorption capillaire et sorptivité .....	107
5.3 Attaque à l'acide sulfurique .....	110
5.4 Diffusion des ions chlorures.....	112
5.5 Lixiviation au nitrate d'ammonium .....	113
Conclusion .....	115
<b>Conclusion Générale et Perspectives .....</b>	<b>116</b>
Conclusion générale .....	117
Perspectives .....	119
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>I</b>
<b>Les annexes.....</b>	<b>i</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Influence du métakaolin sur le rapport Eau/Liant et le temps de prise[24].....	15
Figure 2 : Influence du métakaolin sur la chaleur d’hydratation du mortier [26] .....	17
Figure 3 : Influence du métakaolin sur le retrait total [5].....	18
Figure 4 : Résultats à la compression à 28 jours des mortiers de métakaolin [33] .....	19
Figure 5 : Résistances à la compression du béton incorporant le métakaolin [37] .....	20
Figure 6 : Porosités des pâtes de ciment incorporant le métakaolin en fonction du temps [38] .....	21
Figure 7 : Concentration des ions chlorures dans le mortier en fonction du temps [22] .....	23
Figure 8 : Image du granite [52].....	24
Figure 9 : Résistance à la compression en fonction du taux de granite dans le béton [56].....	26
Figure 10 : Résistance à la compression en fonction du taux de granite et de l’âge des échantillons [57].....	27
Figure 11 : Absorption capillaire du béton en fonction du taux de granite [59] .....	27
Figure 12 : Résistance à la compression du béton en fonction du taux de granite [59].....	28
Figure 13 : Résistance à la compression des pâtes de ciment [62].....	29
Figure 14: Spectromètre ICP-OES de type Perkin Elmer TM 7000 DV.....	33
Figure 15: Appareil de mesure de la granulométrie au laser, type Malvern Mastersizer 2000 .....	33
Figure 16: Perméabilimètre Blaine, type standard, Réf L0041 .....	34
Figure 17: Pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 de Micromeritics .....	35
Figure 18: Appareil Setaram Setsys pour l’ATG.....	36
Figure 19: Modèle de diffraction de Bragg.....	37
Figure 20: Diffractomètre D8 Advance .....	37
Figure 21: Spectromètre de type Nicolet™ iS50 IRTF .....	38
Figure 22: Appareil de Vicat manuel.....	42
Figure 23: Appareil de Chatelier pour mesure de la stabilité.....	43
Figure 24: Rétractomètre numérique pour les mesures de retrait total.....	44
Figure 25: Calorimètre semi-adiabatique couplé au logiciel CemTech pour mesure de la chaleur d’hydratation.....	46
Figure 26: Dispositif de rupture des éprouvettes en flexion et en compression.....	46
Figure 27: Dispositif d’absorption capillaire .....	47
Figure 28: Dispositif de diffusion des ions chlorures.....	49
Figure 29: Diffraction des rayons X du CEM I.....	53
Figure 30: Localisation des carrières argileuses [8] .....	54
Figure 31: Représentation des échantillons sur le diagramme de Holtz et Kovacs.....	55
Figure 32: Thermogrammes des argiles non calcinées .....	56
Figure 33: Diffractogrammes des rayons X des différentes argiles.....	58
Figure 34: Spectres infrarouges des argiles non calcinées.....	59
Figure 35: Résultats d’essai de Frattini sur les argiles calcinées à 7, 14 et 28 jours.....	64
Figure 36 : Résultats du test de Chapelle modifié sur les argiles calcinées .....	65
Figure 37 : Conductivité électrique des argiles calcinées .....	66
Figure 38 : Indices d’activité mécanique des argiles calcinées à 7, 14, 28 et 90 jours.....	67
Figure 39 : diffractogrammes des pâtes de CEM I et des échantillons A1,A2, A3 et A4 à 28 jours de cure .....	68

Figure 40 : Thermogrammes des pâtes de CEM I et des argiles calcinées à 25 % de cure 28 jours .....	69
Figure 41 : Corrélation des résultats d'indice d'activité mécanique et a) le taux de kaolinite, b) le taux amorphe et c) la concentration du CaO résiduel du test de Frattini à 14 jours .....	70
Figure 42 : Diffractogrammes de la poussière de granite.....	72
Figure 43: Résultats d'essai de Frattini sur la poussière de granite à 7, 14 et 28 jours .....	73
Figure 44: Indice d'activité mécanique de la poussière granitique à 7, 14, 28 et 90 jours .....	74
Figure 45: Images du CEM I (a) et des additions minérales : b) Métakaolin et c) Poussière de granite.....	76
Figure 46: Distributions granulométriques du CEM I, d'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG).....	77
Figure 47: Consistances normales des ciments du MK et de la PG en fonction du taux de substitution .....	78
Figure 48: Temps de prise des ciments de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) en fonction du taux de substitution.....	80
Figure 49: Stabilité des ciments de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) en fonction du taux de substitution.....	80
Figure 50: Retrait total des mortiers du MK (a) et de la PG(b) en fonction du taux de substitution et du temps .....	82
Figure 51 : Résistances à la compression des mortiers de l'argile calcinée et de la poussière de granite en fonction de l'âge et du taux de substitution .....	83
Figure 52: Porosité des mortiers de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) en fonction du taux de substitution.....	85
Figure 53: Absorptions capillaires des mortiers du métakaolin (a et b) et de la poussière de granite (c et d).....	86
Figure 54: Résultats de l'attaque à l'acide sulfurique sur les mortiers de l'argile calcinée (a et b) et de la poussière de granite (c et d) .....	87
Figure 55: Compositions des pâtes des ciments ternaires.....	91
Figure 56: Spectres infrarouges des pâtes des ciments ternaires de 28 jours de cure .....	93
Figure 57: Spectres infrarouges des pâtes des ciments ternaires de 90 jours de cure .....	93
Figure 58: Diffractogrammes des pâtes des ciments ternaires de 28 jours de cure .....	95
Figure 59: Diffractogrammes des pâtes des ciments ternaires de 90 jours de cure .....	95
Figure 60: Thermogrammes des pâtes des ciments ternaires de 28 jours de cure .....	97
Figure 61: Thermogrammes des pâtes des ciments ternaires de 90 jours de cure .....	97
Figure 62: Consistances normales des ciments ternaires.....	99
Figure 63: Stabilité volumique des ciments ternaires .....	99
Figure 64: Début et fin de prise des ciments ternaires.....	100
Figure 65: Résultats des chaleurs d'hydratation des ciments ternaires.....	101
Figure 66: Retrait total des mortiers des ciments ternaires .....	103
Figure 67: Retrait total en fonction de la perte de masse.....	104
Figure 68 : Résistances à la compression des ciments ternaires à 28 et 90 jours de cure .....	105
Figure 69: Porosité accessible à l'eau en fonction de l'âge de cure des ciments ternaires .....	106
Figure 70: Absorption capillaire des ciments ternaires à 28 jours (a) et à 90 jours (b) de cure .....	108
Figure 71: Résultats de l'attaque à l'acide sulfurique sur des mortiers des ciments ternaires de 28 jours (a) et de 90 jours (b) de cure.....	110

Figure 72: Concentrations des ions chlorures en fonction de la profondeur de diffusion des ciments ternaires ..... 113  
 Figure 73: Résultats de lixiviation des mortiers des ciments ternaires..... 113  
 Figure 74: Exemples d'éprouvettes de 90 jours lixiviées ..... 114

## Liste des tableaux

Tableau 1: Les 27 produits de la famille des ciments courants..... 6  
 Tableau 2: Principales phases cristallines du clinker ..... 8  
 Tableau 3: Compositions chimiques des métakaolins ..... 12  
 Tableau 4: Densités et surfaces spécifiques des métakaolins..... 13  
 Tableau 5: Exemples de demandes en eau en présence du métakaolin[23] ..... 15  
 Tableau 6: Quelques exemples de composition chimique du granite [53] ..... 25  
 Tableau 7 : Récapitulatif des compositions des mortiers ..... 41  
 Tableau 8: Composition chimique et propriétés physiques du CEM I ..... 52  
 Tableau 9: Propriétés géotechniques des argiles ..... 54  
 Tableau 10: Teneurs en kaolinites des différents échantillons..... 57  
 Tableau 11: Degrés de désordre des échantillons calculés à partir de l'analyse infrarouge ... 60  
 Tableau 12: Taux amorphes des argiles calcinées ..... 62  
 Tableau 13: Compositions chimiques et quelques propriétés physiques des argiles calcinées ..... 63  
 Tableau 14: Taux de portlandite estimé à 28 jours de cure ..... 69  
 Tableau 15: Composition chimique et propriétés physiques de la poussière de granite ..... 71  
 Tableau 16: Rappel des compositions chimiques et propriétés physiques des additions et du CEM I ..... 77  
 Tableau 17: Absorption capillaire et sorptivité des mortiers des ciments binaires ..... 86  
 Tableau 18: Profondeurs et coefficients de diffusion des ions chlorures dans les mortiers d'argile calcinée et de la poussière de granite..... 88  
 Tableau 19: Evaluation de la portlandite et de la calcite dans les pâtes des ciments ternaires ..... 98  
 Tableau 20: Absorption capillaire et sorptivité des ciments ternaires..... 109  
 Tableau 21: Profondeurs et coefficients de diffusion des ions chlorures dans les mortiers des ciments ternaires ..... 112

# **Introduction Générale**

## Introduction générale

La démographie mondiale a connu ces dernières années une croissance remarquable, qui s'accompagne des besoins en habitats et en infrastructures. Avec l'évolution actuelle du monde, la construction des habitats et infrastructures modernes est fortement basée sur l'utilisation du béton qui représente la deuxième substance la plus utilisée sur la terre après l'eau. Et jusqu'à présent, le principal liant utilisé dans le béton est le ciment. Ainsi, la forte utilisation du béton dans les constructions se traduit par une augmentation de la production du ciment à travers le monde. Le ciment tient sa résistance grâce au « *clinker* » qui constitue une majeure partie de sa composition selon la classe du ciment. Cependant, le processus de fabrication de ce dernier est très énergivore et génère beaucoup de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>). Il faut signaler que les industries du ciment contribuent à hauteur de 5 % à 7 % [1] des émissions mondiales de CO<sub>2</sub>. Ainsi, depuis quelques années, des efforts ont été faits pour limiter l'impact environnemental de la production du ciment. Il est question de trouver des matériaux naturels ou artificiels à basse empreinte carbone, répondant à certains critères pour substituer partiellement le clinker ou être utilisés comme ajouts cimentaires. De nombreuses études ont montré que des sous-produits industriels tels que la fumée de silice, les cendres volantes, des matériaux thermiquement activés tels que le métakaolin (argile calcinée), les cendres de balle de riz ou simplement des matériaux naturels tels que le tuf, les fillers calcaires tous répondant à des critères bien spécifiques, peuvent être utilisés comme substituants partiels du clinker ou ajouts cimentaires [2–6].

Le Burkina Faso compte aujourd'hui quatre cimenteries totalisant une production annuelle de 2 800 000 tonnes de ciment, extensible à 3 500 000 tonnes [7]. Outre le problème environnemental lié à la fabrication du clinker, le Burkina ne dispose pas de calcaire de bonne qualité pour produire le clinker, il fait recours aux pays voisins pour importer le clinker, ce qui, non seulement augmente le prix du ciment, mais crée une fuite de devise vers l'extérieur et également une pollution liée au transport.

Les cimenteries au Burkina utilisent généralement le filler calcaire, le tuf et partiellement la poussière de granite dans la production du ciment. Et cette utilisation est limitée dans l'élaboration des CEM II-A. (taux d'additions limités tout au plus à 20%). Pourtant, le pays dispose de grandes carrières d'argiles kaoliniques qui ne sont pas exploitées par les industries

du ciment alors que de récentes études ont montré le potentiel pouzzolanique de ces argiles [5;8]. La seule carrière argileuse de Kamboinse présente un volume estimé à environ 840 000 m<sup>3</sup> [9]. En plus des carrières argileuses, on dénombre plus de 500 carrières d'exploitation du granite installées à travers le pays [10] générant beaucoup de déchets (poussière de granite) qui peuvent être source de nombreux problèmes (difficulté de stockage, pollution environnemental etc.).

Face à ces deux problèmes majeurs (environnemental et économique), la solution est de se tourner vers la valorisation des ressources locales largement disponibles, d'où l'intérêt de cette thèse. Il est question de savoir s'il est possible d'utiliser une addition minérale locale dans la production du ciment à une hauteur de 30% dans un système binaire (CEM II/B) ou combiner deux additions dans un système ternaire. Et si le système ternaire est possible, il reste à identifier ces additions potentiellement utilisables et déterminer dans quelles proportions elles seront utilisées. Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est d'étudier la faisabilité d'un *ciment ternaire* dans lequel, le clinker serait partiellement substitué par deux additions minérales (une pouzzolane et un filler). Spécifiquement, il s'agit de :

- Caractériser les différentes additions minérales disponibles afin de choisir la pouzzolane et le filler. Etudier leurs potentiels pouzzolaniques et analyser les facteurs affectant leur réactivité.
- Optimiser les taux d'utilisation des additions, à travers une étude de leur influence sur les propriétés physico-mécaniques et quelques indicateurs de durabilité des ciments binaires
- Elaborer le ciment ternaire et étudier ses performances physiques, mécaniques et sa durabilité

Pour ce faire, ce document est articulé en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art. Il présente les généralités sur le ciment et les additions minérales, ainsi que l'influence des additions sur les mécanismes d'hydratation et les performances du ciment. Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales adoptées ainsi que les équipements ayant servi à réaliser les différents essais. Le troisième chapitre traite la caractérisation, les analyses du potentiel pouzzolanique et synthétise les facteurs affectant la réactivité des additions. Le quatrième chapitre est consacré à l'optimisation des taux d'utilisation des

additions à travers des études des propriétés du mortier normal. Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques, mécaniques et de durabilité du ciment ternaire.

# **Chapitre 1 : Généralité sur les ciments Et Synthèse Bibliographique**

## Introduction

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique générale sur le ciment et les additions minérales. Il détaille les différentes phases de production et la composition du ciment portland. Les différents mécanismes réactionnels lors de l'hydratation et l'influence des additions sur ces mécanismes seront abordés. Il présente enfin, les études portées sur l'influence des différentes additions minérales sur les propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des pâtes de ciment, du mortier et du béton.

### 1. Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire qui réagit chimiquement avec de l'eau pour former une pâte, capable de durcir et conserver sa résistance autant dans l'air que dans l'eau. Cette pâte, une fois durcie, s'apparente à une roche naturelle qui possède de très bonnes propriétés mécaniques et de stabilité qui font du ciment le matériau le plus utilisé dans les constructions. Le ciment classique est constitué majoritairement du « *clinker* ». Celui-ci est un mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile portés à cuisson. A ces deux éléments, d'autres ajouts peuvent être faits pour la régulation de la prise et éventuellement l'amélioration des performances. Jusqu'à présent, on distingue 5 types de ciments référencés par la norme EN 197-1 [11] et présentés dans le tableau 1. Ces ciments allant des CEM I aux CEM V totalisent 27 produits dépendant de la teneur en « *clinker* » et du type et taux d'ajout utilisé.

Depuis 2020, de nouveaux types de ciments à basse empreinte carbone sont apparus ; il s'agit du CEM II/C-M et les CEM VI. Ces ciments sont des mélanges *ternaires*, composés de clinker, de calcaire et des ajouts (laitiers, cendres volantes ou pouzzolanes). Les teneurs en clinker varient de 50 à 65% pour les CEM II/C-M et de 35% à 50% pour les CEM VI. Récemment, on a enregistré aussi l'apparition des LC3 (Limestone Calcined Clay Cement) qui sont composés du clinker, du calcaire et du métakaolin (argile calcinée). Tous ces nouveaux types de ciments ont la particularité de réduire les émissions du CO<sub>2</sub> lors du processus de leur fabrication.

Tableau 1: Les 27 produits de la famille des ciments courants

Principaux types	Notation des 27 produits (Type de ciment courant)	Compositions (pourcentage en masse) <sup>a)</sup>											Constituants secondaires	
		Constituants principaux												
		Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire				
K	S	D <sup>b)</sup>	Naturelle	Naturelle calcinée	Silicieuse	Calcique	T	L	LL					
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95 - 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80 - 94	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-S	65 - 79	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90 - 94	-	6 - 10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80 - 94	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65 - 79	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80 - 94	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II/B-Q		65 - 79	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80 - 94	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65 - 79	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80 - 94	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65 - 79	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80 - 94	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65 - 79	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80 - 94	-	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65 - 79	-	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80 - 94	-	-	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65 - 79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21 - 35	0-5
	Ciment Portland composé <sup>c)</sup>	CEM II/A-M	80 - 94	← 6 - 20 →									0-5	
		CEM II/B-M	65 - 79	← 21 - 35 →									0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35 - 64	36 - 65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20 - 34	66 - 80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5 - 19	81 - 95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique <sup>c)</sup>	CEM IV/A	65 - 89	-	← 11 - 35 →					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45 - 64	-	← 36 - 55 →					-	-	-	0-5	
CEM V	Ciment composé <sup>c)</sup>	CEM V/A	40 - 64	18 - 30	-	← 18 - 30 →		-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20 - 38	31 - 50	-	← 31 - 50 →		-	-	-	-	-	0-5	

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires  
b) La proportion de fumée de silice est limitée à 10 %  
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment

Pour des travaux de bétons où la résistance cherchée est élevée, le CEM I est généralement le plus utilisé. Celui-ci est constitué d'environ 95% de clinker et 5% de constituants secondaires.

## 1.1 Processus de fabrication du clinker

Le clinker est le constituant majeur et de base de tous les types de ciment. Il est d'abord une roche naturelle utilisée comme matière première dans la fabrication du ciment. Il a été synthétisé pour la première fois en 1818 par Louis Vicat [12]. Dans sa formule synthétique, le clinker est un mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile portés à une cuisson de plus de

1450 °C. Pour la fabrication par voie sèche, le processus, se subdivise en plusieurs étapes décrites ci-après :

**L'extraction et le concassage :** Les matières premières (calcaire et l'argile) sont extraites des carrières à ciel ouvert à proximité de la cimenterie. Elles sont abattues par tir de mines et les blocs de roche sont réduits par des concasseurs à une taille maximum de 80 mm puis sont acheminés par un convoyeur dans le hall de pré-homogénéisation.

**La pré-homogénéisation des matières premières :** Dans ce hall, afin d'obtenir une plus grande régularité de la composition chimique du mélange minérale, les industries utilisent une méthode de remplissage circulaire par couche de roche superposée et le mélange est récupéré de manière transversale au moyen d'un gratteur.

**Le broyage du cru :** Le mélange de roche minérale préparé dans le hall de pré-homogénéisation est dosé, séché et broyé afin de réduire la roche à une poudre très fine de taille micrométrique. L'étape du broyage est aussi l'occasion d'intégrer des ajouts appelés matières alternatives qui permettent de limiter la consommation des ressources naturelles. La poudre fine ainsi obtenue est appelée la farine crue.

**L'homogénéisation du cru :** Après avoir été finement broyée, la farine crue est très largement brassée dans des silos d'homogénéisation de manière à obtenir une composition chimique et physique ciblée la plus régulière possible. De cette régularité dépendra la stabilité du four lors de la cuisson et la qualité du clinker obtenu.

**Le Préchauffage du cru :** La farine crue homogénéisée est ensuite préchauffée à 850 °C dans la tour de préchauffage.

**La cuisson :** La farine précédemment préchauffée à 850 °C est ensuite chauffée à 1450°C dans un four rotatif garni des briques réfractaires qui fonctionne 24h/24 et 7j/7. Le four est le siège d'un enchainement des réactions chimiques qui se produisent dans la matière en fusion et qui conduisent à l'obtention des combinaisons moléculaires attendues pour obtenir *le clinker*.

**Le refroidissement du clinker :** Le mélange en fusion est refroidi rapidement par soufflage d'air afin d'obtenir la chimie cristalline appropriée pour les propriétés hydrauliques du clinker. Ainsi obtenu sous forme de granules de quelques cm, le clinker est finalement refroidi jusqu'à une température de l'ordre de 100°C et acheminé dans le hall de stockage.

**Le stockage du clinker :** Le clinker refroidi à 100°C est transporté et stocké dans un hall de plusieurs dizaines de milliers de tonnes permettant ainsi d'assurer une continuité de la production du ciment.

Chimiquement, le clinker est composé majoritairement d'oxyde de calcium (CaO), de dioxyde de silice (SiO<sub>2</sub>), de trioxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de trioxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'ensemble de ces éléments chimiques est regroupé en quatre principaux minéraux résumés dans le tableau 2, dont les proportions varient d'un ciment à un autre.

*Tableau 2: Principales phases cristallines du clinker*

Nom	Formule chimique	Notation cimentière	Proportion massique
Silicate tricalcique ou alite	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S	60% – 65%
Silicate bicalcique ou bélite	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> S	20% - 25%
Alumina tricalcique ou célite	3 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	8% - 12%
Alumino-ferrite tétracalcique	4 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	8% - 10%

## 1.2 Hydratation du CEM I

Le ciment CEM I est constitué à 95% de clinker et 5% de gypse (sulfate de calcium : CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) pour la régulation de prise. Son hydratation correspond à une chaîne d'hydratation des différentes phases cristallines le constituant.

L'hydratation du ciment est l'ensemble des réactions chimiques qui s'opèrent lors du contact du ciment anhydre avec l'eau : dissolution des phases anhydres et précipitation des hydrates. Ces réactions commencent dès le contact et se poursuivent longtemps après. L'hydratation est un processus complexe durant lequel les principaux constituants du ciment (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF) réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui entraînent progressivement la prise et le durcissement de la pâte de ciment.

Le CEM I étant constitué majoritairement des C<sub>3</sub>S, c'est l'hydratation de ceux-ci qui contrôle la cinétique globale d'hydratation. Les mécanismes d'hydratation se découpent en quatre grandes périodes :

### Période 1 : le gâchage

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment anhydre. Elle correspond à la dissolution des constituants du ciment. Durant celle-ci, les ions entrent en solution et les C<sub>3</sub>S

et les  $C_3A$  réagissent pour former de l'ettringite  $AF_t$  [ $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$  ou  $32H_2O$ ] et des silicates de calcium hydratés [CSH :  $(CaO)_x(SiO_4)_y(H_2O)_z$  ; avec  $0,6 < \frac{x}{y} < 2$  et  $1 < z < 4$ ] métastables. Cette période est très rapide et exothermique.

### **Période 2 : période dormante**

Cette période se caractérise par un faible dégagement de chaleur et ne laisse entrevoir aucune évolution dans la pâte de ciment. Toutefois, les réactions se poursuivent ; les ions calciums, silicates, hydroxydes et sulfates continuent de saturer la solution en augmentant ainsi le pH tout en ralentissant la dissolution des constituants du ciment. La saturation de la solution en ions correspond au début de prise. La formation des CSH et de l'ettringite se poursuit lentement et produit parallèlement de la chaux qui sature progressivement la solution aqueuse.

### **Période 3 : période d'accélération**

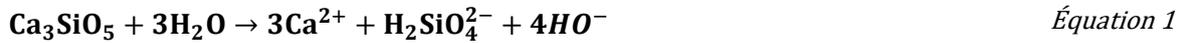
Elle correspond à la période de prise. Elle commence au moment où la concentration des ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  atteint un seuil de saturation. A cette limite, les ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  s'associent pour former la portlandite [ $CH : Ca(OH)_2$ ]. La formation de la portlandite entraîne une baisse de la concentration des ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  et conduit à une diminution du pH de la solution et ceci se traduit conséquemment par une accélération de la dissolution de tous les constituants du ciment. Cette accélération conduit aux mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases. Il s'en suit alors la formation des différents hydrates (CSH, ettringite, portlandite). Cet ensemble de réactions chimiques contribue à un fort dégagement de chaleur et les hydrates formés deviennent de plus en plus solides.

### **Période 4 : période de durcissement et de ralentissement**

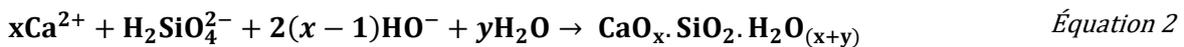
Durant cette phase, les hydrates s'épaississent au fur et à mesure et les résistances mécaniques se développent. Certaines grains du ciment anhydre se retrouvent entourés par les hydrates et ne peuvent être en contact avec l'eau pour s'hydrater. Pour que l'hydratation de ces grains se poursuive, les gels d'hydrates doivent diffuser l'eau à travers le réseau poreux, ce processus est lent et ralentit l'hydratation et la chaleur diminue. Durant cette phase, l'ettringite de type  $AF_t$  se dissout et se transforme en ettringite de type  $AF_m$  (monosulfoaluminate de calcium hydraté :  $Ca_4Al_2SO_{10} \cdot 12H_2O$ )

### 1.2.1 Hydratation des C3S

L'alite est le constituant majeur du CEM I et l'une des phases les plus solubles. En solution, il se dissout en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  ; ce qui contribue à augmenter le pH de la solution. Sa dissolution se fait suivant l'équation 1 :



Les produits de cette équation interagissent pour former les CSH et la portlandite suivant les équation 2 et 3.



En notation cimentaire, l'équation bilan de l'hydratation de l'alite pourrait être résumée par l'équation 4.



Où C/S représente le rapport Ca/Si qui dépend de la concentration en calcium et en silicium en solution.

L'hydratation du C<sub>3</sub>S commence dès le contact de l'eau avec le ciment anhydre et la grande partie se déroule durant les 28 premiers jours et confère au ciment sa résistance à court et moyen terme.

### 1.2.2 Hydratation des C<sub>2</sub>S

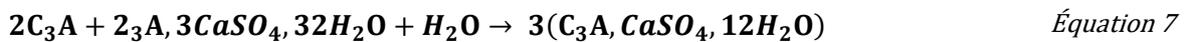
L'hydratation de la bélite est identique à celle de l'alite mais avec une cinétique plus faible par rapport à celle d'hydratation de l'alite. Une autre différence est que la quantité de calcium qui entre en réaction est moins importante que lors de l'hydratation de l'alite. L'équation bilan de cette hydratation est définie par l'équation 5.



### 1.2.3 Hydratations des C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF

L'hydratation des aluminés est très dépendante du régulateur de prise (gypse). En effet, en absence du régulateur, l'hydratation des aluminates est très rapide et exothermique et conduit parfois à des très fortes rétractions de la pâte de ciment. En présence du régulateur, le C<sub>3</sub>A et

le gype réagissent pour former l'ettringite AF<sub>t</sub> et celui-ci réagit avec l'excédent du C<sub>3</sub>A pour former l'ettringite AF<sub>m</sub>. Toutes ces réactions sont décrites par les équations 6 et 7.



Parfois, les ions Fe<sup>3+</sup> présents en solution pourraient substituer l'aluminium dans les phases AF<sub>t</sub> et AF<sub>m</sub>. Et lorsqu'ils ne sont pas incorporés, ils sont simplement précipités sous forme d'hydroxyde de fer [Fe(OH)<sub>3</sub>].

Il faut aussi noter qu'en fonction de la concentration des siliciums dans la solution interstitielle, en plus des ettringites, la dissolution des aluminés pourrait conduire à la formation des hydrogrenats [Ca<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub>]. La valeur de « x » dépend de la concentration en silicium, elle varie de 0 à 3.

## 2. Les additions minérales

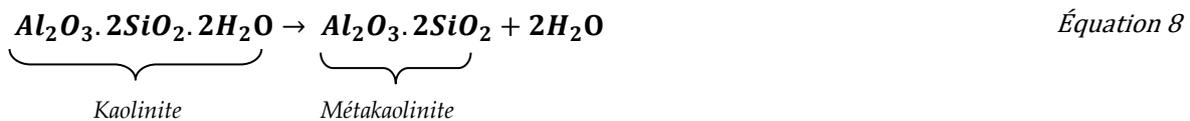
Une addition minérale est définie comme un matériau finement broyé incorporé dans le béton (en substitution partielle ou en complément du ciment) dans le but d'améliorer certaines de ses propriétés. Les additions minérales sont classées en deux types [13]:

- **Les additions de type I :** Elles correspondent aux fillers, qui peuvent être d'origine calcaire ou siliceuse, et des pigments de coloration des bétons. Elles sont généralement inertes. On peut citer les fillers, les additions calcaires et siliceuses, etc.
- **Les additions de type II :** Celles-ci ont la particularité d'être *pouzzolaniques* ; c'est-à-dire qu'en milieu cimentaire, elles sont capables de réagir avec la portlandite pour former des hydrates supplémentaires, ce qui se traduit généralement par une amélioration des performances des composites cimentaires. Parmi ces types d'additions minérales, on peut citer les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau, les fumées de silice, le métakaolin, etc.

Dans ce travail, nous allons nous attarder spécifiquement sur deux additions minérales ; *le métakaolin (argile calcinée)* et *la poussière de granite (addition siliceuse, type I)*. Le choix de ces additions est justifié par leurs larges disponibilité et accessibilité.

## 2.1 Le métakaolin

Le métakaolin est un matériau riche en aluminosilicates très utilisé dans la fabrication des bétons de hautes performances. Il résulte de la calcination de l'argile kaolinite à des températures contrôlées allant de 600°C à 900°C. La calcination est un processus qui entraîne la déshydroxylation et la destruction de la structure cristalline de la kaolinite, conduisant à une phase amorphe appelée métakaolinite. Le processus de déshydroxylation peut, quelques fois, conduire à la formation de la silice amorphe. Les mécanismes de transformations sont illustrés par les équations 8 et 9.



### 2.1.1 Composition chimique et minéralogique du métakaolin

Les compositions chimiques et minéralogique du métakaolin dépendent de la roche mère (argile brute) et du processus de calcination. Le métakaolin est constitué majoritairement d'oxydes de silice et d'aluminium. Ces éléments chimiques sont généralement assemblés en métakaolinite, muscovite, illite, quartz, etc. Le tableau 3 regroupe quelques compositions chimiques des métakoalins.

Tableau 3: Compositions chimiques des métakoalins

Auteur	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
[14]	55,1	34,1	5,24	0,28	0,02	0,1	0,25	2	1	0,01
[15]	51,65	34,7	0,68	0,03	0,34	0,08	0,08	0,12	-	
[16]	47,41	35,98	1,16	-	1,43	-	0,2	0,46	0,09	-
[17]	55,11	39,89	4,18	0,09	-	0,18	0,02	-	-	0,104

### 2.1.2 Propriétés physiques du métakaolin

Les métakoalins sont généralement de couleur blanche ou beige. Ils présentent des particules de très petites tailles, les classant dans la catégorie des ultrafines. L'observation au microscope électronique à balayage a permis de voir qu'ils sont généralement constitués d'agglomération de particules disposées en empilement des plaquettes hexagonales dont les dimensions varient de quelques microns à une dizaine de microns. Ils sont caractérisés par des surfaces spécifiques assez importantes (généralement supérieures à celle du ciment); ce qui leur

confère une grande demande en eau. Leur densité est légèrement inférieure à celle du ciment. Quelques propriétés physiques des métakaolins sont données dans le tableau 4.

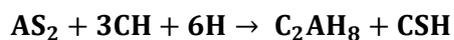
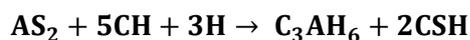
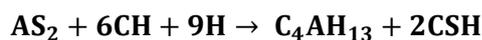
*Tableau 4: Densités et surfaces spécifiques des métakaolins*

Auteur	Densité spécifique	Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)
[18]	2,60	9 180
[19]	2,54	9 810
[14]	2,65	11 000

### 2.1.3 Influence du métakaolin sur les mécanismes d'hydratation du ciment et la formation des hydrates

Le métakaolin est un matériau pouzzolanique, c'est-à-dire qu'il est capable, sous certaines conditions, de réagir avec la portlandite provenant de l'hydratation du ciment, pour former des hydrates supplémentaires. Cette réaction se traduit généralement par une amélioration de toutes les performances des matériaux cimentaires. La réactivité du métakaolin dépend de plusieurs facteurs, dont la teneur initiale en kaolinite, la structure des minéraux, la phase amorphe, etc. Une étude détaillée de la pouzzolanité des additions a été réalisée au chapitre 3 afin de comprendre les principaux facteurs qui affectent la réactivité pouzzolanique des métakaolins.

De Silva et al. [20], après leurs travaux sur le métakaolin, ont proposé un ensemble d'équations décrivant la réactivité pouzzolanique du métakaolin (équation 10).



*Équation 10*

L'évaluation de la réactivité pouzzolanique peut se faire par l'analyse de la densification de la matrice cimentaire ; ceci consiste à suivre l'évolution de la distribution porale ou de la résistance mécanique des composites cimentaires.

Sha [21] quant à lui a proposé une autre approche par l'analyse thermogravimétrique ou thermique différentielle. Cette approche consiste à connaître au préalable la température de transformation des hydrates afin de suivre leurs évolutions et quantifier la part provenant de la réactivité du métakaolin. Ce principe consiste à suivre spécifiquement l'évolution de la portlandite (CH) et des silicates de calcium hydratés (CSH). La réaction pouzzolanique

conduit à la consommation de CH pour former des CSH, ainsi, s'il y'a eu réaction, on enregistre un appauvrissement de la matrice cimentaire en CH tout au long de la réaction pouzzolanique.

Richardson [22] dans ses travaux a montré que les CSH formés par la réaction pouzzolanique du métakaolin sont plus denses que ceux provenant de l'hydratation des C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S. Il a justifié cette hypothèse en comparant leurs rapports C/S et trouve que celui-ci est plus faible pour les CSH provenant de la réaction pouzzolanique. En effet, du fait de la contribution des silices provenant du métakaolin, les chaînes des CSH secondaires sont plus resserrées ; ce qui leur confère une meilleure densité par rapport aux CSH formés par l'hydratation du ciment.

De Silva et al. [20] ont montré que les produits de la réaction pouzzolanique sont généralement des gels SCH avec des rapports C/S proches de 0,8. Toutefois, ils indiquent que, parfois, les siliciums peuvent soit être substitués par des alumines, soit associés aux alumines conduisant ainsi à la formation des hydrogrenats  $[Ca_3Al_3(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}]$ .

## **2.1.4 Influence du métakaolin sur les propriétés physiques et mécaniques des composites cimentaires**

### **2.1.4.1 La rhéologie**

La rhéologie est définie comme la capacité des composites cimentaires à s'écouler. Elle détermine leur aptitude à être moulés. Donc un composite fluide présentera une bonne ouvrabilité par rapport à un autre plus ferme.

Le métakaolin présente généralement une surface spécifique assez importante comparé au ciment. La surface spécifique représente la surface développée par les grains du matériau. Ainsi, plus cette surface est grande, plus la demande en eau pour obtenir une bonne maniabilité est importante. D'autres facteurs comme la morphologie des grains ne facilitent pas leur mise en place et par conséquent impacte les propriétés rhéologiques des composites. De nombreux auteurs [23,24] ont montré que l'incorporation du métakaolin dans le béton ou dans le mortier contribue à réduire la fluidité de ces composites. Les résultats du tableau 5 illustrent la demande en eau grandissante d'un composite incorporant le métakaolin. Sur ce tableau, on peut constater que, pour avoir une bonne ouvrabilité, plus le taux du métakaolin est élevé, plus il faut de l'eau.

Tableau 5: Exemples de demandes en eau en présence du métakaolin[24]

Teneur en métakaolins par rapport à la quantité de ciment	0	10	20
Demande en eau (%)	27,5	32,5	41,0

#### 2.1.4.2 Le temp de prise

La prise du ciment est un processus très rapide qui démarre et prend fin en quelques heures (entre 3 heures et 5 heures) après la mise en contact de l'anhydre et de l'eau. Lors de la prise, deux phénomènes (physique et chimique) se produisent simultanément. En effet, le durcissement de la pâte peut être rapide à cause de la forte demande en eau du métakaolin qui réduit la fluidité du composite ; il s'agit là du phénomène physique. Le second phénomène (chimique) est dû à l'hydratation du ciment. En effet, l'accélération de l'hydratation contribue à l'augmentation du volume des CSH dans les premières heures et conduit ainsi à un durcissement rapide de la pâte. Sur la figure 1, Koutnik et al. [25] dans leurs travaux ont montré que la présence du métakaolin diminue le rapport Eau/Liant et réduit le temps de prise. Ils attribuent ces résultats à la différence des surfaces spécifiques du ciment et du métakaolin. Ceci correspond à la prise physique évoquée précédemment.

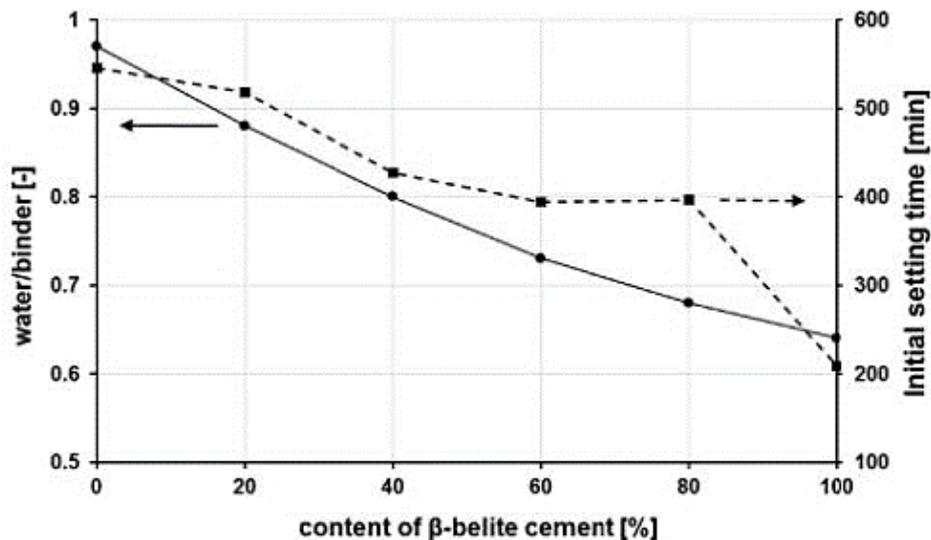


Figure 1 : Influence du métakaolin sur le rapport Eau/Liant et le temps de prise[25]

Wu et al. [26] ont proposé une théorie selon laquelle, la finesse des particules du métakaolin joue un rôle d'accélérateur d'hydratation. En effet, grâce à leurs surfaces spécifiques

importantes, les particules constituent un grand nombre de sites de nucléation propices à la formation des hydrates notamment les CSH ; ce qui accélère la prise.

### **2.1.4.3 La chaleur d'hydratation**

L'hydratation du ciment est un phénomène exothermique qui pourrait poser certains problèmes pour des structures assez volumineuses. En effet, un fort dégagement de chaleur peut engendrer des contractions qui se manifesteront par des microfissures au cœur des ouvrages au jeune âge. A cet âge, la matrice cimentaire ne présente pas assez de rigidité pour s'opposer à ces microfissures qui à la longue pourront affecter les performances des ouvrages. Ainsi, il est judicieux de comprendre la part du métakaolin sur ce phénomène de dégagement de chaleur lors de l'hydratation du ciment.

Kadri et al. [27] ont étudié l'influence de deux types de métakaolin et de la fumée de silice sur la chaleur d'hydratation du mortier (figure 2). Leurs résultats ont montré que les mortiers contenant les additions réactives (métakaolin et fumée de silice) présentent une chaleur d'hydratation supérieure et pratiquement avec la même cinétique que le mortier témoin. Ils justifient ces résultats premièrement par la multiplication des sites de nucléations provoquée par la présence des additions réactives qui accélère l'hydratation et augmente ainsi la chaleur. Deuxièmement, ils évoquent la réactivité pouzzolanique des additions ; ils estiment qu'après le phénomène de nucléation, les silices amorphes provenant des additions sont immédiatement dissoutes et réduisent la période dormante. Une fois ces silices en solution commencent à fixer la portlandite et réduisent ainsi le taux de calcium en solution. Ainsi, la diminution du taux de calcium provoque à nouveau la dissolution des grains du ciment ; ce qui augmente la chaleur.

Tang et al. [28] et Mo et al. [29] quant eux ont montré que le métakaolin n'influence pas vraiment la période de gâchage, celle-ci est quasiment dépendante de l'hydratation des  $C_3S$ . Ils concluent que la présence des métakaolins affectent la période dormante qui est quasi-systématiquement réduite.

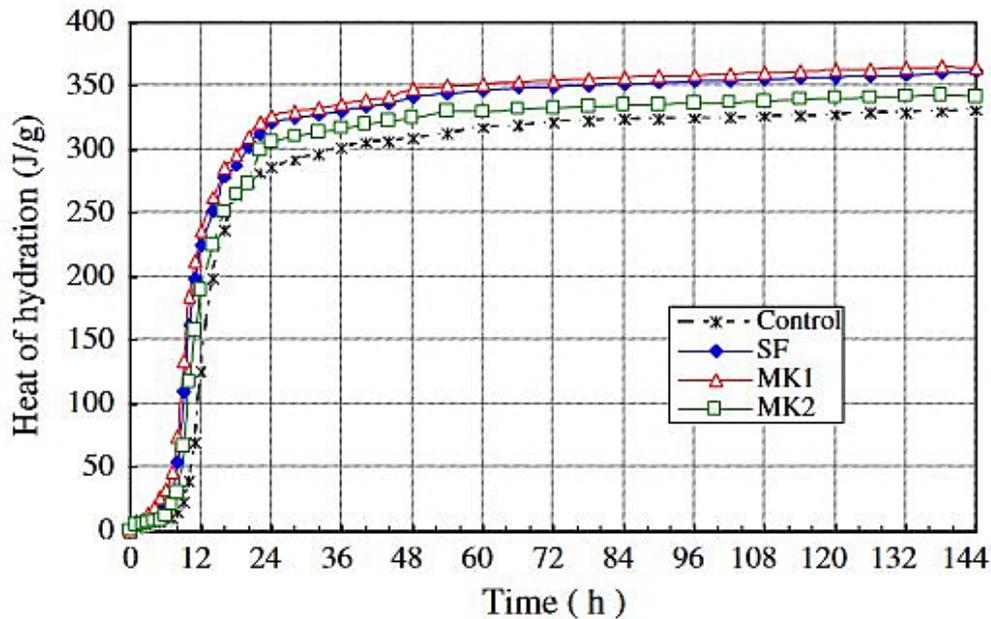


Figure 2 : Influence du métakaolin sur la chaleur d'hydratation du mortier [27]

#### 2.1.4.4 Le retrait

Le retrait est une contraction du béton ou mortier entraînant des variations dimensionnelles. Il est causé par des phénomènes d'origine physique et chimique. On distingue deux grands types de retrait : le retrait endogène qui est inhérent aux différentes réactions chimiques qui ont lieu dans le matériau et le retrait de dessiccation qui est lié au départ d'eau du matériau provoqué par des conditions hydriques externes. Jusqu'à présent, les études ont montré que le métakaolin influence par sa contribution physique et chimique les propriétés des matériaux. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'influence du métakaolin sur le retrait total qui est la somme du retrait endogène et de dessiccation.

