

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.**



**Université : de Jijel
Faculté des sciences et technologies
Département de Génie Civil et Hydraulique**



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

***En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER ACADEMIQUE
Filière : TRAVAUX PUBLIQUE***

OPTION : VOIES ET OUVRAGES D'ART

Thème

**Etude comparatif de l'activation des
additives dans la matrice cimentaire**

Réalisé par :

- MEGHAICHI Chouaib
- BOUHANNA Lotfi

Thème proposé par :

M^{me}: BOUNAR SAIDAT Fatma

Promotion 2018

REMERCIEMENT

En préambule à ce mémoire, nous souhaitons adresser ici nos remerciements à notre créateur ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné de la force à accomplir ce travail.

*Toute notre gratitude s'adresse également à madame **Fatma SAIDAT** pour avoir assuré l'encadrement de ce travail, sa disponibilité, son expérience, son savoir scientifique et sa qualité humaine, qui ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail.*

Tous les membres des jury, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'examiner ce mémoire et pour leur bienveillante attention

Tous ceux qui ont aidé de près ou de loïs

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

LOTFI ET CHOUAIB

DEDICACE

A ma mère, qui a ouvert pour ma réussite, de par son amour,

Son soutien,

Je te serai reconnaissant toute ma vie qu'Allah t'accorde long

vie

A mon père A mes frères

A mes très chères amis, pour leur qualités humaines, leur optimismes,

Leurs amitiés et leur soutien.

LOTFI

Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents dont le soutien et les encouragements ininterrompus ont permis à ce travail de voir le jour.

Je tiens à exprimer tout au fond de mon cœur mes reconnaissances à toute ma famille.

CHOUAIB

Liste des figures

FIGURE 1.1 : LES HYDRATES.....	11
FIGURE 1.2 : OBSERVATIONS AU MEB DE LA PATE DE CIMENT CHF ÉTUVEE A 100 °C 7 JOURS.....	12
FIGURE 1.3 : SCHEMA RECAPITULATIF DE L'HYDRATATION DE DEUX GRAINS DE CIMENT...	14
FIGURE 1.4 : DIFFERENTES PHASES DE C-S-H. LE POINT INVARIANT	15
FIGURE 2.1 : CENDRE volante à 40µm	21
FIGURE 2.1 : CENDRE VOLANTE à 1µm	21
FIGURE 2.3 : FORMATION DES CENDRES VOLANTES.....	22
FIGURE 2.4 : DRX D'UNE CENDRE VOLANTE	23
FIGURE 2.5 : LAITIER	24
FIGURE 2.6 :DRX DE DEUX DIFFERENTS LAITIERS	27
FIGURE 2.7 : DRX DE DEUX DIFFERENTES FUMEEES DE SILICE.....	29
FIGURE 2.8: RESISTANCE MECANIQUE EN COMPRESSION DE MORTIERS INCORPORANT DIFFERENTS TAUX DE METAKAOLIN EN FONCTION DE LA DUREE DE CURE.....	33
FIGURE 2.9: EVOLUTION DE LA RESISTANCE MECANIQUE A LA COMPRESSION POUR DIFFERENTES TENEURS EN METAKAOLIN	34
FIGURE 2.10 : EVOLUTION DE LA RESISTANCE MECANIQUE A LA COMPRESSION EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION EN METAKAOLIN	35
FIGURE 2.11LE DIAGRAMME DE RANKINE	36
FIGURE 3.1 : EFFET DU PH SUR LA DISSOLUTION D'UNE POUZZOLANE	38
FIGURE 3.2: COMPARAISON ENTRE LES TROIS ACTIVATIONS CHIMIQUE (C), THERMIQUE (T), MECANIQUE (M) DANS LE CAS D'UN LAITIER	40
FIGURE 3.3: COMPARAISON ENTRE LES TYPES D'ACTIVATION D'UN LAITIER	40
FIGURE 3.4 : EFFET DE DIFFERENTS ACTIVEURS SUR LA RESISTANCE A LA COMPRESSION D'UN LIANT CONTENANT 50 % DE LAITIER	42

FIGURE 3.5 : EVOLUTION DE LA RESISTANCE A LA COMPRESSION DE MORTIERS A BASE DE CIMENT ET CALCAIRE (PLC) ET A BASE DE CIMENT ET DOLOMITE (PDC) CONSERVES A 40 °C ET 60 °C	44
FIGURE 3.6: FLUX DE CHALEUR RELIE A L'ACTIVATION CHIMIQUE AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN NAOH DU METAKAOLIN AVEC LA CHAUX.....	45
FIGURE 3.7 : CHALEUR D'HYDRATATION D'UNE CENDRE VOLANTE ACTIVEE DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE	45
FIGURE 3.8: EFFET DU DOSAGE DE NAOH SUR LE TEMPS DE PRISE D'UN MELANGE CONTENANT 50% CIMENT ET 50% LAITIER.....	47
FIGURE 3.9 : EFFET D'ACTIVANTS SUR LA RESISTANCE DE METAKAOLIN AVEC CHAUX.....	48
FIGURE 3.10: RESISTANCES A LA COMPRESSION SUR MORTIER (CIMENT AU LAITIER/SABLE = 0,33 – EAU/CIMENT=0,48) EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ACTIVANT	50
FIGURE 3.11: DEVELOPPEMENT DE LA RESISTANCE A LA COMPRESSION DE MORTIERS (E/C=0,5) INCORPORANT CIMENT, CENDRE VOLANTE ET ACTIVANT	50
FIGURE 4.1:DRX DE METAKAOLIN (A) ET OBSERVATION DE LA PHASE AMORPHE DE METAKAOLIN A PARTIR DE LA SURFACE DU HALO CENTRE SUR 3,8 Å (B)	57
FIGURE 4.2 : PERTE DE MASSE (TG) D'UN ECHANTILLON DE MORTIER AU COURS D'UN ESSAI D'ATG. 62	
FIGURE 4.3 : SUIVI DANS LE TEMPS DES RESISTANCES MECANIKES DE MORTIERS AVEC 25% DE METAKAOLIN MK.....	64
FIGURE 4.4 : COURBES DTG A 28 JOURS DES MELANGES DE CIMENT C AVEC 25% DE MK, SANS ET AVEC 4% NS	66
FIGURE 4.5 : QUANTITE DES C-H , DES C-S-H, DE L'ETTRINGITE, POUR DES PATES A 0 ET 25% DE MK, SANS ET AVEC 4% NA ₂ SO ₄ , ENTRE 16H ET 28 JOURS.	67
FIGURE 4.5: RELATION ENTRE LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES MORTIERS ET LA QUANTITE D'EAU LIEE DES PATES, POUR LES MELANGES A 0 ET 25% DE MK, AVEC ET SANS NS, POUR DES ECHEANCES ENTRE 16H ET 28 JOURS.	69
FIGURE 4.6 : RELATION ENTRE LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES MORTIERS ET LA QUANTITE DES AUTRES HYDRATES C-S-H ET ETTRINGITE DES PATES, POUR LES MELANGES A 0 ET 25% DE MK, AVEC ET SANS 4%NS, POUR DES ECHEANCES ENTRE 16H ET 28 JOURS.....	70
FIGURE 4.7 : RELATION ENTRE LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES MORTIERS ET LA QUANTITE DES PORTLANDITE C-H DES PATES, POUR LES MELANGES A 0 ET 25% DE MK, AVEC ET SANS 4%NS, POUR DES ECHEANCES ENTRE 16H ET 28 JOURS.....	71
FIGURE 5.1 : DIFFRACTOGRAMME DU LAITIER LHF	75

FIGURE 5.5 : LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES MORTIERS A 0 ET 50% DE LHF, AVEC ET SANS ACTIVANT (NA ₂ SO ₄) PLUS UNE ACTIVATION THERMIQUE A 65°C ENTRE 7J ET 365 JOURS.....	77
FIGURE 5.6 : LA RESISTANCE EN COMPRESSION DES MORTIERS DE REFERENCE ET 50% DE LHF , 50%LHF+5%CC ACTIVE THERMIQUEMENT ENTRE 7J ET 365 JOURS.	79
FIGURE 5.7 : OBSERVATIONS MEB D'UNE SECTION POLIE D'UN ECHANTILLON DE MORTIER TEMOIN.....	80
FIGURE 5.8 : OBSERVATIONS MEB D'UNE SECTION POLIE D'UN ECHANTILLON DE MORTIER 50% C+50% LHF A 65 °C	81
FIGURE 5.9 : OBSERVATIONS MEB D'UNE SECTION POLIE D'UN ECHANTILLON DE MORTIER 50% C+50% LHF+1% NS A 65 °C	82