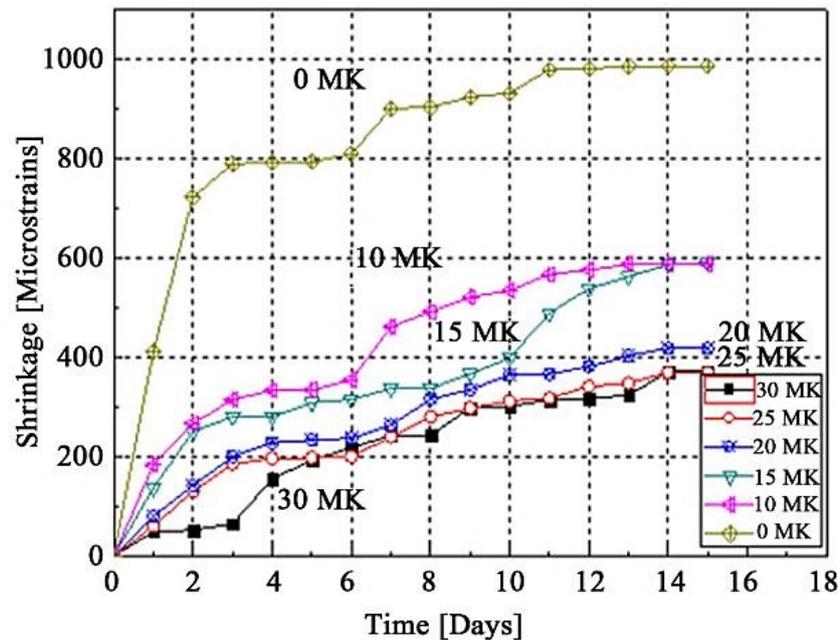


Figure 3 : Influence du métakaolin sur le retrait total [5]

Ntimugara et al. [5] ont étudié l'influence de métakaolin sur le retrait total en substituant le ciment portland par le métakaolin jusqu'à un taux de 30% avec un pas de 5%. Leurs résultats (figure 3) montrent une nette diminution du retrait en fonction du taux de substitution quel que soit l'âge des échantillons. Ces résultats sont similaires à ceux des autres auteurs ayant travaillé sur le même sujet [30,31]. Ils attribuent ces résultats à la réduction de l'évaporation d'eau à cause de la réactivité pouzzolanique. Il faut aussi noter qu'en plus de la limitation de l'eau évaporable, l'activité pouzzolanique contribue déjà au jeune âge en apportant un peu des CSH, ce qui permet de densifier d'avantage la microstructure et en y apportant un peu plus de rigidité.

#### 2.1.4.5 La résistance à la compression

L'influence du métakaolin sur les propriétés mécaniques a été largement abordée à travers des pâtes de ciment [32], des mortiers [33,34] et du béton [35,36]. La plupart des travaux menés dans ce sens ont abouti à des améliorations des performances mécaniques des composites.

Les travaux menés par Ding et al. [37] sur l'influence du métakaolin sur les propriétés de la pâte de ciment ont montré que jusqu'à une substitution de 15%, on observe une nette amélioration de la résistance à la compression à court et à moyen terme. L'analyse de la microstructure a permis aux auteurs de conclure que les performances au très jeune âge (1 à

3 jours de cure) sont attribuées à l'effet filler du métakaolin, qui grâce à ses fines particules, a permis le raffinement des pores. A moyen terme, ils estiment que l'amélioration des propriétés mécaniques est due à la réactivité pouzzolanique du métakaolin.

Al-jabri et al. [34] ont étudié l'influence des nano-métakaolin (NMK) sur les propriétés du mortier en faisant une substitution massive du ciment par le NMK à des taux de 0, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12% et 14 %.

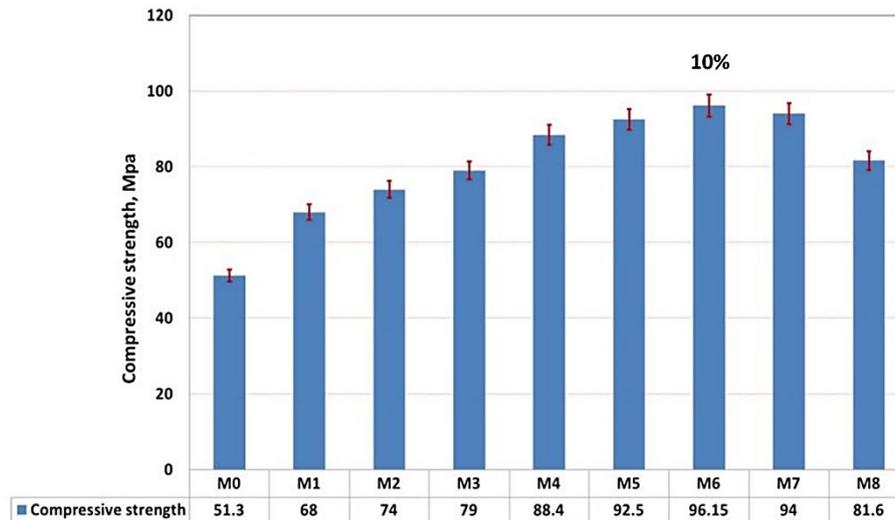
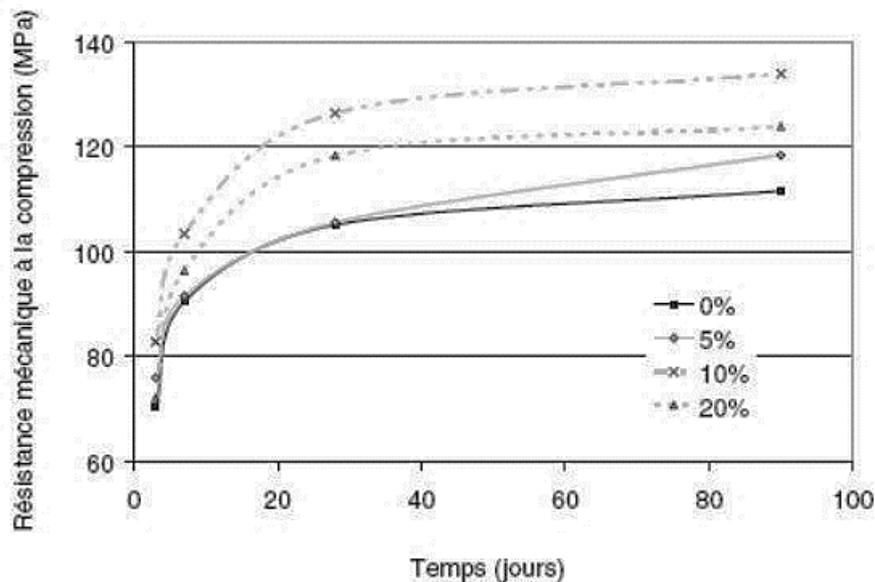


Figure 4 : Résultats à la compression à 28 jours des mortiers de métakaolin [34]

Les résultats de la figure 4 montrent une amélioration des performances mécaniques par rapport au mortier de référence (M0). Toutefois, on observe un seuil à 10% de substitution. A parti de 12%, les performances commencent à diminuer. Les auteurs attribuent ces résultats d'une part à l'apport des silices amorphes par le métakaolin. En effet, ces silices amorphes se combinent à la portlandite libre pour former des CSH supplémentaires. D'autres parts, ils estiment que grâce à leurs fines particules, les NMK remplissent les vides entre les grains de ciment et réduisent ainsi les pores capillaires de la matrice, ce qui se traduit par une amélioration de la microstructure du mortier à l'état durci. Au-delà de 10%, la légère diminution des résistances se justifie par une agglomération des fines particules du NMK autour des grains de ciment, ce qui empêche ou retarde l'hydratation du ciment. Ainsi, la difficulté à obtenir une bonne dispersion des nanoparticules provoque des zones de faiblesse dans la matrice.

Poon et al. [38] ont analysé l'influence du métakaolin sur la résistance à la compression du béton à différentes teneurs en métakaolin. Les résultats de leurs travaux sont présentés sur la figure 5. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes cubiques.



## 2.2

Figure 5 : Résistances à la compression du béton incorporant le métakaolin [38]

Les résultats de la figure montrent une amélioration de la résistance du béton, mais comme précédemment pour le mortier, limitée à un seuil de 10%. Même constat fait par d'autres auteurs sur le béton.

### 2.2.1 Influence du métakaolin sur les indicateurs de durabilité des composites cimentaires

Les ouvrages sont généralement soumis à des agressions de sources multiples. La durabilité des matériaux est définie comme l'aptitude des matériaux à garder leurs fonctions face aux différentes agressions. En dehors des sollicitations dues à l'usage et des sollicitations accidentelles, les matériaux sont soumis, la plupart du temps, aux agressions environnementales qui sont d'ordre physique, chimique et mécanique. L'analyse de la durabilité des matériaux consiste donc à étudier certains paramètres appelés « *indicateurs de durabilité* ». Ces indicateurs sont déterminés par des analyses (destructives et non destructives) pour évaluer les performances des composites face aux différents agressions.

La partie qui suit est consacrée à l'analyse de la contribution du métakaolin à la durabilité des composites cimentaires.

### 2.2.1.1 La porosité

La porosité est définie comme l'ensemble des vides contenus dans un matériau. Bien qu'elle soit une grandeur physique, elle joue un rôle déterminant dans la durabilité des matériaux car elle gouverne toutes les propriétés de diffusion des fluides dans les matériaux.

Cai et al. [39] ont analysé le rôle du métakaolin dans l'évolution de la structure poreuse de la pâte de ciment en gardant le rapport E/C constant égal à 0,4 (figure 5).

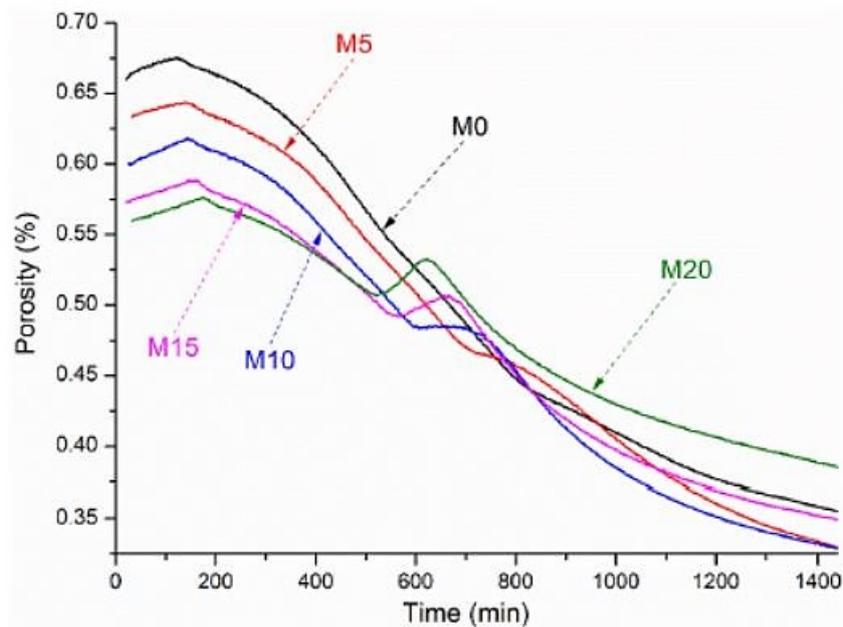


Figure 6 : Porosités des pâtes de ciment incorporant le métakaolin en fonction du temps [39]

Les résultats ont montré qu'autour de 150 minutes d'hydratation, quel que soit le taux de métakaolin, la porosité connaît une légère hausse avant de diminuer. Cette hausse au début de l'hydratation est due au réseau poreux formé par des agglomérations des particules du ciment et du métakaolin. Et la chute de la porosité d'après est attribuée à la présence des hydrates et leurs interconnexions. Pour les pâtes contenant le métakaolin, la porosité autour de 700 minutes connaît une légère hausse avant de continuer à diminuer. Cette légère hausse est due à la dissolution des aluminosilicates du métakaolin et la diminution d'après est due à la présence des CHS et CASH supplémentaires provenant de la réaction pouzzolanique du métakaolin. Globalement, on constate une diminution de la porosité en fonction du taux de métakaolin (sauf à 20%), ce résultat est dû d'une part à la finesse des particules de métakaolin par rapport à celles du ciment et d'autres parts à la réactivité pouzzolanique du métakaolin.

Pour le 20%, l'effet de dilution l'emporte sur la finesse et la réactivité pouzzolanique ; ce qui s'est traduit par une augmentation de la porosité.

Ces résultats sont aussi confirmés par Zunino et al. [40] qui ont étudié l'influence de la combinaison du métakaolin et du calcaire sur la porosité et la microstructure du ciment. Ils concluent que la combinaison de ces additions conduit à la précipitation du monocarboaluminate de calcium  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  et du hémicarboaluminate de calcium  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot (\text{OH})_{13,5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  qui accélèrent le raffinement des pores.

### **2.2.1.2 La diffusion des ions chlorures**

La diffusion des ions chlorures est une propriété de transport de fluide dans les composites cimentaires. Elle est étudiée dans le but de comprendre l'apport du métakaolin sur la diffusion du chlorure, et éventuellement le déclenchement de la dépassivation des armatures dans le béton.

De nombreux travaux ont montré la diminution de la pénétration des chlorures dans composites incorporant le métakaolin. Page et al. [41] ont étudié plusieurs pâtes de ciment contenant des additions minérales et en faisant varier le rapport E/C. Ils ont montré que la diffusion diminue lorsque le rapport E/C est plus faible ; ceci à cause de la réduction du réseau poreux. Ils ont aussi montré que le coefficient de diffusion diminue en présence des additions minérales. Sabir et al. [42] dans leur revue de littérature sur l'influence des additions minérales sur les propriétés des composites cimentaires ont montré que parmi toutes les additions minérales (cendres volantes, laitier de haut fourneau, fumée de silice, métakaolin,), le métakaolin est le plus réactif qui permet d'améliorer les propriétés du mortier et béton tout en améliorant la résistance aux agressions chimiques. Courard et al. [23] ont analysé l'influence du métakaolin sur la diffusion et concentration des ions chlorures dans le mortier. Leurs résultats ont montré que le coefficient de diffusion diminue au fur et à mesure que la teneur en métakaolin augmente dans le mortier. La figure 7 présente les résultats de la concentration des ions chlorures dans le mortier en fonction du temps d'exposition à la solution du chlore. On constate une augmentation en fonction du temps pour tous les échantillons. Mais les concentrations diminuent en fonction de la teneur en métakaolin. D'autre parts, la cinétique de l'évolution de la concentration diminue en présence du métakaolin.

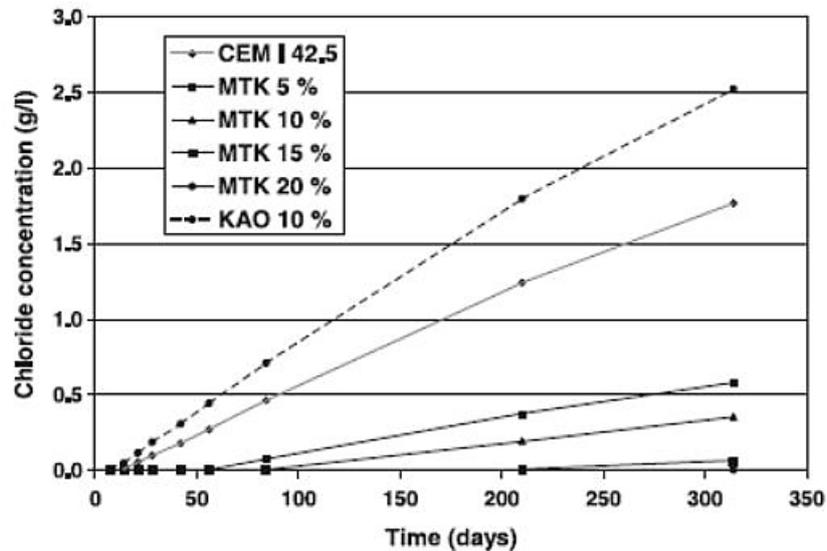


Figure 7 : Concentration des ions chlorures dans le mortier en fonction du temps [23]

Bâtis et al. [24] ont analysé la corrosion des armatures contenues dans des mortiers de métakaolin exposés à un environnement corrosif. Ils sont arrivés à la conclusion selon laquelle, la présence du métakaolin permet de limiter la corrosion des armatures à cause de la réduction des pores dans les mortiers de métakaolin. Ces résultats sont confirmés par beaucoup d'autres auteurs [43–47].

### 2.2.1.3 L'attaque acide

L'agression acide est la plus destructive des agressions chimiques sur les composites cimentaires. Ce type d'agression est récurrent dans des environnements où les ouvrages sont exposés à des eaux des industries agroalimentaires, des eaux résiduaires ou les pluies acides. Les éléments agressifs contenus dans ces différentes eaux réagissent avec les hydrates et provoquent leur dissolution. Les hydrates riches en calcium sont généralement les plus vulnérables par rapport à ceux riches en silicium.

Beaucoup d'auteurs [48,49] ont montré que l'utilisation des additions minérales réactives contribue à améliorer la résistance des composites cimentaires aux agressions acides. Gevaudan et al. [50] en analysant la microstructure des échantillons des pâtes de ciments exposées à une solution acide, ont conclu que les échantillons contenant de l'hématite présentent une meilleure résistance à l'attaque acide. Usman et al. [51] ont étudié l'influence de la présence du métakaolin sur la résistance à l'attaque acide sulfurique du mortier. Ils concluent que la résistance à l'attaque acide s'améliore grâce à la réactivité pouzzolanique du

métakaolin. En effet, à la suite de l'analyse DRX, ils estiment que l'acide sulfurique réagit avec la portlandite libre pour former le gypse, donc la réactivité du métakaolin a contribué à réduire la présence de la portlandite libre donc, diminue ainsi l'agression de l'acide.

## 2.3 La poussière de granite

Le granite (figure 8) est l'une des roches les plus répandues à la surface de la terre. C'est une roche magmatique à texture grenue, de structure généralement cristalline et constituée essentiellement de quartz, de feldspath et de plagioclase. Ce matériau est beaucoup exploité à travers le monde et génère une quantité de déchets d'exploitation estimés entre 250-400 tonnes chaque année. Et environ 30% de ces déchets sont générés sous forme de poussière [52]. Et depuis quelques années récentes, dans l'optique de réutilisation des déchets dans les matériaux de construction, le granite a été l'objet de plusieurs études dans son utilisation dans les composites cimentaires.



Figure 8 : Image du granite [53]

### 2.3.1 Propriétés physiques du granite

Le granite est une roche particulièrement dure et présente une texture cristalline. Sa couleur varie d'un endroit à un autre en fonction des éléments chimiques qui le constitue. Généralement sa couleur est blanchâtre, grise, bleutée. En fonction du degré d'oxydation, elle peut passer du rose à rouge. Sa masse volumique apparente varie de 2500 à 2700 kg/m<sup>3</sup> avec une résistance à la compression qui se situe entre 120 et 180 MPa avec une porosité

généralement très faible. Selon sa classification en fonction de sa taille, on distingue le granite à très gros grain (10 mm) au granite très fin (0,5 mm) en passant par les granites à gros, moyen et fin grain.

### 2.3.2 Compositions chimique et minéralogique du granite

La composition chimique du granite dépend de sa genèse, mais généralement il est composé majoritairement de la silice, de l'aluminium, du sodium, du potassium et on retrouve également des éléments comme le fer, le magnésium et le calcium. Quelques exemples de sa composition chimique sont présentés dans le tableau 6. Ces différents éléments chimiques sont assemblés en minéraux constituant le granite. Les principaux minéraux identifiés dans la composition du granite sont généralement le quartz  $[\text{SiO}_2]$ , la biotite  $[\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH},\text{F})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})]$ , la muscovite  $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2]$  et les feldspaths  $[(\text{Ba},\text{Ca},\text{Na},\text{K},\text{NH}_4)(\text{Al},\text{B},\text{Si})_4\text{O}_8]$ .

Tableau 6: Quelques exemples de composition chimique du granite [54]

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI
E <sub>1</sub>	67,14	14,92	4,40	1,91	5,18	2,93	0,73	-	0,50
E <sub>2</sub>	57,58	10,42	2,06	1,85	3,42	3,29	0,58	-	-
E <sub>3</sub>	61,40	16,3	3,66	3,69	3,75	3,62	1,70	0,05	5,01
E <sub>4</sub>	85,5	2,10	0,40	4,90	-	-	2,50	1,80	1,10

### 2.3.3 Utilisation du granite dans les matériaux cimentaires

Le granite est beaucoup utilisé dans le domaine de la construction. De nombreuses études ont montré l'avantage de son utilisation dans les structures routières, notamment pour la litho-stabilisation et du béton bitumineux. Dans le domaine des matériaux cimentaires, il est le principal agrégat dans le béton. Cependant, cette utilisation en tant qu'agrégat ne résout pas le problème du déchet des carrières qui est généralement de la poussière. C'est dans cette optique que quelques études ont été menées pour son utilisation en tant que substituant du sable naturel dans la production du béton.

Binici et al. [55] ont analysé l'influence du granite en substitution du sable sur la résistance à la compression du béton et sur quelques propriétés de durabilité. Leurs résultats montrent une amélioration de la résistance comparée au béton de contrôle. Les indicateurs de durabilité

tels que l'absorption capillaire et la résistance aux attaques sulfates sont également améliorés. Arivumangai et al. [56] se sont également penché sur l'influence du granite en tant que sable sur la résistance aux attaques sulfates. Ils ont montré que la présence du granite a permis d'améliorer la résistance du béton face aux attaques sulfates. Ils justifient leurs résultats par la présence des alumines apportés par le granite qui permettent au béton de mieux résister aux attaques sulfates. Même tendance observée par Ghannam et al. [57] qui ont étudié l'influence de la substitution partielle du sable naturel par le granite sur le béton. En effet, leurs résultats (figure 9) ont montré que quel que soit le taux de substitution et quel que soit l'âge des échantillons, la résistance des échantillons contenant le granite est meilleure que celle de référence. On note également sur le graphique que le taux optimal de substitution se situe à 10% de substitution.

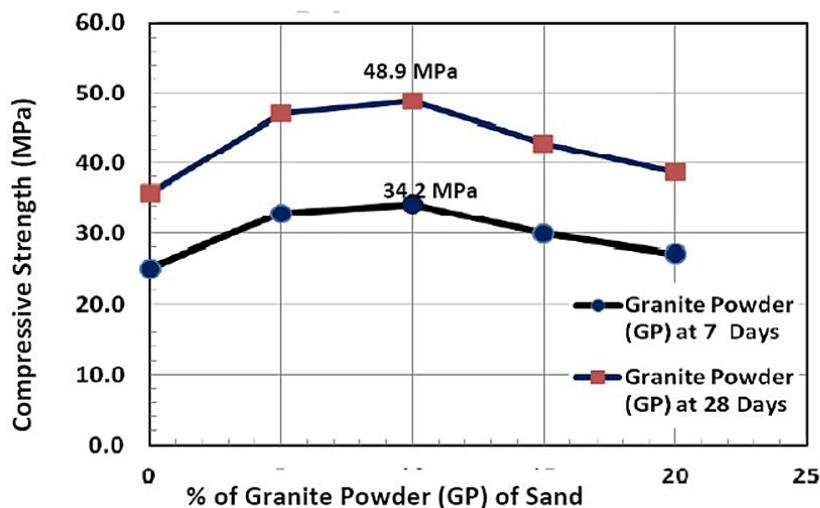


Figure 9 : Résistance à la compression en fonction du taux de granite dans le béton [57]

Li et al. [58] quant à eux ont observé une tendance opposée aux autres. Comme on peut l'apercevoir sur la figure 10, leurs résultats montrent que quel que soit le taux d'utilisation du granite, on enregistre une baisse de la résistance à la compression. Exceptionnellement, on peut observer qu'au jeune âge (à 3 et 7 jours), la résistance de l'échantillon JS4 est légèrement meilleure que celle de la référence à cause de l'amélioration du squelette granulaire mais à moyen et long terme, la référence reprend le dessus grâce à la présence des produits d'hydratation. Cependant, ils observent une amélioration de l'ouvrabilité des bétons contenant le granite pour un rapport E/C fixe. La tendance observée montre que l'ouvrabilité augmente au fur et à mesure que le taux de granite augmente dans le béton. Ils notent

également une amélioration du retrait total des échantillons contenant le granite par rapport au béton de référence. Patil et al. [59] ont aussi observé une amélioration de l'ouvrabilité du béton en combinant le granite au laitier de cuivre en substitution du sable naturel. Ils constatent que la combinaison de ces deux matériaux n'affecte pas vraiment la résistance à la compression, bien qu'ils observent une légère hausse de résistance pour une substitution globale entre 20% et 50% mais globalement pas de grandes variations. Ils justifient leurs résultats par l'amélioration de la compacité de la matrice cimentaire grâce à la présence du granite.

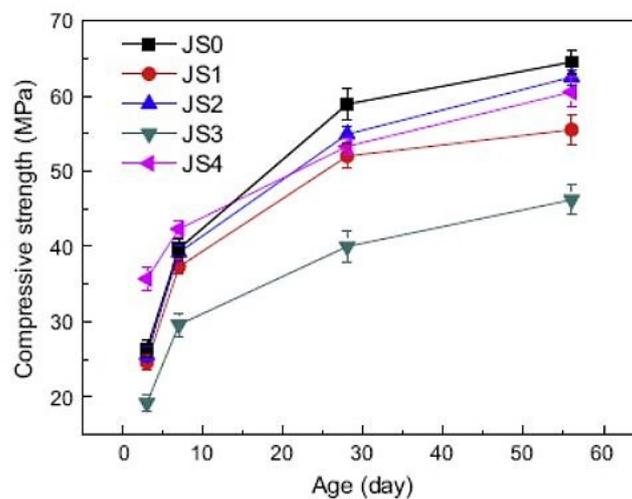


Figure 10 : Résistance à la compression en fonction du taux de granite et de l'âge des échantillons [58]

Zafar et al. [60] dans leur travail ont montré l'intérêt du granite qui tend à réduire l'absorption capillaire du béton autoplaçant contenant le granite (figure 11). Ils attribuent ce résultat à la réduction de l'interconnexion des pores à cause de la densification de la microstructure due à la formation de la tobermorite qui raffine les pores.

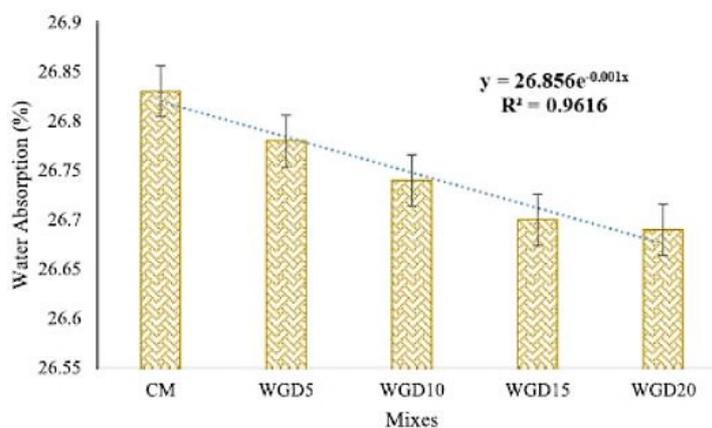


Figure 11 : Absorption capillaire du béton en fonction du taux de granite [60]

Ils observent également une nette amélioration de la résistance à la compression (figure 12) qui est due d'une part à l'effet filler des fines particules du granite. D'autres parts, une observation au microscope électronique à balayage a révélé la formation la formation du gel des CSH supplémentaires, donc il y'a eu une réactivité pouzzolanique du granite.

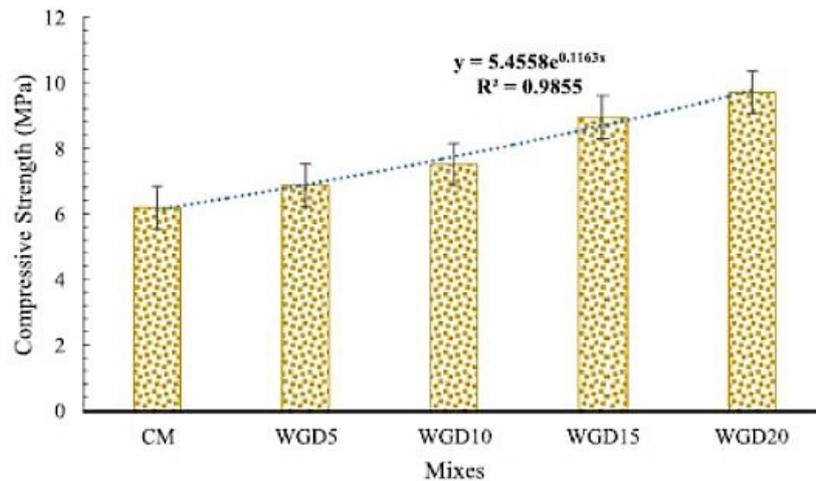


Figure 12 : Résistance à la compression du béton en fonction du taux de granite [60]

Toutes ces précédentes études ont été réalisées afin d'analyser l'influence de la substitution du sable naturel par le granite dans la production du béton. Cependant très peu d'études ont abordé l'utilisation du granite en tant que substituant du ciment dans la production du béton ou du mortier ; ce qui justifie, en partie, l'intérêt de cette thèse. Dans la partie qui suit, nous nous intéresserons à quelques rares travaux dans ce sens.

Chen et al. [61], dans le but de réduire l'utilisation du ciment et du sable naturel dans la production du béton, ont abordé la question en étudiant l'influence simultanée du granite en substitution du sable et du ciment sur les propriétés du mortier. Les résultats montrent que l'utilisation du granite en tant que substituant du ciment améliore mieux l'ouvrabilité et la sorptivité que son utilisation en tant que substituant du sable. Les meilleures résistances mécaniques sont également observées pour une utilisation du granite en tant que substituant du ciment.

Li et al. [62] ont montré que la substitution du granite par le ciment n'affecte pas vraiment la résistance à la compression et améliore légèrement le retrait total du mortier. Cependant les propriétés telles que l'absorption capillaire et la carbonatation sont légèrement détériorées.

Mashaly et al. [63] ont analysé l'influence de la substitution du ciment par le granite sur les propriétés du mortier et du béton. A cause de la finesse et de la forme angulaire des particules du granite (surface spécifique supérieure à celle du ciment), la demande en eau augmente dans les composites contenant du granite. Cependant ils ont observé une accélération du temps de prise. Ils attribuent ce résultat d'une part à grande surface spécifique des grains du granite qui absorbent rapidement l'eau. D'autres parts, ils estiment que la présence des éléments tels que le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{K}^+$  par leur alcalinité accélère l'hydratation des aluminates et de l'alite. La présence du granite a contribué à l'augmentation de la porosité et l'absorption capillaire des composites ; ce résultat est dû au fait que les fines particules ont nécessité beaucoup d'eau pour une bonne ouvrabilité et à l'état durci, le départ de cette eau crée une porosité supplémentaire dans les composites.

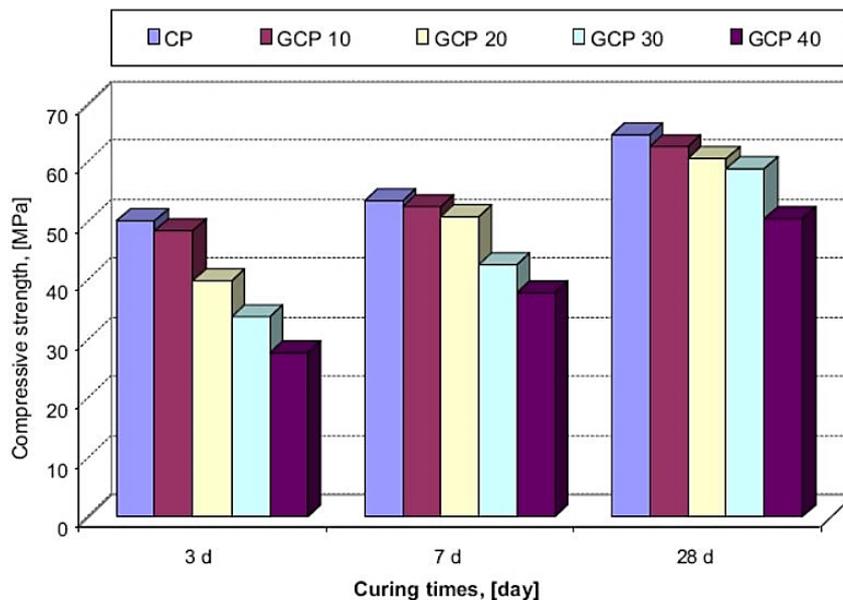


Figure 13 : Résistance à la compression des pâtes de ciment [63]

La figure 13 présente les résultats des résistances à la compression sur les pâtes de ciments. On remarque une diminution au fur et à mesure de l'augmentation du taux de granite et une augmentation en fonction de l'âge de cure des échantillons. Ces résultats sont dus à l'effet de dilution qui a réduit le volume des hydrates responsables de la résistance du ciment. Ramos et al. [64] ont examiné l'influence du granite sur les indicateurs de durabilité du mortier tels que l'alcali-réaction et la diffusion des ions chlorures. Ils ont observé une amélioration de ces indicateurs.

## **Conclusion**

Ce chapitre dédié aux généralités sur le ciment et les additions minérales (Métakaolin et poussière de granite), a permis de comprendre l'influence des additions sur les mécanismes réactionnels et les propriétés physicomécaniques et de durabilité des matériaux cimentaires.

En ce qui concerne le métakaolin, qui a fait l'objet de nombreuses études, les résultats des différents travaux ont montré son influence globalement positive sur toutes les propriétés des matériaux cimentaires. Cependant, à cause de ses fines particules, d'une part, sa demande en eau reste supérieure à celle du ciment ordinaire ; ce qui pourrait induire une porosité supplémentaire des composites cimentaires. D'autres parts, ses fines particules constituent généralement des sites de nucléation qui se traduisent par une accélération de l'hydratation qui induit une hausse de chaleur au jeune âge, qui, pour des ouvrages de grands volumes, pourrait être néfaste. Ainsi, bien que le bilan de son utilisation semble positif, il est judicieux de limiter son taux d'utilisation dans la production du ciment ou du béton.

Quant à la poussière de granite, son utilisation est beaucoup plus orientée en tant que substituant du sable naturel dans la production du béton ou du mortier et les résultats sont généralement contrastés. Cependant, très peu d'études ont été menées en ce qui concerne son utilisation en tant que substituant du ciment dans le mortier ou béton. Ce constat vient appuyer la nécessité de ce travail de thèse qui vise à la combiner au métakaolin dans le but d'élaborer un ciment ternaire.

Ainsi, notre contribution est d'analyser l'influence de chaque addition minérale et de leur combinaison, dans un système ternaire, sur les propriétés physicomécaniques et de durabilité du mortier et surtout avec un intérêt particulier pour la poussière de granite, qui constitue une voie de valorisation très peu explorée dans la production du ciment.

# **Chapitre 2 : Matériels Et Procédure Expérimentale**

## Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux étudiés dans cette thèse et de présenter les différentes procédures caractérisations. Le chapitre décrit les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des essais. Les procédés décrits sont notamment les analyses des propriétés chimiques, minéralogiques, physiques, thermiques, mécaniques et de durabilité.

Les essais de caractérisation ont été réalisés au *Laboratoire Eco-Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD)* de l'institut 2iE au Burkina Faso et au laboratoire *MATERiaux : Ingénierie et Sciences (MATEIS)* de l'INSA de Lyon, en France.

## 1. Matériaux

L'objectif de la thèse est de développer un ciment dans lequel le clinker serait partiellement substitué par une combinaison de deux additions minérales (pouzzolanes et un filler). A défaut d'utiliser le clinker, le choix a été porté au ciment CEM I produit par la cimenterie locale CIMFASO. Ce ciment contient au moins 95% de clinker.

Les pouzzolanes choisies sont quatre argiles kaolinites provenant de différentes régions du Burkina Faso. Le filler est la poussière de granite provenant de la carrière de l'entreprise COGEB au Burkina Faso, un co-produit issu de la production de granulats granitiques. Une description complète de leurs provenances et situations géographiques est donnée dans le chapitre 3.

## 2. Méthodes de caractérisation des matériaux

### 2.1 Caractérisation chimique

Le but de cet essai est de déterminer les compositions chimiques du ciment et des additions. L'essai est réalisé par spectrométrie à plasma à couplage inductif par minéralisation par voie humide. Cette technique consiste à dissoudre les échantillons dans l'acide nitrique, une fois les éléments en solution, ils sont soumis à une décharge d'étincelle pour enflammer le plasma. Chaque élément chimique émet un rayonnement avec plusieurs longueurs d'onde, qui permettent de le détecter et quantifier. L'essai a été réalisé avec un spectromètre ICP-OES à plasma à couplage inductif présenté sur la figure 14.



Figure 14: Spectromètre ICP-OES de type Perkin Elmer TM 7000 DV

## 2.2 Caractérisation physique

### 2.2.1 Analyse granulométrique au laser

La granulométrie par diffusion laser est couramment utilisée pour mesurer la taille des particules très fines. Cette technique consiste à projeter des faisceaux lumineux sur des particules en suspension par voie sèche ou par voie humide. Chaque particule diffracte la lumière suivant un angle proportionnel à sa taille. Et la lumière diffractée est recueillie par un détecteur qui la transforme en une image à l'aide d'un modèle optique (Théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). En général, les grosses particules diffractent la lumière suivant des petits angles tandis que les petites particules diffractent la lumière à des angles supérieurs. Les données sont recueillies grâce à un logiciel, sous forme de courbe semi-logarithmique de particules en volume. Un modèle d'équipement pour cet essai est présenté sur la figure 15.



Figure 15: Appareil de mesure de la granulométrie au laser, type Malvern Mastersizer 2000

### 2.2.2 Surface spécifique au Blaine

La surface spécifique est une propriété qui permet de mesurer la finesse d'une poudre. Elle correspond à la surface totale développée par tous les grains contenus dans un gramme de poudre. Le perméabilimètre Blaine (figure 16) est utilisé pour mesurer la surface spécifique Blaine. Cette méthode consiste à mesurer le temps mis par une quantité d'air, pour traverser un lit de poudre compacté à des dimensions et porosités spécifiées, comme décrit par la norme EN 196-6 [65]. Ce temps dépend de sa porosité de la poudre et de la viscosité de l'air.

Dans un environnement où la température est égale à  $20 \pm 2$  °C, la surface massique de l'échantillon est donnée par l'équation 11. Dans cette équation, K est la constante de l'appareil, déterminé à partir d'un ciment étalon ;  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) est la masse volumique spécifique de l'échantillon ; e est la porosité du lit compacté ; t (s) est le temps mesuré.

$$S \text{ (cm}^2\text{/g)} = 741,29 \times \frac{K}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{e^3}}{1-e} \cdot \sqrt{t}$$

Équation 11



Figure 16: Perméabilimètre Blaine, type standard, Réf L0041

### 2.2.3 Masse volumique spécifique

La masse volumique spécifique d'un matériau est la masse volumique absolue de l'ensemble des éléments constituant le matériau sans les vides entre les grains. Dans ce travail ; elle est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (figure 17). L'essai est réalisé sur un échantillon sec. Il consiste à mesurer le volume de l'hélium déplacé par un échantillon de masse connue.

Ceci permet de connaître le volume réel du matériau et ainsi déterminer sa masse volumique absolue. Le principe de calcul du volume est basé sur la loi/dispositif de Boyle-Mariotte. Le dispositif comporte deux chambres qui ont des volumes connus. L'échantillon étant placé dans la première chambre pour la réalisation de l'essai, et sa présence va exercer une pression sur le gaz (hélium) qui va se détendre dans la seconde chambre avec une certaine pression. La variation de pression va permettre de calculer le volume du gaz détendu en utilisant la loi des gaz parfaits.

La masse volumique ( $\rho_s$ ) est calculée par l'équation 12 ; où  $m$  (g) est la masse de l'échantillon,  $V_1$  (cm<sup>3</sup>) est le volume de la chambre contenant l'échantillon,  $V_2$  (cm<sup>3</sup>) est le volume du gaz détendu,  $P_a$  (Pa) est la pression ambiante,  $P_1$  (Pa) est la pression dans la chambre contenant l'échantillon,  $P_2$  (Pa) est la pression dans la chambre d'expansion.

$$\rho_s \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m}{V_1 - V_2} \left( \frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1 \right)$$

Équation 12



Figure 17: Pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 de Micromeritics

#### 2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique permet de comprendre les différents changements de phases qui s'opèrent dans la structure des matériaux sous l'effet de la température. Elle permet aussi de

caractériser des matériaux à travers l'évolution de leur masse sous l'effet de la température et/ou du temps dans une atmosphère donnée. Sous l'effet de la température, les changements dans les matériaux s'accompagnent de variations de masse qui sont détectées par la thermogravimétrie. Les changements qui s'opèrent peuvent être exothermiques (dégagement de chaleur) ou endothermiques (absorption de chaleur).

L'essai est réalisé avec l'équipement Setaram Setsys (figure 18). Le chauffage est réalisé sous air avec une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 1050 °C. Le système permet non seulement de tracer l'évolution des pertes de la masse en fonction de la température, mais également de tracer les dérivées des pertes de masse pour identifier les zones d'inflexions correspondant aux changements de phase ou transformations accompagnés des pertes de masse.



*Figure 18: Appareil Setaram Setsys pour l'ATG*

## **2.3 Analyse minéralogique et microstructurale**

### **2.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique qui est basée sur la diffusion des rayons X sur un solide. Cette diffusion se traduit par des interférences qui seront plus marquées lorsque le solide à une structure cristallisée. Le principe est basé sur la loi de Bragg. Cette loi stipule que lorsqu'on bombarde un cristal avec un rayonnement dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique, il se produit un phénomène de diffraction illustré sur la figure 19.

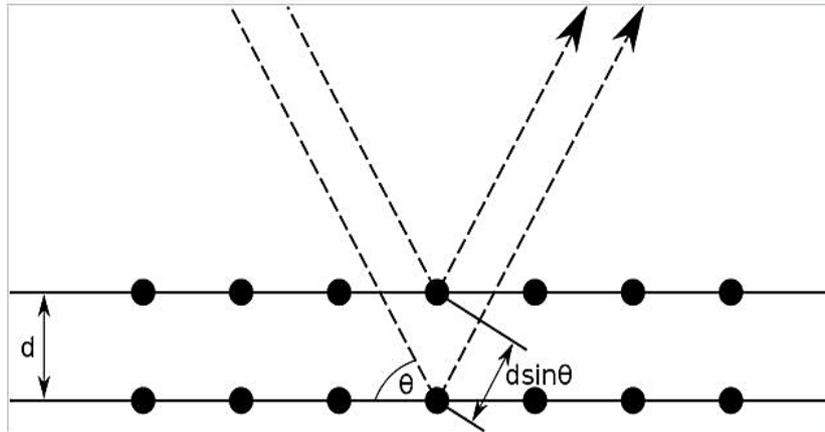


Figure 19: Modèle de diffraction de Bragg

Cette loi se traduit par l'équation 13 ; dans laquelle  $d$  (Å) est la distance interréticulaire, distance entre deux plans cristallographique,  $\theta$  (rad) est l'angle de Bragg ; demi-angle de déviation,  $n$  est l'ordre de diffraction (nombre entier),  $\lambda$  (Å) est la longueur d'onde des rayons X

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Équation 13



Figure 20: Diffractomètre D8 Advance

L'essai a été réalisé avec le diffractomètre D8 Advance (présenté sur la figure 20) en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,154186 \text{ nm}$ ) avec un pas d'acquisition de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) entre  $5^\circ$  et  $65^\circ$ . Les données recueillies ont été analysées avec le logiciel Eva et les phases cristallisées ont été identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de ICDD (International Center for Diffraction Data).

### 2.3.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet d'avoir rapidement les fonctions chimiques des molécules dans les matériaux. Cette technique est basée sur l'absorption, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques infrarouges. Le principe consiste à comparer l'intensité du rayonnement transmis par l'échantillon à l'intensité du rayonnement incident à différentes longueurs d'ondes. Il en résulte un spectre d'absorption exprimé en transmittance ou en absorbance en fonction de la longueur d'onde incidente ou du nombre d'onde. Chaque molécule ou groupement de molécules est caractérisé par un niveau de vibration correspondant à des énergies précises et lorsque ces énergies sont atteintes, elles sont absorbées et permettent ainsi d'identifier les différentes liaisons atomiques de la molécule. L'identification se fait par consultation des tables de correspondance ou par comparaison avec des spectres de références enregistrés dans une spectrothèque.

Pour ce travail, nous utilisons un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (figure 21). L'analyse est effectuée en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) et les données sont recueillies et traitées par le logiciel OMNIC™.



Figure 21: Spectromètre de type Nicolet™ iS50 IRTF

## 3. Etude de pouzzolanacité

### 3.1 Test de Frattini

L'essai a été réalisé conformément aux prescriptions de la norme EN 196-5 [66]. Dans cet essai, 20 g de liant dont, 75% de ciment portland et 25% d'argile calcinée, ont été mélangés avec 100 ml d'eau distillée dans une bouteille en plastique et conservée à l'étuve à 40 °C. Aux échéances

de 7, 14 et 28 jours, la solution est filtrée et refroidie à température ambiante. Une partie du filtrat est titrée par la solution de HCl à 0,1 mol/l avec du méthyl orange comme indicateur pour la détermination de la concentration des ions OH<sup>-</sup> (mmol/l) et le reste est ajusté par une solution d'hydroxyde de sodium à une valeur de pH de 12,5 et titré par l'EDTA à 0,03 mol/l en utilisant le murexide comme indicateur pour la détermination de la concentration des ions Ca<sup>2+</sup> exprimée en [CaO] (mmol/l) (voir annexe 1 pour le mode opératoire et le calcul des concentrations). La courbe de saturation d'ions calcium est donnée par l'équation 14. Les différents points sont donnés par les concentrations des ions hydroxydes et celles des ions calcium. A l'issue de l'essai, l'échantillon satisfait à l'essai de pouzzolanité si son point correspondant se trouve en dessous de la courbe de saturation.

$$[\text{CaO}] = \frac{350}{[\text{OH}^-] - 15} \quad \text{Équation 14}$$

### 3.2 Test de Chapelle modifié

Cet essai consiste à mettre l'échantillon dans une solution saturée à la chaux et évaluer sa réactivité pouzzolanique par la quantité de la chaux qu'elle pourrait fixer. Selon les critères de conformité sur le métakaolin de la norme française NF P 18-513 [67], la quantité minimale à fixer est de 630 mg par gramme d'addition.

L'essai consiste à préparer une solution dans laquelle 1 g de l'échantillon et 2 g de CaO sont ajoutés à 250 ml d'eau à 90 °C dans une bouteille en plastique. Après 16 h de conservation à l'étuve à une température de 90 °C, la solution est refroidie à température ambiante et filtrée. Le filtrat (25 ml) est titré avec une solution de HCl à 0,1 mol/l en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur. Une solution (25 ml) sans argile calcinée, préparée dans les mêmes conditions en dissolvant 60 g de saccharose dans 250 ml d'eau, est également titrée dans les mêmes conditions. La quantité de la chaux fixée par l'addition est donnée par l'équation 15, où V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub> représentent les volumes de HCl utilisés pour titrer respectivement la solution blanche avec saccharose et la solution avec addition.

$$\text{Ca(OH)}_2(\text{mg}) = 2 \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot \frac{74}{56} \cdot 1000 \quad \text{Équation 15}$$

### 3.3 Test de conductivité électrique

L'essai a été proposé par Luxan et al. [68] et a été modifié par Yu et al. [69]. Le principe de cet essai est basé sur l'hypothèse que la conductivité électrique de la solution aqueuse est assurée par la présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$  libérés par la chaux. En présence de l'addition minérale, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont fixés par la silice et/ou l'alumine provenant de l'addition ; donc une baisse du taux des ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui se traduit conséquemment par la chute de la conductivité électrique de la solution. Cet essai consiste à dissoudre 2 g de l'addition dans 200 mL d'une solution saturée à la chaux et mesurer, à 0, 30 mn, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 12h et 24h, la conductivité électrique de la solution. La réactivité de l'addition est qualitativement évaluée par la diminution de la conductivité électrique de la solution.

### 3.4 Indice d'activité mécanique

L'indice d'activité mécanique est calculé sur la résistance à la compression mesurée sur des éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  de mortier normal. La procédure de fabrication du mortier normal est décrite par la norme EN 196-1 [70]. Un mortier témoin est préparé en mélangeant 1350 g de sable, 450 g de ciment CEM I et 225 g d'eau. Pour le mortier de l'échantillon à étudier, 25% de CEM I est substitué par l'addition minérale. Les éprouvettes confectionnées sont démoulées après 24h et conservées dans une eau saturée à la chaux à 20 °C. Aux échéances de 7, 14, 28 et 90 jours de cure, elles sont écrasées pour déterminer les résistances à la compression.

Ainsi, l'indice d'activité mécanique (IAM), exprimé en pourcentage, est défini par l'équation 16, où  $\text{RC}_i$  (MPa) désigne la résistance à la compression de l'échantillon contenant l'addition minérale,  $\text{RC}_0$  (MPa) désigne la résistance à la compression du mortier témoin.

$$\text{IAM (\%)} = 100 \frac{\text{RC}_i}{\text{RC}_0} \quad \text{Équation 16}$$

## 4. Formulations des échantillons

Pour réaliser les différents essais et analyses, plusieurs formulations ont été utilisées. Dans la première partie des travaux, il est question d'étudier la pouzzolanité des additions à travers l'indice d'activité mécanique. Pour cette analyse, les pâtes et mortiers formulés sont constitués de 25% d'addition minérale et 75% de ciment CEM I.

Pour l'étude des ciments binaires, le but est de déterminer, pour chaque addition minérale, le taux optimal d'utilisation. Pour ce faire, le ciment est substitué par chaque addition minérale jusqu'à une hauteur de 30% avec un pas de 5%. Dans la dernière partie, sur l'étude des ciments ternaires, le taux global de substitution est toujours de 30%, mais les taux des additions varient de 10% à 20% avec un pas de 5% de sorte que la somme de d'argile calcinée (métakaolin: MK) et de la poussière de granite (PG) soit toujours égale à 30%.

Pour les éprouvettes de mortiers, un superplastifiant de type Sika ViscoCrete Krono-951 a été utilisé à 0,5% de la masse du liant. L'ensemble est synthétisé et présenté dans le tableau 7.

Tableau 7 : Récapitulatif des compositions des mortiers

	Ciment (g)	MK (g)	PG (g)	Sable (g)	Eau (g)	Superplastifiant (g)
<b>Contrôle (MK0 ou PG0)</b>	450	0	0	1350	225	2,25
<b>MK5</b>	427,5	22,5	0	1350	225	2,25
<b>MK10</b>	405	45	0	1350	225	2,25
<b>MK15</b>	382,5	67,5	0	1350	225	2,25
<b>MK20</b>	360	90	0	1350	225	2,25
<b>MK25</b>	337,5	112,5	0	1350	225	2,25
<b>MK30</b>	315	135	0	1350	225	2,25
<b>PG5</b>	427,5	0	22,5	1350	225	2,25
<b>PG10</b>	405	0	45	1350	225	2,25
<b>PG15</b>	382,5	0	67,5	1350	225	2,25
<b>PG20</b>	360	0	90	1350	225	2,25
<b>PG25</b>	337,5	0	112,5	1350	225	2,25
<b>PG30</b>	315	0	135	1350	225	2,25
<b>MK10PG20</b>	315	45	90	1350	225	2,25
<b>MK15PG15</b>	315	67,5	67,5	1350	225	2,25
<b>MK20PG10</b>	315	90	45	1350	225	2,25

## 5. Essais sur pâte de ciment

### 5.1 Consistance normale

Cet essai est réalisé afin de déterminer la quantité d'eau optimale de gâchage du ciment afin d'obtenir une pâte de consistance dite « normale ». La procédure de réalisation de l'essai est décrite par la norme EN 196-3 [71]. L'essai consiste à préparer une pâte de ciment et évaluer sa résistance à la pénétration d'une aiguille normalisée en utilisant l'appareil de Vicat (figure 22). La consistance normale est atteinte lorsque la distance entre la limite de la sonde et le fond de plaque (sur laquelle la pâte est posée) est égale à  $6 \pm 1$  mm.



Figure 22: Appareil de Vicat manuel

### 5.2 Temps de prise

En général, lorsque le béton ou le mortier est préparé, dès le contact de l'eau avec le ciment, le processus d'hydratation commence et se matérialise par un durcissement progressif du composite (mortier ou béton). Ainsi, l'essai de temps de prise a pour but de déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre avant que le processus de durcissement ne se déclenche. Ce temps est défini par deux périodes : le début de prise et la fin de prise.

L'essai est réalisé, suivant la norme EN 196-3 [71], grâce à l'appareil de Vicat (figure 22) équipée d'une aiguille de  $1,13 \pm 0,05$  mm de diamètre. Il consiste à préparer une pâte de ciment

de consistance *normalisée* et l'introduire dans un moule de profondeur  $40 \pm 0,2$  mm posé sur une plaque. A des échéances de temps plus ou moins régulières, mesurer l'enfoncement de l'aiguille dans la pâte sous l'effet du poids des parties mobiles de l'appareil sans communiquer de force ou de vitesse initiale.

Le début de prise est atteint lorsque la distance entre l'aiguille et la plaque est égale à  $6 \pm 3$  mm. Une fois le début de prise atteint, on retourne le moule et on reprend la mesure de l'enfoncement de l'aiguille dans les mêmes conditions. La fin de prise est atteinte lorsque l'aiguille ne s'enfonce que de 0,5 mm.

### 5.3 Stabilité volumique

Cet essai est réalisé afin de mesurer les risques d'expansion qui peuvent être causés par la présence de certains constituants du ciment tels que le calcium ou le magnésium. Il est réalisé suivant la norme EN 196-3 [71] avec des moules de Chatelier (figure 23). Il consiste à préparer une pâte de ciment de consistance *normalisée*, l'introduire dans les moules et les conserver dans une salle dont la température et l'humidité sont contrôlées ( $20$  °C, 50 HR) pendant 24 heures. Au bout des 24 heures, on mesure l'écartement A entre les pointes des aiguilles du moule. Ensuite, le moule est introduit dans un bain d'eau à  $20$  °C et porté à ébullition pendant  $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$  et laissé se refroidir. Au refroidissement, on mesure à nouveau l'écartement B des pointes des aiguilles. La stabilité S est donnée par l'équation 17.

$$S (\text{mm}) = B - A$$

Équation 17



Figure 23: Appareil de Chatelier pour mesure de la stabilité

## 5.4 Suivi d'hydratation

L'essai de suivi d'hydratation consiste ici à analyser la microstructure des pâtes des ciments afin d'évaluer l'influence des additions sur la microstructure. Il consiste à faire des analyses thermogravimétrique, infrarouge et les rayons X. Toutes les procédures de ces analyses ont été décrites au paragraphe 2.2.4 et 2.3.

## 6. Essais sur mortier

### 6.1 Propriétés physiques

#### 6.1.1 Retrait total

Le retrait est une forme de contraction du composite qui peut entraîner des variations dimensionnelles provoquant parfois des fissures au jeune âge du mortier ou du béton. Il est généralement causé par des phénomènes chimiques et/ou physiques. Le retrait peut être libre ou empêché. Dans ce travail nous nous intéressons au retrait libre que nous appelons retrait total. Ce retrait comprend le retrait endogène, le retrait de dessiccation, le retrait plastique, le retrait thermique et le retrait de carbonatation. L'essai est réalisé sur des éprouvettes prismatiques de mortier disposées verticalement. Ainsi, la variation dimensionnelle a été observée dans une direction comme illustrée sur la figure 24.



Figure 24: Rétractomètre numérique pour les mesures de retrait total

Les mesures de retrait commencent dès le démoulage des échantillons, c'est-à-dire 24 heures après leurs confections. Les variations dimensionnelles successives sont mesurées chaque jour à l'aide du rétractomètre muni des petites billes pour faciliter le positionnement vertical de l'éprouvette. L'essai se déroule dans une pièce où la température et l'humidité sont contrôlées (20 °C, HR 50%) contrôlée afin d'éviter tout échange hydrique avec le milieu extérieur. Le retrait est défini par les équations 18 et 19 comme étant le rapport de la variation de la longueur de l'éprouvette à l'instant considéré à la longueur initiale de l'éprouvette. Dans ces équations,  $\varepsilon(t)$  représente le retrait à l'instant  $t$ ,  $l(t)$  représente la longueur de l'éprouvette à l'instant  $t$ ,  $l_0$  représente la longueur initiale de l'éprouvette.

$$\varepsilon(t) = - \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Équation 18}$$

$$\Delta l = l(t) - l_0 \quad \text{Équation 19}$$

### 6.1.2 Chaleur d'hydratation

Lors de l'hydratation du ciment, à travers les différents mécanismes d'hydratation, il se produit un dégagement de chaleur. Cette chaleur, lorsqu'elle dépasse un certain seuil, pourrait constituer un danger pour des ouvrages massifs.

La méthode utilisée pour évaluer la chaleur d'hydratation est la calorimétrie semi-adiabatique (méthode du calorimètre de Langavant, figure 25). Le principe est de mesurer la montée de température de l'échantillon durant l'hydratation. A partir de la température enregistrée, connaissant les capacités thermiques massiques du ciment, de l'eau, du sable et la capacité thermique du calorimètre vide, on peut déterminer la chaleur accumulée sur une période durant l'hydratation. La description détaillée du principe de calcul de la chaleur cumulée est donnée en annexe 2.



Figure 25: Calorimètre semi-adiabatique couplé au logiciel CemTech pour mesure de la chaleur d'hydratation

L'essai est réalisé suivant la norme EN 196-9 [72]. Il consiste à préparer un mortier dont les quantités des constituants (sable, liant et eau) et le mode opératoire sont décrits dans la norme. L'acquisition des données de température a été fait par le logiciel *CemTech* développé par **Controlab**. Une fois les données de températures acquises, le système calcule la chaleur d'hydratation et trace automatiquement la courbe de la chaleur cumulée en fonction de l'âge du mortier.

## 6.2 Résistance à la compression

L'essai de la résistance à la compression du mortier est réalisé conformément à la norme EN 196-1 [70]. Mais avant que les échantillons ne soient soumis à la compression, ils ont été soumis à un essai de flexion trois points afin d'avoir des demi-éprouvettes et chaque demi-éprouvette a été soumise à la compression comme décrit sur la figure 26. Après l'écrasement des demi-éprouvettes, la résistance à la compression est calculée par l'équation 20.  $F_c$  (N) représente la force de rupture.

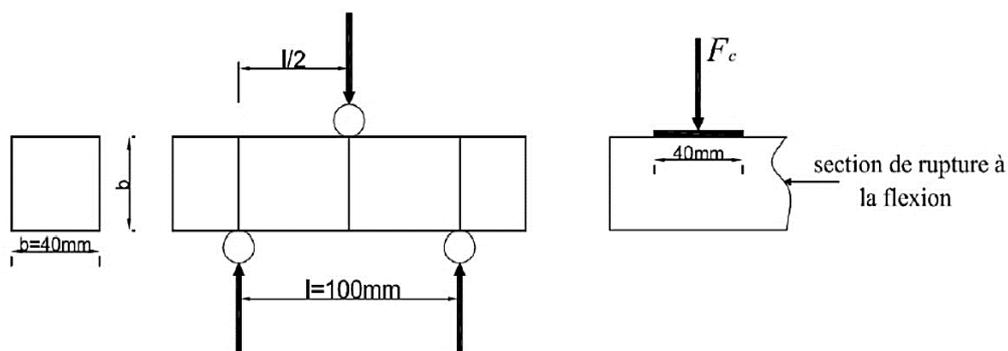


Figure 26: Dispositif de rupture des éprouvettes en flexion et en compression

$$R_c \text{ (MPa)} = \frac{F_c}{1600}$$

Équation 20

### 6.3 Indicateurs de durabilité

#### 6.3.1 Porosité accessible à l'eau

Cet essai a pour but d'évaluer l'ensemble des pores accessibles à l'eau. L'essai a été réalisé suivant la norme ASTM C 642 [73]. Avant d'être soumis à l'essai, les échantillons ont été séchés à l'étuve à 60 °C jusqu'à masse constante (variation entre deux pesées successives espacées de 24 heures est inférieure à 0,5 %). Après séchage, ils sont immergés dans l'eau pendant 24 heures dans le but de saturer les pores accessibles. Ensuite, les échantillons saturés sont pesés dans l'eau et dans l'air. La porosité est calculée par l'équation 21, avec  $m_{\text{air}}$  : la masse de l'échantillon saturée, pesée dans l'air,  $m_{\text{eau}}$  : la masse de l'échantillon saturée, pesée dans l'eau  $m_{\text{sèche}}$  : la masse de l'échantillon sec.

$$P \text{ (\%)} = 100 \left( \frac{m_{\text{air}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \right)$$

Équation 21

#### 6.3.2 Absorption capillaire et sorptivité

Cet essai est réalisé pour évaluer la capacité d'absorption des matériaux lorsqu'ils sont en contact de l'eau. Pour ce faire, les échantillons sont séchés à 60°C jusqu'à masse constante. Le choix de la température de séchage à 60°C permet d'éliminer progressivement l'eau dans les pores sans affecter la microstructure des échantillons. Après séchage, l'échantillon est pesé et sa masse sèche est notée. Les faces latérales des échantillons sont imperméabilisées par du silicone afin d'éviter toute absorption ou évaporation latérale. Ensuite les échantillons sont immergés dans de l'eau sur une hauteur de 3 mm à travers des cales comme schématise sur la figure 27.

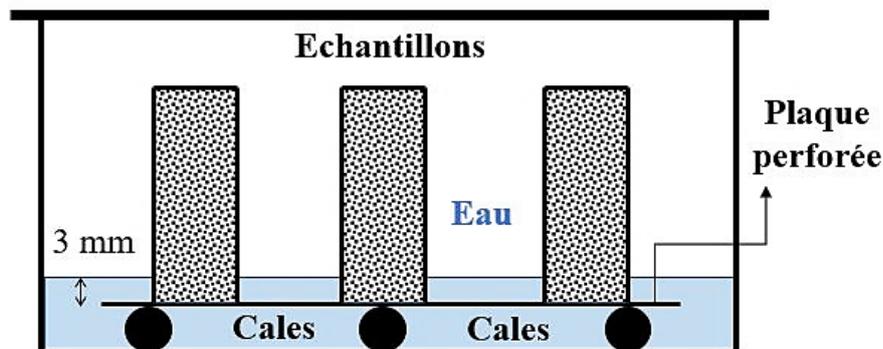


Figure 27: Dispositif d'absorption capillaire

Ensuite on fait des pesées successives à des intervalles de temps bien définis ; 0,25h, 0,5h, 1h, 2h, 4h, 8h, 12h et 24h. A chaque pesée, l'échantillon sorti de l'eau est essuyé, pesé et replacé dans le dispositif. L'essai prend fin au bout de 24 heures et le coefficient d'absorption capillaire à un temps quelconque est donné par l'équation 22 ; avec  $C_a$  (kg/m<sup>2</sup>) : le coefficient d'absorption capillaire,  $M_t$  (kg) : la masse de l'échantillon à une échéance quelconque,  $M_0$  : la masse sèche de l'échantillon,  $A$  (m<sup>2</sup>) : la section de l'échantillon, en contact avec l'eau.

$$C_a = \frac{M_t - M_0}{A} \quad \text{Équation 22}$$

### 6.3.3 Attaque à l'acide sulfurique

L'attaque à l'acide sulfurique est évaluée par l'évolution de la dégradation de l'échantillon en contact de la solution acide. L'essai consiste à immerger les échantillons dans une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de concentration volumique 3%, régulièrement contrôlée en ajustant le pH afin de garder le niveau d'agression constant. Le but est de simuler les agressions chimiques telles les pluies acides sur les ouvrages mais les conditions en laboratoire sont très sévères par rapport aux conditions réelles, elles correspondent aux effets, accélérés, à très long terme. Ainsi, le dommage causé par l'acide sur l'échantillon est évalué par la perte de masse.

Pour ce faire, les échantillons prêts pour l'essai, sont pesés avant d'être plongés dans la solution. A des échéances de temps précises, ils sont sortis de la solution, rincés avec de l'eau propre afin d'éliminer toutes les parties dégradées et laissés à l'heure libre pendant 30 minutes avant d'être pesés et remis dans la solution acide. Les échéances de pesés choisies sont 2, 7, 14 et 28 jours. Le pourcentage de la perte de masse cumulée est donné par l'équation 23 ; avec  $M_0$  : la masse initiale de l'échantillon,  $M_t$  : la masse à une échéance quelconque t.

$$\text{Perte de masse (\%)} = 100 \left( \frac{M_0 - M_t}{M_0} \right) \quad \text{Équation 23}$$

### 6.3.4 Diffusion des ions chlorures

Cet essai a pour but de premièrement évaluer la profondeur de pénétration capillaire d'une solution contenant des ions chlorures (chlorures de sodium : NaCl) dans les mortiers. Une deuxième phase est de calculer, en fonction de la profondeur de diffusion, la concentration

des ions chlorures. En effet, cette dernière, lorsqu'elle atteint un certain seuil de dépassivation, pourrait déclencher le processus de corrosion des armatures.

Pour ce faire, les éprouvettes de 28 et 90 jours de cure sont sciées sur une base afin de faciliter la migration de la solution. Une fois sciées les échantillons sont saturés dans une solution de d'hydroxyde de sodium (NaOH) dosée à 0,1 M pendant 48 heures. Après cette période de saturation, toutes les faces latérales et la base non sciée sont recouvertes d'une couche de silicone afin d'éviter les évaporations et diffusions latérales. Les éprouvettes recouvertes de silicone sont plongées, sur la base sciée, sur une profondeur de 20 mm dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) dosée à 0,5 M NaCl + 0,1 M NaOH pendant 60 jours (figure 28).

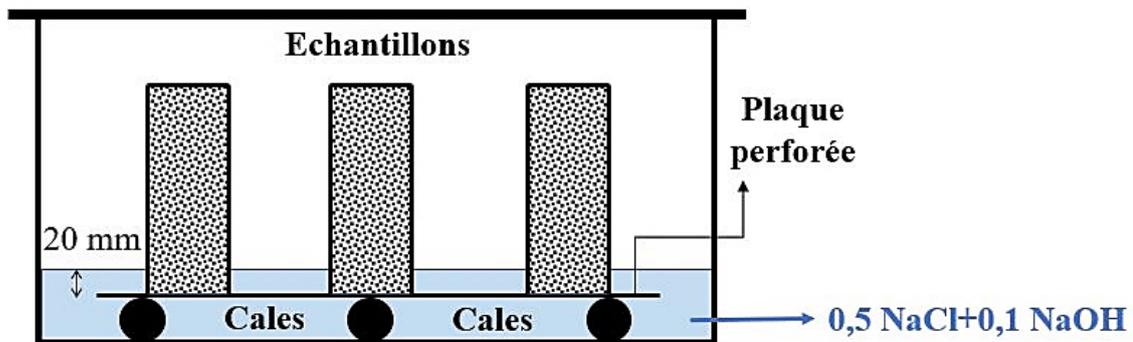


Figure 28: Dispositif de diffusion des ions chlorures

Après la période des 60 jours en contact avec la solution de NaCl, les éprouvettes sont débarrassées de la couche de silicone, fendues diamétralement en deux parties. Une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dosée à 0,1 M est pulvérisée sur les faces fendues afin de mesurer la profondeur de pénétration des ions chlorures. En effet, lorsqu'on met le NaCl en contact du  $\text{AgNO}_3$ , en solution le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{NO}_3^-$  sont spectateurs. Alors le  $\text{Cl}^-$  et le  $\text{Ag}^+$  réagissent pour former le chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) de couleur blanchâtre donc facilement identifiable à l'œil nu. A partir des profondeurs de pénétration mesurées, le coefficient de diffusion est donné par l'équation 24. Dans cette équation,  $C_d$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) est le coefficient de diffusion des ions chlorures,  $X_t$  (m) est la profondeur de diffusion mesurée au temps  $t$ ,  $t$  (s) est la durée d'immersion de l'échantillon dans la solution de NaCl

$$C_d = \frac{X_t^2}{4t}$$

Équation 24

D'autres échantillons préparés dans les mêmes conditions ont permis de calculer la concentration des ions chlorures en fonction de la profondeur par la méthode de Mohr. Pour ce faire, après la période des 60 jours en contact avec la solution de sel, les échantillons sont sciés à partir de la base en contact de la solution sur une épaisseur de 5 mm. Chaque couche sciée est broyée, mise en solution sous agitation pendant 2 heures. La solution agitée est ensuite centrifugée et filtrée. Le filtrat est titré avec une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) pour déterminer la concentration des ions chlorures en utilisant le chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) comme indicateur colorant. La description complète du mode opératoire est présentée en annexe 3.

### **6.3.5 Lixiviation au nitrate d'ammonium**

Cet essai a été réalisé sur des éprouvettes cylindriques de diamètre  $\phi = 40$  mm et de hauteur  $H = 60$  mm. Le but est d'évaluer la résistance des échantillons à la pénétration des ions ammonium. Le principe consiste à plonger les échantillons dans une solution de nitrate d'ammonium de concentration 480 g/l (6M) pendant 28 jours. Le pH de la solution est régulièrement contrôlé et ajusté à une valeur de 7. Après la période de 28 jours, les échantillons sont fendus diamétralement en deux parties. Pour mesurer la profondeur lixiviée, chaque face fendue est pulvérisée avec l'indicateur phénolphthaléine ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ). Le principe est que le pH du milieu cimentaire est en moyenne autour de 12 (basique). La solution du nitrate d'ammonium à un pH neutre. Au contact de la solution avec les échantillons, les parties lixiviées auront un pH différent des parties saines. En utilisant la phénolphthaléine, il va y avoir un changement de couleur qui distinguera les parties saines des parties lixiviées. Les parties lixiviées resteront incolores et les parties saines vont virer au violet.

## **Conclusion**

Ce chapitre a présenté les différentes techniques de caractérisation des additions minérales pour la détermination des propriétés chimiques, physiques, thermiques et structurales des matériaux. Il récence aussi les techniques et dispositifs des procédés expérimentaux qui seront utilisés dans ce travail de thèse. Les résultats de ces différentes mesures expérimentales seront présentés dans les chapitres dédiés à l'étude des additions minérales, à l'étude des ciments binaires et ternaires.

# **Chapitre 3 : Etudes Des Additions Minérales**

## Introduction

Cette partie du travail présente les résultats des analyses effectuées sur les additions minérales (argile calcinée et poussière de granite). Le but de ces analyses est de caractériser entièrement les différentes additions et d'étudier leur pouzzolanité. Pour les argiles calcinées, il est question d'identifier les principaux facteurs qui gouvernent leur réactivité pouzzolanique et enfin déterminer la meilleure argile calcinée dans le but de l'associer à la poussière de granite pour l'élaboration du ciment ternaire.

Les essais ont été réalisés au *Laboratoire Eco-Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD)* de l'institut 2iE au Burkina Faso et au laboratoire *Matériaux : Ingénierie et Sciences (MATEIS)* de l'INSA de Lyon, en France.

## 1. Le ciment

Le ciment utilisé pour notre étude est de type CEM I 42.5 R produit par la cimenterie CIMFASO selon la norme EN 197-1 [74]. Il a été soumis à une caractérisation chimique, microstructurale, physique et granulométrique.

La composition chimique et les propriétés physiques sont résumées dans le tableau 8.

*Tableau 8: Composition chimique et propriétés physiques du CEM I*

<b>Composition chimique</b>													
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sr <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	L.O.I.
18,6	4,73	3,11	59,6	0,26	0,1	2,57	0,09	0,24	0,03	0,47	0,02	2,62	7,56
<b>Propriétés physiques</b>													
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)						Densité spécifique (g/cm <sup>3</sup> )			D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>		
									(μm)	(μm)	(μm)		
3299						3,1			3,67	37,39	89,40		

Les résultats de l'analyse DRX présentés sur la figure 29 montrent que le CEM I utilisé pour notre étude est constitué majoritairement de l'alite (C<sub>3</sub>S), d'un peu de ferrite (C<sub>4</sub>AF), de calcite

( $\text{CaCO}_3$ ) et quelques traces de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) pour la régulation de prise. La forte présence des  $\text{C}_3\text{S}$  pourrait induire des résistances mécaniques élevées au jeune âge.

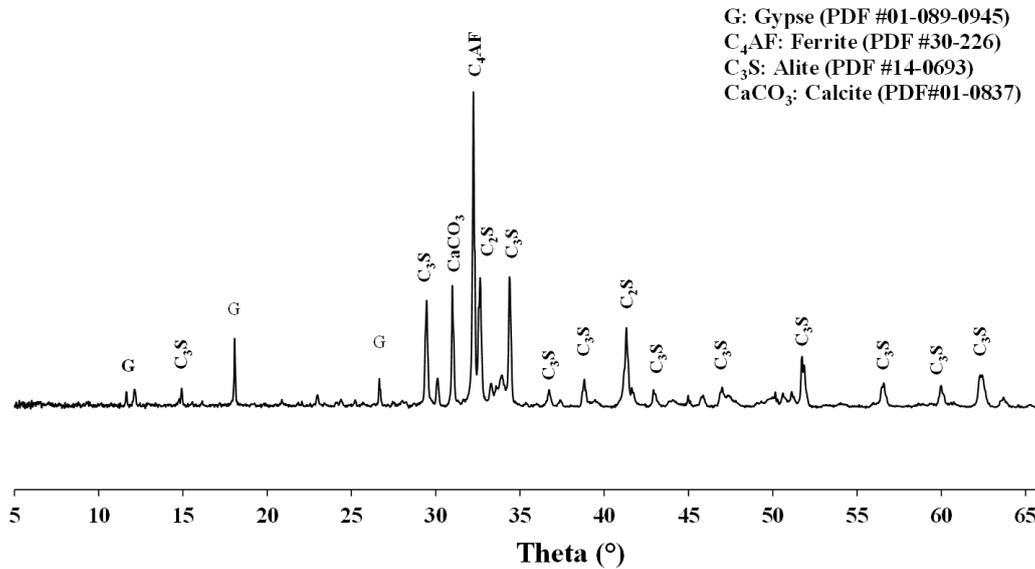


Figure 29: Diffraction des rayons X du CEM I

## 2. Etudes des Argiles brutes

### 2.1 Présentation des carrières d'argiles

Ce présent travail porte sur quatre différentes carrières localisées dans trois régions comme présentées sur la figure 30. Ces carrières ont été étudiées par Sore [8] dans le but de synthétiser un liant géopolymère. Les précédentes études ont montré que ces argiles sont disponibles en quantités suffisantes pour une exploitation industrielle et très riches en kaolinite. En effet, les argiles très riches en kaolinite ont un potentiel pouzzolanique très élevé. Sur les sites, les échantillons ont été prélevés à une profondeur de 1 m en 10 points différents de sondage. Au laboratoire, les matériaux provenant d'un même site ont été homogénéisés à l'aide d'un échantillonneur. Après homogénéisation, chaque échantillon est conservé dans des sacs et stocké dans un endroit sec à l'abri de toute humidité et de soleil. Quatre types d'argiles ont été extraites de ces régions notées A1, A2, A3 et A4. Les argiles A1 et A3 proviennent respectivement des régions de Wamtenga et de Tougou. Les deux autres proviennent de la région de Titao.

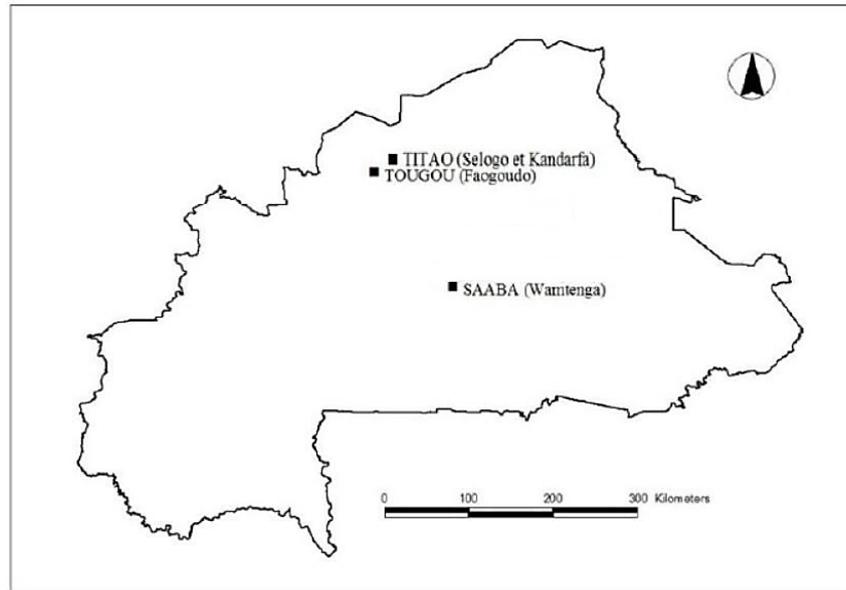


Figure 30: Localisation des carrières argileuses [8]

## 2.2 Analyse géotechnique : Limites d'Atterberg

La détermination des limites d'Atterberg a été réalisée sur des échantillons passant au tamis 400  $\mu\text{m}$ . Les résultats des limites d'Atterberg sont répertoriés dans le tableau 9. A partir de ces résultats, les matériaux ont été positionnés sur le diagramme de Holtz et Kovacs (Figure 31) en fonction de leurs limites de liquidité et de leurs indices de plasticité.

Tableau 9: Propriétés géotechniques des argiles

	Limite de liquidité (%)	Limite de plasticité (%)	Indice de plasticité (%)
<b>A1</b>	40	23	17
<b>A2</b>	47	28	19
<b>A3</b>	43	21	22
<b>A4</b>	36	28	8

Les résultats du tableau 9 indiquent que les trois premiers matériaux présentent les indices de plasticité les plus élevés, tandis que le matériau A4 présente le plus faible indice de plasticité. Ainsi, ces trois premiers pourraient avoir de plus grande fraction argileuse et éventuellement de risques de gonflement classés moyens contrairement au dernier matériau [75]. D'autre part, le matériau A2 présente la plus grande limite de liquidité, ceci pourrait induire une grande demande en eau lorsqu'il sera utilisé comme ajout cimentaire.

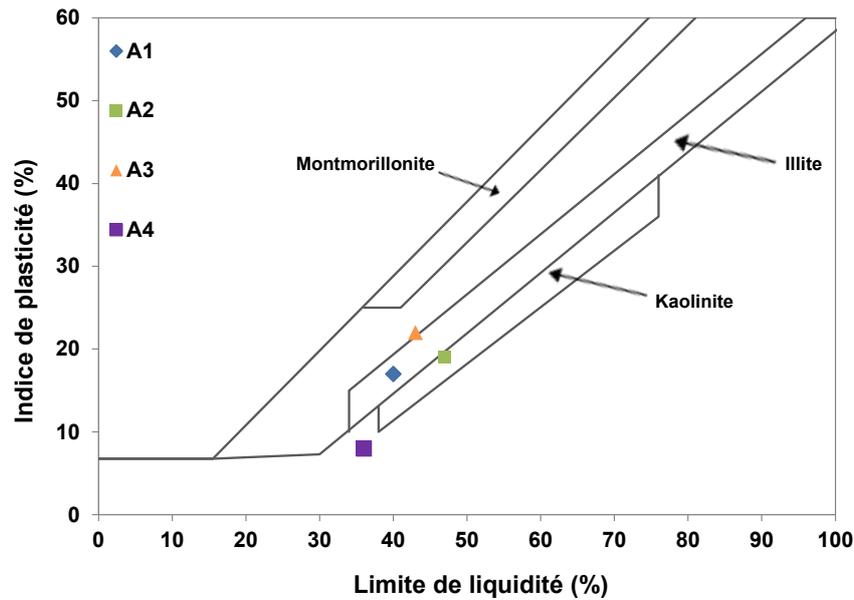


Figure 31: Représentation des échantillons sur le diagramme de Holtz et Kovacs

Selon le diagramme de Holtz et Kovacs, les échantillons A1 et A3 se trouvent aux limites des domaines d'illite donc pourraient être constitués majoritairement de ces minéraux argileux. A2 se trouve dans les limites des domaines d'illites et des kaolinites. Cependant, le positionnement de A4 montre que cet échantillon n'appartient à aucun domaine.

Le diagramme de Holtz et Kovacs a permis d'avoir un aperçu sur une probable composition minéralogique des échantillons. Toutefois, cette analyse primaire sera complétée par de la DRX et l'infrarouge.

### 2.3 Analyse thermique

Cette partie a pour but de déterminer la température optimale d'activation afin d'avoir, après calcination, des additions plus réactives. Les résultats des essais sont présentés sur la figure 32.

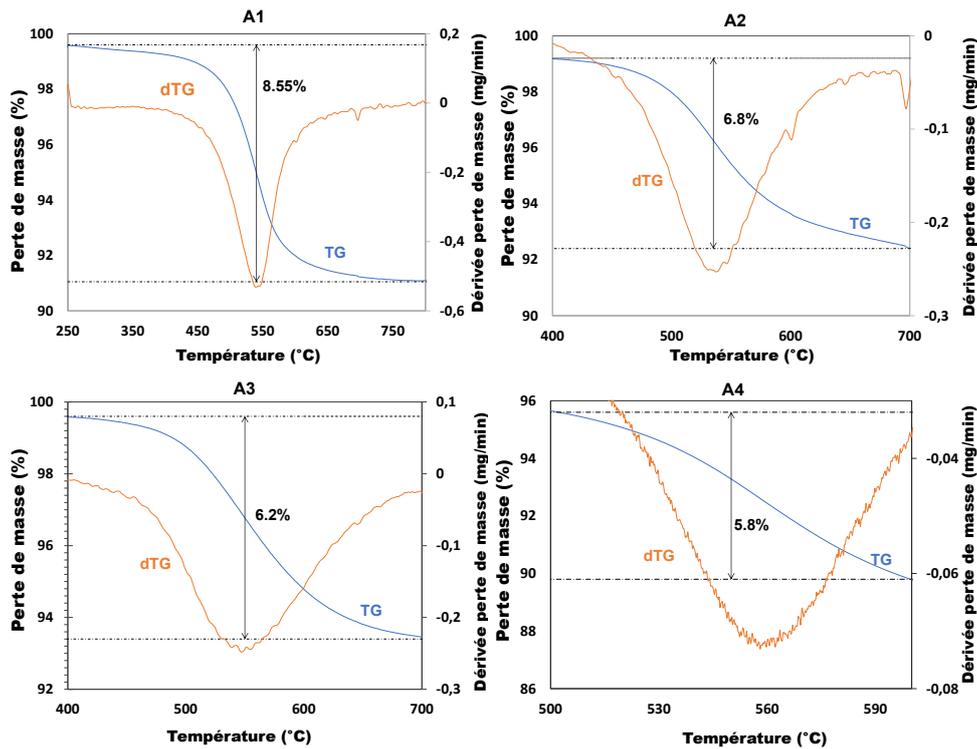


Figure 32: Thermogrammes des argiles non calcinées

L'analyse des résultats est concentrée sur la plage de température correspondant à la déshydroxylation de la kaolinite. Sur la figure 32, pour l'ensemble des échantillons, la transformation de la kaolinite s'opère à des températures allant de 500°C à 700°C [76,77]. Les pics endothermiques observés dans cette plage de température sont relatifs à la déshydroxylation de la kaolinite. Cette phase endothermique, très marquée, s'accompagne d'importantes pertes de masse pour tous les échantillons ; elle correspond au départ d'eau des groupements hydroxyles dans les minéraux conduisant ainsi à la structuration du métakaolin [15]. A partir de ces thermogrammes, les pertes de masses relatives à la déshydroxylation de la kaolinite ont permis de calculer les teneurs en kaolinite par l'équation 25 et les résultats sont présentés dans le tableau 10.

$$T_{\text{Kaolinite}}(\%) = \text{PM}_{\text{Deshydroxylation}} \cdot \frac{M_{\text{Kaolinite}}}{M_{\text{Eau}}} \quad \text{Équation 25}$$

Où :

$T_K$  (%), représente le taux de kaolinite

PM (%), la perte de masse relative à la déshydroxylation de la kaolinite calculée à partir de la courbe de l'ATG (figure 32)

$M_K$  (258.16 g/mol), la masse molaire de la kaolinite

$M_{Eau}$  (18.02 g/mol), la masse molaire de l'eau

*Tableau 10: Teneurs en kaolinites des différents échantillons*  
Taux de kaolinite (%)

	Taux de kaolinite (%)
A1	61,26
A2	48,72
A3	44,42
A4	41,56

Les résultats du tableau 10 montrent que globalement, tous les échantillons ont des teneurs en kaolinite supérieures à 40% et plusieurs auteurs s'accordent que cette valeur constitue la teneur minimale pour une bonne réactivité pouzzolanique [78]. D'autre part, l'échantillon A1 présente le meilleur taux de kaolinite donc susceptible d'une grande réactivité comparée aux autres échantillons. En termes de comparaison entre différents échantillons, ces résultats sont cohérents avec ceux de Sore [8] mais les valeurs diffèrent légèrement ; cette légère différence peut probablement être due à aux points de prélèvement aux carrières qui ne sont pas les mêmes.

## 2.4 Diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons x permet d'identifier les minéraux cristallisés présents dans les argiles. L'essai a été réalisé sur des argiles non calcinées. Les résultats sont présentés sur la figure 33.

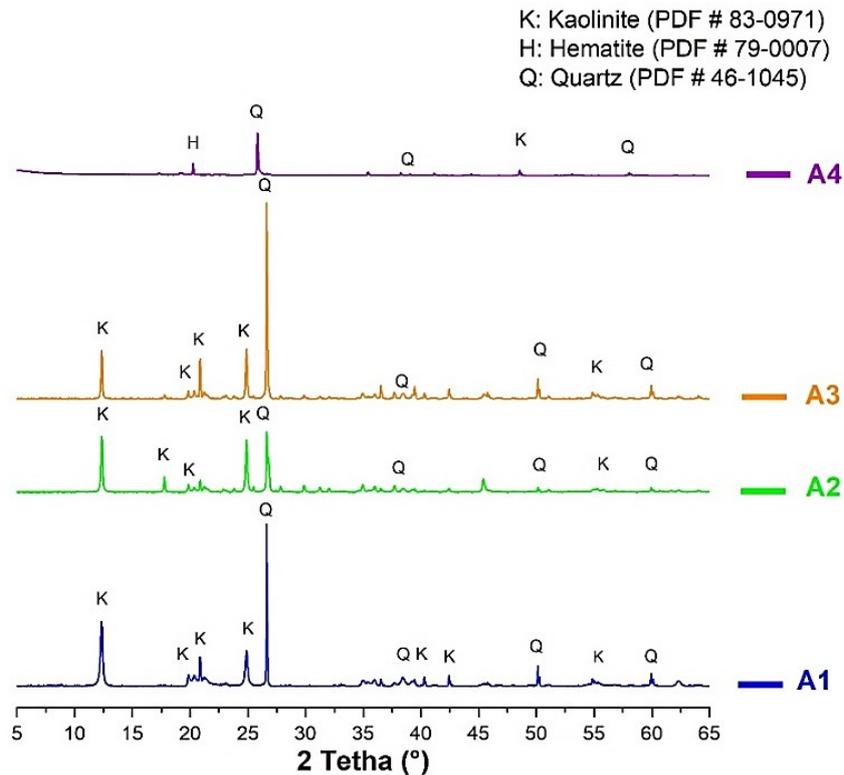


Figure 33: Diffractogrammes des rayons X des différentes argiles

Les résultats des analyses DRX indiquent que les échantillons A1, A2 et A3 sont constitués exclusivement de la kaolinite et quelques traces de quartz. Cependant l'échantillon A4 est très pauvre en minéraux argileux ; il présente de petites traces de kaolinite et d'hématite qui n'est pas un minéral argileux. Ces résultats viennent confirmer ceux de l'analyse géotechnique. Suite à ces résultats, on pourrait s'attendre à de bonnes réactivités des échantillons A1, A2 et A3. L'échantillon A4, très pauvre en minéraux argileux pourrait présenter une faible réactivité.