Liste des tableaux

TABLEAU 1.1: LES DIFFERENTES PHASES DU CLINKER DE CIMENT PORTLAND.....	4
TABLEAU 1.2 :LES DIFFERENTS TYPES DE CIMENT COURANTS [2]	5
TABLEAU 1.3 : CARACTERISTIQUE CHIMIQUE DE CIMENT COURANT [3].....	7
TABLEAU 1.4: CARACTERISTIQUE MECANIQUE DES CIMENTS COURANTS.....	8
TABLEAU 1.5 : RESISTANCES GARANTIES DES CIMENTS COURANTS [2].....	8
TABLEAU 1.6 : LISTE DES PRINCIPAUX HYDRATES FORMES LORS DE L'HYDRATATION DU CIMENT	13
TABLEAU 2.1 : CLASSIFICATION DES AJOUTS SELON LEUR REACTIVITE.	18
TABLEAU 2.2 : LES CONSTITUANTS DES CIMENTS COURANTS ET LEUR NOTATION CONVENTIONNELLE [4].	19
TABLEAU 2.3 : LES CONSTITUANTS ADMIS DANS LES 5 TYPES DE CIMENTS COURANTS	19
TABLEAU 2.4 : LA COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DU LAITIER.....	26
TABLEAU 3. 1 : INFLUENCE DE L'ACTIVATEUR ET DU DOSAGE EN SULFATE DE SODIUM SUR LA RESISTANCE A LA COMPRESSION	42
TABLEAU 3. 2: TEMPS DE PRISE D'UN MELANGE (METAKAOLIN+CHAUX) AVEC DIFFERENTS ACTIVANTS.....	46
TABLEAU 4.1: COMPOSITIONS CHIMIQUES ELEMENTAIRES (% MASSIQUE) ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE CIMENT	54
TABLEAU 4.2: COMPOSITION MINERALOGIQUE DE CLINKER DETERMINEE PAR LES FORMULES DE BOGUE.....	55

TABLEAU 4.3 : CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET MECANIQUES DE METAKAOLIN	56
TABLEAU 4.4 : COMPOSITIONS CHIMIQUES DE METAKAOLIN UTILISE	56
TABLEAU 4.5: COMPOSITION DES MORTIERS (QUANTITES POUR 3 EPROUVETTES 4 CM X4 CM X16 CM)	59
TABLEAU 4.6 : PRECISION SUR LE CALCUL DE LA RESISTANCE MECANIQUE	60
TABLEAU 4.7 : RESISTANCE MECANIQUE A LA COMPRESSION DES MELANGES A 0 ET 25% DE MK, SANS ET AVEC 4% DE SULFATE DE SODIUM.	64
TABLEAU 4.8 : QUANTIFICATION DE LA PORTLANDITE ET DES AUTRES HYDRATES C-S-H, ETtringite POUR LES MELANGES A 0 ET 25% DE MK, SANS ET AVEC 4% NS.	66
TABLEAU 5.1: COMPOSITIONS CHIMIQUES ELEMENTAIRES (% MASSIQUE) ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE CIMENT	73
TABLEAU 5.2: COMPOSITION MINERALOGIQUE DE CLINKER DETERMINEE PAR LES FORMULES DE BOGUE.....	74
TABLEAU 5.3 : CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET MECANIQUES DE LAITIER DE HAUT FOURNEAU.....	74
TABLEAU 5.4 : COMPOSITIONS CHIMIQUES DE LAITIER HF UTILISE	74
TABLEAU 5.5 : COMPOSITION DES MORTIERS (QUANTITES POUR 3 EPROUVETTES 4 CM X4 CM X16 CM)	76
TABLEAU 5.6 : RESISTANCE EN COMPRESSION A 0 ET 50% DE LHF, SANS ET AVEC SULFATE DE SODIUM.	77
TABLEAU 5.7 : RESISTANCE EN COMPRESSION A 0 ET 50% DE LHF, SANS ET AVEC FINE CALCAIRE.....	78

Liste des symboles

NS : sulfate de sodium

LHF : laitier de hauts fourneaux

C : ciment

CC : fine de calcaire

R_c : résistance en comparaison du mortier

MK : Métakaolin

DRX : diffraction des rayons x

ATG : analyse thermogravimétrique

MEB : microscopie électronique a balayage

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre 1

La matrice cimentaire

1. Le ciment	3
1.1 Définition.....	3
1.2 Types de ciment	3
1.3 Composition chimique du ciment	4
1.4 Classification des ciments courants	4
1.5 Propriétés des ciments	5
1.5.1 Caractéristique physiques	5
1.5.2 Caractéristiques chimiques du ciment.....	7
1.5.3 Caractéristiques mécaniques des ciments courants	7
2 Hydratation du ciment.....	9
2.1 Mécanisme d'hydratation.....	13
2.2 Rôle des C-S-H dans l'hydratation du ciment Portland	15
2.3 Facteurs influençant sur le développement de l'hydratation	15
3.Conclusion	17

Chapitre 2

Les additions

1 Introduction	18
2 classification des ajouts.....	18
3 L'intérêt de l'utilisation des ajouts minéraux dans le génie civil	19
3.1 Intérêt du point de vue technique	19
3.2 Intérêt du point de vue économique	20
3.3 Intérêt du point de vue environnemental	20
4 les différents types d'ajouts	20
4.1 Les cendres volantes (CV)	20
4.1.1 Types des cendres volantes.....	20
4.2 Le laitier de haut fourneau.....	23
4.2.1 Types de laitier (propriétés et mode de fabrication)	24

4.2.2	Effet du laitier de haut fourneau	25
4.2.3	Caractéristiques des laitiers	25
4.2.4	Composition chimique	26
4.2.5	Composition minéralogique	26
4.2.6	Hydratation du laitier.....	27
4.3	Les fumées de silice	28
4.3.1	Effet de la fumée de silice	30
4.5	Le métakaolin	31
4.5.1	Historique de l'utilisation du métakaolin	31
4.5.2	Définition et obtention du métakaolin	32
4.5.3	Réaction pouzzolanique du métakaolin dans un milieu cimentaire.....	32
4.5.4	Effet de la présence du métakaolin dans la matrice cimentaire.....	32
4.6	Les Fillers	35
4.6.1	Définition.....	35
4.6.2	Effet des Fillers.....	36
4.7	Le Gypse	36
5	Conclusion.....	37

Chapitre3

Activation chimique des additions

1	Définition.....	38
2	Principe.....	38
3	Comparaison entre l'activation chimique et les autres différents types d'activation	39
4	Activation chimique des additions dans une matrice cimentaire.....	40
4.1	Les différents types d'activant	41
4.1.1	Activants alcalins	41
4.1.2	Activants chlorés	43
4.1.3	Influence de Mg	43
4.2	Effet de l'activation chimique sur la cinétique d'hydratation aux jeunes âges	44
4.2.1	Calorimétrie	44
4.2.2	Temps de prise.....	46
4.4	Effet de l'activation chimique sur le développement des résistances a la compression.....	47
4.5	Effet des activants sur la pouzzolanité des ajouts.....	51
5	Activation chimique des mortiers à base de laitier	51
5.1	Favoriser la formation d'hydrates générant plus de volume	52
5.2	Accélération de la cinétique d'hydratation.....	52
6	Conclusion.....	53

Chapitre 4

Activation chimique de métakaolin (madame SAIDAT fatma 2013)

1. Matériaux de base	54
1.1 Ciment	54
1.1.1. Caractérisation physique et chimique.....	54
1.2 Métakaolin	55
1.2.1. Production de métakaolin Argicem (MK).....	55
1.2.2. Caractéristiques environnementales	55
1.2.3. Caractéristiques physiques et mécaniques.....	55
1.2.4. Composition chimique	56
1.2.5. Caractérisation minéralogique.....	56
1.3 Activants	57
1.4 Sable.....	58
1.5 Eau	58
2. Plan expérimental	58
2.1 Mortiers.....	58
2.1.1 Présentation.....	58
2.1.2 Séquence de malaxage	59
2.1.3 Fabrication des éprouvettes	59
2.1.4 Conservation des éprouvettes.....	59
2.2 Pâtes.....	60
2.3 Essais sur mortiers	60
2.3.1 Résistance en compression	60
2.3.2 Essais de la microstructure sur pâte	60
2.3.3 Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)	61
2.3.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	61
3. Résultats de l'activation chimique de métakaolin en présence du ciment	63
3.1 Résistance mécanique à la compression.....	63
3.2 Analyse thermique (ATG) des hydrates formés	65
3.3 Relation entre les résistances mécaniques et les quantités d'hydrates.....	69
4. Conclusion	72

Chapitre 5

Activation chimique et thermique de laitier (monsieur JACQUEMOT 2014)

1. Matériaux de base	73
1.1 Ciment	73
1.1.1 Caractérisation physique et chimique	73
1.2 Laitier de haut fourneau.....	74
1.2.1 Caractéristiques physiques et mécaniques.....	74
1.2.2 Composition chimique	74
1.3 Activant	75
1.4 Sable.....	75
1.5 Eau de gâchage	75
2. Méthode expérimentale	75
2.1 Mortiers.....	75
2.2 Pâtes.....	76
3 L'étude du liant de laitier de haut fourneau activé.....	76
3.1 Résistance mécanique à la compression.....	76
3.2 Analyses microstructurales (Observations MEB).....	80
3.2.1 Mortier de témoin a base de ciment portland (100% C).....	80
3.2.2 Mortiers de ciment et laitier (50% CEM + 50% LHF) à 65°C	81
3.2.3 Mortiers de ciment et laitier active (50% CEM + 50% LHF+1% SN) à 65°C	81
6. Conclusion.....	83
Conclusion générale	84

Résumé

L'objectif du mémoire est de rechercher les moyens d'activer chimiquement les additions dans les matrices cimentaires afin de recouvrer, aux jeunes âges, un niveau de performance équivalent à celui obtenu dans les bétons sans additions. L'étude a été réalisée à l'échelle du mortier pour étudier l'effet de l'activation chimique d'addition sur la résistance mécanique. Une étude comparative a été réalisée sur l'activation chimique du Métakaolin (madame SAIDAT fatma 2013) où l'augmentation des résistances avec l'activation chimique a été corrélée avec la production des hydrates, sur l'activation chimique (sulfate de sodium) et thermique (65°C) du laitier de haut fourneau (monsieur JACQUEMOT François 2014) où l'ajout de 5% de fine de calcaire peut améliorer la résistance mécanique d'un mortier contenant 50%ciment+50%laitier de haut fourneaux activé thermiquement à 65°C par rapport à celle d'un mortier contenant 50%ciment+50%laitier de haut fourneaux activé thermiquement et chimiquement des les 7 jours, mais elle reste au dessous de la résistance de référence.