## 2.5 Analyse infrarouge

L'analyse infrarouge est communément utilisée pour identifier les liaisons atomiques dans les matériaux, ceci permet d'avoir une idée sur leurs minéralogies (ordonnée ou désordonnée) et éventuellement les différentes variations et phases dans leurs structures [79]. Cette technique est basée sur l'identification des bandes d'absorption correspondant à des structures moléculaires de certains minéraux. Dans la structure des minéraux argileux, les bandes d'absorption des groupes O-H et Si-O jouent un rôle important dans leur identification [77]. Le spectre correspondant à la kaolinite est caractérisé par des pics entre 1000 et 900  $\text{cm}^{-1}$  et des pics entre 3700  $\text{cm}^{-1}$  et 3600  $\text{cm}^{-1}$  [16,79]

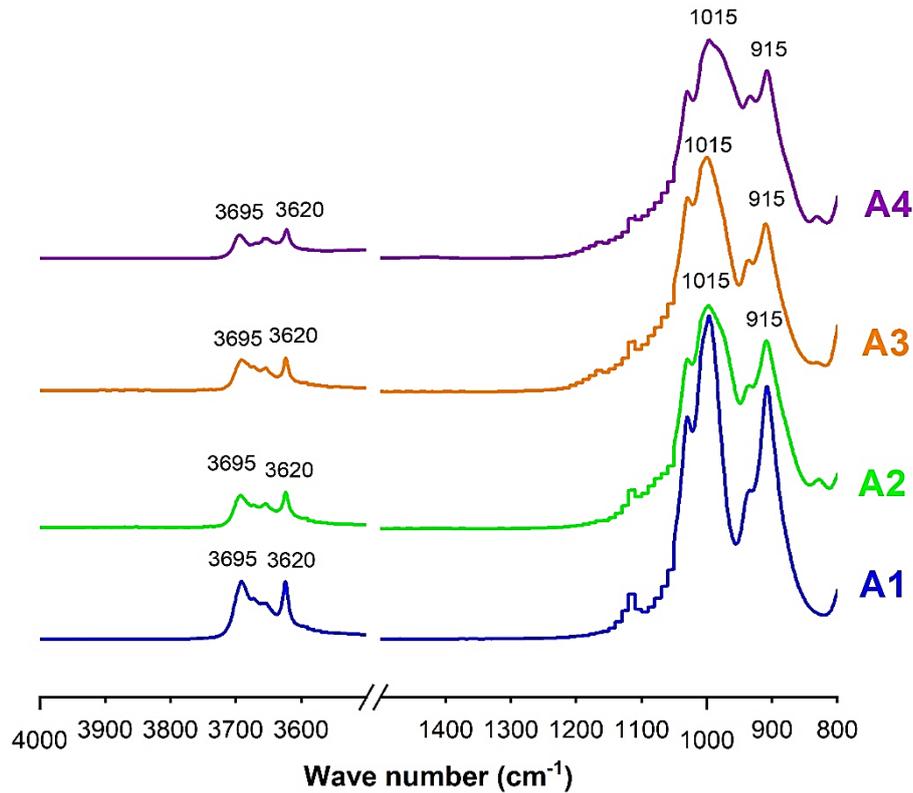


Figure 34: Spectres infrarouges des argiles non calcinées

La figure 34 indique clairement, pour tous les échantillons, l'apparition des pics correspondant à la kaolinite mais les intensités sont plus fortes pour l'échantillon A1 tandis qu'elles deviennent de moins en moins fortes pour les autres échantillons. D'autre part, en se basant sur les travaux de Truche [80], les spectres de la figure 6 semblent similaires à ceux d'un mélange synthétique illite/kaolinite à prédominance kaolinite car ces spectres sont plus proches de ceux d'une kaolinite pure. Ces résultats, bien qu'ils soient visuels, confirment ceux des analyses géotechniques et de la DRX.

Vaculikova et al [77] ont proposé une approche numérique pour la vérification de la structure ordonnée ou désordonnée des kaolinites. Cette approche est basée sur le calcul de deux indices de cristallinité  $Cl_1$  et  $Cl_2$  à partir des bandes de vibrations correspondant aux nombres d'ondes  $3695\text{ cm}^{-1}$ ,  $3620\text{ cm}^{-1}$  et  $915\text{ cm}^{-1}$ . Ces indices sont définis par les équations 26 et 27.

$$Cl_1 = \frac{I_{3695}}{I_{915}} \quad \text{Équation 26}$$

$$Cl_2 = \frac{I_{3620}}{I_{3695}} \quad \text{Équation 27}$$

Où  $I_{3695}$ ,  $I_{915}$  et  $I_{3620}$  correspondent respectivement aux intensités d'absorbance à  $3695\text{ cm}^{-1}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$

A partir des valeurs de  $CI_1$  et  $CI_2$ , l'argile est classée :

*Mal ordonnée, lorsqu'on a  $CI_1 < 07$  et  $CI_2 > 12$*

*Partiellement ordonnée, lorsqu'on a  $07 < CI_1 < 08$  et  $09 < CI_2 < 12$*

*Ordonnée, lorsqu'on a  $CI_1 > 08$  et  $CI_2 < 09$*

Une autre approche numérique pour la vérification de la structure des kaolinites a été proposée par Bich et al [16]. Celle-ci consiste à calculer deux indices de cristallinité  $P_0$  et  $P_2$ .  $P_0$  est défini comme le rapport de l'intensité de la transmittance correspondant au nombre d'onde  $3620\text{ cm}^{-1}$  et de celle du nombre d'onde  $3700\text{ cm}^{-1}$   $P_2$  est défini comme le rapport de l'intensité à  $3670\text{ cm}^{-1}$  et de celle à  $3650\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, la structure de la kaolinite est dite bien ordonnée lorsque  $P_0 > 1$  et  $P_2 < 1$ . Cependant, dans une structure désordonnée, l'intensité de la transmittance à  $3670\text{ cm}^{-1}$  disparaît et ainsi  $P_2$  ne peut être défini, par conséquent la vérification de la structure est basée sur  $P_0$  [79].

La première approche tient compte des vibrations des liaisons O-H de la kaolinite et des vibrations des liaisons Si-O-Si ; qui correspondent à la kaolinite et/ou au quartz. Tandis que la deuxième approche ne prend en compte que les bandes de vibration des liaisons O-H de la kaolinite.

*Tableau 11: Degrés de désordre des échantillons calculés à partir de l'analyse infrarouge*

	$CI_1$	$CI_2$	$P_0$	Classement de Vaculikova et al. [77]	Classement de Bich et al. [16]
<b>A1</b>	0,21	0,99	0,91	Partiellement ordonné	Désordonné
<b>A2</b>	0,12	1,28	0,95	Mal ordonné	Désordonné
<b>A3</b>	0,13	1,29	0,95	Mal ordonné	Désordonné
<b>A4</b>	0,12	1,29	0,95	Mal ordonné	Désordonné

Les résultats du tableau 11 montrent que tous les échantillons présentent des structures plus ou moins désordonnées quel que soit l'approche considérée. Ainsi, on pourra s'attendre à une

réactivité de tous les échantillons. D'autre part, on constate un certain contraste dans la vérification de la structure de l'échantillon A1 qui est classé désordonné par l'approche de Bich et al. [16] et partiellement ordonné par celle de Vaculikova et al. [77]. Toutefois, ces informations seront confirmées par les différents essais de pouzzolanité.

Cette première partie consacrée à l'analyse des argiles avant calcination, au travers des différents essais, a permis d'avoir un aperçu du potentiel pouzzolanique des argiles. A l'issue de ces différents essais, l'Argile A1 peut être classée meilleure, toutefois, après calcination, les études de pouzzolanité dans les parties qui suivent viendront appuyer ces résultats.

### **3. Analyse des argiles calcinées**

#### **3.1 Conditions de calcination des argiles**

Le mode et les conditions de calcination sont des facteurs qui affectent aussi la réactivité des argiles calcinées, c'est pourquoi le choix de la température de calcination est un facteur très déterminant. Suite aux résultats de l'analyse thermogravimétrique et aux résultats des travaux précédents sur ces argiles [5;8], la température de calcination a été fixée à 700 °C. Avant d'être calcinés, les différents échantillons ont été broyés en utilisant un broyeur à disque de type RS200. Après broyage, les passants au tamis 80 µm sont soumis à la calcination. La calcination a été faite à l'aide d'un four électrique en trois principales phases. La première consiste en une montée graduelle de température ambiante (30 °C) à 700 °C en trois heures avec une vitesse d'environ 10 °C/min. La deuxième phase correspond à un palier où la température est maintenue à 700 °C pendant trois heures et la dernière phase correspond à un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

#### **3.2 Détermination des taux amorphes des argiles calcinées**

La calcination est un processus d'amorphisation des matériaux ; donc après ce processus, il est important de déterminer leurs phases amorphes. La détermination de la phase amorphe consiste à suivre la cinétique de dissolution des aluminosilicates dans une solution d'acide fluorhydrique de concentration égale à 1%. Cet essai a été développé par Keyser [8] dans le domaine des céramiques. Il consiste à introduire 1 g ( $m_1$ ) des passants au tamis 80 µm de l'échantillon dans 200 ml de solution d'acide de concentration volumique égale à 1%, gardée pendant 40 minutes. Ensuite la solution est filtrée et le résidu est séché à l'étuve à 105 °C

pendant 24 heures et on pèse une deuxième masse ( $m_2$ ). Le taux amorphe (TA), est calculé par l'équation 28.

Les résultats de l'essai sur les différents échantillons sont présentés dans le tableau 12.

$$TA (\%) = 100 \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad \text{Équation 28}$$

*Tableau 12: Taux amorphes des argiles calcinées*

Argiles calcinées	Taux amorphe (%)
A1	70,0
A2	46,0
A3	42,7
A4	38,4

L'analyse du tableau 12 montre que l'argile A1 (TA = 70 %) présente le meilleur taux amorphe. Toutes les autres présentent des taux amorphes inférieurs à 50 %. Ces résultats montrent que l'échantillon A1 présenterait une grande réactivité par rapport aux autres échantillons. Les échantillons A2 et A3 pourraient avoir une réactivité moyenne tandis que A4 avec une faible phase amorphe pourrait présenter une très faible réactivité.

### 3.3 Compositions chimiques, critères de conformité et quelques propriétés physiques des argiles calcinées

Dans les parties qui suivent, les échantillons ont été calcinés avant d'être soumis aux différents essais. Le but de ces essais est d'identifier l'argile calcinée la plus réactive. Tous les essais ont été réalisés à un taux de substitution de 25% pour chaque argile calcinée.

Conformément à la norme ASTM 618-05 [81], le premier point de vérification de la pouzzolanité des additions est basé sur leurs compositions chimiques. Les compositions chimiques et les critères de conformité sont résumés dans le tableau 13. Ces résultats indiquent qu'en terme de composition chimique, toutes les argiles calcinées remplissent tous les critères de conformité des pouzzolanes de classe N, toutefois les résultats d'indices d'activité mécanique viendront confirmer leur classement en tant que pouzzolanes. Selon les

résultats du tableau 13, tous les échantillons sont constitués essentiellement de silice et d'alumine, principaux constituants de la métakaolinite. L'échantillon A1 présente la plus grande surface avec les plus faibles D<sub>10</sub> et D<sub>50</sub>. Ce résultat montre qu'on pourrait s'attendre à une plus grande réactivité mais aussi à une demande en eau plus élevée que les autres échantillons.

Tableau 13: Compositions chimiques et quelques propriétés physiques des argiles calcinées

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Perte au feu
A1	57,85	38,3	2,3	0,05	0,11	0,23	0,09	0,01	0,09	0,04	0,02	-	-	1,01
A2	52,2	32,6	4,73	0,2	4,36	0,17	0,73	0,01	0,8	-	0,04	0,01	0,07	1,19
A3	66,6	23,4	1,3	0,7	1,7	0,04	0,36	0	0,78	-	0,09	0	0,1	1,36
A4	67,2	21,7	1,59	0,7	1,59	1,02	0,18	0,01	0,95	-	0,03	0,02	0,07	0,88
	SO <sub>3</sub> < 4%		SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 70%				SiO <sub>2</sub> – CaO > 34%			Perte au feu < 10%				
A1	-		98,45				57,8			1,01				
A2	0,07		89,53				52			1,19				
A3	0,1		91,3				65,9			1,36				
A4	0,07		90,49				66,5			0,88				
Propriétés physiques														
	Densité spécifique		Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)			D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)						
A1	2,63		6608			0,89	2,78	7,54						
A2	2,68		4857			1,24	4,24	8,96						
A3	2,62		4487			1,43	4,55	8,55						
A4	2,65		4848			1,17	4,45	10,96						

### 3.4 Tests de pouzzolanité

#### 3.4.1 Test de Frattini

Le test a été réalisé à 7, 14 et 28 jours et les résultats sont présentés sur la figure 35.

Les résultats de cette figure montrent que la réactivité pouzzolanique de toutes les argiles calcinées (exceptée pour l'argile calcinée A4) augmente dans le temps ; en effet, on constate que plus le temps passe, plus les points correspondant aux différents échantillons se déplacent vers le bas et vers la gauche. Ces déplacements traduisent la diminution du taux de portlandite dans la solution. Les concentrations des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  diminuent au fur et à mesure que l'hydratation du ciment se poursuit. Ceci traduit la réactivité pouzzolanique des argiles qui consomment ces ions au fur et à mesure qu'ils sont produits [81;82]. A 7 jours, seule l'argile A1 se trouve en dessous de la courbe de solubilité, ceci montre que A1 présente une grande cinétique de réactivité par rapport aux autres argiles.

Pour l'argile A4, la tendance est un peu différente ; de 7 à 14 jours, on observe une diminution de concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  la rapprochant de la courbe de solubilité. Cependant, à 28 jours, la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  augmente et le point A4 s'éloigne de la courbe de solubilité. Ce résultat démontre sa faible cinétique et capacité de fixation de la portlandite produite par l'hydratation du ciment.

Ainsi, à 28 jours, toutes les argiles sont classées pouzzolaniques sauf A4. A l'issue de cet essai, l'argile A1 présente la meilleure réactivité, suivie des argiles A2 et A3.

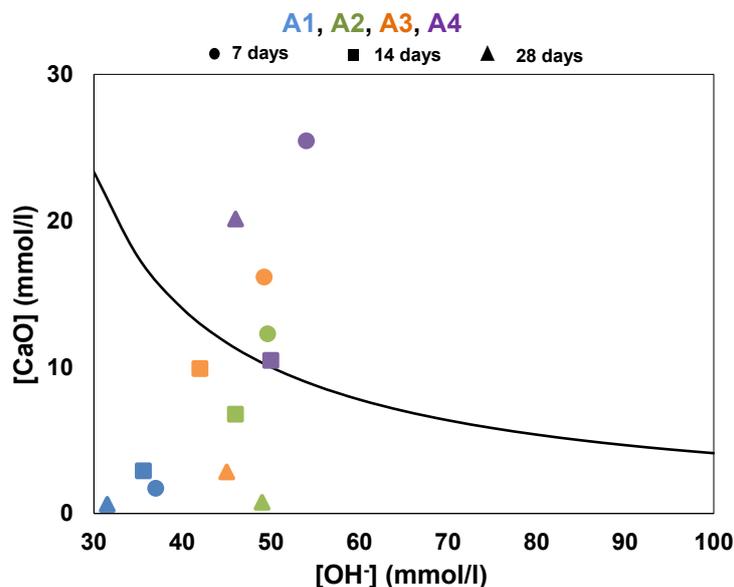


Figure 35: Résultats d'essai de Frattini sur les argiles calcinées à 7, 14 et 28 jours

### 3.4.2 Test de Chapelle modifié

L'essai de Chapelle a été réalisé sur trois échantillons pour chaque type d'argile, les résultats présentés sur la figure 36 sont des valeurs moyennes des trois échantillons.

Les résultats de cet essai indiquent que les échantillons A1, A2 et A3 se trouvent au-dessus du seuil minimal fixé par la norme NF P 18-513 [67] qui est d'au moins 630 mg de CH fixée. Toutefois, l'échantillon A1 se démarque légèrement des autres. Alors que l'échantillon A4 se situe en dessous du seuil. Ces résultats confirment ceux du taux amorphe et du Frattini à 14 jours qui est la limite inférieure normative.

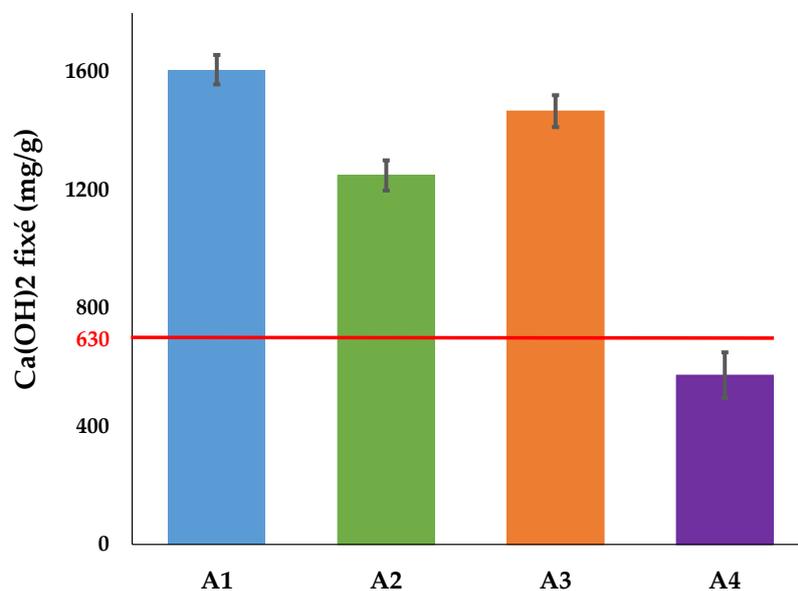


Figure 36 : Résultats du test de Chapelle modifié sur les argiles calcinées

### 3.4.3 Test de conductivité électrique

La figure 37 présente les résultats du test de la conductivité électrique. Les mesures de la conductivité ont été prises à des intervalles de temps plus resserrés au début afin d'évaluer la cinétique de réactivité des additions dans les premiers instants.

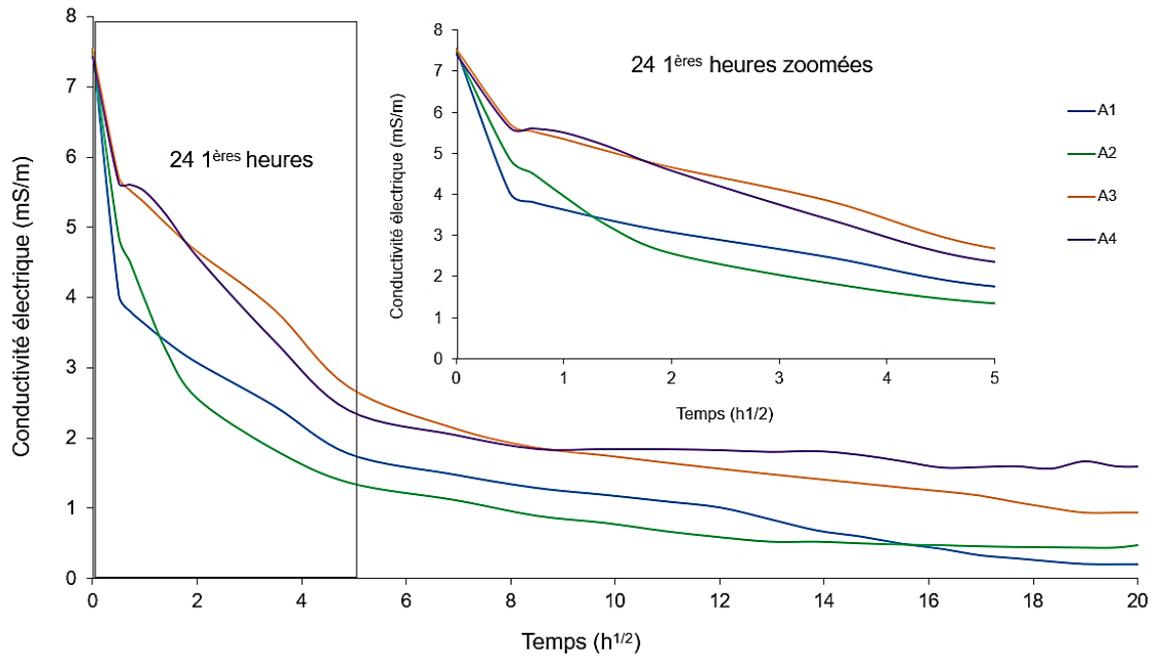


Figure 37 : Conductivité électrique des argiles calcinées

Ces résultats montrent que, pour tous les échantillons, la conductivité électrique chute très vite dans les premières 24 heures et se stabilise très lentement. Ceci traduit la forte cinétique de tous les échantillons à fixer la portlandite dissoute dans la solution [69]. Pour l'argile A4, à partir de 72 heures, la conductivité s'est stabilisée et évolue très faiblement. Ceci confirme les résultats de Frattini qui ont montré une réactivité de A4 dans les premiers jours et qui s'est stabilisée par la suite. Jusqu'à 240 heures. L'argile A2 semble être plus réactive que A1, mais au-delà, c'est l'argile A1 qui a pris le dessus ; ce résultat met en évidence sa teneur en kaolinite plus élevée, qui permet d'allonger le temps de sa réactivité comparée aux autres argiles. Ainsi, à long terme, l'argile A1 présente la meilleure réactivité, suivie de A2, A3 et enfin A4.

### 3.4.4 Indice d'activité mécanique

Les indices d'activités mécaniques ont été calculés à 7, 14, 28 et 90 jours afin de suivre la contribution des additions sur la résistance mécanique. Les résultats sont présentés sur la figure 38.

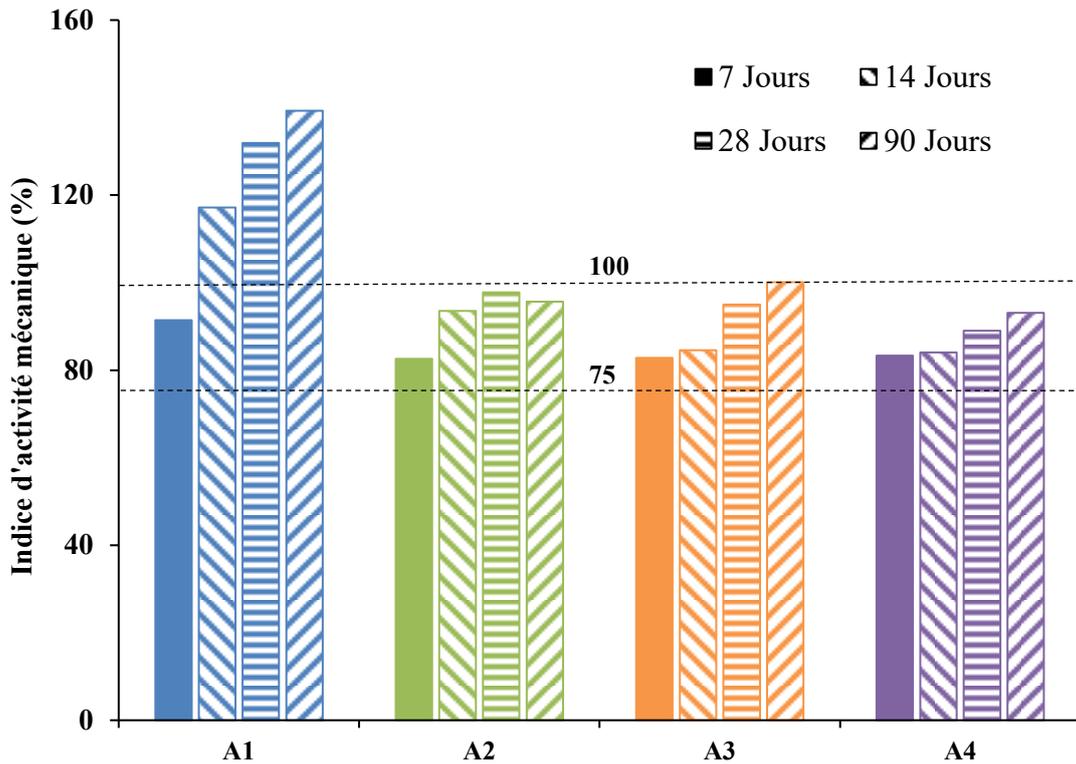


Figure 38 : Indices d'activité mécanique des argiles calcinées à 7, 14, 28 et 90 jours

Pour tous les échantillons étudiés, les indices d'activité mécanique, quelle que soit l'échéance, sont supérieurs à 75%; donc selon la norme ASTM C618-05 [81], toutes ces argiles sont classées pouzzolanes de classe N. En revanche l'échantillon A1 se démarque clairement des autres, cette tendance tend à confirmer les différents tests de pouzzolanicité effectués là-dessus.

Les résultats montrent qu'à 7 jours, tous les échantillons affichent des indices inférieurs à 100%, toutefois le taux de réduction des indices à 7 jours est inférieure à 25% pour tous les échantillons ; ce qui veut dire qu'aucun échantillon n'est inerte sinon l'effet de dilution aurait induit des indices tout au plus égaux à 75% [84]. A partir de 14 jours, seule l'échantillon A1 a très vite évolué pour atteindre des indices supérieurs à 100%, ce résultat confirme celui du test de Frattini et du Chapelle qui ont montré que l'échantillon A1 présente une cinétique de réactivité supérieure aux autres. Les échantillons A2 et A3 réagissent également dans le temps mais faiblement.

En effet, en présence d'une addition très réactive, l'activité pouzzolanique se poursuit plus longtemps et conduit à la formation des hydrates supplémentaires contribuant ainsi à la densification de la microstructure ; ce qui se traduit conséquemment par une amélioration des performances mécaniques.

### 3.5 Suivi d'hydratation par la DRX et l'ATG

Le suivi d'hydratation consiste donc à identifier et quantifier certains hydrates à travers l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la diffraction des rayons X (DRX). Les analyses ont été effectuées sur des pâtes de ciment, à consistance égale, dans lesquelles chaque argile calcinée est utilisée à 25% en substitution massique du CEM I.

Les résultats de ces analyses sont présentés sur les figures 39 et 40. Les essais ont été réalisés sur des échantillons de 28 jours d'âge.

Les principaux produits d'hydratation identifiés par la DRX (Figure 39) sont la portlandite (CH), les silicates de calcium hydratés (CSH) et les aluminosilicates de calcium hydratés (CASH). L'analyse révèle également la présence de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de l'ettringite et du quartz (Q). La présence des CASH confirme la réactivité pouzzolanique de toutes les argiles calcinées. En effet, les silices contenues dans les argiles calcinées ont réagi avec la portlandite pour former des CSH supplémentaires et des CASH. Cette hypothèse est confirmée par l'apparition de nouveaux pics des CASH qui n'existent pas sur les diffractogrammes de l'échantillon témoin. En analysant les pics correspondant ( $2\theta = 16^\circ$ ) à la portlandite, il apparaît que l'intensité de ces pics diminue en présence des argiles calcinées.

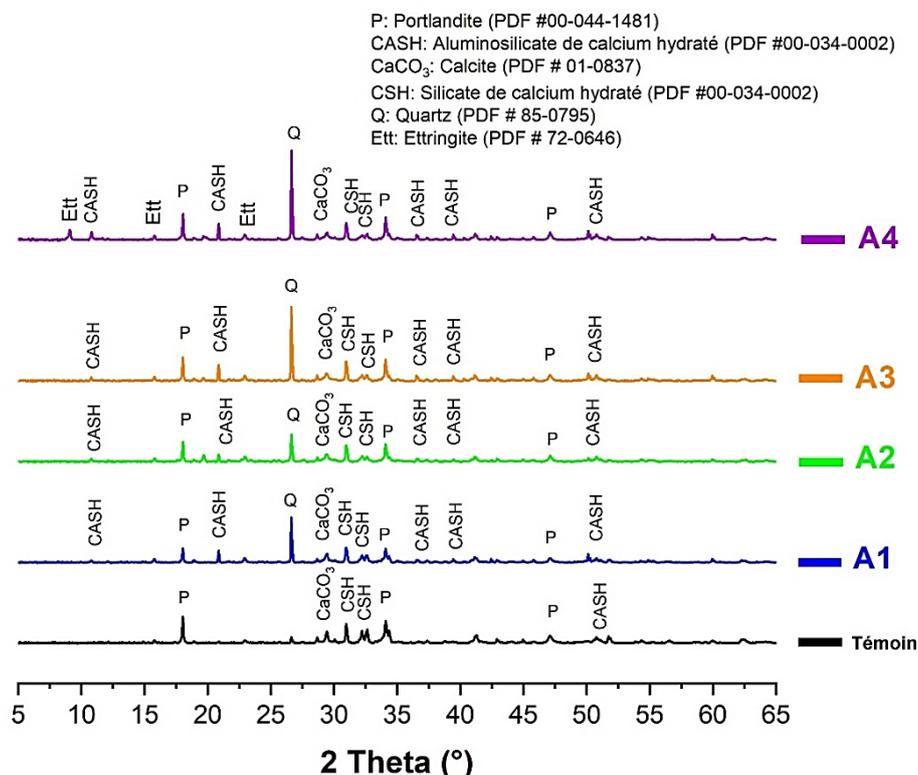


Figure 39 : diffractogrammes des pâtes de CEM I et des échantillons A1, A2, A3 et A4 à 28 jours de cure

Les approches qualitative et quantitative sont bien maîtrisées pour l'identification du CH et du  $\text{CaCO}_3$ . Cependant, l'identification et la quantification des CSH et CASH restent complexes, ainsi, cette partie du travail se base sur le suivi du CH (à travers l'ATG) qui traduit la réaction pouzzolanique des argiles calcinées. Les pics des dérivées de perte de masse entre 440 °C et 500°C de la figure 40 montrent l'évolution de la portlandite (CH) dans la pâte de référence et des différentes argiles calcinées. Comme sur les pics de la DRX, on remarque que le pic correspondant à la pâte de référence est plus intense et diminue lorsque le CEM I est substitué par de l'argile calcinée. Toutefois, la diminution varie en fonction du type d'argile calcinée. Ainsi, il apparaît clairement que le pic est plus faible pour l'échantillon A1, suivi de A2, A3 et A4. Par ailleurs, les thermogrammes de A2 et A3 semblent similaires mais l'approche quantitative permettra de mieux les classer. A partir des thermogrammes, les taux de CH résiduels ont été estimés et résumés dans le tableau 14.

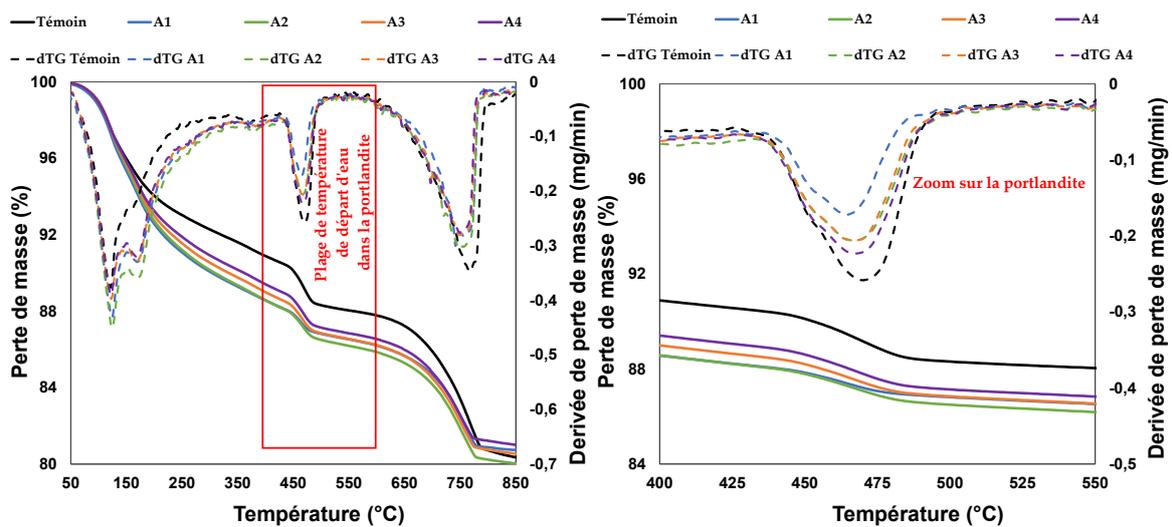


Figure 40 : Thermogrammes des pâtes de CEM I et des argiles calcinées à 25 % de cure 28 jours

Tableau 14: Taux de portlandite estimé à 28 jours de cure

Composite	Perte de masse correspondant à la portlandite (%)	Taux de Portlandite (%)
Témoïn	2,05	9,56
A1	1,22	5,76
A2	1,51	7,20
A3	1,58	7,50
A4	1,71	8,08

Les résultats du tableau 14 confirment ceux de toutes les analyses de pouzzolanité. Ainsi, en fonction de leur capacité à réagir avec la portlandite en milieu cimentaire, l'échantillon A1 est classé comme étant la meilleure argile calcinée, suivi de A2, A3 et A4.

Les figures 41, 42 et 43 présentent les corrélations entre certains résultats. Il a été question de relier l'indice d'activité mécanique (à 28 jours de cure) à un paramètre avant calcination (taux de kaolinite) et à deux autres paramètres après calcination (taux amorphe et la concentration résiduelle du CaO lors de l'essai de Frattini à 14 jours). Le choix de ces paramètres est basé sur la simplicité et la rapidité de leur réalisation et la fiabilité de leurs résultats. Mais aussi pour la limite normative du test de Frattini qui est de 14 jours.

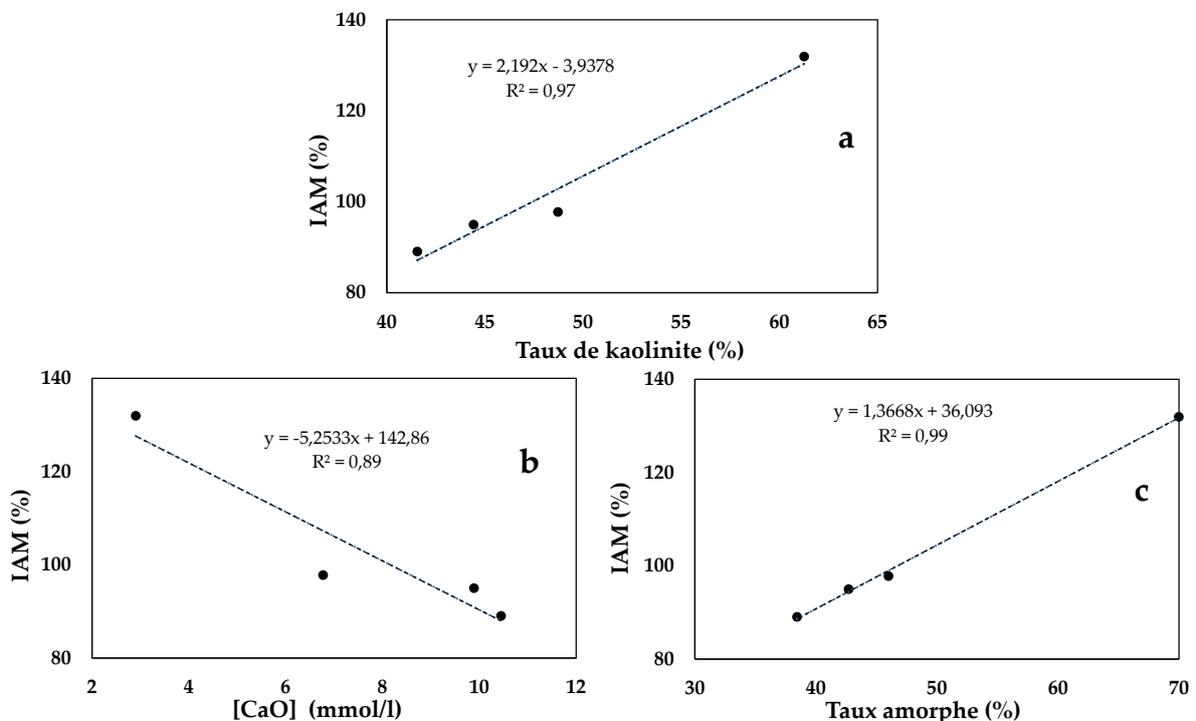


Figure 41 : Corrélation des résultats d'indice d'activité mécanique et a) le taux de kaolinite, b) le taux amorphe et c) la concentration du CaO résiduel du test de Frattini à 14 jours

Les résultats de ces corrélations montrent qu'avant calcination, le taux de kaolinite est un critère déterminant dans le choix de l'argile non calcinée. Il faut noter aussi que la structure ordonnée ou désordonnée influence également la réactivité. Après calcination, ces corrélations montrent que la capacité de fixation de la portlandite par l'argile calcinée est fortement liée à sa phase amorphe ; estimée par l'essai du taux amorphe.

A l'issue de toutes ces analyses, avant et après calcination, l'argile A1 est classée meilleure et sera retenue comme pouzzolane pour la suite des travaux.

## 4. Etude de la poussière de granite

En rappel de l'objectif général de la thèse, il est question de développer un ciment composé d'un système ternaire où le CEM I serait partiellement substitué par deux additions minérales. La première (argile calcinée A1) étant déjà choisie, il est question de trouver la seconde. Le choix a été porté sur la poussière de granite qui est un déchet d'exploitation des carrières. En effet, ce choix n'est pas anodin ; d'une part, vue le nombre de carrières d'exploitation du granite au Burkina Faso [10], ce matériau est largement disponible et son choix permettrait d'autre part de réduire son impact négatif sur l'environnement.

Ce paragraphe sera consacré à une étude complète de cette addition. Il s'agit d'évaluer notamment son potentiel pouzzolanique afin de situer son rôle (pouzzolane ou filler) dans le système ternaire.

La poussière de granite choisie pour cette étude provient de la carrière granitique exploitée par l'entreprise COGEB au Burkina Faso. Avant d'être soumise aux différentes études de caractérisation, elle a été séchée à 105°C et broyée à 80 µm à l'aide d'un broyeur vibrant de type RS200 et soumis à une caractérisation chimique, microstructurale et physique. Les résultats sont résumés dans le tableau 15 ci-dessous.

*Tableau 15: Composition chimique et propriétés physiques de la poussière de granite*

Composition chimique													
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sr <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Perte au feu
71,74	14,91	1,45	1,14	6,58	3,28	0,22	0,04	0,22	-	0,06	-	0,02	1,01
Propriétés physiques													
Densité spécifique				Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)				D <sub>10</sub> (µm)		D <sub>50</sub> (µm)		D <sub>90</sub> (µm)	
2,65				2199				2,59		36,96		88,15	

L'analyse chimique présentée dans le tableau 10 montre que la poussière de granite est composée principalement de silice (71,74 %), d'alumine (14,91 %) et d'autres oxydes dont la teneur varie de 0,02 à 6,58 %. Selon la norme américaine ASTM 618 [81], (%SiO<sub>2</sub>+% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+%

$\text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ ) la poussière de granite répond aux critères d'une pouzzolane de classe F selon la composition chimique.

La figure 44 présente les diffractogrammes des rayons X de cet échantillon qui nous a permis les différents minéraux constituant ce matériau. Il contient principalement du quartz ( $\text{SiO}_2$ ), quelques traces d'anorthoclase ( $\text{Na}_{0,667}\text{K}_{0,333}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ) et d'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) qui pourraient, par leur alcalinité, augmenter la valeur du pH de la solution interstitielle. Cela confirme les résultats de l'analyse chimique.

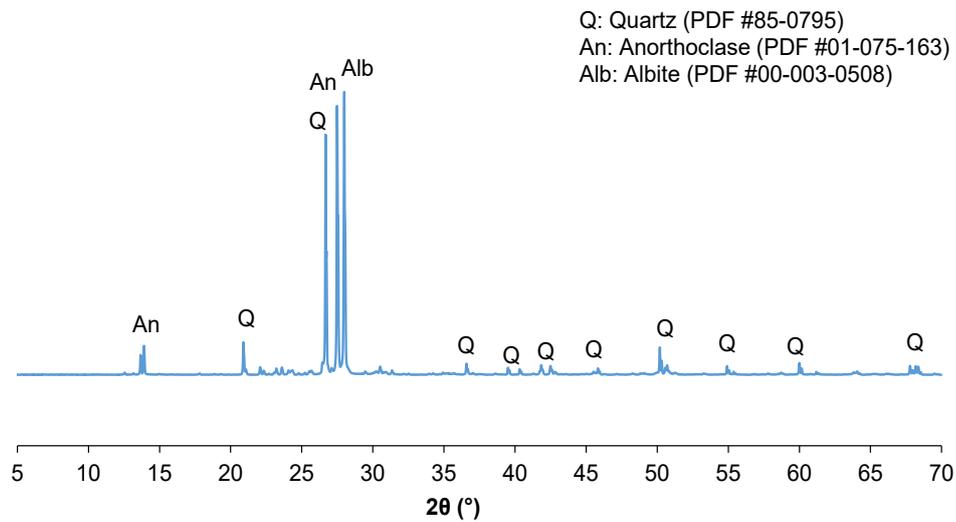


Figure 42 : Diffractogrammes de la poussière de granite

#### 4.1 Etude de pouzzolanité de la poussière de granite

Le but de l'étude de pouzzolanité sur la poussière de granite est de savoir si elle est totalement inerte et ne peut jouer que le rôle de filler ou elle pourrait avoir une certaine réactivité qui pourrait influencer la microstructure, notamment. Cette étude a été réalisée à travers le test de Frattini, le test de Chapelle modifié et la détermination de l'indice d'activité mécanique.

L'étude de pouzzolanité a été réalisée à travers le test de Frattini, le test de Chapelle modifié et la détermination de l'indice d'activité mécanique.

Les résultats du test de Frattini à 7, 14 et 28 jours sont présentés sur la figure 45. Tous les points se situent au-dessus de la courbe de solubilité. Cela montre que la poussière de granite (PG) ne présente pas d'activité pouzzolanique. Cependant, la concentration d'oxyde de calcium

(CaO) diminue faiblement avec le temps. Ce résultat montre que la poussière de granite en elle-même ne présente pas de réactivité pouzzolanique, mais pourrait constituer un site de nucléation qui faciliterait l'hydratation du ciment ou la réactivité des aluminosilicate avec la portlandite [85].

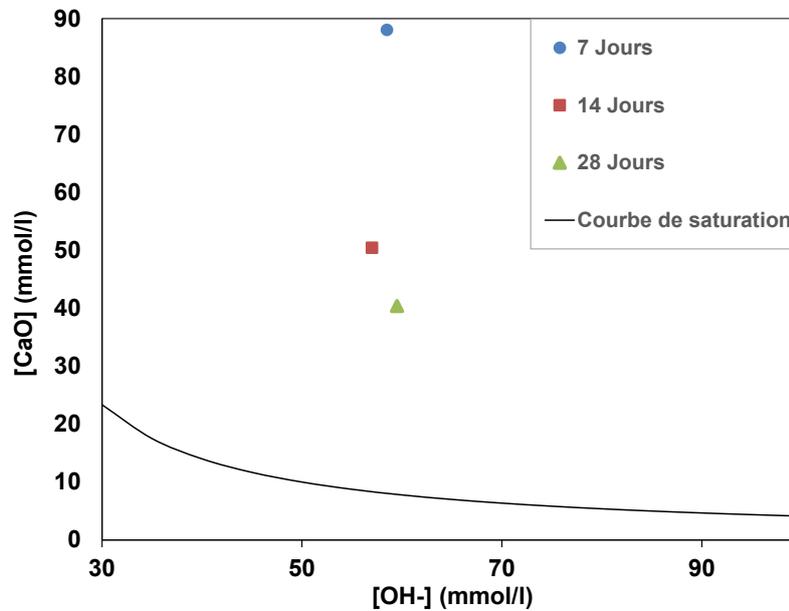


Figure 43: Résultats d'essai de Frattini sur la poussière de granite à 7, 14 et 28 jours

Le test de Chapelle modifié a montré que la poussière de granite a fixée 123,92 mg de CH, ce résultat montre que la quantité fixée est inférieure à au minimum requis par la norme NF P 18-513 [67] (630 mg de CH pour 1 g d'échantillon).