Mots clés :

Ciment, Additions, activation, sulfate de sodium, résistance mécanique

Abstract

The aim of the thesis is to find ways of chemically activating additions in concrete matrices in order to recover, at young ages, a level of performance equivalent to that obtained in concretes without additions. The study was conducted at the mortar scale to study the effect of chemical addition activation on mechanical strength. A comparative study was carried out on the chemical activation of Metakaolin (Mrs. SAIDAT fatma 2013) where the increase in resistance with chemical activation was correlated with the production of hydrates, on chemical activation (Sodium sulphate) and thermal activation (65 ° C) blast furnace slag (Mr. JACQUEMOT François 2014) where the addition of 5% of fine limestone can improve the mechanical strength of a mortar containing 50% Cement + 50% blast furnace slag activated thermally to 65 ° C compared to a mortar containing 50% Cement + 50% blast furnace slag thermally and chemically activated within 7 days, but it remains below the reference resistance.

Keywords:

Cement, Addition, activation, sodium sulphate, mechanical resistance

الهدف من هذه المذكرة هو البحث عن طرق لتنشيط الإضافات كيميائيا في الخرسة الإسمنتية من أجل استعادة، في المدة الصغيرة، مستوى أداء مكافئ لما تم الحصول عليه في الخرسانة دون إضافات. أجريت الدراسة على مقياس المونة وقد أجريت دراسة مقارنة بشأن تفعيل الكيميائي . لدراسة تأثير تنشيط إضافة مادة كيميائية على المقاومة الميكانيكية للميتاكاولين (السيدة سعيدات فاطمة 2013) حيث ارتبطت زيادة المقاومة للتنشيط الكيميائية بالإنتاج الهيدرات، وتفعيل الكيميائية (كبريتات الصوديوم) و الحرارة (65 درجة مئوية) من خبث الأفران العالية (السيد جاكومو فرونسا 2014) حيث إضافة الحجر الجيري بنسبة 5% يمكن تحسين المقاومة الميكانيكية للمونة التي تحتوي على 50% اسمنت + 50% خبث الأفران العالية المنشط حراريا ب 65 درجة مئوية مقارنة بمونة تحتوي على 50 % أسمنت + 50 % خبث الأفران العالية المنشط حراريا و كيميائيا على مدى 7 أيام ، لكنه لا يزال تحت قيمة المقاومة المرجعية

كلمات المفتاحية

الاسمنت، الإضافات، التنشيط، كبريتات الصوديوم، المقاومة الميكانيكية

Introduction générale

La réaction pouzzolanique est une réaction qui se fait en présence d'eau entre l'addition et la portlandite issue de l'hydratation du ciment. Cette réaction est généralement lente. L'activation chimique avec le sulfate de sodium est utilisée afin de l'accélérer.

L'industrie du béton est confrontée à une double problématique. D'une part, l'emploi de certains ciments comme les CEM I s'avère très discutable du point de vue environnemental. En effet, la fabrication du clinker (95% en masse des CEM I) nécessite une grande quantité d'énergie et provoque un dégagement significatif de CO₂ dans l'atmosphère. D'autre part, depuis Kyoto, l'augmentation du prix de l'énergie et l'apparition d'écotaxes obligent à appréhender autrement la composition des bétons, tout en maintenant le même niveau de performance.

Pour pallier cette problématique environnementale et économique, une des solutions pouvant être envisagée est l'emploi d'addition minérale en substitution partielle du ciment.

Néanmoins, des manques de performances mécaniques à court terme des bétons incorporant d'une addition apparaissent lorsqu'ils sont mûris à température ambiante. Cela peut poser notamment des problèmes de tenue des ouvrages au décoffrage.

Ce travail a pour objectif de comment traiter en particulier de l'activation chimique des additions dans la matrice cimentaire pour augmenter la vitesse de la réaction pouzzolanique en facilitant la dissolution d'addition incorporé dans la matrice cimentaire. Ainsi, une augmentation de la résistance mécanique à la compression au jeune âge.

Notre mémoire se divise en cinq chapitres :

Les premiers chapitres de ce mémoire sont consacrés à l'état de l'art relatif aux différents sujets qui vont être abordés dans le mémoire. Au début nous présenterons la définition de la matrice cimentaire, ensuite les différentes additions et leurs effets

sur les propriétés principales de la matrice cimentaire, et nous terminerons par une présentation de l'activation chimique des additions pouzzolaniques.

Dans les deux derniers chapitres en va faire une comparaison entre deux addition activer par un seul actifent

Le quatrième chapitre concerne la présentation des travaux de SAIDAT 2013 où nous allons reprendre les descriptions des moyens expérimentaux, la caractérisation des matières premières utilisées dans ce travail, et les constituants minéraux de la matrice cimentaire, à savoir le ciment et le métakaolin, lesquels seront analysés en premier lieu sur leurs compositions chimiques et minéralogiques.

Dans le cinquième chapitre un autre travail est présenté celui de JACQUEMOT 2014, sont présentés ses résultats obtenus, et discutés afin de présenter l'effet de la combinaison d'activation chimique plus thermique ou l'utilisation de deux additions dans la matrice cimentaire.

Ce mémoire se terminera par une conclusion récapitulant les principaux résultats de cette recherche et dégagera les perspectives à ce travail.

Chapitre 1
La matrice cimentaire

1 Le ciment

1.1 Définition

Selon la norme européenne [EN197-1] le ciment est un liant hydraulique, en d'autres termes, une matière inorganique finement moulue, qui lorsqu'elle est gâchée avec de l'eau forme une pâte permettant de faire prise et qui durcit suite à des réactions et au processus d'hydratation. Cette matière conserve, après durcissement, sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Les ciments sont constitués de petits grains individuels de différentes matières, mais ils doivent être statistiquement homogènes en composition. Un haut degré de régularité dans toutes les propriétés du ciment est obtenu par un procédé continu de production en masse et en particulier, par des procédés convenables de broyage et d'homogénéisation. [1].

1.2 Types de ciment

Il existe différents types de ciment selon leur composition.

- Ciment Portland (CEM I) (CPA) : Il contient au moins 95 % de clinker et au plus 5 % de constituants secondaires.
- Ciment Portland composé (CEM II/A ou B) (CPJ): Il contient au moins 65 % de clinker et au plus 20% (A) 35 % (B) d'autres constituants : laitier de haut fourneau, fumée de silice (limitée à 10 %), pouzzolane naturelle, cendres volantes, calcaires, constituants secondaires.
- Ciment de haut fourneau (CEM III/A, B ou C) : Il contient entre 36 et 95 % de laitier et 5 à 64 % de clinker.
- Ciment au laitier et aux cendres (CEM V/A ou B) : Il contient de 20 à 64 % de clinker, de 18 à 50 % de cendres volantes et de 18 à 50 % de laitier.
- Ciment de type pouzzolanique (CEM IV /A ou B) : Avant l'introduction de la NF EN 197- 1, il était connu sous l'appellation CPZ. Ce type de ciment n'est pas fabriqué en France. [1]

1.3 Composition chimique du ciment

Les quatre phases minéralogiques principales représentent 90% ou plus de la masse du clinker sont : C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF (**Tableau 1.1**).[1]

Tableau 1.1: Les différentes phases du clinker de ciment Portland.

Désignation du minéral pur	Formule	Abréviation	Solution solide de la phase pure présente du clinker	Répartition en %
Silicate tricalcique	$3CaO, SiO_2$	C_2S	Alite	45 à 65
Silicate bicalcique	$2CaO, SiO_2$	C_3S	Belite	10 à 30
Aluminate tricalcique	$3CaO, Al_2O_3$	C_3A	Aluminate tricalcique ou célite	5 à 15
Alumino-ferrite de calcium	$2 CaO, pA_2O_3, (1-p) Fe_2O_3$	C_4AF	Alumino-ferrite	5 à 15

Notion cimentaires C= cao S=SiO₂ A=Al₂O₃ F=Fe₂O₃ S=So₃ C=co₂ H= H₂O

1.4 -Classification des ciments courants

Selon que des constituants, autres que le gypse, sont ou non ajoutés au clinker lors des opérations de fabrication, on obtient les différents types de ciments définis par la norme NA 442. Le tableau (1..2) ci-dessous donne la liste des différents types des ciments courants normalisés avec indication, pour chacun deux, de leur désignation propre et des pourcentages respectifs de constituants qu'ils comportent. [2]