Les résultats d'indices d'activité mécaniques présentés sur la figure 46 montrent qu'à partir de 28 jours, les indices mécaniques dépassent 75%. Au regard de la norme ASTM 618 [86], la poussière de granite remplit les critères en terme de composition chimique et d'indice mécanique pour une pouzzolane de classe N. Cependant, aux vues des tests de réactivité chimique (Frattini et Chapelle modifié), on n'observe pas de réactivité pouzzolanique. Ainsi on peut conclure que l'amélioration des résistances mécaniques pourrait être due à l'effet filler grâce à la finesse de la poussière de granite. Ainsi, dans le système ternaire, la poussière de granite jouera plus le rôle de filler que de pouzzolane.

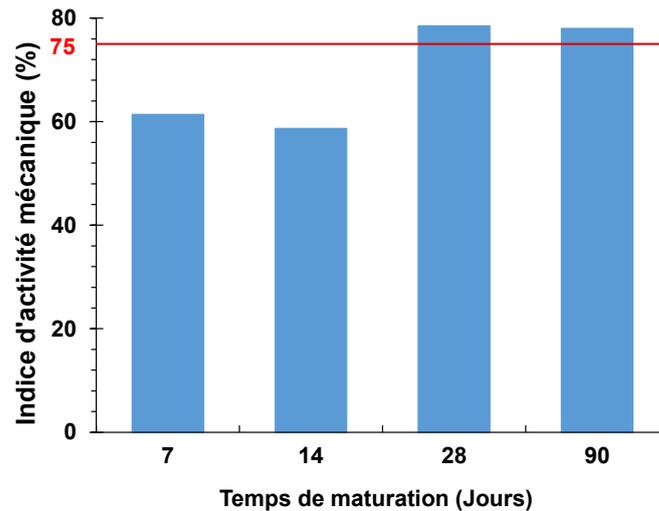


Figure 44: Indice d'activité mécanique de la poussière granitique à 7, 14, 28 et 90 jours

## Conclusion

Ce chapitre, consacré à l'analyse des matières premières, a permis de comprendre les principaux facteurs qui influencent la réactivité des argiles calcinées.

L'ensemble des résultats d'analyse sur les argiles a montré que la réactivité pouzzolanique des matériaux argileux dépend fortement du taux de kaolinite, de la structure ordonnée ou désordonnée de la matière première et de la finesse du matériau. En effet, on note que pour une structure plus désordonnée, l'activation thermique conduit à une importante phase réactive du matériau. Une forte teneur en kaolinite induit une forte réactivité. Et les méthodes d'étude de pouzzolanité procurant plus de précision dans les prédictions des résultats sont le test de Frattini et l'indice d'activité mécanique. Au regard de ces résultats, *l'argile calcinée A1 présente les meilleures performances et sera retenue pour la suite des travaux.*

L'étude pouzzolanique de la poussière de granite a montré que cette addition n'est pas pouzzolanique, toutefois, finement broyée, elle pourrait améliorer les performances mécaniques du mortier en densifiant le squelette granulaire. Ainsi, dans la suite des travaux, les ciments binaires et ternaires seront constitués du CEM I, de l'argile calcinée A1 en tant que pouzzolane et de la poussière de granite qui jouera le rôle de filler.

La partie qui suit sera consacrée à la détermination des taux optimum des deux additions pour l'amélioration des performances physiques, mécaniques et de durabilité tout en tenant compte de la contribution environnementale du ciment à élaborer.

**Chapitre 4 : Etude des ciments binaires :  
Optimisation Des Taux D'utilisation Des  
Additions Minérales**

## **Introduction**

Ce chapitre est consacré à la détermination des taux optimums d'utilisation des additions minérales (argile calcinée et poussière de granite) dans le but d'élaborer le système ternaire dans lequel les deux matériaux seront combinés à des proportions bien définies. Pour chaque addition minérale, la détermination du taux optimal sera basée sur l'étude des propriétés physiques, mécaniques et des indicateurs de durabilité du mortier normal.

### **1. Matériaux et confection des éprouvettes de mortier**

Cette partie fait intervenir trois principaux matériaux ; le ciment (CEM I), l'argile calcinée A1 (métakaolin : MK) et la poussière de granite (PG) présentés sur la figure 47. L'objet du travail est de déterminer, pour chaque type d'addition minérale (argile calcinée ou poussière de granite), le taux optimal de substitution pour une éventuelle combinaison dans le système ternaire (clinker + argile calcinée + poussière de granite). L'étude sera faite sur des éprouvettes (prismatiques 40x40x160 mm<sup>3</sup>) de mortier normal.

Pour ce faire, une analyse granulométrique a été effectuée sur les additions (figure 48) et quelques propriétés physiques ont préalablement été déterminées et présentées et synthétisées dans le tableau 16.



*Figure 45: Images du CEM I (a) et des additions minérales : b) Métakaolin et c) Poussière de granite*

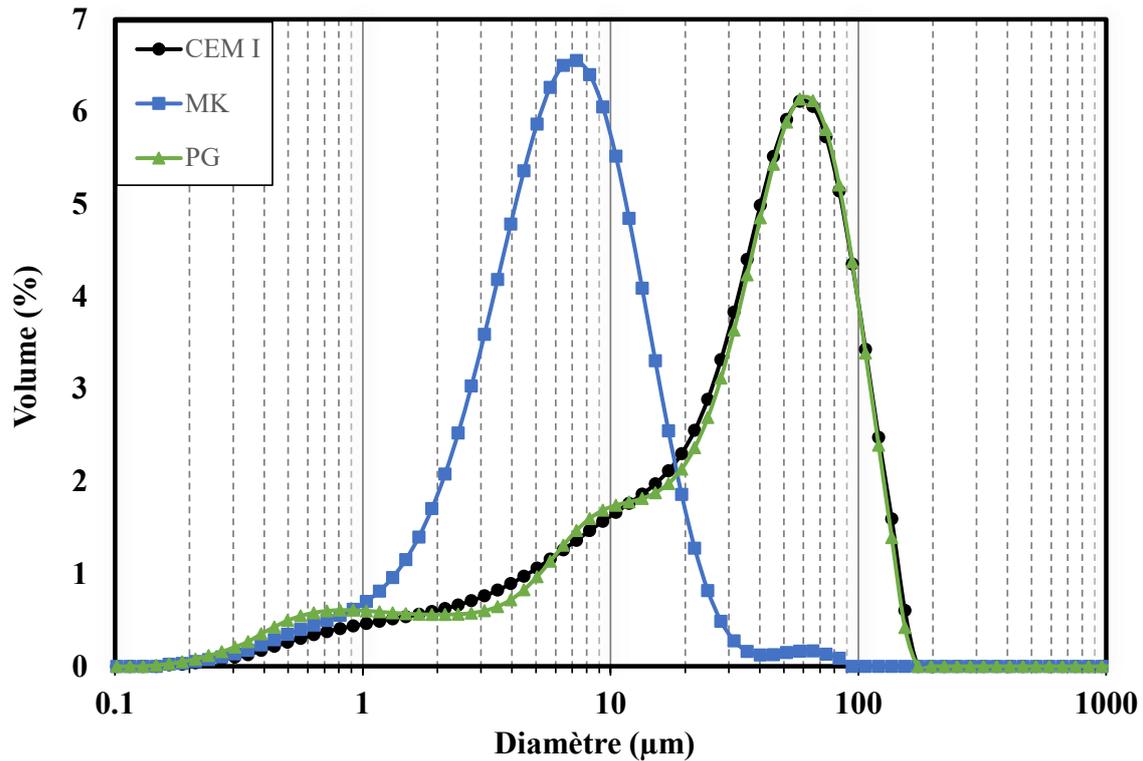


Figure 46: Distributions granulométriques du CEM I, d'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG)

L'analyse granulométrique de la figure 2 montre que le CEM I et la poussière de granite ont approximativement la même granulométrie. Cependant, l'argile calcinée présente visiblement plus de proportion d'éléments fins par rapport aux deux premiers. Ces résultats sont confirmés par les propriétés du tableau 16, notamment la surface spécifique, les  $D_{10}$  et  $D_{50}$ .

Tableau 16: Rappel des compositions chimiques et propriétés physiques des additions et du CEM I

	CEM I	MK	PG
<b>Compositions chimiques</b>			
SiO <sub>2</sub>	18,60	57,85	71,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,73	38,30	14,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,11	2,30	1,45
CaO	59,60	0,05	1,14
K <sub>2</sub> O	0,26	0,11	6,58
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,23	3,28
MgO	2,57	0,09	0,22
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,01	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,09	0,22
Cl	0,03	0,04	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,47	0,02	0,06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	-	-
SO <sub>3</sub>	2,62	-	0,02
Sr <sub>2</sub> O	0,02	-	-
Perte au feu	7,56	1,01	0,34

Propriétés physiques			
Masse volumique spécifique (kg/m <sup>3</sup> )	3,08	2,63	2,65
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3299	6608	2199
D <sub>10</sub> (µm)	3,67	0,89	2,59
D <sub>50</sub> (µm)	37,39	2,78	36,96
D <sub>90</sub> (µm)	89,40	7,54	88,15

Les mortiers soumis aux différents essais dans cette partie ont été confectionnés et conservés dans des conditions normatives (20 °C avec 50% HR). Le principe a été de confectionner un mortier de référence à 100% avec du CEM I. Ensuite, deux types d'échantillons contenant séparément de la poussière de granite notés respectivement MKx et PGx ont été confectionnés. Dans ces échantillons, « x » désigne le taux de substitution du CEM I par chaque addition minérale. Ce taux varie de 0 à 30% avec un pas de 5% (les dénominations et quantités ont été synthétisées dans le tableau 7 du chapitre 2). Ainsi, il est question d'étudier l'influence des additions minérales sur les propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers afin de dégager les taux optimums pour l'élaboration du système ternaire.

## 2. Propriétés physiques

### 2.1 Consistance normale

Cet essai a été réalisé dans le but d'étudier la demande en eau du ciment en fonction de chaque type d'addition et du taux de substitution. Les résultats sont présentés sur la figure 49.

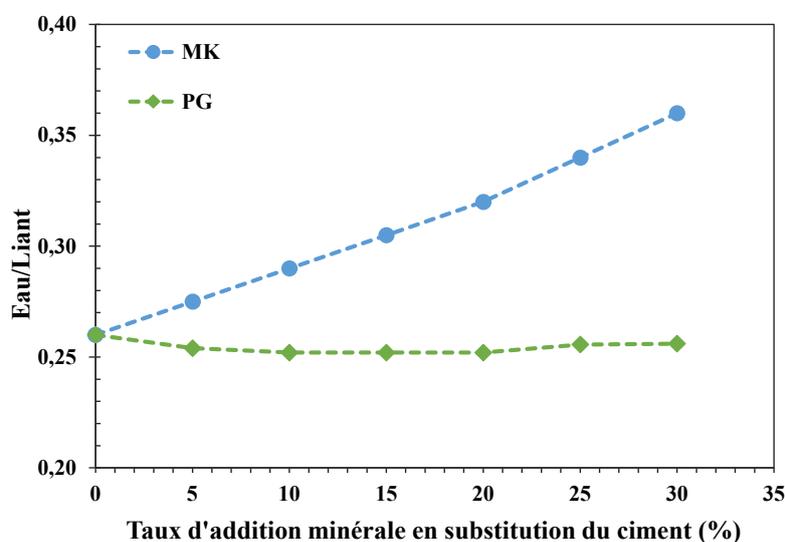


Figure 47: Consistances normales des ciments du MK et de la PG en fonction du taux de substitution

Les résultats de la consistance normale montrent que les deux additions influencent de façons très différentes la demande en eau du ciment. En effet, l'ajout de l'argile calcinée contribue à augmenter la demande en eau tandis que l'influence de la poussière de granite n'est pas significative ; la courbe de la demande en eau de la pâte de ciment contenant la poussière de granite est stable quel que soit le taux de substitution. Ces résultats s'expliquent par la différence des distributions granulométriques de la figure 48 qui montrent que l'argile calcinée présente une grande finesse comparée à la poussière de granite qui a la même finesse que le CEMI. On note également que l'argile calcinée présente une surface spécifique trois fois plus importante que la poussière de granite ; ce qui justifie l'augmentation de la demande en eau des pâtes de ciment contenant de l'argile calcinée. Ce constat a été également fait par Bâtis et al.[24] qui ont observé une augmentation de la demande en eau proportionnellement au taux du métakaolin.

## **2.2 Temps de prise**

L'essai de prise a été réalisé à consistance égale afin de pallier à d'éventuelles difficultés d'interprétations qui seraient liées à la prise physique. Ainsi, la comparaison des temps de prise sera basée sur la prise due au processus d'hydratation du ciment.

Les résultats de prise présentés sur la figure 50 dégagent deux tendances en fonction de chaque addition minérale. A 5% de substitution, les différences ne sont pas très perceptibles, mais à partir de 10%, on remarque que les temps de prise diminuent au fur à mesure que la teneur en argile calcinée augmente alors qu'ils semblent stables pour la poussière de granite. On remarque aussi que pour les deux additions minérales, les durées de prises sont presque constantes quel que soit le taux de substitution. On note une durée moyenne de prise de  $42 \pm 7$  minutes pour l'argile calcinée et  $45 \pm 9$  minutes pour la poussière de granite. En tenant compte que de la prise chimique, on peut dire que l'argile calcinée permet d'accélérer la prise grâce ses fines particules, qui constituent des sites de nucléations durant l'hydratation [87]. D'autre part, la réactivité pouzzolanique permet aussi d'accélérer la prise par la précipitation des produits d'hydratation [88]. Ces résultats sont similaires à ceux de Wu et al. [26]. Cependant, la poussière de granite qui présente une finesse similaire à celle du CEMI et qui est quasiment inerte ne pourrait influencer significativement la prise.

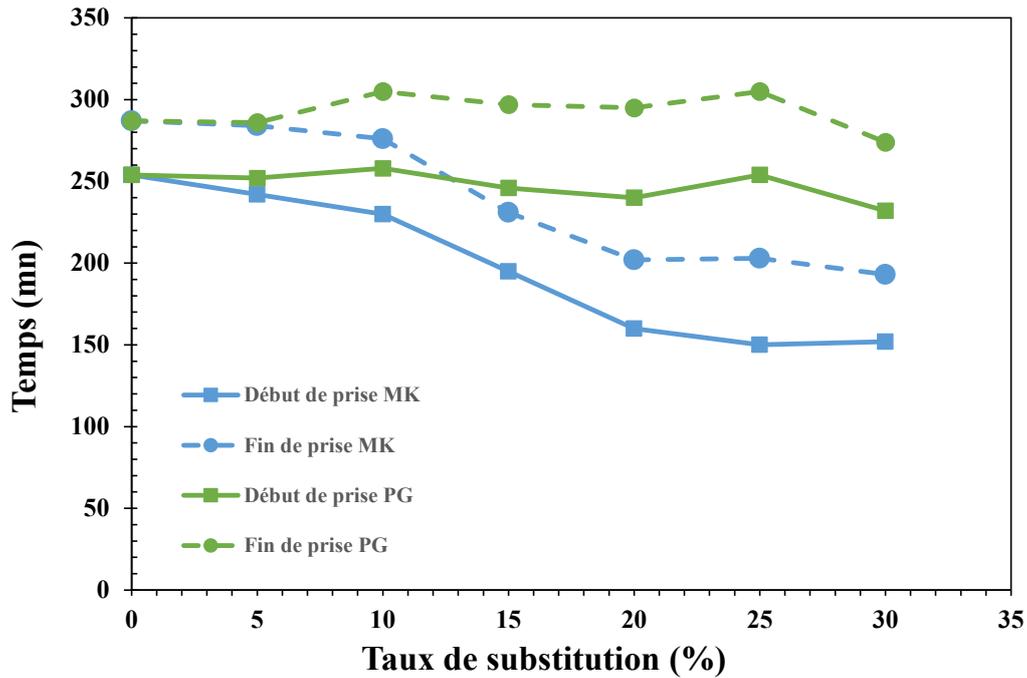


Figure 48: Temps de prise des ciments de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) en fonction du taux de substitution

### 2.3 Stabilité

L'essai de stabilité permet de vérifier les limites d'expansion de la pâte de ciment en fonction des éléments chimiques présents dans le ciment. Les résultats présentés sur la figure 51 montrent une diminution de l'expansion en fonction du taux de substitution quel que soit l'addition minérale. Et cette diminution est encore plus significative en présence de l'argile calcinée.

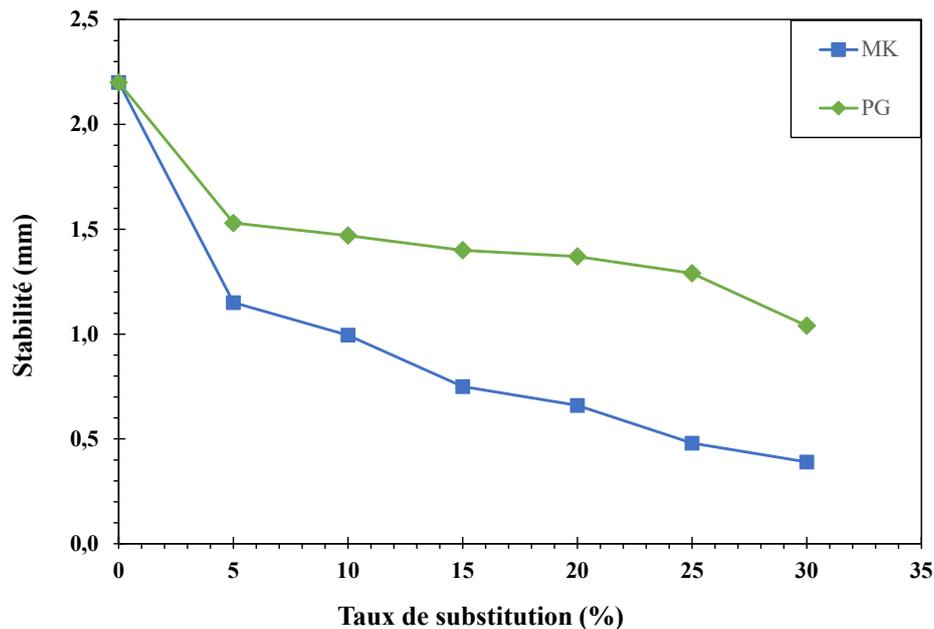


Figure 49: Stabilité des ciments de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) en fonction du taux de substitution

L'expansion de la pâte de ciment est généralement causée par la présence des oxydes de calcium et de magnésium (CaO et MgO) libres dans la matrice [89]. En se référant au tableau des compositions chimiques des additions minérales (tableau 1), on peut remarquer que les deux additions contiennent moins d'éléments expansifs (CaO et MgO) comparativement au CEM I ; ce qui justifie d'une part la diminution de l'expansion des pâtes de MK et PG par l'effet de dilution. D'autre part, la réactivité pouzzolanique du MK conduit à la fixation de la portlandite formée durant l'hydratation, donc une diminution du CaO dans la matrice. Ce qui montre la forte limitation d'expansion des pâtes de ciment contenant le MK comparées à celles contenant la PG.

## **2.4 Retrait total**

L'essai a été réalisé dans une salle à température et humidité sous contrôle ( $T = 20\text{ °C}$  HR = 50%) afin de limiter le retrait de dessiccation.

Les résultats de retrait présentés sur la figure 52 montrent d'une part, une première tendance similaire pour les deux additions. Que ce soit pour l'argile calcinée ou la poussière de granite, on note une augmentation progressive du retrait en fonction de l'âge des échantillons et ceci quel que soit le taux de substitution. Cependant, à partir du 18<sup>ème</sup> jour on observe une stabilisation du retrait pour les deux additions. On constate également que la cinétique du retrait est assez forte dans les 4 premiers jours pour les deux additions quel que soit le taux de substitution. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'à cet âge, la matrice cimentaire n'est pas suffisamment rigide pour opposer une résistance aux pressions capillaires provoquant le retrait. Par la suite, au fur et à mesure que les jours passent, l'hydratation du ciment produit de plus en plus d'hydrates pouvant apporter de la rigidité à la matrice ; ce qui permet de réduire progressivement la cinétique du retrait jusqu'à la stabilisation.

D'autre part, une deuxième tendance est observée en fonction de chaque addition. En effet, on remarque une diminution du retrait au fur et à mesure que le taux d'argile calcinée augmente et une augmentation en fonction du taux de la poussière de granite. Cet état des faits s'explique par deux principaux facteurs. Premièrement, il faut rappeler que le retrait est en général provoqué par les pressions capillaires et celles-ci sont plus fortes lorsque les rayons des pores sont faibles. Ainsi, lorsque le réseau poreux est assez important dans la matrice, on peut assister à une augmentation du retrait tel le cas avec la poussière de granite. Et

inversement si le réseau poreux n'est pas assez important on peut observer une diminution du retrait, c'est le cas avec de l'argile calcinée. Deuxièmement, il faut tenir compte de la densification de la matrice cimentaire qui permet aussi d'opposer une résistance aux pressions capillaires. L'argile calcinée, par sa réactivité, est capable d'utiliser l'eau présente dans le réseau poreux des matrices cimentaires pour fixer la portlandite en formant des CSH et/ou des CASH supplémentaires et ceux-ci par leur présence diminuent la porosité et densifient ainsi la matrice cimentaire. Alors que la poussière de granite provoque l'effet inverse en diminuant le volume des hydrates (effet de dilution) et provoquant une porosité supplémentaire.

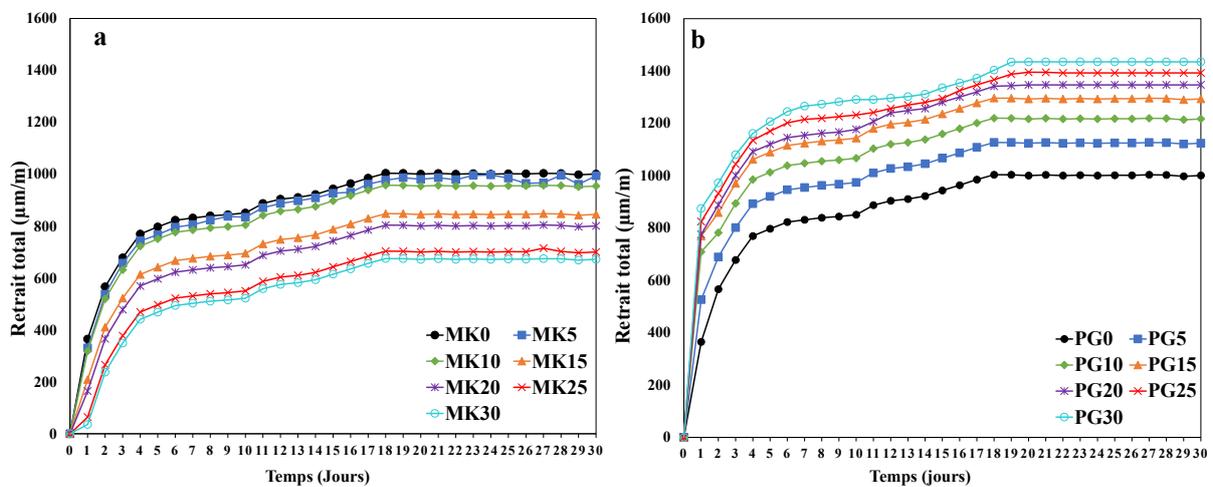


Figure 50: Retrait total des mortiers du MK (a) et de la PG (b) en fonction du taux de substitution et du temps

### 3. Résistance mécanique

Les propriétés mécaniques évaluées sont les résistances à la compression. Avant d'être soumises à l'essai de compression, les éprouvettes 4 cm x 4 cm x 16 cm ont été soumises à l'essai de flexion dans le but d'avoir des demi-échantillons et ce sont celles-ci qui ont été soumises à l'essai de compression. L'essai a été réalisé à 7, 14, 28 et 90 jours afin d'évaluer l'influence des additions en fonction du temps sur la résistance à la compression. Les résultats sont présentés sur la figure 53.

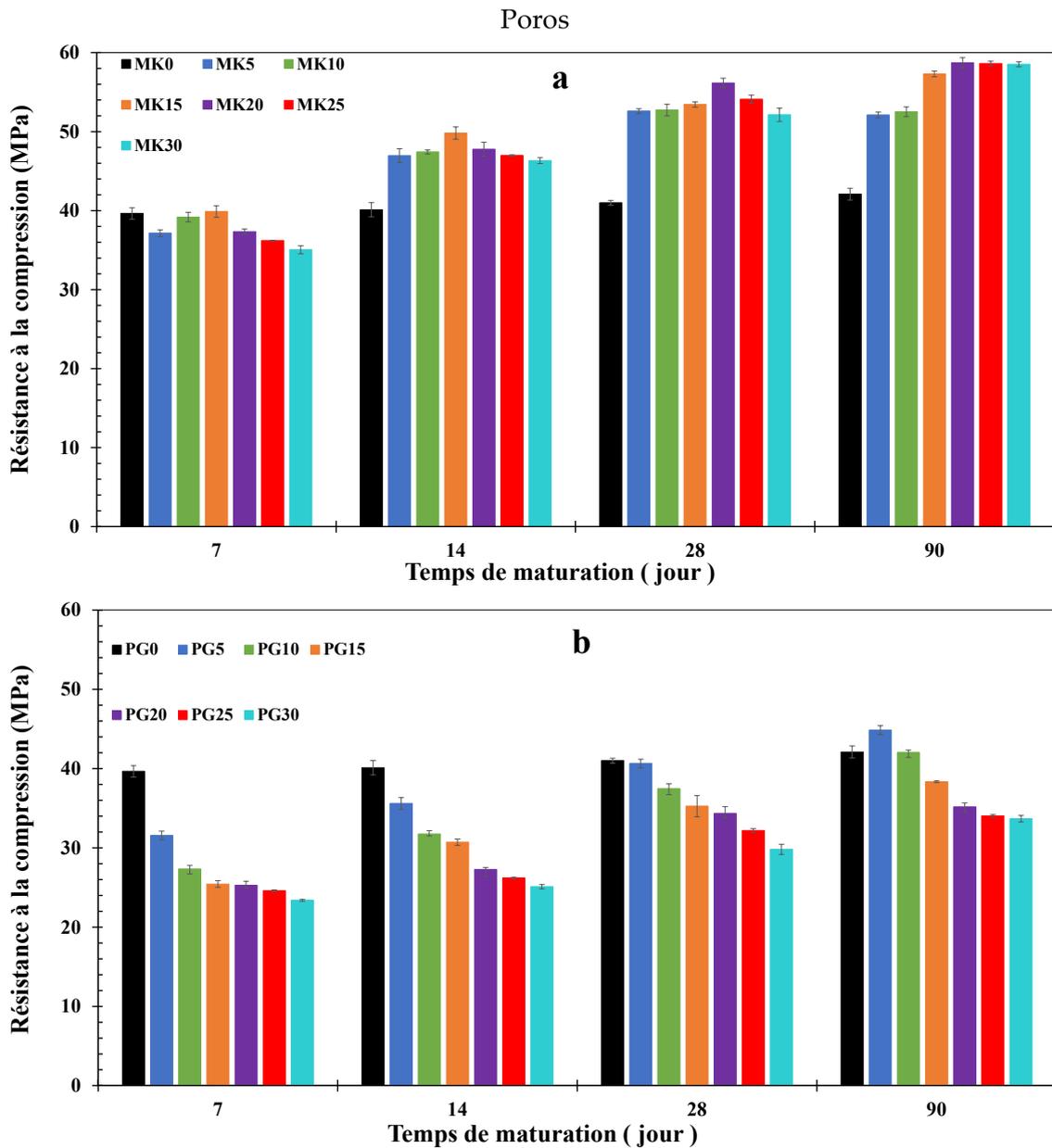


Figure 51 : Résistances à la compression des mortiers de l'argile calcinée et de la poussière de granite en fonction de l'âge et du taux de substitution

Pour l'argile calcinée (figure 53-a), l'observation des résultats montre que les résistances à la compression s'améliorent en fonction de l'augmentation du taux de substitution et de l'âge de cure des échantillons. On constate qu'à partir de 28 jours de maturation, la résistance présente un pic à 20% de substitution. Ce pic est bien prononcé à 28 jours mais visiblement pas perceptible à 90 jours. L'analyse de ces résultats permet de dire que l'augmentation de la résistance en fonction du taux de substitution est due à la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée. En effet, durant l'hydratation du ciment, parmi les hydrates, il y'a aussi la formation de la portlandite (CH) qui réagit avec les silices et/ou alumines amorphes provenant de l'argile

calcinée pour former des silicates de calcium hydratés (CSH) et/ou des aluminosilicates de calcium hydratés (CASH) supplémentaires. L'apparition du pic observé à partir de 28 jours et qui a disparu à 90 jours est due à la cinétique d'hydratation du ciment qui n'a pas produit suffisamment de la portlandite à 28 jours pour réagir avec tous les aluminosilicates présents dans la matrice cimentaire. L'ensemble de ces résultats sur l'influence de l'argile calcinée sur le développement de la résistance mécanique du mortier est similaire aux travaux de nombreux auteurs ayant observé les mêmes améliorations [33,34,37,38].

Les résistances à la compression en fonction de la poussière de granite (Figure 53-b) indique une tendance contraire à celle de l'argile calcinée. On constate que les résistances mécaniques diminuent au fur et à mesure que le taux de poussière granite augmente dans la matrice. A 90 jours, les échantillons à 5 et 10% de substitution induisent de légères améliorations mais pour le reste, la tendance reste inchangée. Les études pouzzolaniques réalisées sur la poussière de granite au chapitre 3 ont montré que celle-ci ne présente quasiment aucune réactivité pouzzolanique. Ainsi, la diminution des résistances s'explique par l'effet de dilution qui a provoqué une diminution de volume de tous les hydrates responsables de la résistance mécanique. Bien que le granite contienne des aluminosilicates, celle-ci sont cristallisées donc ne présentent aucune réactivité pouzzolanique pouvant conduire à l'amélioration des résistances.

## **4. Indicateurs de durabilité**

Les indicateurs de durabilités étudiés dans cette partie sont notamment la porosité accessible à l'eau, l'absorption d'eau par capillarité, l'attaque à l'acide sulfurique et la diffusion des ions chlorures. Ces indicateurs de durabilité ont été analysés afin de prévenir ceux du système ternaire.

### **4.1 Porosité accessible à l'eau**

On rappelle que la porosité est la propriété qui gouverne la diffusion des fluides dans les matériaux. Elle est donc un paramètre déterminant dans l'étude de durabilité des matériaux.

Les résultats présentés sur la figure 54 montrent une évolution de la porosité en fonction de chaque type d'addition et en fonction de l'âge de cure des échantillons.

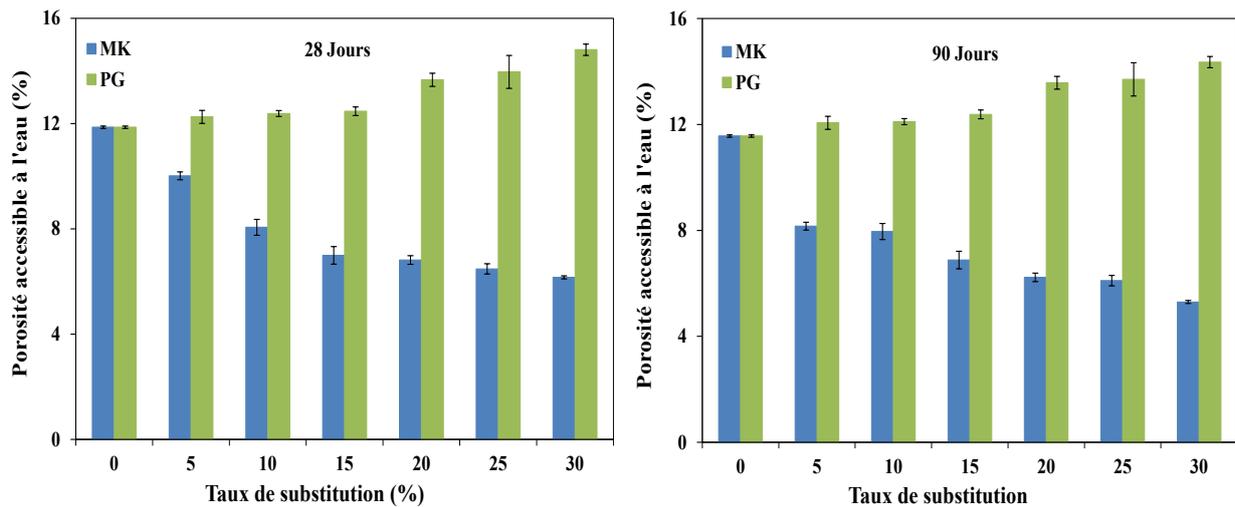


Figure 52: Porosité des mortiers de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) en fonction du taux de substitution

L'analyse des résultats montre que, pour les deux additions, la porosité a diminué légèrement en fonction de l'âge des échantillons. Ce résultat s'explique par le remplissage des pores par les hydrates provenant tardivement de l'hydratation du ciment. Pour l'argile calcinée, la diminution de la porosité en fonction du taux de substitution est due à la réactivité pouzzolanique. Cependant, on remarque une augmentation de la porosité en fonction du taux de la poussière de granite. Et pourtant les résultats de la consistance normale présentés sur la figure 3 montrent que la demande en eau de la poussière de granite est légèrement plus faible que celle du CEM I. Les échantillons soumis à l'essai ont été confectionnés avec un rapport Eau/Ciment fixe ( $E/C = 0,5$ ) donc lorsque le CEM I est substitué par la poussière de granite avec une demande en eau plus faible, le rapport E/C final augmente et crée une porosité supplémentaire.

## 4.2 Absorption capillaire

L'absorption par capillarité est directement liée à la porosité accessible à l'eau [62,90]. On distingue le remplissage des gros pores durant la première heure à celui des pores capillaires (sorption) qui est plus lent (1h-24h). Dans cette partie nous nous intéressons au remplissage des pores capillaires. L'essai a été réalisé sur des échantillons de 28 jours et de 90 jours d'âge et les résultats sont présentés sur la figure 55 et le tableau 17.



L'absorption est directement liée à la porosité accessible à l'eau mais aussi de la tortuosité et la taille des pores. L'argile calcinée, par sa réactivité pouzzolanique, produit des hydrates supplémentaires qui ont permis de réduire la taille et la tortuosité du réseau poreux, ce qui s'est traduit par une réduction de l'absorption d'eau par capillarité. Alors que la présence de la poussière de granite dans la matrice contribuerait à augmenter le réseau poreux et augmenter ainsi l'absorption capillaire.

### 4.3 Attaque à l'acide sulfurique

L'agression de la solution acide sur les échantillons a été évaluée par l'estimation des pertes de masse successives des échantillons après des périodes d'exposition à la solution. L'essai a été réalisé sur des échantillons de 28 jours et 90 jours d'âge et les résultats sont présentés sur la figure 56.

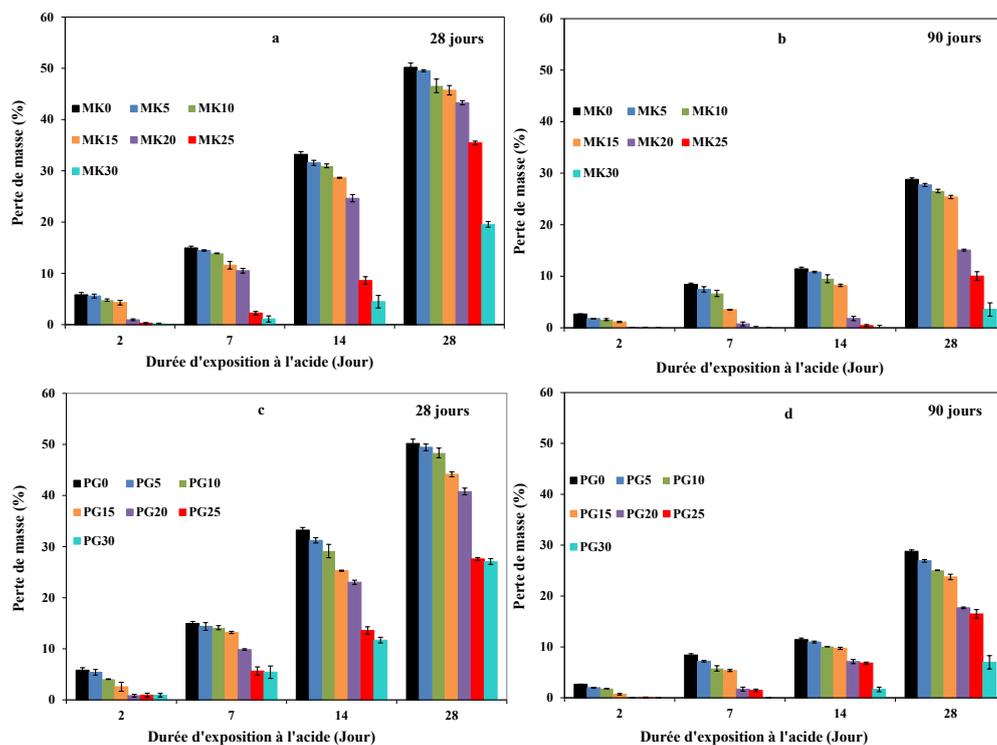


Figure 54: Résultats de l'attaque à l'acide sulfurique sur les mortiers de l'argile calcinée (a et b) et de la poussière de granite (c et d)

L'analyse des résultats montre que, pour les deux additions minérales, les niveaux d'agressivité sont de plus en plus importants lorsque les périodes d'exposition à la solution acide sont importantes quel que soit le taux d'addition dans le composite. Ce phénomène est dû au fait que l'agression de l'acide commence à la surface des échantillons et au fil du temps,

les hydrates exposés sont progressivement dissouts et ceci facilite la diffusion de l'agressivité vers le cœur des échantillons. On note aussi que, pour chaque période et chaque taux de substitution, le niveau d'agressivité diminue avec l'âge des échantillons. A long terme (90 jours) les hydrates sont plus stables et résistent mieux alors qu'à 28 jours, les hydrates comme l'ettringite sont instables donc facilement solubles [91]. Un autre constat est le fait que les échantillons contenant la poussière de granite résistent mieux à l'agression acide que ceux contenant de l'argile calcinée. Il faut rappeler que par l'effet de dilution, les échantillons de poussière de granite contiennent moins de CHS/CASH et CH que ceux de l'argile calcinée. Cependant, d'après les travaux de Bassuoni et al. [92], ces hydrates sont les plus vulnérables face à l'acide sulfurique ; ce qui justifie la résistance des échantillons de la poussière de granite comparés à ceux de l'argile calcinée.

#### 4.4 Diffusion des ions chlorures

Cet essai a été réalisé dans le but de déterminer la profondeur et le coefficient des ions chlorures dans la matrice cimentaire. Ces ions sont responsables du déclenchement de la corrosion des armatures dans le béton. L'essai a été réalisé sur des échantillons de 28 jours et 90 jours d'âge. Les résultats sont présentés dans le tableau 17.

Tableau 18: Profondeurs et coefficients de diffusion des ions chlorures dans les mortiers d'argile calcinée et de la poussière de granite

Taux de substitution (%)	Profondeur de diffusion (mm)		Coefficient de diffusion ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ )	
	MK	PG	MK	PG
<b>Echantillons de 28 jours de maturité</b>				
0	15,60 ± 0,43	15,60 ± 0,43	11,75 ± 0,64	11,75 ± 0,64
5	10,42 ± 0,29	18,91 ± 0,22	5,24 ± 0,29	17,24 ± 0,41
10	7,41 ± 0,25	26,21 ± 0,40	2,65 ± 0,18	33,14 ± 1,00
15	6,84 ± 0,22	26,31 ± 0,33	2,26 ± 0,14	33,37 ± 0,84
20	6,44 ± 0,31	32,04 ± 0,26	2,00 ± 0,19	49,50 ± 0,80
25	3,97 ± 0,23	33,26 ± 0,35	0,76 ± 0,09	53,68 ± 1,14
30	2,85 ± 0,29	34,31 ± 0,32	0,65 ± 0,17	56,77 ± 1,06
<b>Echantillons de 90 jours de maturité</b>				
0	13,00 ± 0,84	13,00 ± 0,84	8,18 ± 1,02	8,18 ± 1,02
5	8,36 ± 0,51	15,60 ± 0,43	3,38 ± 0,41	8,81 ± 0,42
10	6,16 ± 0,39	15,60 ± 0,43	1,84 ± 0,23	23,85 ± 1,75
15	6,07 ± 0,16	15,60 ± 0,43	1,78 ± 0,10	32,02 ± 0,92
20	5,29 ± 0,35	15,60 ± 0,43	1,35 ± 0,18	40,90 ± 2,26
25	2,93 ± 0,21	15,60 ± 0,43	0,67 ± 0,02	51,29 ± 0,95
30	1,71 ± 0,05	15,60 ± 0,43	0,41 ± 0,06	54,10 ± 1,19

L'analyse des résultats montre que, pour les deux types d'addition, la profondeur et le coefficient de diffusion diminuent en fonction de l'âge des échantillons. On rappelle que la diffusion des ions dans les matériaux cimentaires est gouvernée par la porosité accessible à l'eau [93], donc plus les échantillons prennent de l'âge, plus le réseau poreux devient raffiné et tortueux, ralentissant ainsi la diffusion des fluides. Ainsi sur l'ensemble des résultats, on

constate une diminution de la profondeur et du coefficient de diffusion pour les échantillons contenant de l'argile calcinée tandis qu'on observe l'effet inverse avec les échantillons de la poussière de granite. Ces résultats sont directement liés à ceux de la porosité accessible à l'eau.

## **Conclusion**

Ce chapitre, en comparant l'influence de chaque addition sur les propriétés physiques, mécaniques et de durabilité du mortier à, a permis de dégager les taux d'utilisation optimale et rationnelle des différentes additions.

En ce qui concerne les propriétés physiques, les résultats ont montré que la poussière de granite n'a quasiment aucune influence sur la demande en eau et le temps de prise. Et son influence, bien qu'elle soit faible est bénéfique à la stabilité du ciment. Mais son utilisation s'avère néfaste sur le retrait d'où la nécessité de limiter son utilisation en tant qu'addition cimentaire. Cependant les résultats de l'argile calcinée indiquent une forte demande en eau ; ce qui pourrait engendrer une porosité supplémentaire si on ne fait pas recours à l'utilisation d'un adjuvant. Toutefois, son influence sur le temps de prise (dans certains contextes), la stabilité et le retrait est bénéfique.

L'étude de la résistance à la compression a montré que l'utilisation de la poussière de granite induit une diminution de la résistance alors que l'argile calcinée, par sa réactivité pouzzolanique, induit une forte augmentation de la résistance.

Les indicateurs de durabilités ont mis en avant les effets bénéfiques de l'argile calcinée contrairement à la poussière de granite (sauf la résistance à l'attaque acide).

Au vu de tous ces résultats, des réalités énergétiques et économiques, l'utilisation de la poussière de granite à partir de 10% serait bénéfique tant sur les plans des propriétés d'usage ; énergétiques et économiques. Et l'utilisation de l'argile calcinée jusqu'à 20% serait également bénéfique. Ainsi, pour mieux cerner cette combinaison, l'étude du ciment ternaire serait encadrée par l'équation 29.

$$\text{Système ternaire} = 70\% \text{CEM I} + X\% \text{MK} + Y\% \text{PG}$$

*Équation 29*

Où  $X$  et  $Y$  représentent les valeurs des taux d'utilisation respectifs de l'argile calcinée et de la poussière de granite avec  $X, Y \in \{10, 15, 20 / X + Y = 30\}$

## **Chapitre 5 : Etude Des Ciments Ternaire**

## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude complète des ciments ternaires à travers des pâtes de ciment et du mortier normal. L'objectif est d'analyser l'influence de la combinaison de l'argile calcinée (MK) et de la poussière de granite (PG) sur les mécanismes d'hydratation, la microstructure, les propriétés physiques, mécaniques et de durabilité du mortier. Le suivi d'hydratation a été abordé sur les pâtes de ciment à travers l'identification des hydrates formés et la quantification de la portlandite en couplant l'ATG, la DRX et l'infrarouge. Toutes les analyses des ciments ternaires auront deux références de comparaison qui sont le ciment témoin et le ciment binaire contenant 30% d'argile calcinée (MK30).