Tableau 1.2 : les différents types de ciment courants [2]

désignations	Types de ciments	Teneur en clinker	Teneur en% de l'un de constituants suivant : laitier-pouzzolanes-cendres-calcaires-schistes-fumées de silice	Teneur en constituants secondaires (filler)
C P A- CEM I	Ciment portland	95à100%		0 à 5%
C PJ-CEM II/A	Ciment portland Composé	80à 94%	-de 6à20% de l'un quelconque des constituants, sauf dans les cas ou les constituant est des fumées de silice auquel cas la proportion est limitée à 10%	0à5%
CPJ-CEMII/B		65 à79%	-de 21à35%avec les mêmes restrictions que ci-dessus	0à5%
CHF-CEM III/A	Ciment de haut-fourneau	35à64%	-35à65% de laitier de haut-fourneau	0à5%
CHF-CEM III/B		20à34%	-66à80% de laitier de haut-fourneau	0 à5%
CLK-CEMIII/C		5à19%	-81 à95% de laitier de haut-fourneau	0à5%
CPZ-CEMIV/A	ciment pouzzolanique	65 à90%	-10à35%de pouzzolanes, cendres siliceuses ou fumées de silice, ces dernières étant limitées à10%.	0à5%
CPZ-CEMIV/B		45à64%	-36à55%comme ci-dessus	0à5%
CLC-CEM V/A	Ciment au laitier et aux cendres	40à64%	-18à30% de laitier de haut-fourneau et 18 à30% de cendres siliceuses ou de pouzzolanes.	0à5%
CLC-CEM V/B		20à39%	-31 à50%de chacun des 2 constituants comme ci-dessus	0à5%

1.5- Propriétés des ciments

1.5.1-Caractéristiques physiques

1.5.1.1-Comportement physico –chimique de la pâte

Le ciment est essentiellement constitué de :

_Silicate tricalcique : C_3S

_Silicate bicalcique : C_2S

_Aluminate tricalcique- : C_3A

_Aluminoferrite tétracalcique: C_4AF

Une fois la poudre de ciment mélangée avec du l'eau, les réactions d'hydratation se développent, il se produit alors une cristallisation qui aboutit à un nouveau système de constituants hydratés stables avec formation de cristaux en aiguilles plus ou moins enchevêtrées produisant la prise.

Cette réaction chimique accompagne d'un dégagement de chaleur plus ou moins important selon les ciments et la rapidité de prise. [2]

1.5.1.2-Prise

La prise est un terme employé pour décrire le raidissement de la pâte de ciment. Elle est définie comme étant le changement d'un état fluide à un état solide. Le début de prise correspond à l'augmentation brusque de la viscosité correspondant à l'hydratation du ciment et à la formation des premiers hydrates. La fin de prise correspond à la transformation régulière et progressive de la pâte de ciment en un bloc rigide qui peut supporter des charges extérieures. Pour mesurer le temps de début et de fin de prise, on utilise généralement l'essai de pénétration de l'aiguille de Vicat [11].

La norme spécifie, suivant les ciments, un temps de prise minimal de :

1h30 pour les ciments des classes 32,5 et 32.5R.

1h pour les ciments des classes 42,5-42,5R-52,5-52,5R.

D'une façon générale les temps de prise sont supérieurs à ces valeurs minimales, l'ordre de grandeur étant de 2h 30 à 3h30 pour la grande majorité des ciments, ces valeurs s'entendant pour une température ambiante de 20°C [2].

1.5.1.3-Durcissement

Une fois la prise amorcée, le phénomène d'hydratation se poursuit, c'est la période de durcissement rapide qui se poursuit pendant des mois voire des années au cours desquelles les résistances mécaniques continuent de croître.

Lorsqu'on désire un durcissement rapide, on choisit des ciments de classe élevée et de préférence de classe « R » c'est-à-dire ayant la caractéristique complémentaire. « Rapide ». Il est également possible d'utiliser du ciment alumineux fondu CA, qui après quelques jours a atteint la quasi-totalité de sa résistance [2].

1.5.1.4-Chaleur d'hydratation

La dissolution des différents constituants est exothermique et, selon leurs pourcentages relatifs, le dégagement de chaleur est donc plus ou moins important, c'est le cas par exemple des ciments riches en C₃A que l'on s'intéresse à les temps chaud. Suivant les ciments, cette chaleur est comprise à 12 heures, approximativement, entre 65 J/g par exemple pour certains CHF-CEM III/B et 300 J/g pour certains CPA-CEM I [2].

1.5.1.5- Finesse

La finesse Blaine, exprimée en cm²/g, représente la surface spécifique ou surface développée d'une masse de 1kg de ciment. Elle est d'une façon générale, comprise

entre 3000 et 3500 cm²/g, certains ciments prompts naturels « CNP » ont un Blaine supérieure à 4500 cm²/g

Plus la finesse est grande, plus les résistances sont précoces et élevées, mais par contre, plus les risques de retrait et par conséquent de fissuration ainsi que dévatement du ciment sont accrus [2].

1.5.2 - Caractéristiques chimiques du ciment

D'une façon générale, les ciments doivent satisfaire au respect d'un certain nombre d'exigences, résumées dans le tableau 1.3 ci-après, quant à leur composition chimique [2]

Tableau 1.3 : caractéristique chimique de ciment courant [2]

Propriété	Type de ciment	Classe de résistance	Valeur maximale en% de la masse
Perte au feu	CPA-CEM I CHF-CEM III CLK-CEM III	toutes classes	≤5
Oxyde de magnésium	CPA-CEM I	toutes classes	≤5
Résidu insoluble	CPA-CEM I CHF-CEM III CLK-CEM III	toutes classes	≤5
Sulfates SO₃ limite supérieure	CPA-CEM I et CPJ-CEM II (A et B)	32,5 32,5 R 42,5	≤3,5
	CPZ – CEM IV et CLC – CEM V CHF-CEM III	42,5 52,5 52,5 R toutes classes	≤4
			≤4
Chlorures	tous types de ciment (CHF-CEM III/A et B et les CLK-CEM III/C)	52.5 R toutes les autres classes	≤0,05 ≤0,10

1.5.3 Caractéristiques mécaniques des ciments courants

Les ciments courants sont classés en fonction de leurs résistances mécaniques à la compression exprimées en MPa à 28 jours, la norme spécifiant une limite inférieure et une limite supérieure dont les valeurs sont les suivantes:

Tableau 1.4: caractéristique mécanique des ciments courants[2]

Classe de ciments	Résistance à 2 jours (MPa)	Résistance minimale à 28 jour (MPa)	Résistance maximal à 28 jour (MPa)
32,5		$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5R	$\geq 13,5$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
42,5	$\geq 12,5$	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5R	≥ 20	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
52,5	≥ 20	$\geq 52,5$	–
52,5R	≥ 30	$\geq 52,5$	–

Classes « R », rapides, présentent aux jeunes âges des caractéristiques mécaniques plus élevées et leur intérêt particulièrement dans certaines circonstances telles que bétonnage trouvent par temps froid, décoffrage rapide, préfabrication.

Il y a lieu de distinguer les valeurs spécifiées pour chaque classe de ciment par la norme (tableau précédent), la probabilité étant statistiquement de 95 % pour les résistances minimales et de 90 % pour les résistances maximales, et les valeurs garanties que le fabricant doit respecter à 100 % et qui sont indiquées dans le tableau 1.5 ci-dessous :

Tableau 1.5 : résistances garanties des ciments courants [2].

Classe des ciments	résistances garanties à 2 jours (MPa)	résistances garanties à 28 jour (MPa)	résistances garanties à 28 jour (MPa)
32,5		17,5	30
32,5R	12		30
42,5	10		40
42,5R	18		40
52,5	18		50
52,5R	28		50

2. Hydratation du ciment

L'hydratation du ciment met en jeu un nombre important de réactions chimiques complexes. Toutes ces réactions conduisent à la formation de silicates ou d'aluminates calciques hydratés qui font prise et qui donnent les propriétés mécaniques des pâtes de ciment (ciment + eau), des mortiers (ciment + eau + sable) et des bétons (ciment + eau + fins et gros granulats).

L'hydratation regroupe l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau. Ces réactions d'hydratation sont très complexes et débutent dès la mise en contact de ces deux phases. [3]

En présence d'eau, les constituants anhydres du ciment donnent naissance à des silicates, des aluminates de calcium hydratés et de la chaux hydratée appelée Portlandite, lesquels forment un gel micro-cristallin à l'origine du phénomène de prise. La multiplication des cristaux permet d'acquérir les résistances mécaniques. Le ciment durcit évolue dans le temps, suivant les conditions extérieures.

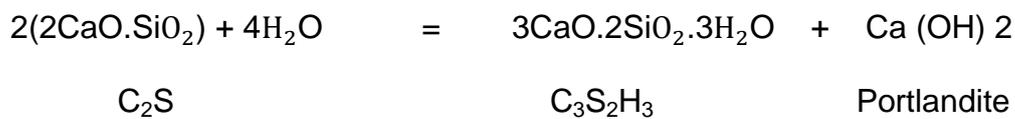
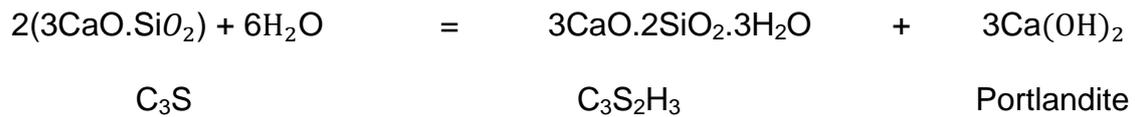
Avant d'atteindre son état final hydraté, le ciment évolue selon trois phases successives. La première phase est appelée phase d'induction ou phase I et correspond à la dissolution des constituants du ciment. La deuxième phase, appelée phase d'accélération ou phase II, est une étape où les solutions sont sursaturées par rapport aux différents hydrates. La dernière phase également appelée phase III ou phase de décroissance, correspond à une phase de précipitation et de cristallisation des hydrates formés dans les espaces inter-granulaires.