### 1. Confection des pâtes de ciment et éprouvettes de mortier

Les pâtes et les mortiers des ciments témoins et ternaires ont été élaborés en substituant le CEM I par une combinaison d'argile calcinée et de la poussière de granite à une hauteur de 30% en masse. Pour les mortiers, la quantité de sable reste constante pour toutes les formulations. Les échantillons ternaires (pâtes et mortiers) sont notés respectivement MK10PG20, MK15PG15 et MK20PG10 et décrits sur la figure 57.

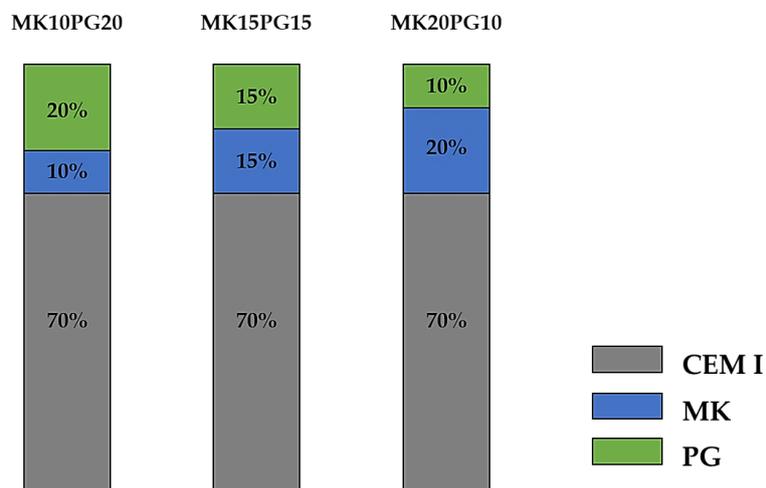


Figure 55: Compositions des pâtes des ciments ternaires

## **2. Analyse microstructurale de l'influence des additions sur les pâtes de ciment**

L'analyse microstructurale a été menée afin d'étudier l'influence de la combinaison des additions, sur les mécanismes et la cinétique d'hydratation du ciment. Ces pâtes de ciment ont été préparées à consistances égales (voir paragraphes 3.1), gardées hermétiquement dans des bouteilles plastiques afin d'éviter toute évaporation d'eau. Aux échéances 28 et 90 jours de cure, elles ont été broyées dans les mêmes conditions et tamisées au tamis 80  $\mu\text{m}$ . Après broyage, les poudres ont été séchées à 40°C pendant 24h dans le but d'éliminer toute l'eau libre.

Après séchage, les poudres ont été soumises à l'analyse Infrarouge, la diffraction des rayons X (DRX) et la thermogravimétrie (ATG). Le but de ces analyses est de suivre l'hydratation du CEM I en présence des additions minérales. Il s'agit d'identifier de manière qualitative et quantitative les hydrates formés en présence des additions.

### **2.1 Analyse infrarouge**

Cette analyse a pour but d'identifier, à travers les vibrations des liaisons atomiques, la présence des hydrates formés durant l'hydratation des ciments ternaires. Les résultats sont présentés sur les figures 58 (échantillons de 28 jours de cure) et 59 (échantillons de 90 jours de cure).

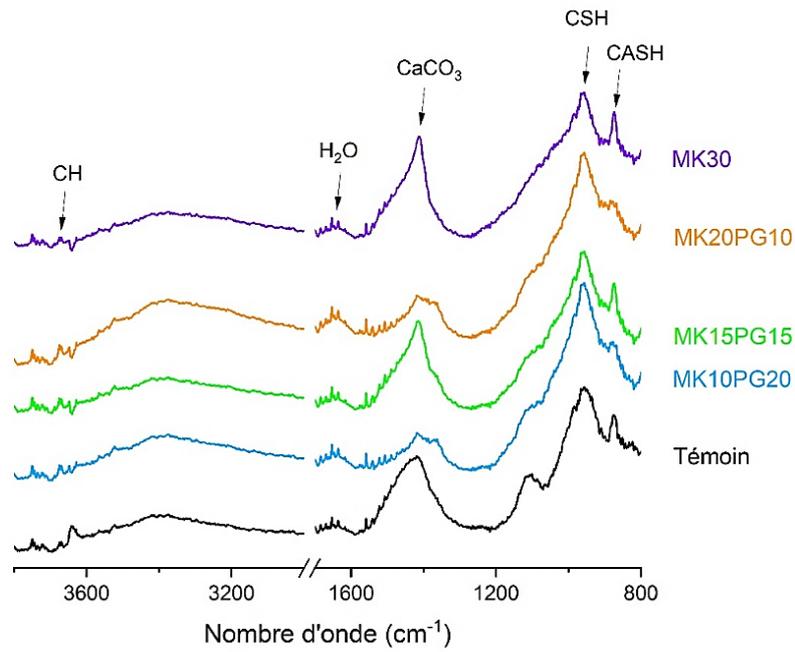


Figure 56: Spectres infrarouges des pâtes des ciments ternaires de 28 jours de cure

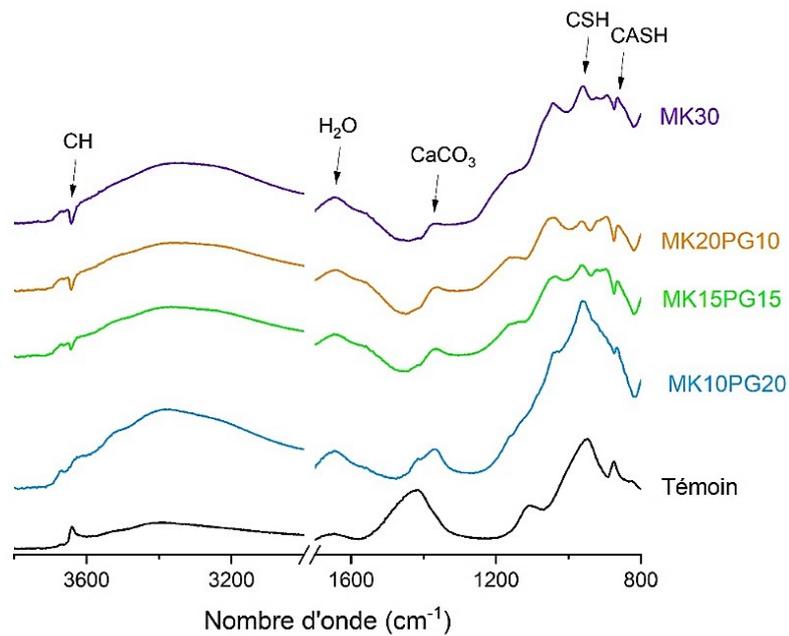


Figure 57: Spectres infrarouges des pâtes des ciments ternaires de 90 jours de cure

Sur ces figures, on note des pics à  $3640\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations des liaisons Ca-OH [94] révélant la présence de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). L'analyse de l'intensité du signal montre que le pic est beaucoup plus net et intense pour la pâte de référence. Il diminue et

devient moins identifiable au fur et à mesure que la teneur en argile calcinée augmente. Ce résultat traduit donc la diminution de la portlandite à travers la réactivité de l'argile calcinée.

Les pics autour de  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons du groupe hydroxyle O-H, ils caractérisent l'eau libre ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [95]. L'intensité du signal à ce nombre d'onde est plus faible pour la pâte de référence et légèrement supérieure pour les ciments ternaires et ceci quel que soit l'âge de cure des échantillons. Ce résultat justifie la demande en eau des ciments ternaires présentée au paragraphe IV. En effet, les ciments ternaires ayant théoriquement une grande finesse comparée au ciment de référence, ils demandent un peu plus d'eau pour une bonne ouvrabilité. Mais cette eau n'est pas entièrement utilisée pour l'hydratation du ciment. Ainsi, le surplus se trouve piégé dans les micropores.

Les pics à  $1400\text{ cm}^{-1}$  résultent des vibrations des liaisons C-O correspondant aux calcites ( $\text{CaCO}_3$ ) [94,96]. Vue l'intensité des signaux, la combinaison d'argile calcinée et du granite permet de réduire la calcite dans les composites.

Les pics identifiés entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons Si-O ou Al-O, caractéristiques des gels CSH ou CASH [94,97,98]. Ces pics sont assez réguliers pour les échantillons de 28 jours et ne révèlent aucune modification de la microstructure des pâtes de ciment. A 90 jours, le système MK10PG20 qui contient moins d'argile calcinée et plus de granite a une allure qui se rapproche du ciment témoin, mais les systèmes MK15PG15 et MK20PG10, qui contiennent plus d'argile calcinée que du granite, présentent une allure presque similaire à celle du MK30. Et on peut constater que les nouvelles bosses deviennent de plus en plus nombreuses lorsque la teneur en argile calcinée augmente. Ceci traduit l'apparition des nouveaux hydrates formés par la réaction pouzzolanique de l'argile calcinée.

Bien que cette analyse ait permis d'identifier certains hydrates surtout l'apparition des nouveaux types d'hydrates provenant de la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée, il est judicieux de confirmer cette apparition par d'autres types d'analyses complémentaires telles que l'analyse aux rayons X.

## **2.2 Analyse DRX**

Les résultats de la DRX sont présentés sur les figures 60 (échantillons de 28 jours de cure) et 61 (échantillons de 90 jours de cure). Ces diffractogrammes permettent d'identifier les

hydrates formés en présence d'argile calcinée seule et de la combinaison d'argile calcinée et de la poussière de granite.

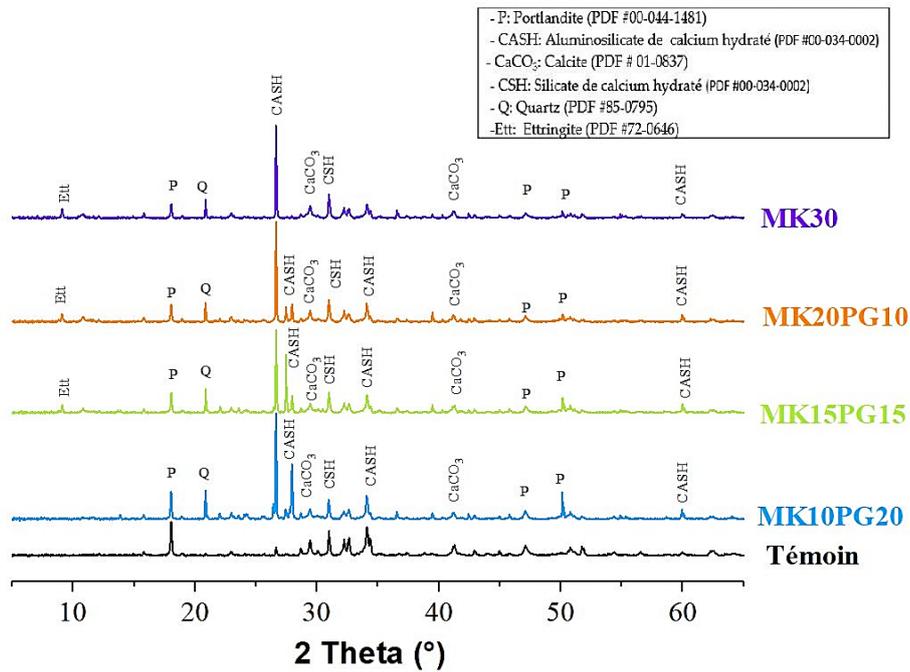


Figure 58: Diffractogrammes des pâtes des ciments ternaires de 28 jours de cure

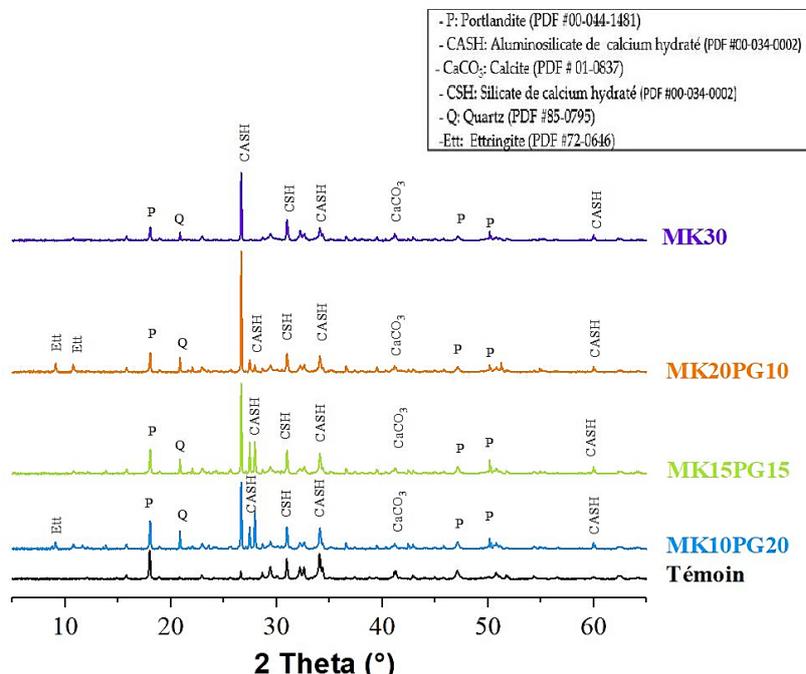


Figure 59: Diffractogrammes des pâtes des ciments ternaires de 90 jours de cure

Sur ces diffractogrammes, quel que soit l'âge des échantillons, les hydrates identifiés sont les mêmes avec des intensités qui varient quelques fois pour certains types d'hydrates. Les

principaux hydrates identifiés sont la portlandite, les CSH et les CASH. On note également quelques traces de calcite et d'ettringite.

Une première observation montre que quel que soit l'âge de cure des échantillons, la présence de la portlandite diminue progressivement au fur et à mesure que la teneur en argile calcinée augmente. Et inversement, on constate une augmentation des pics correspondant aux aluminosilicates de calcium hydratés (CASH). Ceci montre la fixation de la portlandite par les aluminosilicates apportés par l'argile calcinée. Il faut aussi signaler qu'il n'y a très peu de CASH dans le ciment témoin et le MK30, mais dans les systèmes ternaires, on remarque leur présence assez abondante. D'une part, ces résultats confirment ceux de l'infrarouge qui ont révélé une présence abondante des CASH dans les ciments ternaires. D'autre part, l'analyse infrarouge a montré qu'à travers la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée, on a observé une apparition de nouveaux hydrates qui peuvent potentiellement s'apparenter aux CASH ; ainsi, l'hypothèse la plus plausible pouvant expliquer ces résultats serait basée sur la nature de ces hydrates. En effet, on peut dire les CASH formés par la réaction pouzzolanique de l'argile calcinée seraient des gels amorphes donc difficilement identifiables par la DRX. Cependant, les CASH identifiés par la DRX seraient issus de l'interaction argile calcinée - poussière de granite ; ce qui leur confère une structure un peu plus cristallisée ou semi-cristallisée.

Une fois de plus, l'hypothèse de l'interaction argile calcinée -poussière de granite conduisant à la formation d'un nouveau type d'hydrates est confirmée par la DRX. Dans la dernière partie de cette analyse microstructurale, les échantillons seront soumis à l'ATG afin de confirmer qualitativement tous les hydrates identifiés par les analyses infrarouge et DRX et de quantifier certains types d'hydrates.

### **2.3 Analyse thermogravimétrique**

Le but de cette analyse est d'étudier les changements de phase qui s'opèrent, sous l'effet de la température, dans la microstructure des poudres des ciments ternaires afin d'identifier les hydrates présents dans ces derniers. Pour certains hydrates, les températures de transformations sont connues, ainsi ils seront quantifiés afin de comprendre leurs évolutions en fonction des taux d'additions minérales utilisés et de l'âge de cure des ciments.

Les résultats des figures 62 et 63 montrent, pour chaque échantillon, l'évolution de la perte de masse et sa dérivée sous l'effet de la température. Les dérivées renseignent sur les types de changements qui ont eu lieu (endothermique ou exothermique) sous l'effet de la température.

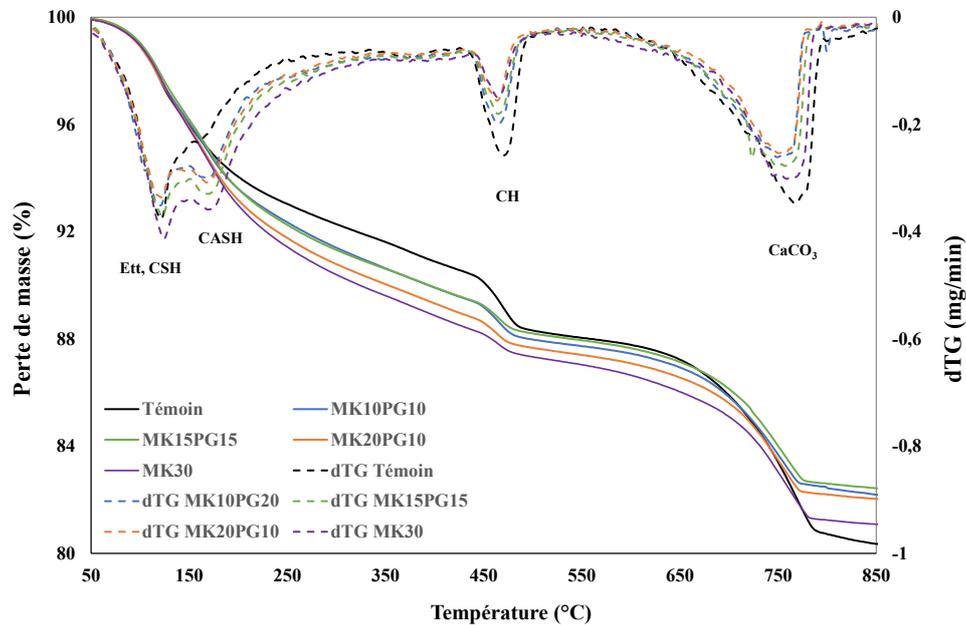


Figure 60: Thermogrammes des pâtes des ciments ternaires de 28 jours de cure

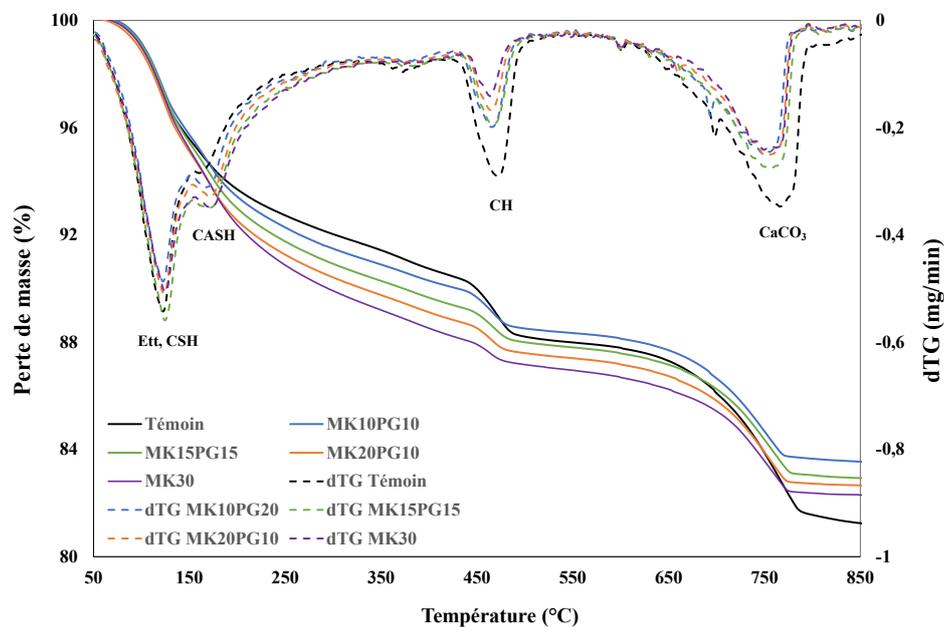


Figure 61: Thermogrammes des pâtes des ciments ternaires de 90 jours de cure

Les thermogrammes des pertes de masse présentent des similitudes pour tous les échantillons quel que soit l'âge de cure des hydrates. Sauf pour des températures autour de 180 °C où on

peut constater une légère différence des systèmes ternaires et du MK30 comparés au ciment de référence. En effet, quel que soit l'âge de cure des échantillons, on peut remarquer que les pics endothermiques autour de 180 °C sont plus présents et nets dans les ciments ternaires et le MK30 tandis que dans le ciment de référence, ce pic est quasi-inexistant. Ces thermogrammes montrent bien la formation des CASH dont la présence est beaucoup révélée dans les ciments ternaires et le MK30 ; ce qui confirme les résultats de l'analyse microstructurale. Sur les courbes des dérivées, pour tous les échantillons, les changements observés sont endothermiques. Les pics à 100 °C sont relatifs à la déshydratation des CSH et de l'ettringite (AFt) [62,99–101]. Les pics à 180 °C correspondent à la déshydratation des CASH [102]. Les pics autour de 450 °C correspondent à la déshydratation de la portlandite et ceux à 800 °C à la décomposition de la calcite.

A partir des courbes des pertes de masses, les hydrates comme la portlandite et la calcite ont été estimés et résumés dans le tableau 18. Ces résultats montrent bien que malgré la présence de la poussière de granite, la réaction pouzzolanique de l'argile calcinée continue en fixant la portlandite dont on voit le volume diminuer au fur et à mesure que le taux d'argile calcinée augmente dans les ciments. On note aussi l'intérêt de la combinaison des deux additions sur la présence de la calcite. On constate ainsi, que la calcite diminue systématiquement dans le système ternaire par rapport au ciment de référence ; ce qui est bénéfique pour les composites.

*Tableau 19: Evaluation de la portlandite et de la calcite dans les pâtes des ciments ternaires*

Période de cure	28 Jours		90 Jours	
	CH (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	CH (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)
Témoin	9,69	19,12	9,74	16,70
MK10PG20	6,60	13,08	6,40	11,58
MK15PG15	5,63	13,15	5,77	11,83
MK20PG10	5,09	12,74	4,90	11,60
MK30	4,65	14,17	4,20	11,26

### 3. Propriétés physiques des ciments ternaires

#### 3.1 Consistance normale et stabilité volumique

Les résultats des demandes en eau des ciments présentés sur la figure 64 montrent que la demande en eau est beaucoup plus influencée par l'argile calcinée que la poussière de granite. On remarque que la demande en eau augmente au fur et à mesure que le taux d'argile calcinée augmente.

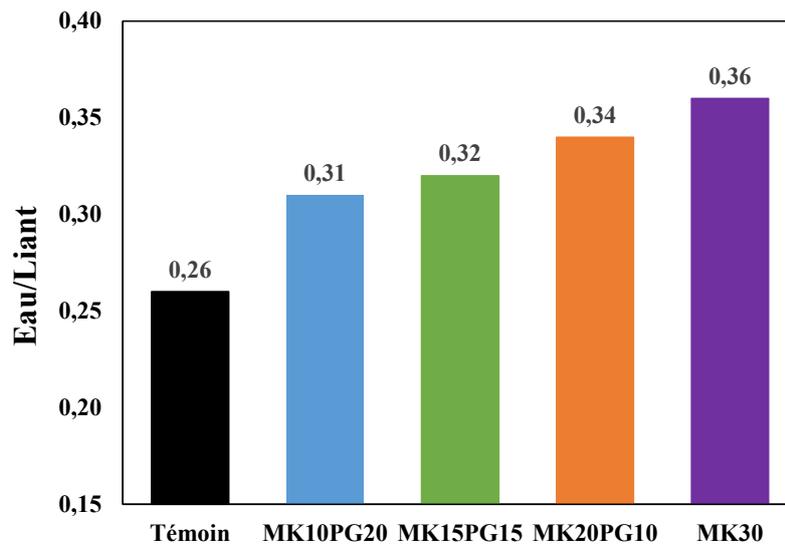


Figure 62: Consistances normales des ciments ternaires

Ces résultats ont été justifiés au chapitre précédent sur les ciments binaires. En effet, la finesse et la grande surface spécifique d'argile calcinée comparée au CEM I et à la poussière de granite induisent une grande demande en eau pour assurer la consistance des pâtes de ciment.

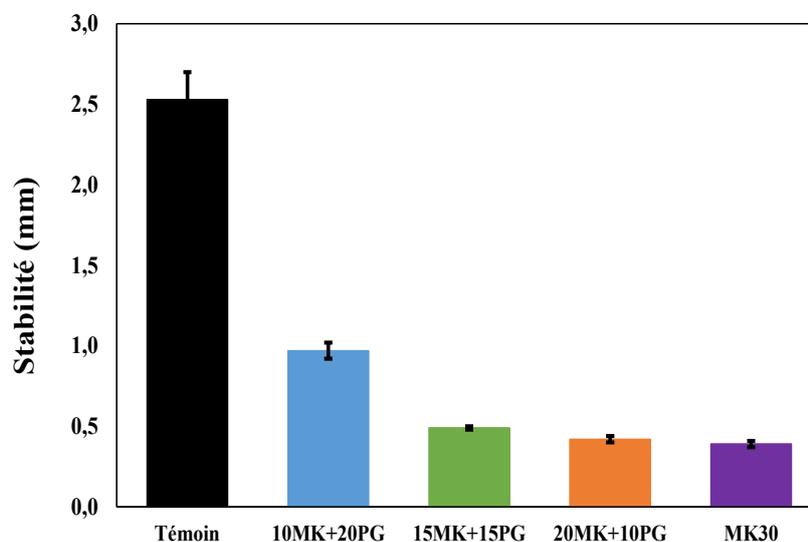


Figure 63: Stabilité volumique des ciments ternaires

Les résultats de l'expansion présentés sur la figure 65 montrent une nette diminution de l'expansion volumique des pâtes des ciments ternaires comparées au ciment de référence ; pour les systèmes MK15PG15 et MK20PG10, la valeur de l'expansion est pratiquement égale à celle du MK30 qui est la plus faible du système binaire. Il est à rappeler que l'expansion est due généralement à la présence de la chaux libre et du magnésium dans la pâte de ciment. Ainsi, en combinant deux additions contenant moins d'éléments expansifs, d'une part, on réduit par l'effet de dilution l'expansion des pâtes. D'autre part, la réactivité pouzzolanique d'argile calcinée combinée à l'effet de dilution permet de diminuer d'avantage l'expansion.

### 3.2 Temps de prise

Les résultats des temps de prise des ciments sont présentés sur la figure 66. Cet essai ne permet pas de dissocier la prise chimique de la prise physique, il a été fait à consistance égale. Ainsi, les interprétations ne seront basées que sur la prise chimique.

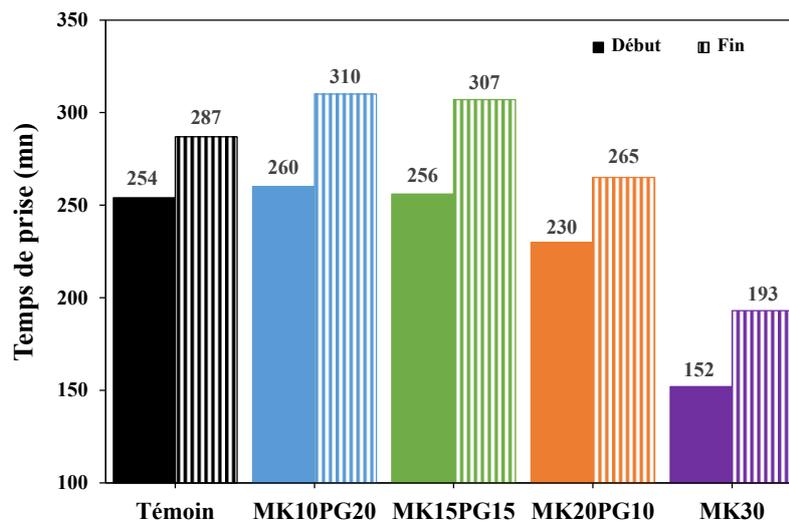


Figure 64: Début et fin de prise des ciments ternaires

Les résultats montrent que, pour MK10PG20 et MK15PG15, les temps de début et de fin de prises sont légèrement supérieurs à ceux du ciment témoin. Pour le MK20PG10, les temps de début et fin de prise sont inférieurs à ceux du ciment témoin. En rappelant les résultats des ciments binaires (paragraphe III.2 du chapitre IV), on avait constaté que la poussière de granite n'avait pas affecté les temps de prise et l'argile calcinée avait tendance à diminuer le temps de prise. La combinaison des deux additions a tendance à réduire le temps de prise au fur et à mesure que la teneur en argile calcinée augmente dans les composites. Cette tendance

est logiquement justifiée par la finesse et la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée. Globalement, on note une durée moyenne de prise de  $41 \pm 9$  minutes ; qui est inférieure aux durées moyennes de prise des ciments binaires ( $42 \pm 7$  minutes pour le MK et  $45 \pm 9$  minutes pour la PG). Comparativement au MK30, la cinétique de prise est réduite pour l'ensemble des ciments ternaires. Mais au fur et à mesure que la teneur en argile calcinée augmente, on constate une diminution des temps de début et de fin de prise. Ces résultats s'expliquent par la réactivité de l'argile calcinée qui multiplie les sites de nucléations entraînant une rapide dissolution des constituants du ciment anhydre.

### 3.3 Chaleur d'hydratation

L'essai de la chaleur d'hydratation a été réalisé sur des mortiers afin de comprendre l'influence des additions sur la chaleur dégagée durant l'hydratation du ciment. Il faut rappeler que l'hydratation du ciment est un phénomène exothermique [100;102]. Durant les premières heures d'hydratation, il y a un fort dégagement de la température dû aux différentes phases d'hydratation. Connaissant les chaleurs spécifiques des constituants du mortier, la chaleur totale dégagée pour chaque type de ciment a été calculée à partir de l'évolution de la température enregistrée durant l'hydratation. Un exemple de calcul est présenté en annexe 5.

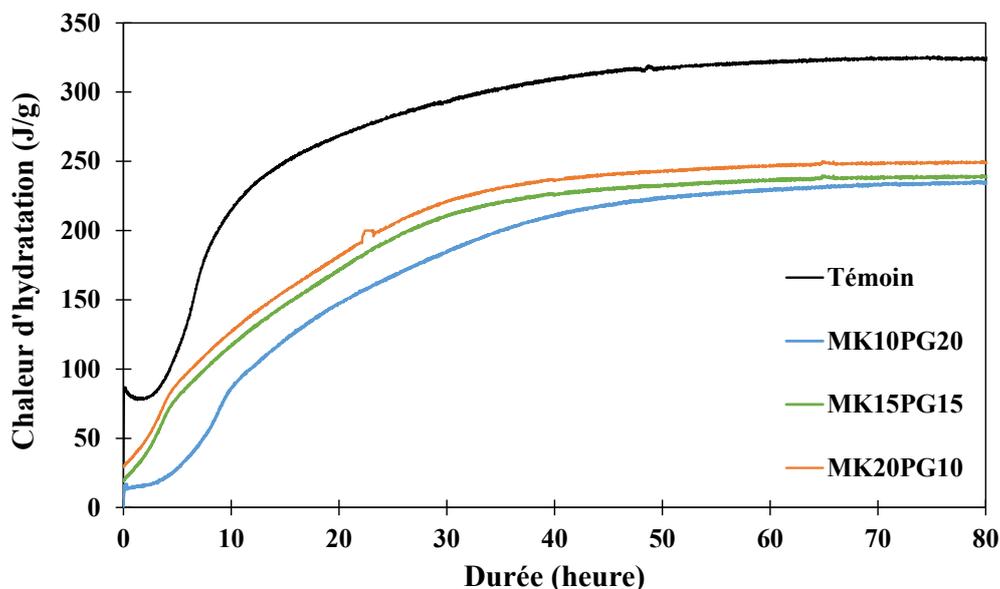


Figure 65: Résultats des chaleurs d'hydratation des ciments ternaires

Les valeurs de chaleur d'hydratation présentées sur la figure 67 montrent que pour l'ensemble du système ternaire, la chaleur dégagée est nettement inférieure à celle dégagée par le ciment témoin. En observant les différents ciments ternaires, on constate une augmentation de la chaleur en fonction de l'augmentation du taux d'argile calcinée, ou inversement, une diminution de la chaleur en fonction de l'augmentation du taux de la poussière de granite.

Les résultats de l'ensemble des ciments ternaires par rapport au ciment témoin s'expliquent par l'effet de dilution du ciment par la combinaison des deux additions. En effet, l'analyse minéralogique du ciment réalisée au chapitre 3 (paragraphe 2) a montré que le CEM I est constitué majoritairement des  $C_3S$  et l'hydratation de ceux-ci est très exothermique [103,104]. Ainsi, la dilution a induit une diminution du volume des  $C_3S$  dans l'ensemble des ciments ternaires, d'où la diminution de la chaleur d'hydratation.

En comparant les systèmes ternaires entre eux, on remarque que, plus il y'a d'argile calcinée dans le système, plus la chaleur dégagée est élevée. En effet, grâce à la finesse des particules de l'argile calcinée, il se crée beaucoup de sites de nucléation favorisant une accélération de l'hydratation des constituants du ciment ; ce qui augmente la chaleur en présence de l'argile calcinée. A contrario, la poussière de granite contient beaucoup plus du quartz cristallisé, qui est chimiquement inerte. Sa présence produit alors l'effet inverse sur les mécanismes d'hydratation ; ce qui diminue la chaleur d'hydratation.

### **3.4 Retrait total**

Dans cette partie, nous avons étudié le retrait total et les pertes de masse des ciments. Les résultats présentés sur la figure 66 montrent deux phases de retrait pour tous les échantillons. La première phase de 0 à 5 jours est caractérisée par une forte pente. A ce stade, la matrice cimentaire des mortiers n'est pas suffisamment rigide pour opposer de résistance aux pressions capillaires qui provoquent le retrait. Toutefois, on remarque que les échantillons contenant le plus d'argile calcinée présentent des cinétiques moins fortes. Ce qui est probablement dû à la réaction pouzzolanique qui commence déjà à cet âge par la formation de nouveaux hydrates qui apportent plus de rigidité à la matrice cimentaire.

La deuxième phase se traduit par une stabilisation progressive du retrait au-delà du 5<sup>ème</sup> jour. A cet âge, pour tous les types de ciment, les hydrates sont suffisamment nombreux, stables et

permettent d'opposer au développement de la pression capillaire. On constate également que tous les échantillons présentent de retrais supérieurs à celui du binaire MK30. Ces résultats sont dus d'une part à la réduction de l'eau évaporable à cause de la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée et d'autre part par la rigidité de la microstructure des pâtes contenant l'argile calcinée.

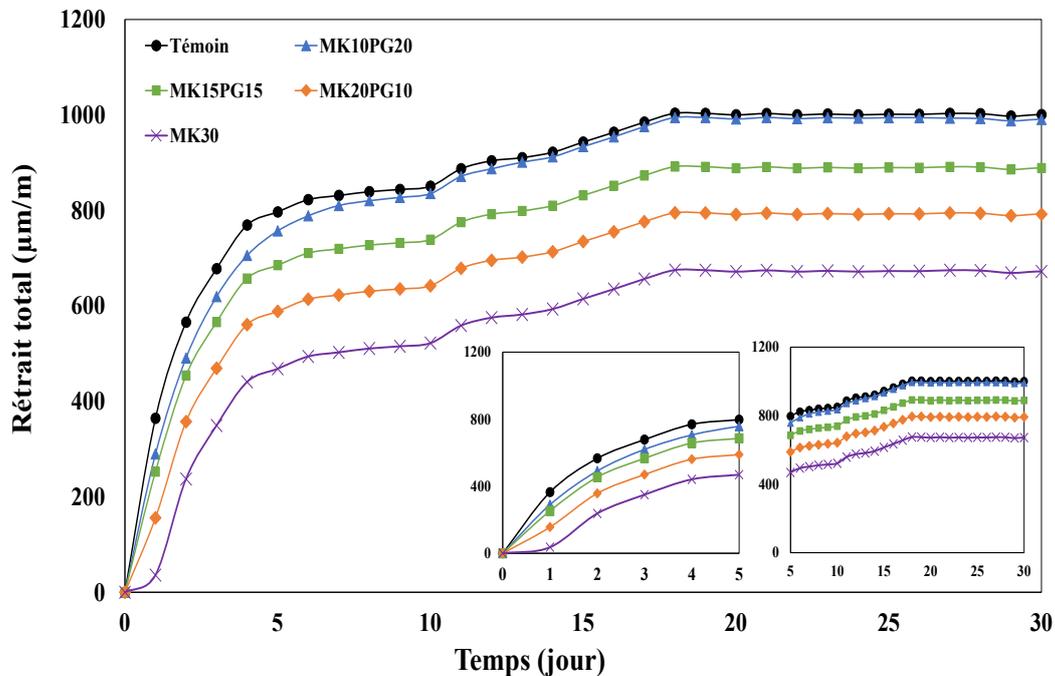


Figure 66: Retrait total des mortiers des ciments ternaires

Les courbes de la figures 67 représentent l'évolution du retrait en fonction de la perte de masse. Ces courbes peuvent être également décomposées en deux parties. Une première partie assez raide où les retrais sont faibles pour des pertes de masse importantes. Ces pertes de masses qui affectent peu le retrait sont dues, en grande partie, au départ d'eau dans les pores de plus gros diamètre. Dans cette zone également, la contribution des échantillons contenant plus d'argile calcinée est perceptible. En effet, l'argile calcinée, par sa réactivité pouzzolanique, utilise l'eau libre pour produire des hydrates qui viennent progressivement combler les pores.

Dans la seconde partie, on constate que la perte de masse devient de plus en plus faible tandis que le retrait continue d'augmenter. Ces résultats s'expliquent d'une part par le fait que les départs d'eau dans les pores de plus petits diamètres qui se font lentement ne sont pas très perceptibles mais influencent grandement le retrait. D'autres parts, à perte de masse égale, on

constate que le retrait est plus élevé pour les échantillons contenant moins d'argile calcinée, étant donné que le retrait est dû au départ d'eau des micropores, on peut conclure que la présence de l'argile calcinée a permis de réduire les micropores dans les matrices cimentaires. Le facteur de densification de la microstructure par l'argile calcinée peut aussi expliquer ce résultat.

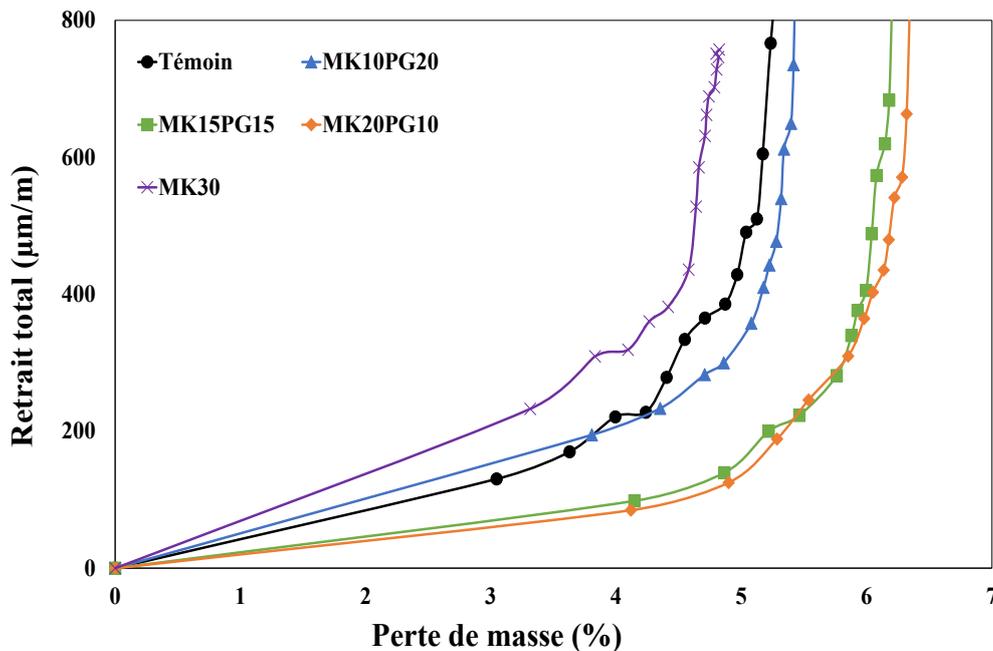


Figure 67: Retrait total en fonction de la perte de masse

#### 4. Résistance mécanique

Les résistances à la compression ont été évaluées sur des demi-éprouvettes prismatiques obtenues après la flexion sur les éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  conformément à la norme EN 96-1 [70]. Les valeurs représentées dans la figure 70 sont des valeurs moyennes d'au moins 6 éprouvettes. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux résistances à la compression qui ont été évaluées à 28 et 90 jours.

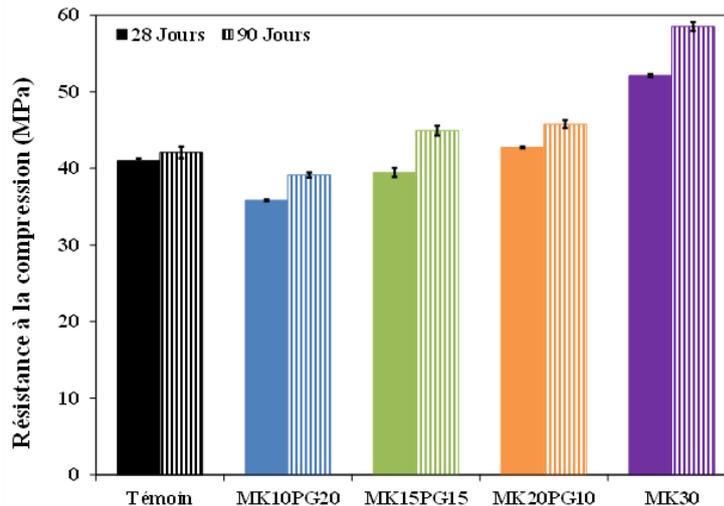


Figure 68 : Résistances à la compression des ciments ternaires à 28 et 90 jours de cure

La figure 70 synthétise les résultats de résistances à 28 et à 90 jours de tous les ciments ternaires et du MK20. Les tendances d'évolution des résistances sont identiques pour les échantillons de 28 et 90 jours de cure (excepté le ciment témoin).

Pour les échantillons de 28 jours, on note une légère diminution de la résistance pour le système MK10PG20 par rapport au système témoin. Ceci est liée à la grande proportion de poussière de granite qui est inerte par rapport à l'argile calcinée qui est réactif mais en faible proportion. Au fur et à mesure que la teneur en argile calcinée augmente, les résistances sont améliorées au point que pour MK20PG10, la résistance dépasse celle du témoin. Le MK15PG15 a la même résistance que le ciment témoin. Et le ciment binaire MK30 est de loin plus résistant. Ces résultats confirment ceux de la microstructure qui ont montré l'amélioration de la matrice à travers la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée et l'interaction argile calcinée -poussière de granite.

Pour les échantillons de 90 jours, les résultats sont encore meilleurs. Pour le système MK10PG20, la résistance est quasiment égale à celle du témoin et à partir de MK15PG15, elle dépasse complètement la résistance du témoin. Ces résultats observés sur le long terme sont dus à la continuité de l'hydratation du ciment et au raffinement des pores par l'activité pouzzolanique de l'argile calcinée et l'interaction argile calcinée -poussière de granite.