Les mécanismes de l'hydratation des ciments Portlands ont été les plus étudiés. Lorsque du ciment est mélangé avec de l'eau dans les proportions adéquates, les constituants anhydres se transforment en composés hydratés. Deux mécanismes d'hydratation peuvent être observés. Le premier se passe en solution, les composés cimentiers se dissolvent en ions [3]

dans la solution et de nouveaux composés se forment par précipitation. Le second correspond à des réactions à l'état solide, les composés réagissent avec les précipités en phase solide. Les principales réactions d'hydratation sont :

- Silicates tri- ou bicalciques de calcium :

Au cours de la réaction d'hydratation des silicates tri- ou bicalciques de calcium (C_3S ou C_2S), des hydroxydes de calcium et un gel de silicate de calcium hydraté se forment.



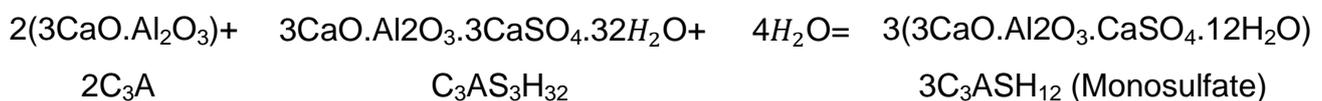
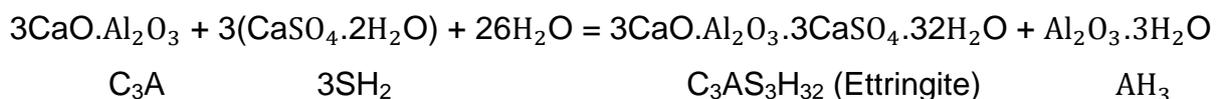
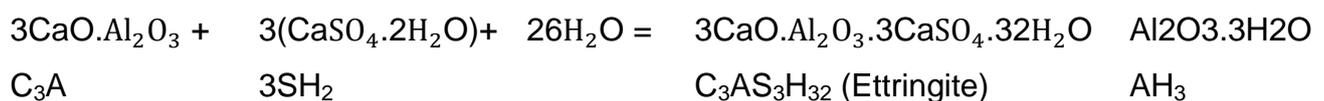
- Aluminates et Alumino-ferrites de calcium :

Les composés aluminates les plus courants sont l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF). Ils réagissent avec l'eau de deux façons :

En l'absence de gypse :



En présence de gypse :



A la fin de l'hydratation du ciment, les principaux produits hydratés sont :

* Les silicates de calcium hydraté ou C-S-H : généralement amorphes dont la ration Ca/Si varie, ils contiennent 60 à 70% en masse d'une pâte de ciment hydratée. [3]

On distingue 4 types de CSH. [4]

- **Type I (fibreux).** est formé de particules fibreuses d'une longueur d'environ 0,5 à 2 μm . Ces fibres ne sont pas parallèles, mais elles sont souvent liées ensemble. Ces petites fibres ont tendance à former des branches. Elles sont aussi souvent enroulées sur elles même. Elles présentent une bonne résistance.
- **Type II (réseau réticulaire).** Dans ce type, plusieurs grains de ciment sont regroupés sous forme de réseau réticulaire. Le C-S-H de type II ne se retrouve que dans les pâtes de ciment (pas dans les pâtes de C3S).
- **Type III.** Le troisième type de C-S-H se retrouve dans la pâte de ciment durcie et représente la majorité du C-S-H. Sa morphologie est composée de petites particules irrégulières et plates d'environ 0,3 μm
- **Type IV.** Plusieurs auteurs reconnaissent qu'une partie du C-S-H est formée dans la zone interne de la couche périphérique d'origine de la particule de ciment. Ce genre de produit interne est désigné comme le C-SH de type IV. Ce C-S-H présente une surface couverte de fossettes. Il est formé de grains de 0,1 μm . Ce type de C-S-H n'est pas courant dans les pâtes de ciment [4].

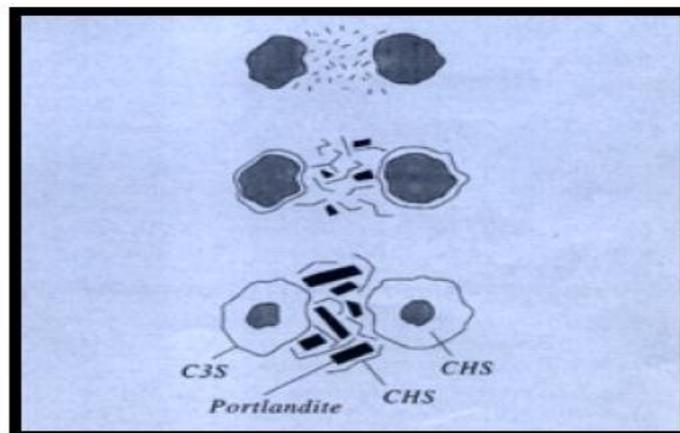


Figure 1.1 : Les hydrates. [4]

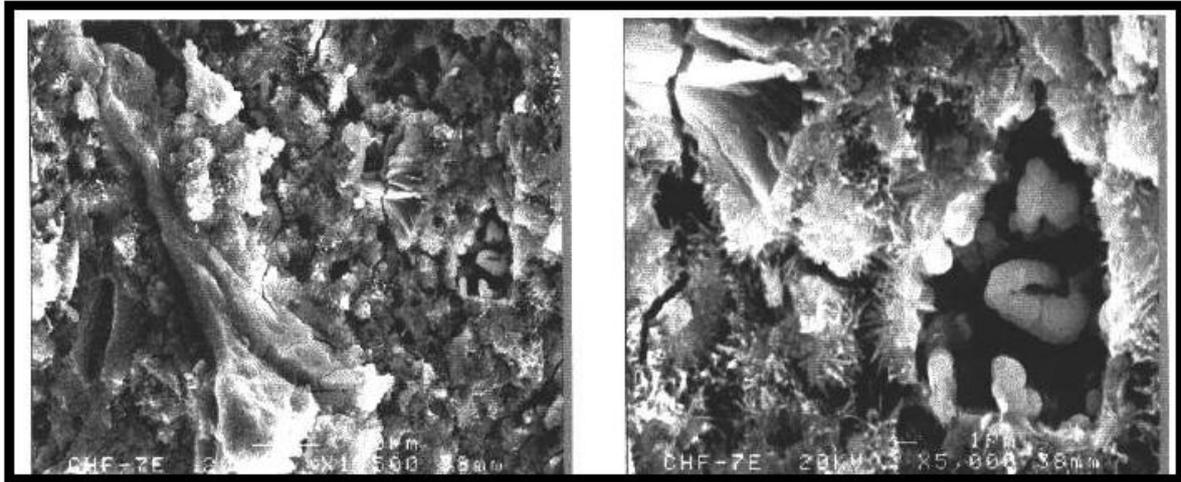


Figure 1.2 : Observations au MEB de la pâte de ciment CHF Étuvée à 100 °C 7 jours. [4]

* L'hydroxyde de calcium ou Portlandite [Ca(OH)₂] : représente 5 à 15% en masse d'une pâte de ciment hydratée.[3]

* Les sulfo-aluminates de calcium : l'ettringite et le monosulfate constituent 20 à 30% de la masse totale.

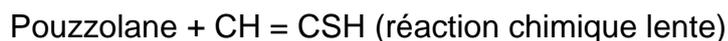
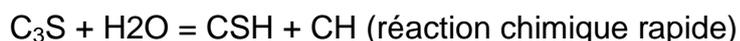
Les proportions citées ci-dessus correspondent aux CPA-CEM I, Dans les autres classes de ciments, elles peuvent être très différentes compte tenu des différents ajouts minéraux (laitier, cendres volantes, fumée de silice, . . .).

L'idéal serait de pouvoir transformer **CH** en **CSH** ou **CAH**. Pour cela, on recherche des additions instables thermodynamiquement dont la constitution chimique apportera des oxydes acides (SiO₂ et Al₂O₃) pour réagir avec Ca(OH)₂.

On utilise alors :

- des laitiers de haut fourneau trempés,
- des pouzzolanes,
- des ajouts calcaires.

Les réactions d'hydratation du ciment et de la pouzzolane donnent :



Le comportement du ciment avec ajout minéral est déterminé par trois caractéristiques de la réaction pouzzolanique de l'ajout :

- 1 - La réaction est lente, le dégagement de chaleur et le développement des résistances seront également lents.

2 - Au lieu de fournir de la chaux, comme dans le cas du ciment Portland, la réaction pouzzolanique en consomme et améliore la résistance du béton en milieu acide.

3 - Les produits d'hydratation remplissent les pores capillaires et augmentent la résistance et l'imperméabilité des bétons par affinage de ces pores capillaires et par transformation des gros cristaux de CH en un produit d'hydratation faiblement cristallisé (affinage es grains) [3].

Tableau 1.6 : Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment [3]

Dénomination	Formule chimique	Notation cimlentière
Portlandite (CH) Ou Hydroxyde de calcium	Ca(OH)_2	CH
Silicate de calcium hydraté (CSH)	$3\text{CaO}.2\text{SiO}_2.3\text{H}_2\text{O}$	CSH
Tri-sulfo-aluminate de calcium hydraté (TSA) ou Ettringite	$3\text{CaO}.Al_2O_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}\underline{\text{S}}_3\text{H}_{32}$
Mono-sulfo-aluminate de calcium hydraté (MSA)	$3\text{CaO}.Al_2O_3.\text{CaSO}_4.12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}\underline{\text{S}}\text{H}_{12}$
Aluminate dicalcique hydraté	$2\text{CaO}.Al_2O_3.8\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8
Aluminate tricalcique hydraté	$3\text{CaO}.Al_2O_3.6\text{H}_2\text{O}$	C_3AH_6

2.1. Mécanisme d'hydratation

Lorsqu'elles sont mises au contact de L'eau, les différentes phases pures du ciment s'hydratent suivant un processus exothermique de dissolution-précipitation pour former un matériau cohésif [12]. L'hydratation du ciment se fait en 5 étapes **Figure 1.3**.

Pendant la première étape qui dure une quinzaine de minutes l'hydratation initiale a lieu. Elle consiste en la dissolution des composés les plus solubles (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{CaSO}_4.x\text{H}_2\text{O}$). Parallèlement, l'hydrolyse des silicates les plus réactifs, par dissolution complète (congruente) ou sélective (incongruente), produit des ions Ca^{2+} et OH^- Oll en résulte une forte augmentation du pH et de la proportion des silicates et des aluminates en solution. Ces phases sont, en effet, très solubles dans les solutions très alcalines. La dissolution de ces produits s'accompagne de la formation d'une

couche mince de produits intermédiaires amorphes. Le premier gel qui se forme est composé majoritairement d'aluminates. Il se forme également rapidement du gel de C-S-H sur le C3S. La précipitation des premiers hydrates par nucléation hétérogène (à l'interface solide/solution) s'accompagne d'un ralentissement brutal des réactions d'hydratation. C'est pourquoi il apparaît une nouvelle période appelée période d'induction ou période dormante. Ce ralentissement est dû à la formation d'une couche d'hydrates peu perméables autour des grains anhydres. La réaction de dissolution est alors limitée par la diffusion des ions à travers cette couche. Au bout de quatre heures environ la concentration de la solution devient sursaturée par rapport à la portlandite (CH) issu du ciment. La précipitation de la portlandite qui se produit à ce moment consomme une quantité importante de calcium. On parle ainsi d'un effet de « pompe à calcium » à la surface des grains en cours de réaction. L'apparition de l'accélération est due notamment à une rupture de la couche protectrice d'hydrates par des effets osmotiques. Les phénomènes de cristallisation reprennent à partir de la solution saturée, par un processus de nucléation homogène. Le déclenchement de cette cristallisation et l'accélération de la réaction accompagnent la structuration de la pâte pendant environ quatre heures. L'épuisement progressif des anhydres entraîne la décélération de l'hydratation. Le durcissement de la pâte se produit alors pendant les seize heures qui suivent. Le renforcement des propriétés mécaniques, appelé cure du matériau, dure plusieurs dizaines de jours [5]

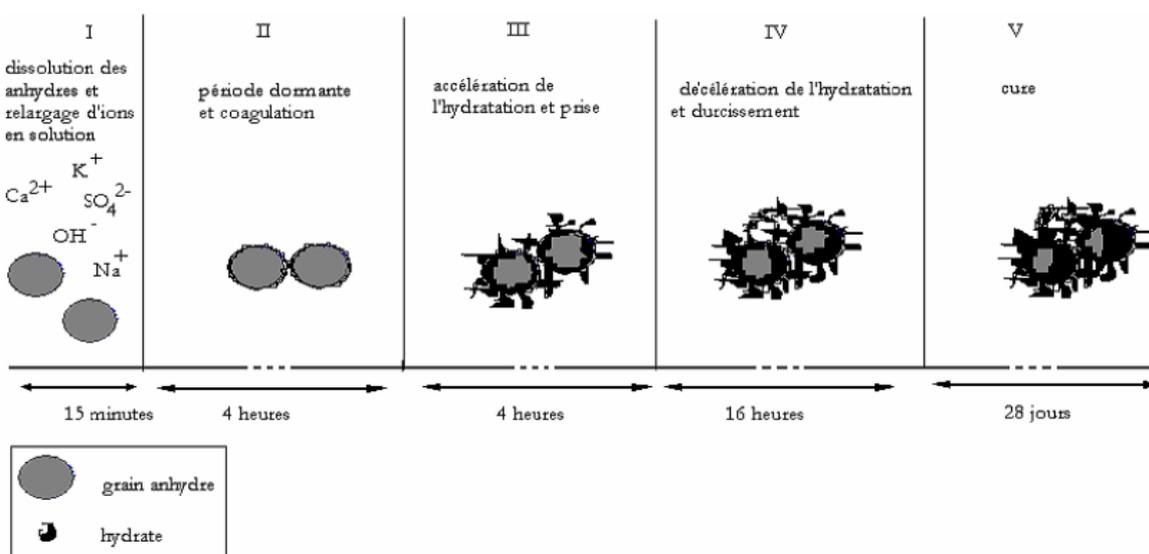


Figure 1.3 : Schéma récapitulatif de l'hydratation de deux grains de ciment [5]

2.2. Rôle des C-S-H dans l'hydratation du ciment Portland

De nombreuses études ont été menées sur la structure du C3S et son hydratation. Elles ont montré que la stoechiométrie du C-S-H (rapport Ca/Si) dépend de la concentration en hydroxyde de calcium présente dans la solution interstitielle du ciment (**Figure 1.4**). Ainsi, un modèle faisant intervenir trois phases de C-S-H distinctes, chacune correspondant à une gamme de concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre. Le C-S-H $_{\alpha}$ est en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium de concentration inférieure à 2 mmol/l et de la silice hydratée. Il possède un rapport Ca/Si variant de 0,66 à 1. Le deuxième type C-S-H $_{\beta}$ apparaît pour des concentrations en hydroxyde de calcium comprises entre 2 et 20 mmol/l. Il possède un Ca/Si allant de 1 à 1,5.

Enfin, le C-S-H $_{\gamma}$ en équilibre avec la portlandite apparaît pour un rapport Ca/Si compris entre 1,7 et 2. La concentration en hydroxyde de calcium est alors supérieure à 20 mmol/l. [5]

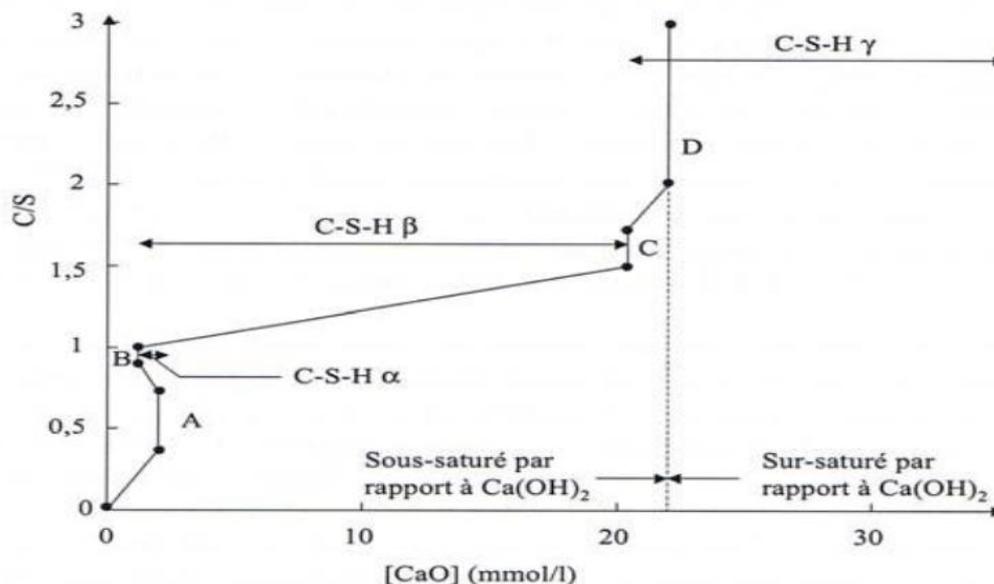


Figure 1.4 : Différentes phases de C-S-H.[5]

2.3. Facteurs influençant sur le développement de l'hydratation

Le ciment doit être mélangé avec suffisamment d'eau pour pouvoir s'hydrater complètement. La quantité d'eau introduite, définie par le rapport eau/ciment (E/C) affecte la rhéologie de la suspension, la progression de l'hydratation et les propriétés

du matériau hydraté. L'hydratation et sa cinétique sont influencées par de nombreux facteurs, dont les principaux sont [13] :

- la composition des phases du ciment et la présence d'ions étrangers dans la maille cristalline des phases du clinker.
 - la finesse du ciment, en particulier la distribution de taille des particules qui le compose et sa surface spécifique.
 - le rapport eau/ciment utilisé.
 - la température de traitement.
 - la présence d'additifs chimiques, c'est-à-dire les substances chimiques ajoutées en petites quantités de façon à modifier la vitesse d'hydratation et les propriétés de la pâte de ciment.
 - la présence d'ajouts minéraux, c'est-à-dire les matériaux mélangés au ciment en grandes quantités, tels que les cendres volantes, le laitier ou la fumée de silice.
 - L'évolution de l'hydratation du ciment peut être suivie par différents moyens tels que:
 - ✓ la mesure de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 présent dans la pâte;
 - ✓ la chaleur dégagée par les réactions;
 - ✓ la mesure de la variation de la masse volumique;
 - ✓ la mesure de l'eau qui réagit chimiquement;
 - ✓ la mesure du ciment non hydraté par analyse quantitative aux rayons X; ou indirectement par la variation de la résistivité de la pâte de ciment.
- D'autres techniques, telles que la thermogravimétrie (ATG) et la diffraction des rayons X(DRX), sont utilisés actuellement pour connaître l'évolution de l'hydratation de la pâte de ciment [6].