Au vu de ces résultats mécaniques, bien que le système binaire MK30 présente les meilleures performances mécaniques, on peut dire que le système ternaire MK20PG10 représente la

meilleure option, il permet de réduire de 30% le CEM I tout en améliorant les performances mécaniques et en réduisant l'énergie de calcination de l'argile qui représente quasiment la moitié de l'énergie de calcination du clinker. Pour une meilleure optimisation et pour certains types d'application, le système MK15PG15, qui donne pratiquement la même résistance que le ciment témoin, pourrait être le bon choix.

Bien que les résultats mécaniques soient améliorés, il est important d'analyser la capacité des ciments élaborés à conserver leurs propriétés (physiques et mécaniques) dans le temps, face aux différentes agressions des milieux dans lesquels ils seront exposés. Dans le paragraphe qui suit, nous avons étudié l'influence de la combinaison des additions sur les indicateurs de durabilité.

## 5. Durabilité des ciments ternaires

L'étude de la durabilité des ciments ternaires a porté sur la porosité accessible à l'eau, l'absorption d'eau par capillarité, l'attaque à l'acide sulfurique (concentration volumique de 3%), la diffusion des ions chlorures et la lixiviation au nitrate d'ammonium. L'ensemble des essais de durabilité a été réalisé sur des échantillons de 28 jours et de 90 jours de cure.

### 5.1 Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau, bien qu'elle soit une propriété physique, est un des indicateurs de durabilité des matériaux cimentaires. L'essai a été réalisé sur des éprouvettes prismatiques de mortiers et les résultats sont présentés sur la figure 71.

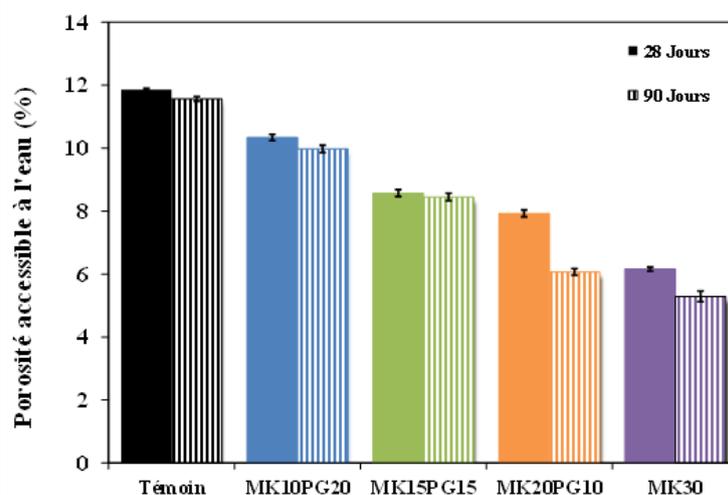


Figure 69: Porosité accessible à l'eau en fonction de l'âge de cure des ciments ternaires

On observe que, quel que soit l'âge considéré, pour l'ensemble des ciments ternaires, les porosités accessibles à l'eau sont inférieures à celle du ciment de témoin. Comparés aux résultats des ciments binaires au chapitre 4 (paragraphe 4.1), on peut dire que la synergie argile calcinée -poussière de granite influence positivement la porosité. Pour les échantillons de 28 jours de cure, en substituant le ciment par 30 % d'argile calcinée dans le système binaire (MK30), on constate une réduction de porosité d'environ 48 % par rapport au témoin, dans les systèmes ternaires, la porosité diminue de 13 %, 28 % et 33 % respectivement pour MK10PG20, MK15PG15 et MK20PG10. A 90 jours, on observe une diminution de porosité de 55 % pour le MK30, dans les systèmes ternaires, les diminutions sont de 16 %, 29 % et 49 % respectivement pour MK10PG20, MK15PG15 et MK20PG10. En analysant ces résultats, on remarque que la porosité est largement influencée par la présence de l'argile calcinée ; en effet, elle contribue à la réduction de la porosité et son influence est davantage bénéfique à long terme. Quand on compare les résultats des ciments ternaires entre eux, on remarque que la porosité diminue quand la proportion en argile calcinée augmente. Ces résultats sont aussi attribuables à la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée. Les hydrates formés par la réaction pouzzolanique remplissent les pores au fur et à mesure de leur formation. Ceci conduit à réduire la porosité, à augmenter la tortuosité des pores et enfin à densifier la matrice. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Morsy et al. [105] qui, en utilisant l'argile calcinée et le nanométrakaolin dans le mortier, sont passés de méso pores (10 – 100 nm) pour le mortier témoin aux pores dont les tailles varient 4 à 20 nm

## **5.2 Absorption capillaire et sorptivité**

L'essai d'absorption capillaire permet de déterminer les cinétiques de remplissage des pores. Dans cette partie, nous nous intéressons à la cinétique de remplissages des petits pores dits pores capillaires. Cet essai permet aussi de déterminer, à travers la sorptivité, l'évolution du rayon moyen des pores capillaires.

La sorptivité est définie comme la cinétique de remplissage des pores capillaires. Elle est directement reliée au rayon moyen des pores. Ainsi, l'évolution de la sorptivité permet de suivre l'évolution des rayons moyens des pores capillaires.

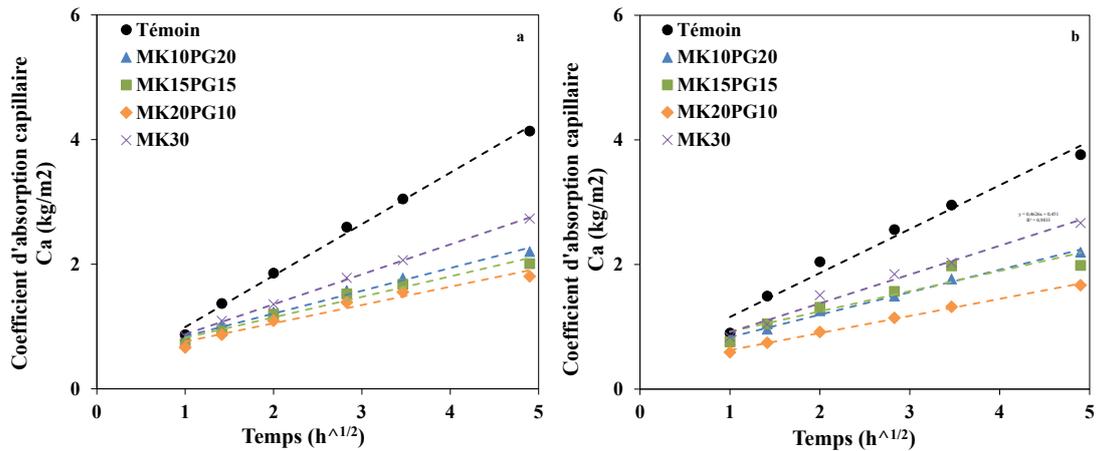


Figure 70: Absorption capillaire des ciments ternaires à 28 jours (a) et à 90 jours (b) de cure

Les résultats de la figure 72 montrent l'évolution de l'absorption d'eau des ciments ternaires et du binaire. Le remplissage des pores capillaires commence à partir d'une heure jusqu'à 24 heures. On remarque qu'entre 28 jours et 90 jours de cure, l'absorption d'eau n'a pas trop évolué. Quel que soit l'âge de cure considéré, la tendance est identique ; tous les ciments ternaires présentent une absorption capillaire inférieure à celle du témoin et du binaire MK30, bien que le MK30 soit inférieure au témoin. On constate aussi que les échantillons contenant plus d'argile calcinée absorbent moins. Ces résultats montrent que le système ternaire présente un avantage du fait de la limitation des échanges de fluides avec le milieu extérieur.

Pour analyser la sorptivité des différents échantillons, l'ensemble des points d'absorption peut être approché par une droite de régression définie par l'équation 29.

$$\text{Abs}(t) = S\sqrt{t} + \text{Abs}_0 \tag{Equation 30}$$

Où

Abs (t) représente l'absorption en fonction du temps,

Abs<sub>0</sub> représente l'absorption initiale,

S représente la sorptivité,

A partir des différentes droites de régression, l'absorption en 24 heures, la sorptivité et l'évolution du rayon moyen des pores sont synthétisées dans le tableau 20. Pour l'ensemble

des ciments ternaires, l'absorption d'eau en 24 heures est inférieure à celle du ciment témoin quel que soit l'échéance de cure considérée. Pour le MK30, on enregistre aussi une diminution d'absorption d'eau par rapport au témoin, mais elle reste légèrement supérieure à celle des systèmes ternaires. En analysant les valeurs de la sorptivité, pour les échantillons de 28 jours, on observe une diminution de 56 %, 60 %, 64 % et 42 % respectivement pour MK10PG20, MK15PG15, MK20PG10 et MK30 et pour ceux de 90 jours, les diminutions sont respectivement de 49 %, 54 %, 54 % et 34 %. Ces résultats montrent que, bien que la porosité des ciments ternaires soit légèrement supérieure à celle du binaire MK30, on termes de sorptivité, le système ternaire permet de mieux ralentir l'absorption d'eau dans les mortiers. Ces résultats sont aussi confirmés par les travaux de Hatungimana et al. [106] qui ont observé une diminution de sorptivité de 41 % pour 15 % de fumée de silice dans le mortier. Les travaux de Savadogo et al. [4] sur la durabilité du mortier contenant la poudre de mâchefer n'ont montré aucune amélioration de la porosité ; on observe au contraire une augmentation de la taille des méso pores avec l'augmentation du taux de la poudre de mâchefer. Ces résultats sont probablement dus à l'inertie chimique de la poudre de mâchefer. L'ensemble des résultats montrent que, grâce à la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée, les rayons moyens des pores des ciments ternaires ont diminué ; ce qui est en adéquation avec les résultats de la porosité accessible à l'eau.

Tableau 20: Absorption capillaire et sorptivité des ciments ternaires

Echantillon	Abs <sub>24h</sub> (kg/m <sup>2</sup> )	Sorptivité (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>1/2</sup> )	Evolution du rayon moyen des pores	Coef. De corrélation de la droite de régression
<b>28 Jours</b>				
Témoin	4,14	0,826	*	0,995
MK10PG20	2,2	0,365	--	0,986
MK15PG15	2,01	0,329	---	0,972
MK20PG10	1,81	0,294	----	0,963
MK30	2,73	0,4807	-	0,999
<b>90 Jours</b>				
Témoin	3,76	0,705	*	0,974
MK10PG20	2,198	0,36	--	0,993
MK15PG15	1,99	0,324	---	0,886
MK20PG10	1,67	0,324	----	0,997
MK30	2,66	0,463	-	0,983

Abs<sub>24</sub> : absorption d'eau en 24h ;

\* : rayon moyen des pores des ciments ternaires ;

-, --, ---, ---- : diminution du rayon moyen des pores par rapport au témoin

### 5.3 Attaque à l'acide sulfurique

L'essai d'attaque à l'acide sulfurique a été réalisé sur des éprouvettes de mortier de 28 et 90 jours d'âge de cure. Les résultats synthétisés sont présentés sur la figure 73 et les détails en annexe 6.

L'observation des résultats montre que, comme pour le ciment témoin, les dommages causés sur les échantillons sont plus importants que lorsque la période d'exposition à la solution acide est importante ; et ceci quel que soit l'âge de cure des échantillons. Pour les échantillons de 28 jours de cure, les dégradations observées à 28 jours d'exposition à la solution acide sont de l'ordre de 50 %, 33 %, 28 %, 12 % et 20 % respectivement pour le témoin, le MK10PG20, le MK15PG15, le MK20PG10 et le ciment binaire MK30. Pour ceux de 90 jours, les valeurs sont 30 %, 19 %, 11 %, 9 % et 1% respectivement pour le témoin, le MK10PG20, le MK15PG15, le MK20PG10 et le ciment binaire MK30.

A 28 jours, tous les ciments ternaires présentent de meilleures résistances à l'attaque acide comparés au ciment de référence et même au ciment binaire MK30. Pour les échantillons de 90 jours, les tendances sont encore meilleures mais à cet âge, le ciment binaire présente une meilleure résistance comparée à celles de tous les autres échantillons.

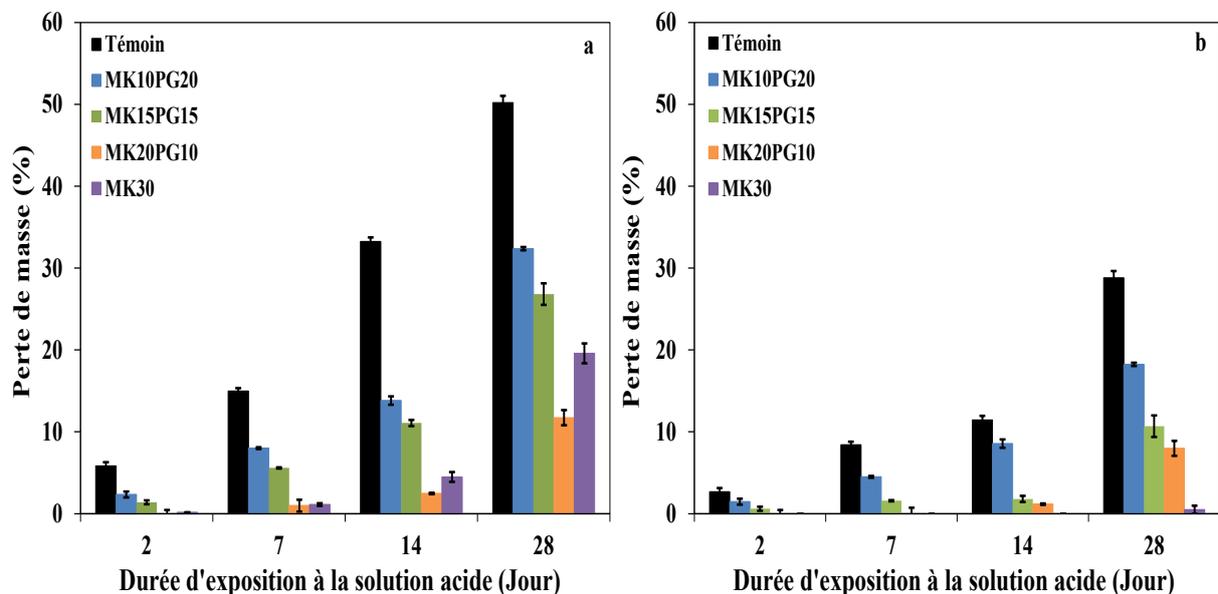


Figure 71: Résultats de l'attaque à l'acide sulfurique sur des mortiers des ciments ternaires de 28 jours (a) et de 90 jours (b) de cure

L'ensemble des résultats observés peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs :

Premièrement, il faut rappeler que parmi tous les hydrates formés durant l'hydratation du ciment, la portlandite est la plus soluble et dans les ciments binaire et ternaires, son volume est réduit d'une part par l'effet de dilution et d'autre part par la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée qui tend à former des hydrates moins solubles.

Deuxièmement, à 28 jours, pour le MK30, la réactivité pouzzolanique est plus intense et toujours en cours, donc certains hydrates sont dans une phase de transition donc instables ; ce qui justifie sa diminution de résistance par rapport aux ciments ternaires. Et à 90 jours, la plupart des hydrates est stable donc présente une meilleure résistance à l'agression acide.

Troisièmement, la dissolution des hydrates est induite par un gradient de concentration en calcium entre la solution interstitielle et la solution acide. Ainsi, la dégradation est d'autant plus importante que le pH de la solution interstitielle est élevé. La réaction pouzzolanique contribue à réduire la portlandite dans la solution interstitielle et augmenter la capacité des CSH à sorber les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  donc diminuer la présence des alcalins dans la solution interstitielle. Lorsque la présence des alcalins et de la portlandite dans la solution interstitielle diminue, le pH de la solution interstitielle est réajusté au pH d'équilibre des CSH. Or, les CSH provenant de la réaction pouzzolanique présentent généralement un rapport C/S plus faible (inférieur à celui des CSH formés par l'hydratation du CEM I), donc le pH de la solution interstitielle diminue aussi. En somme, la diminution du pH de la solution interstitielle se traduit par la diminution du gradient de concentration en calcium et ralentit ainsi la dissolution des autres hydrates.

A l'analyse de ces résultats, on peut dire qu'à moyen terme, le ciment ternaire MK20PG10 présente la meilleure résistance mais à long terme, on comprend que grâce à la réactivité pouzzolanique, le binaire MK30 est meilleur. Ces résultats sont similaires à ceux de Jeon et al. [107] qui ont utilisé le carbure de silicium en substitution du sable dans le mortier. Ils ont montré que plus il y'a de carbure de silicium dans les mortiers, les résistances à l'attaque acide sulfurique sont meilleures par rapport au mortier témoin. Bien qu'à long terme, le ciment binaire présente une meilleure résistance à l'attaque acide, toutefois, dans l'idée du développement d'un éco-ciment, il est préférable de s'orienter vers le ciment ternaire.

## 5.4 Diffusion des ions chlorures

Le but de cet essai est de déterminer la capacité des mortiers de ciment à diffuser des fluides contenant des sels de chlorure qui peuvent être à l'origine de la corrosion des armatures d'une structure en béton armé exposée à un milieu contenant les chlorures. L'essai a été réalisé sur des éprouvettes de mortiers de 28 et 90 jours de cure. Dans un premier temps il a été question de déterminer les profondeurs et coefficients de diffusion dans les échantillons. Dans un second temps, il est question de déterminer la concentration des sels et suivre l'évolution de la concentration en fonction de la profondeur.

Tableau 21: Profondeurs et coefficients de diffusion des ions chlorures dans les mortiers des ciments ternaires

Echantillon	Profondeur de diffusion (mm)	Coefficient de diffusion ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ )
<b>28 Jours</b>		
Témoin	15,60 ± 0,43	11,75 ± 1,64
MK10PG20	9,64 ± 0,43	4,49 ± 0,39
MK15PG15	6,71 ± 0,60	2,18 ± 0,41
MK20PG10	5,41 ± 0,50	1,42 ± 0,26
MK30	2,85 ± 0,29	0,65 ± 0,17
<b>90 Jours</b>		
Témoin	13, ± 0,84	8,18 ± 1,02
MK10PG20	8,97 ± 0,42	3,89 ± 0,37
MK15PG15	6,41 ± 0,36	1,99 ± 0,22
MK20PG10	5,31 ± 0,11	1,24 ± 0,05
MK30	1,71 ± 0,05	0,41 ± 0,06

Les résultats du tableau 20 montrent l'évolution des profondeurs et des coefficients de diffusion des ions chlorures dans les ciments ternaires. On remarque que les échantillons témoins présentent une grande perméabilité par rapport aux ciments ternaires et au binaire MK30. On note aussi une légère diminution des profondeurs et coefficients de diffusion pour les échantillons de 90 jours par rapport à ceux de 28 jours. Ces résultats sont directement liés à ceux de la porosité accessible à l'eau qui est un paramètre qui influence grandement la diffusion des fluides dans les matériaux. La diminution des paramètres de diffusion est due en grande partie à la diminution de la porosité dans les ciments ternaires et binaire grâce au raffinement des pores et à la densification de la matrice cimentaire. Plus le taux d'argile calcinée augmente dans le système ternaire plus la profondeur de pénétration des ions chlorures ainsi que le coefficient de diffusion diminuent.

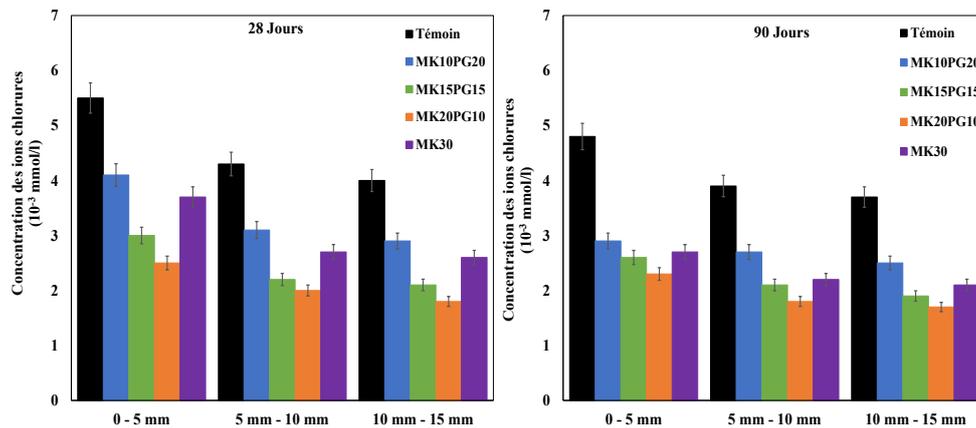


Figure 72: Concentrations des ions chlorures en fonction de la profondeur de diffusion des ciments ternaires

Les résultats de la figure 72 présentent les concentrations des ions chlorures en fonction de la profondeur de diffusion. On note que quel que soit l'âge des échantillons, la concentration des ions chlorures diminuent en fonction de la profondeur de diffusion ; ce qui est un bon résultat puisque, pour une application, le risque d'accumulation des ions chlorures pouvant déclencher la dépassivation des armatures serait limité si l'enrobage est suffisamment grand. Ces résultats montrent aussi que dans les ciments ternaires et binaires, à cause du raffinement du réseau poreux, les ions chlorures ont des difficultés à migrer à l'intérieur des éprouvettes et ceci d'autant plus pour les ciments ternaires.

### 5.5 Lixiviation au nitrate d'ammonium

Cet essai a été réalisé afin de tester la résistance des ciments ternaires face à des agressions dans des milieux agricoles, industriels, ... Dans ces milieux, les matériaux cimentaires sont exposés à la lixiviation pouvant être causée par le nitrate d'ammonium. Dans cet essai, il sera question de déterminer les profondeurs lixiviées.

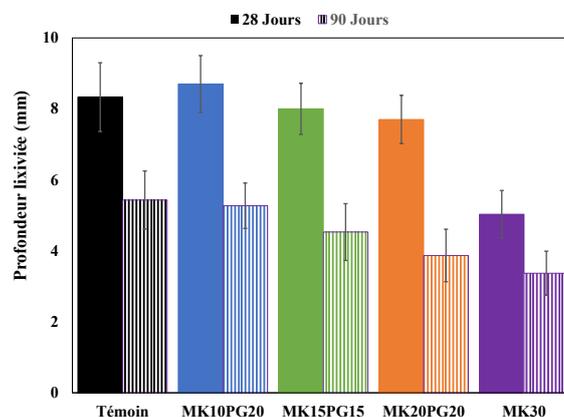
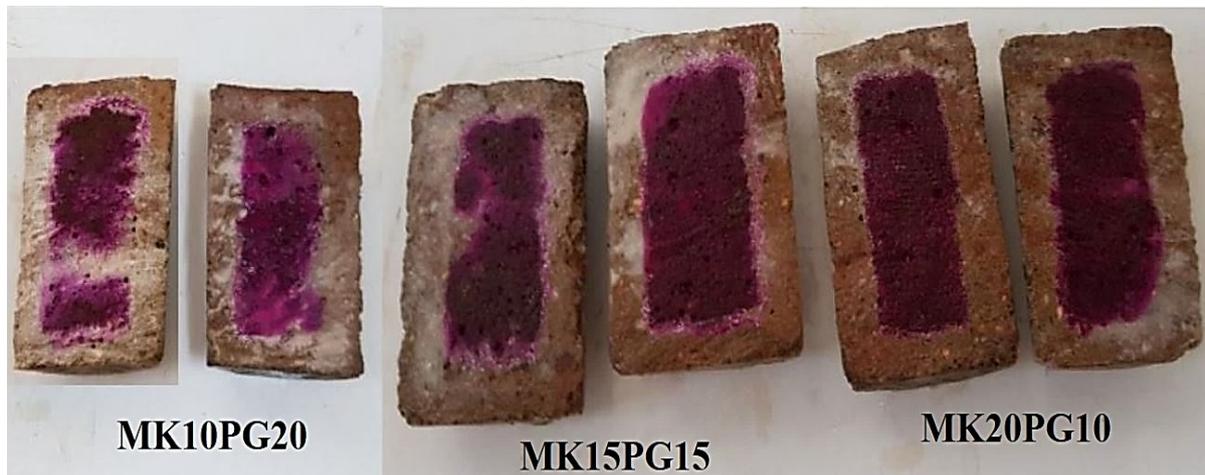


Figure 73: Résultats de lixiviation des mortiers des ciments ternaires

Les résultats des profondeurs lixiviées sont présentés sur la figure 75. Deux tendances globales sont observées. Premièrement, une diminution des profondeurs lixiviées pour les échantillons de 90 jours. Ces résultats s'expliquent par la densification de la matrice à long terme qui a permis de ralentir la pénétration des agents agressifs. On observe également une diminution des profondeurs lixiviées au fur et à mesure qu'on est en présence de l'argile calcinée. Cette différence est encore plus prononcée avec les échantillons de 90 jours. Ces résultats s'expliquent par la réduction de la portlandite dans les systèmes contenant plus d'argile calcinée, car l'ammonium a tendance à réagir avec la portlandite. Ces résultats sont similaires à ceux de Martins et al. [108] qui ont étudié les effets du sulfate d'ammonium sur le béton contenant des différentes additions minérales. Ils ont observé que les niveaux de lixiviation sont réduits en présence des additions réactives. En effet, ces additions par leur réactivité permettent de densifier la microstructure et limitent ainsi la migration des agents agressifs dans le cœur du béton. D'autre part, ils estiment la diminution de la portlandite (par la réactivité pouzzolanique des additions) aide à limiter la formation de l'ettringite dans le béton exposé à la solution agressive/

Sur la figure 76, les profondeurs lixiviées sont illustrées par les parties grises. Les parties en violet sont les parties non lixiviées.



*Figure 74: Exemples d'éprouvettes de 90 jours lixiviées*

## **Conclusion**

Les résultats de toutes les analyses faites dans ce chapitre ont montré que sur toutes les propriétés étudiées, le système ternaire s'avère être une solution optimale pour la réduction du taux de clinker dans la production du ciment.

En effet, l'analyse microstructurale a montré qu'il peut y avoir une possible interaction entre l'argile calcinée et la poussière de granite. Dans les différents processus d'identification des hydrates, l'analyse infrarouge a révélé des CASH amorphes provenant de la réaction pouzzolanique de l'argile calcinée qui étaient quasi-inexistants dans les pâtes du ciment témoin. Mais la DRX a confirmé une présence des CASH cristallisés qui sont plus nombreux dans les systèmes ternaires. Ces résultats mettent en évidence une influence de l'interaction argile calcinée -poussière de granite dans la formation des hydrates.

En ce qui concerne les propriétés physiques, la combinaison des deux additions n'a montré que des avantages. La stabilité, la demande en eau, la chaleur d'hydratation, ont été améliorées. Les résultats sur la chaleur d'hydratation sont particulièrement intéressants. En effet dans un système où l'argile calcinée seule, aurait eu tendance à augmenter la chaleur dégagée à cause de la réaction pouzzolanique, la présence de la poussière de granite inerte a permis d'atténuer cette chaleur, voire la réduire en dessous de celle du ciment témoin.

Même si la résistance à la compression a été légèrement affectée au jeune âge, on note qu'à plus long terme et à partir de 15% d'argile calcinée, les performances mécaniques n'ont aucunement été affectées.

Pour les indicateurs de durabilité, cette combinaison a permis de réduire la porosité qui est un paramètre très important dans la diffusion des fluides dans les matériaux cimentaires. Grâce à la diminution de la porosité, toutes les résistances aux agressions chimiques ont été améliorées.

En somme, de tous les ciments ternaires étudiés, le système MK20PG10 présente les meilleures performances physiques, mécaniques et de durabilité.

## **Conclusion Générale et Perspectives**

## **Conclusion générale**

Il est à rappeler que l'objectif principal de cette thèse est d'élaborer un ciment ternaire en utilisant les additions minérales locales largement disponibles. Plus spécifiquement, il a été question de :

- Caractériser et évaluer le potentiel des additions minérales identifiées
- Optimiser les taux d'utilisation à travers des ciments binaires
- Etudier le ciment ternaire

La caractérisation des additions a montré que pour les argiles, avant calcination, la composition et la structure minéralogique sont des facteurs déterminants dans leur réactivité. En effet, les résultats ont montré que les argiles à forte teneur en kaolinite avec des structures minéralogiques désordonnées présentent de meilleures réactivités pouzzolaniques. Après calcination, le taux amorphe s'avère être le paramètre le plus déterminant de la réactivité pouzzolanique. Pour la poussière de granite, l'ensemble des analyses a montré quasiment une inertie chimique. De ce fait, l'argile calcinée a été retenue comme pouzzolane et la poussière de granite jouera le rôle de filler.

L'étude des ciments binaires a montré que l'argile calcinée, par sa réactivité améliore quasiment toutes les propriétés du ciment. Par exemple, du point de vue résistance mécanique, pour une substitution de 30%, à 28 jours de cure, on a observé une augmentation de 27% de la résistance ; on est passé d'un ciment de classe 42,5 R à un ciment 52,5 R. Le même constat a été fait globalement pour toutes les propriétés physiques et de durabilité à l'exception de la chaleur d'hydratation qui tend à augmenter avec la présence de l'argile calcinée. En revanche, la poussière a contribué à la diminution de toutes les propriétés sauf la chaleur d'hydratation qui tend à diminuer avec sa présence. Pour une substitution de 10%, à 28 jours de cure, on observe une diminution d'environ 8% de la résistance mécanique. Cette valeur de chute de résistance est estimée acceptable et a défini la limite supérieure de la poussière de granite dans le système ternaire.

Le dernier chapitre consacré à l'étude du ciment ternaire a montré que la combinaison des deux additions s'est soldée par une abondance des CASH de deux natures dans la matrice cimentaire. En effet, certains CASH sembleraient être cristallisés ou semi-cristallisés. Ceux-ci

proviennent probablement de la réaction des silices du granite avec la portlandite. D'autres semblent être amorphes, donc provenant certainement de la silice de l'argile calcinée. Cette combinaison a permis de densifier la matrice d'une part par la réactivité pouzzolanique de l'argile calcinée et d'autre part par l'amélioration du squelette granulaire par le granite. Et ceci s'est traduit par une réduction de la porosité et une amélioration de toutes les propriétés de durabilité. Sur le plan résistance mécanique, à 28 jours de cure, les systèmes contenant 15% et 20% de la poussière de granite contre 15% et 10% d'argile calcinée présentent des résultats inférieurs au ciment de référence. Mais celui contenant 10% de poussière granite avec 20% d'argile calcinée présente un résultat supérieur à celui du ciment témoin. La densification de la microstructure et le raffinement des pores dans le ciment ternaire a permis de réduire toutes les propriétés de diffusion des fluides dans le mortier. Une attention particulière à la diffusion et la concentration des ions chlorures et la résistance aux attaques acides qui ont été largement améliorées.

Bien que le ciment binaire 30% d'argile calcinée (MK30) ait montré une performance supérieure à l'ensemble des performances des systèmes ternaire, à tous points de vue, il faut rappeler que l'énergie de calcination de l'argile (700 °C), qui est quasiment la moitié de l'énergie de production du clinker (1450 °C) n'est pas à négliger. Ainsi, d'un point de vue énergétique, l'utilisation du ciment ternaire serait une meilleure option et en fonction de l'application et des performances escomptées, le choix peut se faire entre les ciments MK10PG20, MK15PG15 et MK20PG10.

## **Perspectives**

Cette thèse a montré que la combinaison argile calcinée -poussière de granite peut être une alternative très fiable dans l'industrie cimentaire du Burkina, toutefois, nous estimons que quelques études supplémentaires pourraient apporter d'avantage de précision et de compréhension dans l'action combinée de ces additions à savoir :

- L'analyse de la microstructure du ciment ternaire a montré une abondance des CASH de deux natures, ainsi, nous souhaitons que cette piste soit creusée d'avantage avec par exemple la microscopie afin de confirmer ces hypothèses.
- L'analyse de la résistance à l'attaque acide a montré que les systèmes ternaires présentent, à 28 jours, de meilleures résistances que le binaire 30% d'argile calcinée, ce résultat pourrait être dû à la présence de la silice dans la solution interstitielle qui a contribué à réduire le gradient de pH responsable de la dissolution des hydrates, toutefois une analyse minutieuse du pH de la solution interstitielle pourrait apporter plus d'éclaircissements.
- L'étude de la carbonatation des ciments ternaires.
- Une étude d'analyse de cycle de vie des ciments ternaires pourrait établir un bilan précis sur le plan environnemental, énergétique et dégager l'avantage économique des ciments ternaires.

## **Références bibliographiques**

- [1] F. N. Costa and D. V. Ribeiro, "Reduction in CO<sub>2</sub> emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste (CCW)," *J. Clean. Prod.*, vol. 276, p. 123302, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123302.
- [2] P. Jani and A. Imqam, "Class C fly ash-based alkali activated cement as a potential alternative cement for CO<sub>2</sub> storage applications," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 201, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108408.
- [3] S. Kabre, N. Savadogo, A. Lawane, and A. Messan, "Physical Mechanical Properties and Durability of Mortars Containing Tuff from Burkina Faso as Partial Substitution of CEM I," *Am. J. Civ. Eng. Archit.*, vol. 6, no. 2, pp. 46–53, 2018, doi: 10.12691/ajcea-6-2-1.
- [4] N. Savadogo, A. Messan, K. Hannawi, W. P. Agbodjan, and F. Tsobnang, "Durability of mortar containing coal bottom ash as a partial cementitious resource," *Sustain.*, vol. 12, no. 19, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/su12198089.
- [5] F. Ntimugura, S. O. Sore, L. Bello, and A. Messan, "The Influence of Metakaolin from Saaba ( Burkina Faso ) over Physico-Mechanical and Durability Properties of Mortars," pp. 389–408, 2017, doi: 10.4236/ojce.2017.73027.
- [6] C. Ramadji, A. Messan, and E. Prud'homme, "Influence of granite powder on physico-mechanical and durability properties of mortar," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 23, pp. 1–22, 2020, doi: 10.3390/ma13235406.
- [7] H. H. Dagou, "Etude comparative des caractéristiques mécaniques des ciments utilisés au burkina faso," p. 72, 2015.
- [8] S. O. Sore, "Synthèse et caractérisation des liants géopolymères à base des matériaux locaux du Burkina Faso en vue d'une stabilisation des Briques en Terre Comprimées (BTC)," Institut 2iE, Ouagadougou, Burkina Faso, 2017.
- [9] P. Nshimiyimana, "Effect of the type clay earthen materials and distribution materials on the physico-mechanical properties and durability of compressed earth blocks," p. 208, 2020.
- [10] M. Des, M. Et, and D. E. S. Carrieres, "Les substances de carrières et minéraux industriels, opportunités pour un développement socio- économique durable du Burkina Faso.," *40ème Anniv. du Bur. des Mines la Géologie du Burkina*, 2018.
- [11] EN 197-1A1, "Ciment Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants," *Assoc. Française Norm.*, p. 31, 2001.
- [12] S. Stephant, "Étude De L 'Influence De L 'Hydratation Des Laitiers Sur Les Propriétés De Transfert Gazeux Dans Les Matériaux Cimentaires," no. April, p. 221, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.1665.4483.
- [13] Y. C. S. Caré, R. Linder, V. Baroghel-Bouny, F. de Larrard, "Effet des additions minérales sur les propriétés d'usage des bétons, Plans d'expériences et analyse statistique," *Etudes Rech. des Lab. des Ponts Chaussées*, p. 115, 2000.
- [14] H. El-Diadamony, A. A. Amer, T. M. Sokkary, and S. El-Hoseny, "Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes," *HBRC J.*, vol. 14, no. 2, pp. 150–158, 2018, doi: 10.1016/j.hbrcj.2015.05.005.
- [15] K. L. Konan, J. Soro, J. Y. Y. Andji, S. Oyetola, and G. Kra, "Etude comparative de la déshydroxylation / amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente Comparative study of dehydroxylation / amorphization in two kaolins with different crystallinity," pp. 29–39, 2010.

- [16] C. Bich, J. Ambroise, and J. Péra, "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 44, no. 3–4, pp. 194–200, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2009.01.014.
- [17] S. Krishnan, S. K. Kanaujia, S. Mithia, and S. Bishnoi, "Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay," *Constr. Build. Mater.*, vol. 164, pp. 265–274, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.240.
- [18] I. Biljanar R., M. Aleksandra A., and M. Ljiljana R., "Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin," no. March, pp. 351–356, 2010, doi: 10.2298/HEMIND100322014I.
- [19] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 319–327, 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002.
- [20] P. S. de Silva and F. P. Glasser, "Phase relations in the system  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$  relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 3, pp. 627–639, 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90014-Z.
- [21] W. Sha, "Differential scanning calorimetry study of the hydration products in portland cement pastes with metakaolin replacement," *Adv. Build. Technol.*, vol. 1, no. 1999, pp. 881–888, 2002, doi: 10.1016/b978-008044100-9/50111-x.
- [22] I. G. Richardson, "Nature of C-S-H in hardened cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1131–1147, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00168-4.
- [23] L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, and R. Degeimbre, "Durability of mortars modified with metakaolin," vol. 33, pp. 1473–1479, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00090-5.
- [24] G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsvivilis, and E. Badogiannis, "The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars," vol. 27, pp. 125–130, 2005, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.041.
- [25] P. Koutník, A. Soukup, P. Bezucha, and J. Kohout, "Properties of mortars based on b -belite-metakaolinite-hydrated lime binder system," vol. 253, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119123.
- [26] Z.-Q. Wu and J. F. Young, "The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 11, pp. 3477–3486, 1984, doi: 10.1007/BF00552262.
- [27] E. Kadri, S. Kenai, K. Ezziane, R. Siddique, and G. De Schutter, "Applied Clay Science Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 704–708, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.06.008.
- [28] J. Tang, S. Wei, W. Li, S. Ma, P. Ji, and X. Shen, "Synergistic effect of metakaolin and limestone on the hydration properties of Portland cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 223, pp. 177–184, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.059.
- [29] Z. Mo, R. Wang, and X. Gao, "Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin," *Constr. Build. Mater.*, vol. 256, p. 119454, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119454.
- [30] J. M. Khatib and S. Wild, "No Title," vol. 26, no. 10, pp. 1545–1553, 1996.
- [31] J. J. Brooks and M. A. M. Johari, "Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete," vol. 23, pp. 0–7, 2001.

- [32] D. G. Cavalcante, M. Gorett, J. De Almeida, M. Filho, and R. P. De Vasconcelos, "Influence of the levels of replacement of portland cement by metakaolin and silica extracted from rice husk ash in the physical and mechanical characteristics of cement pastes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 94, no. September 2017, pp. 296–306, 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.001.
- [33] A. L. Velosa, E. Ferraz, F. Rocha, and S. Andrejkovic, "Influence of clay minerals addition on mechanical properties of air lime – metakaolin mortars," vol. 65, pp. 132–139, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.118.
- [34] K. Al-jabri and H. Shoukry, "Influence of nano metakaolin on thermo-physical, mechanical and microstructural properties of high-volume ferrochrome slag mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 177, pp. 210–221, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.125.
- [35] R. Homayoonmehr, A. Akbar, and M. Mirdarsoltany, "Influence of metakaolin on fresh properties, mechanical properties and corrosion resistance of concrete and its sustainability issues: A review," *J. Build. Eng.*, vol. 44, no. July, p. 103011, 2021, doi: 10.1016/j.job.2021.103011.
- [36] R. P. Nanda, A. K. Mohapatra, and B. Behera, "Influence of metakaolin and Recron 3s fiber on mechanical properties of fly ash replaced concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 263, p. 120949, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120949.
- [37] W. Ding, Y. He, L. Lu, F. Wang, and S. Hu, "Mechanical property and microstructure of quaternary phase paste blended with metakaolin," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 118, no. March 2020, p. 103934, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103934.
- [38] C. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Y. Wong, and R. Wong, "Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes," vol. 31, pp. 1301–1306, 2001.
- [39] R. Cai, Z. Tian, H. Ye, Z. He, and S. Tang, "The role of metakaolin in pore structure evolution of Portland cement pastes revealed by an impedance approach," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 119, no. February, p. 103999, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103999.
- [40] F. Zunino and K. Scrivener, "The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties," *Cem. Concr. Res.*, vol. 140, p. 106307, 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106307.
- [41] C. L. Page, N. R. Short, and A. El Tarras, "Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 11, no. 3, pp. 395–406, 1981, doi: 10.1016/0008-8846(81)90111-3.
- [42] B. Sabir, S. Wild, and J. Bai, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 23, no. 6, pp. 441–454, 2001, doi: 10.1016/S0958-9465(00)00092-5.
- [43] C. Sun, J. Chen, J. Zhu, M. Zhang, and J. Ye, "A new diffusion model of sulfate ions in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 39, pp. 39–45, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.05.022.
- [44] Q. feng Liu, D. Easterbrook, J. Yang, and L. yuan Li, "A three-phase, multi-component ionic transport model for simulation of chloride penetration in concrete," *Eng. Struct.*, vol. 86, pp. 122–133, 2015, doi: 10.1016/j.engstruct.2014.12.043.
- [45] V. Baroghel-Bouny, X. Wang, M. Thiery, M. Saillio, and F. Barberon, "Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by 'analytical' model or 'numerical' inverse analysis," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 9, pp. 1207–1224, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.05.008.
- [46] E. Badogiannis, E. Aggeli, V. G. Papadakis, and S. Tsivilis, "Evaluation of chloride-penetration resistance of metakaolin concrete by means of a diffusion - Binding model and of the k-value concept," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 63, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.07.012.

- [47] C. Andrade, R. D'Andrea, and N. Rebolledo, "Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 47, pp. 41–46, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.022.
- [48] V. Sata, A. Sathonsaowaphak, and P. Chindapasirt, "Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 5, pp. 700–708, 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.01.010.
- [49] M. G. Sá Ribeiro, M. G. Sá Ribeiro, P. F. Keane, M. R. Sardela, W. M. Kriven, and R. A. Sá Ribeiro, "Acid resistance of metakaolin-based, bamboo fiber geopolymer composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 302, no. March, p. 124194, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124194.
- [50] J. P. Gevaudan, Z. Craun, and W. V. Srubar, "Sulfuric acid degradation of alkali-activated metakaolin cements supplemented with brucite," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 121, no. April, p. 104063, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104063.
- [51] J. Usman and A. R. M. Sam, "Acid resistance of palm oil fuel ash and metakaolin ternary blend cement mortar," *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 4, pp. 181–187, 2017, doi: 10.1016/j.serj.2017.02.003.
- [52] A. Rana, P. Kalla, H. K. Verma, and J. K. Mohnot, "Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 135, pp. 312–331, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.06.126.
- [53] "SNROC." [https://www.snroc.fr/fr/granit\\_45.html](https://www.snroc.fr/fr/granit_45.html).
- [54] A. Danish, M. A. Mosaberpanah, M. U. Salim, R. Fediuk, M. F. Rashid, and R. M. Waqas, "Reusing marble and granite dust as cement replacement in cementitious composites: A review on sustainability benefits and critical challenges," *J. Build. Eng.*, vol. 44, no. March, p. 102600, 2021, doi: 10.1016/j.jobe.2021.102600.
- [55] H. Binici and O. Aksogan, "Durability of concrete made with natural granular granite, silica sand and powders of waste marble and basalt as fine aggregate," *J. Build. Eng.*, vol. 19, pp. 109–121, 2018, doi: 10.1016/j.jobe.2018.04.022.
- [56] A. Arivumangai, R. M. Narayanan, and T. Felixkala, "Study on sulfate resistance behaviour of granite sand as fine aggregate in concrete through material testing and XRD analysis," *Mater. Today Proc.*, vol. 43, no. xxxx, pp. 1724–1729, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.354.
- [57] S. Ghannam, H. Najm, and R. Vasconez, "Experimental study of concrete made with granite and iron powders as partial replacement of sand," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 9, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.001.
- [58] H. Li *et al.*, "Effect of granite dust on mechanical and some durability properties of manufactured sand concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 109, pp. 41–46, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.034.
- [59] M. V. Patil and Y. D. Patil, "Effect of copper slag and granite dust as sand replacement on the properties of concrete," *Mater. Today Proc.*, vol. 43, no. xxxx, pp. 1666–1677, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.029.
- [60] M. S. Zafar, U. Javed, R. A. Khushnood, A. Nawaz, and T. Zafar, "Sustainable incorporation of waste granite dust as partial replacement of sand in autoclave aerated concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 250, p. 118878, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118878.
- [61] J. J. Chen, B. H. Li, P. L. Ng, and A. K. H. Kwan, "Adding granite polishing waste to reduce sand and cement contents and improve performance of mortar," *J. Clean. Prod.*, vol. 279, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123653.