3 Conclusion

Ce premier chapitre à présenté d'abord un état des connaissances où nous avons exposé une analyse bibliographique sur la matrice cimentaire en générale afin de bien comprendre les caractéristiques des matériaux cimentaires. Nous avons présenté un rappel sur le ciment et une description détaillée sur les différentes catégories de ciment, ses classifications, en suite nous avons rappelé les différents hydrates avec leurs rôles dans la matrice cimentaire. Nous allons présenter une autre bibliographie sur les additions dans la matrice cimentaire dans le prochain chapitre.

Chapitre 2

Les additions

1. Introduction

Les ajouts cimentaires sont des matériaux présentant une granulométrie très fine que l'on incorpore le plus souvent au ciment Portland et donnent ses propriétés au béton, grâce à une activité hydraulique et/ou pouzzolanique.

Les ajouts permettent soit d'améliorer les caractéristiques du béton ou de lui conférer des propriétés spécifiques.

Contrairement aux adjuvants, les ajouts doivent être pris en compte dans le calcul de la Composition du béton. Des ajouts, tels que les cendres volantes le laitier granulé de haut fourneau (LGHF) et les fumées de silice, les fillers etc., entrent dans la majorité des compositions du ciment dans le but d'améliorer ses caractéristiques rhéologiques et/ou mécaniques. On obtient ainsi un liant de composition binaire voire tertiaire. Les pays industrialisés tels que les États-Unis, la Russie, la France, l'Allemagne, le Japon et l'Angleterre, sont les plus grands producteurs de cendres volantes, de fumée de silice et de laitier de haut fourneau. La Chine et l'Inde produisent également des quantités importantes de cendres de balles de riz. [10].

2. classification des ajouts

Les ajouts peuvent être naturels ou artificiels, inertes ou actifs Les ajouts peuvent réagir en tant que matériau hydraulique, hydraulique latent ou pouzzolanique, ou encore sous forme de fillers. Ils se divisent selon leur réactivité comme le montre le **tableau 2.1** ci-dessous

Tableau 2.1 : Classification des ajouts selon leur réactivité[4].

TYPE	REACTIVITE	MATERIAUX
Hydraulique	Fortement réactif	Ciments spéciaux-chaux hydraulique
Hydraulique Latent		Laitier granule-cendres volantes riche en calcium (calciques)
Pouzzolanique	Fortement réactif	Fumée de silice
	Moyennement réactif	Cendres volantes pauvre en calcium, pouzzolanes naturelles (verre volcanique, tufs volcanique, trass phonolithe, terres a diatomées
	Faiblement réactif	Scories cristallines
Inerte	Non réactif	Fillers (farine calcaire,...) fibres, pigments colorants, matières expansives, dispersions synthétique

Tableau 2.2 : Les constituants des ciments courants Et leur notation conventionnelle [4].

Constituant	Notation	Constituant	Notation
Clinker	K	Pouzzolanes industrielles	Q
Laitier granule haut fourneau	S	Cendres volantes calciques	W
Fumée de silice	D	Schistes calcinés	T
Pouzzolanes naturelles	Z	calcaire	L
Cendres volantes siliceux	V	Fillers (constituants secondaire)	F

Tableau 2.3 : Les constituants admis dans les 5 types de ciments courants [4].

	S	D	Z	V,W	P,Q	T	L	F
Ciment Portland								oui
Ciment Portland composé	oui							
Ciment de haut fourneau	oui							oui
Ciment pouzzolanique		oui	oui	oui	oui			
Ciment composé	oui		oui	oui	oui			

3. L'intérêt de l'utilisation des ajouts minéraux dans le Génie Civil

L'utilisation d'ajouts minéraux dans les industries du ciment et du béton présente des avantages techniques, économiques et écologiques [2].

3.1 Intérêt du point de vue technique

L'incorporation de particules très fines dans un mélange de béton permet d'améliorer sa maniabilité et de réduire le besoin en eau à une consistance donnée (sauf pour les matériaux de très grande surface active, comme les fumées de silice). Les ajouts cimentaires améliorent généralement la résistance mécanique, l'imperméabilité et la ténacité aux attaques chimiques.

Enfin, parce qu'ils permettent une faible chaleur d'hydratation des ciments composés, les ajouts minéraux améliorent la résistance à la fissuration [9].

3.2 Intérêt du point de vue économique

Le ciment Portland est le composant le plus onéreux au cours de la production du béton, puisqu'il est un matériau à forte intensité d'énergie. La plus part des ajouts susceptibles de remplacer le ciment dans le mortier ou le béton sont des sous-produits, et à ce titre, nécessite relativement moins d'énergie, si non aucune, et sont moins coûteux que le ciment Portland [9].

3.3 Intérêt du point de vue environnemental

La production d'une tonne de ciment Portland libère dans l'atmosphère une quantité quasi équivalente de gaz carbonique (CO_2). En effet, la substitution d'une fraction de clinker permet d'obtenir des ciments aux propriétés mécaniques exploitables, ce qui permet une diminution de rejets de CO_2 . Le taux de substitution de clinker est du même ordre que la diminution de rejet de CO_2 [9].

4. les différents types d'ajouts

4.1. Les cendres volantes (CV)

Lors de sa combustion dans les centrales thermiques, le charbon pulvérisé passe à travers une zone de très haute température dans le four.

Les composants volatiles et le carbone sont brûlés, tandis que les impuretés minérales tel que l'argile, le quartz et les feldspaths passent en fusion.

Les produits en fusion sont rapidement entraînés vers la zone froide où ils se solidifient en de petites sphères de verre. La majorité de ces sphères sont emportées par le courant gazeux vers l'extérieur. Ces cendres sont récupérées dans un précipitation électrostatique [4].

4.1.1. Types des cendres volantes

Les cendres volantes peuvent avoir différentes compositions chimiques et physiques dépendant des impuretés contenues dans le charbon utilisé. Du point de vue minéralogique les cendres volantes se divisent en deux catégories, qui diffèrent l'une de l'autre par leur teneur en CaO (ASTM C 618-94a).

- **Classe F.** contenant moins de 10% de CaO produit de la combustion de l'antracite et du charbon bitumineux. Elles ont une grande proportion de silice et d'alumine. C'est un verre d'aluminosilicate. Sa vitrification est souvent partielle. La présence de cristaux de mullite

($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), de quartz, d'hématite et de magnétite diminue la réactivité de cette cendre volante.

- **Classe C.** contenant entre 15 % et 35% de CaO produit de la combustion du lignite.

La majorité des cendres volantes (classes F et C) contiennent approximativement 60% à 85% de verre, 10% à 30% de phases cristallines et 10% de carbone non calciné.

Les particules de cendres volantes se présentent sous forme de petites sphères de diamètre allant de 1 μm à 100 μm (50 % < 20 μm). La forme et la granulométrie des cendres volantes ont un effet important sur l'ouvrabilité et la demande en eau des bétons frais

Les cendres volantes de la classe C sont plus réactives que celles de la classe F, car tout le Ca est sous forme de phases cristallines réactives (C3A, CS et C4A3S). Par ailleurs, la phase amorphe principale contient suffisamment de Ca pour accélérer la réactivité de l'aluminosilicate.

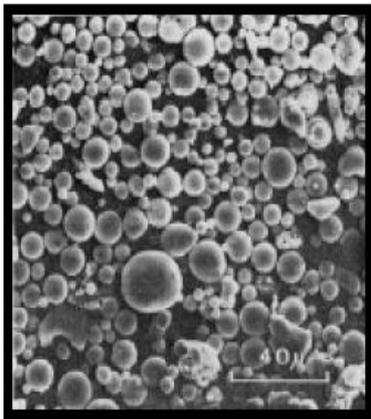


Figure 2.1 : Cendre volante à 40 μm [4].

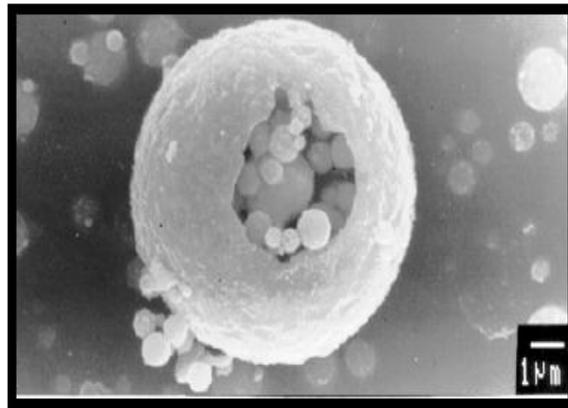


Figure 2.2 : Cendre volante à 1 μm [14].