- [62] L. G. Li, Y. M. Wang, Y. P. Tan, A. K. H. Kwan, and L. J. Li, "Adding granite dust as paste replacement to improve durability and dimensional stability of mortar," vol. 333, pp. 269–276, 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.04.055.
- [63] A. O. Mashaly, B. N. Shalaby, and M. A. Rashwan, "Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 169, pp. 800–818, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.046.
- [64] T. Ramos, A. M. Matos, B. Schmidt, J. Rio, and J. Sousa-Coutinho, "Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1001–1009, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.098.
- [65] EN 196-6, "Méthode d'essais des ciments: Détermination de la finesse." p. 15, 1990.
- [66] EN 196-5, "Méthodes d'essais des ciments-Partie 5: Essai de pouzzolanité des ciments pouzzolaniques," *Association Française de Normalisation (AFNOR)*. Paris, p. 14, 2013.
- [67] NF P 18-513, "Métakaolin: Spécifications et critères de conformité," *Assoc. Française Norm.*, p. 32, 2012.
- [68] M. P. Luxan, F. Madruga, and J. Saavedra, "Rapid Evaluation Of Pozzolanic Activity Of Natural Products," *Cem. Concr. Res.*, 1989.
- [69] Q. Yu, K. Sawayama, S. Sugita, M. Shoya, and Y. Isojima, "The reaction between rice husk ash and Ca ( OH ) 2 solution and the nature of its product," vol. 29, pp. 37–43, 1999.
- [70] EN 196-1, "Méthodes d'essais des ciments-Partie 1: Détermination des résistances mécaniques," *Assoc. Française Norm.*, p. 32, 2006.
- [71] EN 196-3, "Méthodes d'essais des ciments-Partie 3: Détermination du temps de prise et de la stabilité." p. 13, 2009.
- [72] EN 196-9, "Méthodes d'essais des ciments-Partie 9: Chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique." p. 20, 2005.
- [73] ASTM C642, "Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete1," pp. 11–13, 2008.
- [74] EN 197-1A1, "Ciments-Partie 1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants," *Assoc. Française Norm.*, vol. 33, no. 0, p. 28, 2004.
- [75] A. Chakchouk, B. Samet, and T. Mnif, "Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material," *Appl. Clay Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 79–88, 2006, doi: 10.1016/j.clay.2006.03.009.
- [76] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 319–327, 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002.
- [77] L. Vaculíková, E. Plevová, S. Vallová, and I. Koutník, "Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis," *Acta Geodyn. Geomater.*, vol. 8, no. 1, pp. 59–67, 2012.
- [78] S. Bishnoi, *RILEM Bookseries Calcined Clays for Sustainable Concrete Proceedings of the 3rd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*. 2020.
- [79] B. Lorentz, N. Shanahan, Y. P. Stetsko, and A. Zayed, "Characterization of Florida kaolin clays using multiple-technique approach," *Appl. Clay Sci.*, vol. 161, no. May, pp. 326–333, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.05.001.

- [80] C. Truche, "Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain," Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2011.
- [81] ASTM C618, "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use," *ASTM Int.*, p. 3, 2007.
- [82] Y. Liu, S. Lei, M. Lin, Z. Xia, Z. Pei, and B. Li, "Influence of calcined coal-series kaolin fineness on properties of cement paste and mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 171, pp. 558–565, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.117.
- [83] A. Tironi, F. Cravero, A. N. Scian, and E. F. Irassar, "Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays," *Appl. Clay Sci.*, vol. 147, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.07.018.
- [84] S. Donatello, M. Tyrer, and C. R. Cheeseman, "Cement & Concrete Composites Comparison of test methods to assess pozzolanic activity," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 2, pp. 121–127, 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008.
- [85] S. Krishnan, A. C. Emmanuel, and S. Bishnoi, "Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone," *Constr. Build. Mater.*, vol. 222, pp. 64–72, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.123.
- [86] ASTM C618-12a, "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in concrete," 2014, [Online]. Available: [http://refhub.elsevier.com/SO169-1317\(18\)30200-X/rf0300](http://refhub.elsevier.com/SO169-1317(18)30200-X/rf0300).
- [87] Y. Jeong, S. Kang, M. O. Kim, and J. Moon, "Acceleration of cement hydration by hydrophobic effect from supplementary cementitious materials: Performance comparison between silica fume and hydrophobic silica," *Cem. Concr. Compos.*, p. 103688, 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103688.
- [88] L. Hu, Z. He, Y. Shao, X. Cai, and S. Zhang, "Microstructure and properties of sustainable cement-based materials using combustion treated rice husk ash , Microstructure and properties of sustainable cement-based materials using combustion treated rice husk ash," *Constr. Build. Mater.*, vol. 294, no. May, p. 123482, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123482.
- [89] O. O. Olubajo, I. Y. Makarfi, M. S. Ibrahim, S. Ayeni, and N. W. Uche, "A Study on Ordinary Portland Cement Blended with Rice Husk Ash and Metakaolin," vol. 6, no. 1, pp. 3001–3019, 2020, doi: 10.22178/pos.54-4.
- [90] L. K. Gupta and A. K. Vyas, "Impact on mechanical properties of cement sand mortar containing waste granite powder," *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 155–164, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.203.
- [91] H. Kada-Benameu, B. DUTHOIT, and G. LEJEUNE, "Dispositif d'étude de la cinétique d'hydratation des bétons par calorimétrie isotherme," p. 10, 1997.
- [92] M. T. Bassuoni and M. L. Nehdi, "Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction," vol. 37, pp. 1070–1084, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.04.014.
- [93] S. Singh *et al.*, "Performance of Sustainable Concrete Containing Granite Cutting Waste Sarbjeet," *J. Clean. Prod.*, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.008.
- [94] R. Ylmén, U. Jäglid, B. M. Steenari, and I. Panas, "Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 433–439, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.01.017.

- [95] U. De Filippis, E. Prud'homme, and S. Meille, "Relation between activator ratio, hydration products and mechanical properties of alkali-activated slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 266, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120940.
- [96] J. T. Kloprogge, *Infrared and raman spectroscopy of minerals and inorganic materials*, 3rd ed. Elsevier Ltd., 2016.
- [97] B. Yuan, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Evaluation of slag characteristics on the reaction kinetics and mechanical properties of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activated slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 131, pp. 334–346, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.074.
- [98] E. Kapeluszna, Ł. Kotwica, A. Różycka, and Ł. Gołek, "Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis," *Constr. Build. Mater.*, vol. 155, pp. 643–653, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091.
- [99] K. Lal, G. Sancheti, and L. Kumar, "Durability performance of waste granite and glass powder added concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 252, p. 119075, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119075.
- [100] G. Medina, I. F. Sáez, M. Frías, M. I. S. De Rojas, and C. Medina, "Durability of new recycled granite quarry dust-bearing cements," *Constr. Build. Mater.*, vol. 187, pp. 414–425, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.134.
- [101] M. Li, M. Lan, Z. Chen, J. Wang, S. Cui, and Y. Wang, "Research on the Hydration Properties of C4A3S-CSH<sub>2</sub> Cement System at Different Temperatures," 2020.
- [102] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener, and D. A. Kulik, "Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H)," *Cem. Concr. Res.*, vol. 85, pp. 122–136, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.03.009.
- [103] Z. Y. Xiao and W. Xu, "Assessment of strength development in cemented coastal silt admixed granite powder," *Constr. Build. Mater.*, vol. 206, pp. 470–482, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.231.
- [104] K. I. S. A. Kabeer and A. K. Vyas, "Utilization of marble powder as fine aggregate in mortar mixes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, pp. 321–332, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.061.
- [105] M. S. Morsy, H. Shoukry, M. M. Mokhtar, A. M. Ali, and S. A. El-Khodary, "Facile production of nano-scale metakaolin: An investigation into its effect on compressive strength, pore structure and microstructural characteristics of mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 172, pp. 243–250, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.249.
- [106] D. Hatungimana, C. Taşköprü, M. İçhedef, M. M. Saç, and Ş. Yazıcı, "Compressive strength, water absorption, water sorptivity and surface radon exhalation rate of silica fume and fly ash based mortar," *J. Build. Eng.*, vol. 23, no. January, pp. 369–376, 2019, doi: 10.1016/j.job.2019.01.011.
- [107] I. K. Jeon, A. Qudoos, S. H. Jakhrani, H. G. Kim, and J. S. Ryou, "Investigation of sulfuric acid attack upon cement mortars containing silicon carbide powder," *Powder Technol.*, vol. 359, pp. 181–189, 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2019.10.026.
- [108] M. C. Martins, E. A. Langaro, G. Macioski, and M. H. F. Medeiros, "External ammonium sulfate attack in concrete: Analysis of the current methodology," *Constr. Build. Mater.*, vol. 277, p. 122252, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122252.

## **Les annexes**

## Annexe 1 : Calcul de la concentration des ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{OH}^-$ dans le test de Frattini

### *Principe*

Cet essai consiste à évaluer la pouzzolanité en comparant la concentration des ions calcium, exprimés sous forme d'oxyde de calcium, présente dans la solution aqueuse en contact avec le ciment hydraté, après une période déterminée, avec la quantité d'ions calcium capable de saturer la solution de même alcalinité. On considère que le ciment satisfait à l'essai si la concentration d'ions calcium dans la solution est inférieure à la concentration de saturation.

Pour ce faire, il faudrait au préalable étalonner une solution de l'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique) et d'acide chlorhydrique (HCl) (voir EN 196-5).

### *Mode opératoire*

La procédure consiste à introduire 100 ml d'eau bouillie dans un récipient en polyéthylène ensuite y introduire 20 g de l'échantillon à tester. Fermer et secouer l'ensemble et le placer à l'étuve à 40 °C. Après un séjour de 8 ou 15 jours, retirer le récipient et filtrer la solution sous vide à l'aide d'un double papier filtre de diamètre moyen des pores environ 2  $\mu\text{m}$ . Ensuite fermer le filtrat immédiatement et le laisser refroidir à température ambiante.

NB: Si l'échantillon satisfait à l'essai à 8 jours, il n'est pas nécessaire de poursuivre à 15 jours.

### *Calcul de la concentration des ions hydroxyle*

Après refroidissement, secouer pour homogénéiser le filtrat et à l'aide d'une pipette, introduire 50 ml de la solution dans un bécher de 250 ml, ajouter cinq gouttes d'indicateur méthylorange et doser l'alcalinité totale avec l'acide chlorhydrique. Le point équivalent de titrage correspond au virage de la coloration du jaune à l'orange.

La concentration d'ions hydroxyle  $[\text{OH}^-]$  en millimoles par litre est calculée par l'équation 10 :

$$[\text{OH}^-] = \frac{100V_3 \cdot f_2}{50} \quad (10)$$

Où

$V_3$  (ml) est le volume de la solution d'acide chlorhydrique utilisé pour le titrage

$f_2$  est le facteur de la solution d'acide chlorhydrique

**Calcul de la concentration des ions hydroxyle**

Pour ce faire, on utilise le reste de la solution tirée. Ajuster le pH à  $12,5 \pm 0,2$  avec la solution d'hydroxyde de sodium à l'aide d'un pH-mètre. Titrer la solution d'EDTA en dosant le point équivalent en utilisant l'indicateur murexide.

La concentration d'oxyde de calcium, en millimoles par litre, est donnée par l'équation 11 :

$$[CaO] = \frac{30V_4 \cdot f_1}{50} \quad (10)$$

Où

$V_4$  (ml) est le volume d'EDTA utilisé pour le titrage

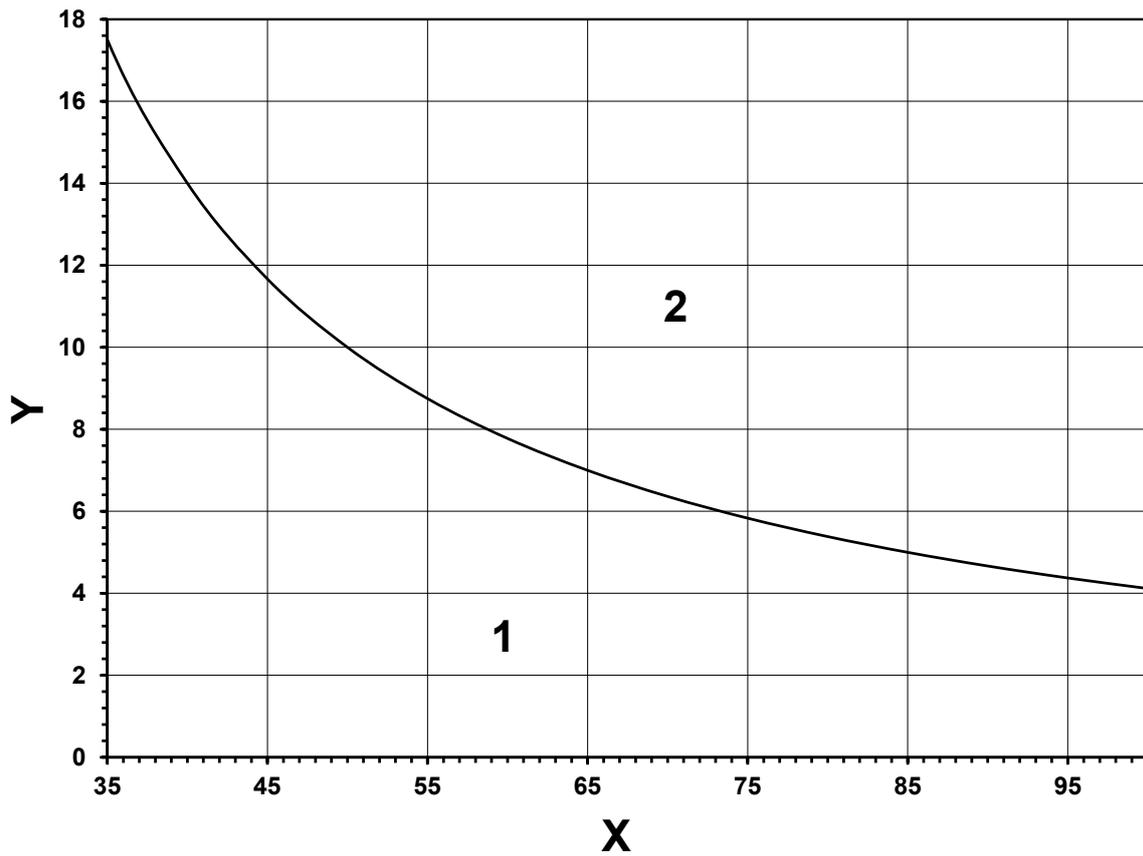
$f_1$  est le facteur de la solution d'EDTA

**Evaluation de la pouzzolanicité**

On représente par un point les concentrations moyennes d'ions hydroxyle et d'ions calcium (exprimés comme oxyde de calcium) sur la figure 1. LA figure 1 donne la concentration de saturation d'ions calcium (oxyde de calcium) en fonction de la concentration d'ions hydroxyle à 40 °C. La courbe de la figure 1 peut être exprimée mathématiquement dans la plage de 45 mmol/l à 90 mmol/l par l'équation 11 :

$$[CaO] = \frac{350}{[OH^-] - 15} \quad (10)$$

L'échantillon satisfait à l'essai de pouzzolanicité lorsque le point tracé se trouve au-dessous (région 1) de la courbe de concentration de saturation d'ions calcium (exprimée en oxyde de calcium) de la figure 1.



**Figure 1 :** Diagramme d'évaluation de la pouzzolanité

**Légende :**

**1 :** Satisfait à l'essai

**2 :** Ne satisfait pas à l'essai

**X :** Concentration en ions hydroxyle (mmol/)

**Y :** Concentration en ions calcium (mmol/l)

## Annexe 2 : Calculs de la chaleur d'hydratation

### Principes des calculs

La chaleur d'hydratation  $Q$ , exprimée en joules par gramme de ciment, au temps écoulé  $t$  est calculée au moyen de l'équation 1 :

$$Q = \frac{c}{m_c} \theta_t + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \cdot \theta_t \cdot dt \quad (1)$$

Où

$m_c$  (g) est la masse de ciment contenu dans l'échantillon d'essai

$t$  (h) la durée d'hydratation

$c$  (J/K<sup>-1</sup>) est la capacité thermique totale du calorimètre

$\theta_t$  (K) est l'échauffement de l'échantillon d'essai à l'instant  $t$

Le premier terme de cette équation représente la chaleur accumulée dans le calorimètre et le second représente la chaleur dissipée dans le milieu ambiant.

Cette équation peut être simplifiée par 2 :

$$Q = \frac{c}{m_c} \theta_i + \frac{1}{m_c} \sum_{i=0}^{i=n} \bar{\alpha}_i \cdot \bar{\theta}_i \cdot \Delta t_i \quad (2)$$

Où  $\bar{\alpha}_i$  et  $\bar{\theta}_i$  sont les valeurs moyennes du coefficient de déperdition thermique et de l'échauffement de l'échantillon pendant la période  $\Delta t_i$

### Calcul de la chaleur cumulée

La chaleur cumulée dans le calorimètre à l'instant  $t$  est calculée à partir de l'équation 3

$$A = \frac{c}{m_c} \theta_t \quad (3)$$

Où  $c$  est la capacité thermique du calorimètre y compris la boîte et le mortier soumis à l'essai.

Cette capacité est calculée par l'équation 4 :

$$c = 0,8 (m_c + m_s) + 3,8m_w + 0,50m_b + \mu \quad (4)$$

Où :

0,8 (J/K<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) est la capacité thermique massique du ciment et du sable

3,8 (J/K<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) est la capacité thermique massique moyenne de l'eau

0,50 (J/K<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) est la capacité thermique massique de la boîte à mortier

$\mu$  (J/K<sup>-1</sup>) est la capacité thermique du calorimètre vide

$m_c$  (g) est la masse du ciment

$m_s$  (g) est la masse du sable

$m_w$  (g) est la masse de l'eau

$m_b$  (g) est la masse de la boîte à mortier avec le couvercle

NB: L'eau a une capacité thermique massique inférieure à 4,18 J/K<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>

#### *Calcul de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant*

Le coefficient de déperdition thermique du calorimètre  $\alpha$  est exprimé en joules par heure et par kelvin est donné par l'équation 5 :

$$\alpha = a + b \cdot \theta \quad (5)$$

La déperdition thermique vers le milieu ambiant B en joules par gramme de ciment, pendant la période d'hydratation  $t_n$  est donnée par l'équation 6.

$$B = \frac{1}{m_c} \sum_{i=1}^n \bar{\alpha}_i \cdot \bar{\theta}_i \cdot \Delta t_i \quad (6)$$

Où

$\Delta t_i$  (h) est le temps écoulé entre la mesure de la température à l'instant  $t_{(i=1)}$  et la mesure suivante à l'instant  $t_{(i)}$ ;

$\bar{\theta}_i$  (K) est l'échauffement moyen de l'échantillon entre les instants  $t_i$  et  $t_{i-1}$  donné par l'équation 7 :

$$\bar{\theta}_i = \frac{\theta_i + \theta_{i-1}}{2} \quad (7)$$

$$\alpha_i = a + b \cdot \bar{\theta}_i \quad (8)$$

### ***Calcul de la chaleur d'hydratation***

La chaleur d'hydratation est calculée comme étant la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant. Elle calculée en joules et exprimée comme suit :

$$Q = A + B \quad (9)$$

### **Annexe 3 : Calcul de la concentration des ions chlorures dans les éprouvettes exposées à la solution de chlorure de sodium par la méthode de Mohr.**

#### *Principe*

Cet essai a pour but de déterminer, après exposition à la solution de chlorure de sodium (NaCl), non seulement la profondeur de pénétration des sels mais également leur concentration. Donc après la période d'exposition à la solution de NaCl, les échantillons sont sciés sur la base de l'échantillon étant en contact avec la solution sur couche de 5 mm. Cette technique a été réalisée uniquement sur les ciments ternaires et étant donné que pour les ciments ternaires, les profondeurs de pénétration des ions chlorures n'excèdent pas 15 mm, les échantillons ont été sciés jusqu'à 15 mm de profondeur par couche de 5 mm. Chaque couche sciée a été broyée et mise en solution, agitée afin d'extraire toute la quantité des sels afin de déterminer leur concentration.

#### *Mode opératoire*

Chaque couche sciée est broyée afin d'avoir une poudre très fine entièrement passant au tamis 80  $\mu\text{m}$ . Une masse  $m$  de la poudre est prélevée et diluée dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation pendant 3 heures afin de diluer entièrement tout le sel présent dans la poudre. Après agitation, l'ensemble est centrifugé afin d'éviter toute suspension solide dans la solution. Après cette étape, la solution est filtrée et un volume  $V_1$  du filtrat est prélevé pour être dosé. Pour le titrage, trois gouttes chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) sont ajoutées dans la solution prélevée afin de servir comme indicateur colorant. Ensuite, la solution prélevée ( $V_1$ ) est dosée avec une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) de concentration connue  $C_2$ . Lors du dosage, l'apparition de la coloration rouge persistante indique la fin du dosage. On note  $V_2$ , le volume de la solution du nitrate d'argent ayant permis d'atteindre l'équivalence.

L'équivalence est définie par l'équation 11 :

$$n_{(\text{Ag}^+)E} = n_{(\text{Cl}^-)} \quad (11)$$

La concentration des ions chlorures  $C_1$  est donnée par l'équation 12 :

$$C_1 = \frac{100}{m} \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot C_2 \quad (12)$$

Avec

$C_1$  (mmol.l<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>), la concentration des ions chlorures par gramme d'échantillon

$C_2$  (mmol.l<sup>-1</sup>), la concentration de la solution du nitrate d'argent utilisé pour le titrage

$V_1$  (l), le volume du filtrat prélevé

$V_2$  (l), le volume de la solution du nitrate d'argent utilisé pour le titrage

100, le facteur de dilution de l'échantillon prélevé

$m$  (g), la masse de l'échantillon soumis à l'essai.

## Annexe 4 : Pages de garde des articles publiés



Article

# Influence of Granite Powder on Physico-Mechanical and Durability Properties of Mortar

Christian Ramadji <sup>1</sup> , Adamah Messan <sup>1,\*</sup> and Elodie Prud'Homme <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Eco-Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD), Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (Institut 2iE), Rue de la Science, Ouagadougou 01 BP 584, Burkina Faso; christian.ramadji@2ie-edu.org

<sup>2</sup> Laboratoire Matériaux, Ingénierie et Sciences (MATEIS UMR 5510), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon), Université de Lyon, 7 Avenue Jean Capelle, 69100 Villeurbanne, France; elodie.prudhomme@insa-lyon.fr

\* Correspondence: adamah.messan@2ie-edu.org; Tel.: +226-70027612

Received: 25 September 2020; Accepted: 28 October 2020; Published: 27 November 2020



**Abstract:** This study explored the pozzolanic reactivity of granite powder (GP) and its influence on the microstructure of cement paste. An analysis of the physical properties (water demand, setting time, heat of hydration and total shrinkage), compressive strength and durability indicators (water absorption, porosity, acid attack and chloride ions diffusion) was carried out on mortar containing 10%, 15% and 20% of GP as partial substitution to cement (CEM I 42.5 R) in the short and long term. The results showed that the GP does not exhibit pozzolanic reactivity and that it reduces the heat of hydration. Water demand and setting time were not affected by the GP. The compressive strength decreases with increasing the content of GP; but in the long term, the compressive strength was not affected for 10% GP substitution. The presence of granite powder in mortar induces an increase in porosity, which led to an increase in the diffusion properties of fluids (capillary water absorption and chloride ions diffusion).

**Keywords:** granite powder; physical properties; compressive strength; durability indicators

## 1. Introduction

Global warming is becoming increasingly worrying and many measures are being taken to limit greenhouse gas emissions, including CO<sub>2</sub>. Reducing CO<sub>2</sub> emissions is becoming a real challenge for the cement industries, which contribute up to 5% of global CO<sub>2</sub> emissions [1–4]. In recent years, much effort has been made to limit CO<sub>2</sub> emissions in clinker production. The aim is to reduce clinker production by using supplementary cementitious materials (SCMs). There are two kinds of SCMs: pozzolans and fillers. The pozzolans are commonly used due to their ability to react, during cement hydration, to improve the performances of the cementitious materials [5–12]. These materials contain amorphous silica and alumina which can react with portlandite (CH) to form additional hydrated calcium silicates (C-S-H) and/or hydrated calcium aluminosilicates (C-A-S-H) and possibly other types of hydrates [12–19]. The fillers, through their fine particles, can densify the microstructure by filling the pores, thus improving the performances of cementitious materials. However, the use of SCMs may have limitations due to their availability.

The use of a by-product such as granite dust in cement production could be economically and environmentally beneficial. Granite is one of the most widespread materials on the earth's crust [20]. It is much more often used as an aggregate in concrete production and road construction. However, granite quarries generate a lot of granite dust, which constitutes waste for the environment. Thus, it is important to find a way to recycle this waste. Many researchers have studied the possibility

## Article

# Microstructural Analysis of the Reactivity Parameters of Calcined Clays

Christian Ramadji <sup>1</sup>, Adamah Messan <sup>1,\*</sup>, Seick Omar Sore <sup>2</sup>, Elodie Prud'homme <sup>3</sup> and Philbert Nshimiyimana <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Eco-Matériaux et Habitats Durables (LEMHaD), Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (Institut 2iE), Rue de la Science, Ouagadougou 01 BP 594, Burkina Faso; cramadji@gmail.com (C.R.); philbert.nshimiyimana@2ie-edu.org (P.N.)

<sup>2</sup> Département Génie Civil, Institut Universitaire de Technologie, Université Nazi Boni (UNB), Bobo-Dioulasso 01 BP 1091, Burkina Faso; seickomar@yahoo.fr

<sup>3</sup> Laboratoire MATÉriaux Ingénierie et Science (MATEIS), Institut National des Sciences Appliquées (INSA Lyon), 7 Avenue Jean Capelle, 69100 Villeurbanne, France; elodie.prudhomme@insa-lyon.fr

\* Correspondence: adamah.messan@2ie-edu.org; Tel.: +2267 002612

**Abstract:** Four (04) different types of clays from Burkina Faso were studied for their potential applications in the production of calcined clays as substitution materials for Portland cement. The study aimed at analyzing the factors affecting their reactivity. The untreated clays were subjected to various tests to highlight the intrinsic properties that can influence their reactivity. After the treatment by calcination, the clays were subjected to various pozzolanicity tests and microstructural analysis in order to evaluate their influence on the microstructure of the cement paste. The results showed that the reactivity of calcined clays is strongly related to the intrinsic properties of the raw clays, such as the content and the structure of kaolinite: disordered kaolinite reacts better than ordered kaolinite. After the calcination, the reactivity depends on the amorphous phase (amorphous content) of the clays, which influences the strength activity index. This study established a correlation between different parameters to easily identify the main properties of calcined clays that can influence their pozzolanic reactivity. All the results showed that the kaolinite content is a determining factor in the reactivity of clays before calcination. However, the study showed that the amorphous content of kaolinite is the determining parameter of the reactivity of calcined clays, as calcination can lead to the recrystallization of kaolinite.

**Keywords:** kaolinite; pozzolanicity; mechanical strength; microstructure; reactivity



Christian Ramadji, C.; Messan, A.; Sore, S.O.; Prud'homme, E.; Nshimiyimana, P. Microstructural Analysis of the Reactivity Parameters of Calcined Clays. *Sustainability* 2022, 14, 2306. <https://doi.org/10.3390/su14042306>

Academic Editor: Vasiliki Pachta

Received: 11 December 2021

Accepted: 10 February 2022

Published: 17 February 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

The world's demography has experienced remarkable growth in recent years, accompanied by the need for housing and infrastructure. As the world has evolved, the construction of modern housing has been heavily based on the use of Portland cement. Thanks to its mechanical, physical and durability properties, Portland cement remains one of the most widely used materials in construction. This has led to the proliferation of cement industries throughout the world. Portland cement maintains its strength thanks to the "clinker", which constitutes a major constituent of its composition, depending on the class of cement. However, the clinker manufacturing process is very energy-intensive and generates a lot of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). It should be noted that the cement industries contribute an estimated 5% of global CO<sub>2</sub> emissions [1–4]. Thus, in recent years, efforts have been made to limit the environmental impact of cement production. The aim is to find natural or artificial materials that meet certain criteria to be used as total or at least partial substitutes for clinker, or as supplementary cementing materials (SCMs).

Numerous studies have shown that industrial by-products, such as silica fume, fly ash, rice husk ash or simply natural materials, such as tuff, granite dust and limestone

## Annexe 5 : Calculs de la chaleur d'hydratation

Tableau 3 : Exemple de calcul de la chaleur d'hydratation du mortier témoin

	mc(g)	ms(g)	mw(g)	mb(g)	a	b	$\mu$ (J/K)	C(J/K)			
	350	1050	175	141,12	63	0,216	384	2239,56			
Age (h)	Cal. Ref. 1 (°C)	Cal. 2 (°C)	Ref. 1 (°K)	Cal. 2 (°K)	$\theta t$	A(J/g)	$(\theta)_i$	$(\alpha)_i$	$(\alpha)_i \cdot (\theta)_i$	B(J/g)	Q(J/g)
0	20,3	25,4	293,45	298,55	5,1	32,6335886	2,55	63,5508	0	0	32,6335886
0,02	20,4	30,8	293,55	303,95	10,4	66,5469257	7,75	64,674	10,02447	0,02864134	66,5755671
0,03	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	11,35	65,4516	17,4532266	0,04986636	78,7544035
0,05	20,4	33,5	293,55	306,65	13,1	83,8235314	12,7	65,7432	34,1519994	0,09757714	83,9211086
0,07	20,4	33,8	293,55	306,95	13,4	85,7431543	13,25	65,862	51,6054294	0,14744408	85,8905984
0,08	20,4	33,9	293,55	307,05	13,5	86,3830286	13,45	65,9052	60,4696788	0,17277051	86,5557991
0,1	20,4	33,9	293,55	307,05	13,5	86,3830286	13,5	65,916	78,2669988	0,22362	86,6066486
0,12	20,4	33,8	293,55	306,95	13,4	85,7431543	13,45	65,9052	95,9954976	0,27427285	86,0174271
0,13	20,4	33,9	293,55	307,05	13,5	86,3830286	13,45	65,9052	104,859747	0,29959928	86,6826278
0,15	20,4	33,8	293,55	306,95	13,4	85,7431543	13,45	65,9052	122,588246	0,35025213	86,0934064
0,17	20,3	33,8	293,45	306,95	13,5	86,3830286	13,45	65,9052	140,316745	0,40090498	86,7839336
0,18	20,4	33,8	293,55	306,95	13,4	85,7431543	13,45	65,9052	149,180994	0,42623141	86,1693857
0,2	20,3	33,7	293,45	306,85	13,4	85,7431543	13,4	65,8944	166,840693	0,47668769	86,219842
0,22	20,3	33,7	293,45	306,85	13,4	85,7431543	13,4	65,8944	184,500392	0,52714398	86,2702983
0,23	20,3	33,6	293,45	306,75	13,3	85,10328	13,35	65,8836	193,295853	0,55227387	85,6555539
0,25	20,4	33,6	293,55	306,75	13,2	84,4634057	13,25	65,862	210,749283	0,60214081	85,0655465
0,27	20,5	33,4	293,65	306,55	12,9	82,5437829	13,05	65,8188	227,92799	0,65122283	83,1950057
0,28	20,4	33,4	293,55	306,55	13	83,1836571	12,95	65,7972	236,448727	0,67556779	83,8592249
0,3	20,4	33,4	293,55	306,55	13	83,1836571	13	65,808	253,558807	0,72445373	83,9081109
0,32	20,4	33,4	293,55	306,55	13	83,1836571	13	65,808	270,668887	0,77333968	83,9569968
0,33	20,4	33,3	293,55	306,45	12,9	82,5437829	12,95	65,7972	279,189625	0,79768464	83,3414675
0,35	20,5	33,3	293,65	306,45	12,8	81,9039086	12,85	65,7756	296,093954	0,84598273	82,7498913
0,37	20,4	33,2	293,55	306,35	12,8	81,9039086	12,8	65,7648	312,929743	0,89408498	82,7979936
0,38	20,4	33,2	293,55	306,35	12,8	81,9039086	12,8	65,7648	321,347637	0,91813611	82,8220447
0,4	20,5	33,1	293,65	306,25	12,6	80,62416	12,7	65,7432	338,04641	0,96584689	81,5900069
0,42	20,3	33,2	293,45	306,35	12,9	82,5437829	12,75	65,754	354,81368	1,01375337	83,5575362
0,43	20,3	33,1	293,45	306,25	12,8	81,9039086	12,85	65,7756	363,265844	1,03790241	82,941811
0,45	20,4	33,1	293,55	306,25	12,7	81,2640343	12,75	65,754	380,033114	1,0858089	82,3498432
0,47	20,4	33,1	293,55	306,25	12,7	81,2640343	12,7	65,7432	396,731887	1,13351968	82,397554
0,48	20,5	33	293,65	306,15	12,5	79,9842857	12,6	65,7216	405,012809	1,15717945	81,1414652
0,5	20,4	33	293,55	306,15	12,6	80,62416	12,55	65,7108	421,50622	1,20430348	81,8284635
0,52	20,5	33	293,65	306,15	12,5	79,9842857	12,55	65,7108	437,99963	1,25142752	81,2357132
0,53	20,4	33	293,55	306,15	12,6	80,62416	12,55	65,7108	446,246336	1,27498953	81,8991495
0,55	20,5	32,9	293,65	306,05	12,4	79,3444114	12,5	65,7	462,671336	1,3219181	80,6663295
0,57	20,5	32,9	293,65	306,05	12,4	79,3444114	12,4	65,6784	478,959579	1,36845594	80,7128674
0,58	20,4	32,9	293,55	306,05	12,5	79,9842857	12,45	65,6892	487,137884	1,39182253	81,3761082
0,6	20,4	32,8	293,55	305,95	12,4	79,3444114	12,45	65,6892	503,494495	1,4385557	80,7829671
0,62	20,4	32,8	293,55	305,95	12,4	79,3444114	12,4	65,6784	519,782738	1,48509354	80,829505
0,63	20,4	32,9	293,55	306,05	12,5	79,9842857	12,45	65,6892	527,961044	1,50846013	81,4927458
0,65	20,4	32,8	293,55	305,95	12,4	79,3444114	12,45	65,6892	544,317655	1,5551933	80,8996047
0,67	20,4	32,8	293,55	305,95	12,4	79,3444114	12,4	65,6784	560,605898	1,60173114	80,9461426
0,68	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,35	65,6676	568,715846	1,62490242	80,3294396
0,7	20,5	32,7	293,65	305,85	12,2	78,0646629	12,25	65,646	584,799116	1,67085462	79,7355175
0,72	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,25	65,646	600,882386	1,71680682	80,421344
0,73	20,5	32,7	293,65	305,85	12,2	78,0646629	12,25	65,646	608,924021	1,73978292	79,8044458
0,75	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,25	65,646	625,007291	1,78573512	80,4902723
0,77	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,3	65,6568	641,158864	1,83188247	80,5364196
0,78	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,3	65,6568	649,234651	1,85495614	80,5594933
0,8	20,4	32,6	293,55	305,75	12,2	78,0646629	12,25	65,646	665,317921	1,90090834	79,9655712
0,82	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,25	65,646	681,401191	1,94686054	80,6513977
0,83	20,4	32,7	293,55	305,85	12,3	78,7045371	12,3	65,6568	689,476977	1,96993422	80,6744714
0,85	20,5	32,6	293,65	305,75	12,1	77,4247886	12,2	65,6352	705,491966	2,01569133	79,4404799
0,87	20,3	32,6	293,45	305,75	12,3	78,7045371	12,2	65,6352	721,506955	2,06144844	80,7659856

## Annexe 6 : Calcul des pertes de masse dues à l'attaque acide

Tableau 1 : Exemple de calcul de perte de masse suite à l'attaque acide sur les échantillons ternaires de 28 jours de cure

Témoïn										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	572,144	575,15	568,771	572,021667	3,19125905	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	536,265	544,35	535,523	538,712667	4,89615015	6,27097374	5,35512475	5,84558636	5,82	0,46
7 Jours	484,321	491,154	483,756	486,410333	4,11783758	15,349807	14,6041902	14,9471404	14,97	0,37
14 Jours	381,524	387,244	377,15	381,972667	5,06193494	33,3167874	32,6707815	33,6903604	33,23	0,52
28 Jours	280,032	286,79	288,028	284,95	4,3038592	51,0556783	50,1364861	49,3595841	50,18	0,85
10%MK+20%PG										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	548,938	548,817	548,948	548,901	0,07291776	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	535,707	535,209	536,973	535,963	0,90943719	2,41029042	2,47951503	2,18144524	2,36	0,16
7 Jours	502,145	505,238	507,319	504,900667	2,60344278	8,52427779	7,94053391	7,58341409	8,02	0,47
14 Jours	470,369	474,3	474,359	473,009333	2,28678603	14,3129097	13,57775	13,5876258	13,83	0,42
28 Jours	367,74	373,02	373,057	371,272333	3,05914634	33,008828	32,0319888	32,0414684	32,36	0,56
15%MK+15%PG										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	538,63	542,579	539,588	540,265667	2,05987241	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	530,635	535,696	531,879	532,736667	2,63725697	1,48432133	1,26857103	1,42868262	1,39	0,11
7 Jours	506,367	514,857	508,812	510,012	4,37035754	5,98982604	5,10930206	5,7036109	5,60	0,45
14 Jours	477,181	484,357	479,73	480,422667	3,63779938	11,4083879	10,7306033	11,0932786	11,08	0,34
28 Jours	393,911	399,969	392,26	395,38	4,05901971	26,8679799	26,2837301	27,3037947	26,82	0,51
20%MK+10PG										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	541,131	543,174	543,246	542,517	1,20085095	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	541,131	543,174	543,246	542,517	1,20085095	0	0	0	0,00	0,00
7 Jours	537,525	537,556	536,326	537,135667	0,7013632	0,66638208	1,03429104	1,27382438	0,99	0,31
14 Jours	531,0311	527,193	529,202	529,142033	1,91975256	1,86644269	2,94215113	2,58520081	2,46	0,55
28 Jours	473,082	475,845	487,755	478,894	7,79721316	12,5753283	12,3954755	10,2147094	11,73	1,31
PG30										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	532,61	536,553	528,787	532,65	3,88315452	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	529,476	531,98	522,035	527,830333	5,17270919	0,58842305	0,85229232	1,27688464	0,91	0,35
7 Jours	507,391	511,385	492,604	503,793333	9,89388166	4,73498432	4,69068293	6,84264174	5,42	1,23
14 Jours	479,812	476,975	444,262	467,016333	19,7568192	9,9130696	11,1038425	15,9846971	12,33	3,22
28 Jours	405,845	392,111	382,319	393,425	11,817915	23,8007172	26,9203602	27,6988655	26,14	2,06
MK30										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	574,456	577,591	576,956	576,334333	1,65737996	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	574,653	576,095	575,503	575,417	0,72483653	-0,03429331	0,25900681	0,25183896	0,16	0,17
7 Jours	567,705	567,705	574,14	569,85	3,71524898	1,1751988	1,71159177	0,48807881	1,12	0,61
14 Jours	540,875	557,339	553,221	550,478333	8,56781707	5,84570446	3,50628732	4,1138319	4,49	1,21
28 Jours	464,567	480,992	444,974	463,511	18,0322054	19,1292283	16,7244642	22,8755746	19,58	3,10

**Tableau 2: Exemple de calcul de perte de masse suite à l'attaque acide sur les échantillons ternaires de 90 jours de cure**

Témoïn										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	578,07	571,922	575,248	575,08	3,07744114	0	0	0	0,00	0,00
2	562,604	556,486	559,993	559,694333	3,06991569	2,67545453	2,69896944	2,6518997	2,68	0,02
7	527,888	523,883	528,3	526,690333	2,43993367	8,68095559	8,39957197	8,16134954	8,41	0,26
14	510,206	506,301	511,357	509,288	2,6500617	11,7397547	11,4737674	11,1066879	11,44	0,32
28	409,937	407,325	411,219	409,493667	1,98449423	29,0852319	28,7796238	28,5144842	28,79	0,29
10%MK+20%PG										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	542,852	539,385	540,624	540,953667	1,75685296	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	531,762	532,102	535,212	533,025333	1,9013241	2,04291409	1,35024148	1,00106544	1,46	0,53
7 Jours	516,241	514,409	519,185	516,611667	2,40947906	4,90207276	4,63045876	3,96560271	4,50	0,48
14 Jours	498	492	494	494,666667	3,05505046	8,2622888	8,78500514	8,62410844	8,56	0,27
28 Jours	437,6	446,679	442,551	442,276667	4,54571274	19,38871	17,1873523	18,1407041	18,24	1,10
15%MK+15%PG										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	543,561	545,699	545,976	545,078667	1,32161505	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	539,58	543,307	542,332	541,740333	1,9316983	0,73202456	0,43833689	0,6674286	0,61	0,15
7 Jours	532,872	539,106	537,313	536,430333	3,20936354	1,96647662	1,2081752	1,58669978	1,59	0,38
14 Jours	531,289	539,118	535,286	535,231	3,91478978	2,25770429	1,20597619	1,95796152	1,81	0,54
28 Jours	483,07	491,175	486,229	486,229	4,08520138	11,1286498	9,99158877	10,943155	10,69	0,61
20%MK+10PG										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	542,871	552,925	549,295	548,363667	5,09129309	0	0	0	0,00	0,00
2 Jours	542,871	552,925	549,295	548,363667	5,09129309	0	0	0	0,00	0,00
7 Jours	542,871	552,925	549,295	548,363667	5,09129309	0	0	0	0,00	0,00
14 Jours	536,639	548,539	540,716	541,964667	6,04746859	1,1479707	0,79323597	1,56182015	1,17	0,38
28 Jours	500,923	512,802	500,055	504,593333	7,14078331	7,72706591	7,25649953	8,96421777	7,98	0,88
PG30										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	547,599	548,691	547,936	548,075333	0,55917469	0	0	0	0	0
2 Jours	547,599	548,691	547,936	548,075333	0,55917469	0	0	0	0	0
7 Jours	547,599	548,691	547,936	548,075333	0,55917469	0	0	0	0	0
14 Jours	541,362	537,713	538,08	539,051667	2,0092044	1,13897213	2,00076181	1,79875022	1,64616139	0,45070265
28 Jours	515,177	512,602	501,724	509,834333	7,14078331	5,92075588	6,57729031	8,43383169	6,97729263	1,30341432
MK30										
Echéance	Masse					Perte de masse				
	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype	Echant1	Echant2	Echant3	Moyenne	Ecartype
Masse initiale	576,512	577,071	568,165	573,916	4,98834852	0	0	0	0	0
2 Jours	576,512	577,071	568,165	573,916	4,98834852	0	0	0	0	0
7 Jours	576,512	577,071	568,165	573,916	4,98834852	0	0	0	0	0
14 Jours	576,512	577,071	568,165	573,916	4,98834852	0	0	0	0	0
28 Jours	552,058	554,86	549,637	552,185	2,61381503	4,2417157	3,8489198	3,26102453	3,78388668	0,49356942