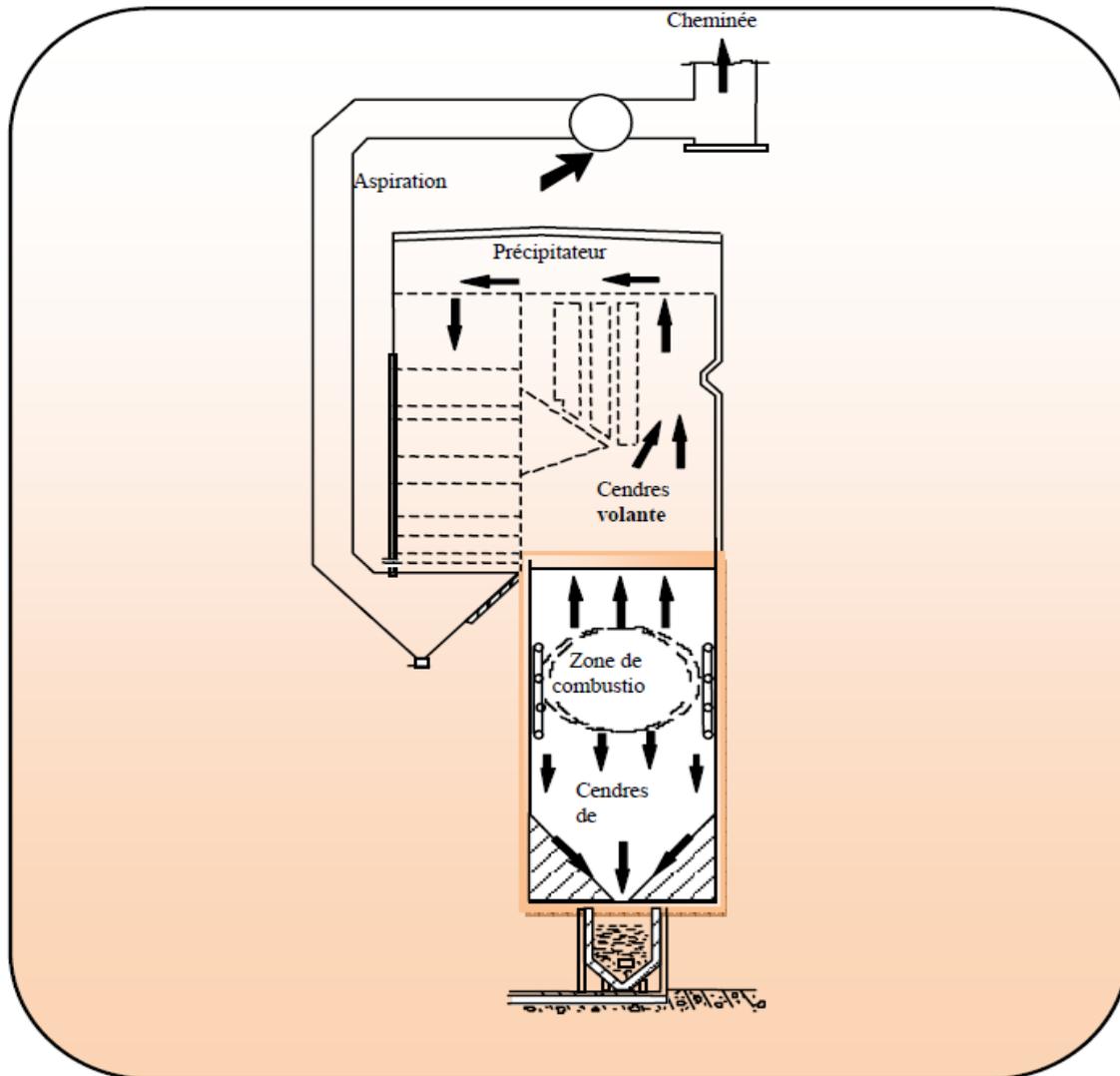


Figure 2.3 : Formation des cendres volantes [14].

4.1.2 Effet des cendres volantes

Les cendres volantes confèrent aux bétons les propriétés suivantes

- Le remplacement du ciment par des cendres volantes dans le béton réduit de façon significative la chaleur d'hydratation.
- La forme et la granulométrie des cendres volantes ont un effet important sur l'ouvrabilité et la demande en eau des bétons frais.
- Démoulage amélioré.
- Diminue le ressuage.
- Réduit les risques de ségrégations.
- Améliore les performances mécaniques à longs termes.
- Réduit le coût des ciments, la quantité de fissures et de défauts.

- Diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides.
- Améliore la durabilité en milieux agressifs.
- Un mariage avantageux pour l'environnement.

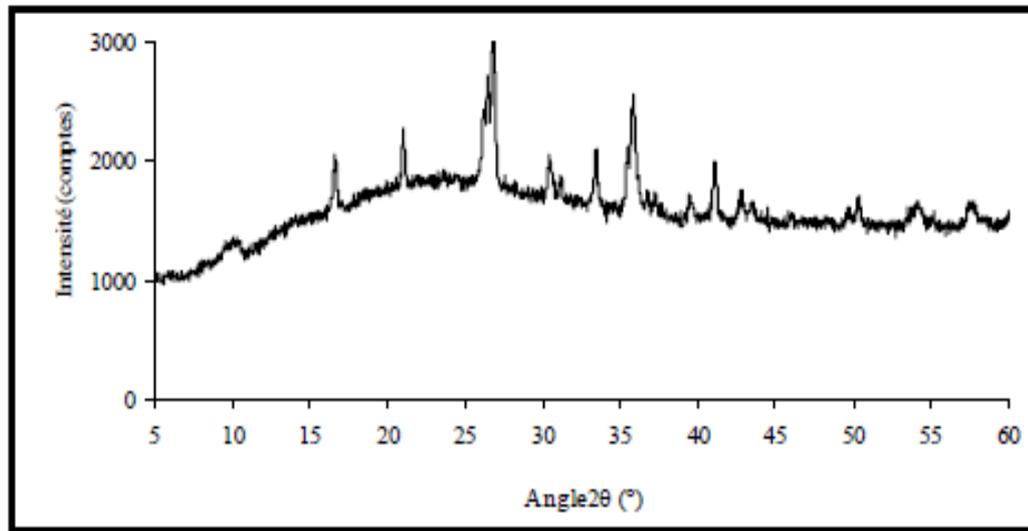


Figure 2.4 : DRX d'une cendre volante. [4]

4.2. Le laitier de haut fourneau

Le laitier est un sous-produit de la transformation du minerai de fer dans un haut fourneau en fer plus pur. Durant cette transformation, le laitier en fusion flotte sur la fonte en fusion et est granulé au cours d'un refroidissement rapide par trempe dans de l'eau ou par un procédé de pelletisation, pour produire un matériau vitreux s'apparentant à du sable et qui est caractérisé par une réactivité hydraulique. Ce matériau est ensuite broyé à une finesse de moins de 45 μm pour former du laitier granulé de haut fourneau (LGHF), également appelé ciment de laitier, ou est utilisé comme ingrédient dans la fabrication de ciments composés. En présence d'eau et d'un activateur, l'hydroxyde alcalin (du NaOH ou du KOH) ou du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fourni par le ciment Portland, le laitier granulé s'hydrate et prend de la même manière que le ciment Portland, pour fournir une pâte plus dense, plus résistante et moins perméable que celle produite par la seule utilisation du ciment Portland. Le laitier présente des propriétés tant pouzzolanique qu'hydrauliques. [4]

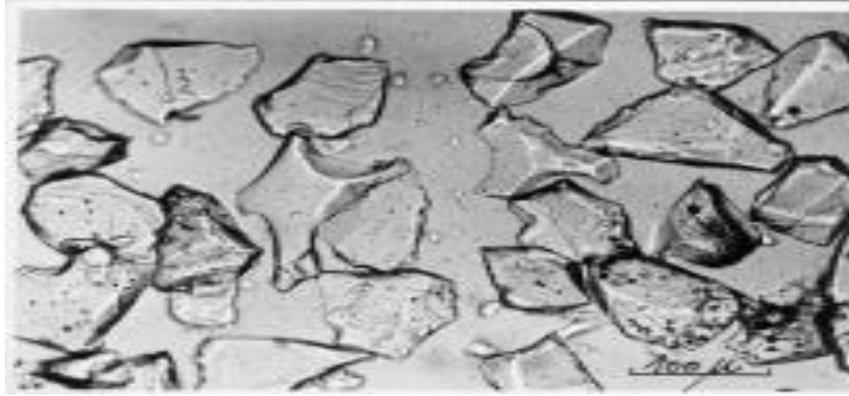


Figure 2.5 : Laitier [4].

4.2.1. Types de laitier (propriétés et mode de fabrication)

- **Laitier concasse.** C'est un granulat lourds d'aspect anguleux, rugueux, de structure micro alvéolaire de couleur grise il est inattaquable par l'eau, et sa porosité est inférieure a 10% il s'obtient après le coulage des laitiers dans les poches de 1 a2 m³ qu'on diverse dans fausses de 200 a 300 m de longueur, et de 10a12m de largeur, on laisse refroidir après concassage et criblage, on obtient un granulat normalise et classe.
- **Laitier granule.** C'est un sable vétrifié, très poreux, jusqu'à 60%, il a une couleur grise jaunâtre, de granulométrie jusqu'à 2 mm, et de composition chimique. Silice =29 a38 %, chaux = 38 a48%, alumine = 13 a20 %, magnésie = 06 %. Pour avoir ce type de laitier, la coulée doit être refroidie brusquement dans courant d'air ou d'eau. On obtient un sable sec et finement moulu, qui constitue la base du ciment de laitier. Cette opération a pour but d'empêcher la cristallisation, et de maintenir le laitier à l'état vitreux.
- **Laitier expansé.** Il a une structure scoriacée alvéolaire ; de teinte grise, après criblage il se présente en trois classes granulaires de densité variable. Il a une composition chimique proche de. Silice= 25 a 40%, chaux= 38 a 50%, alumine=10a 20%, soufre =01%. Il s'obtient par une puissante injection d'eau, en dessus du laitier en fusion, l'eau vaporise et on obtient des éléments alvéolaires légers. [4]

4.2.2. Effet du laitier de haut fourneau

En général, le laitier s'hydrate de la même manière que les cendres volantes de la classe C. Cependant, son effet sur la résistance commence à se faire sentir à partir de 7 jours, tandis que les cendres de la classe F ne développent des résistances qu'à partir de 4 semaines.

Les particules de laitier <10 µm contribuent à la résistance à jeune âge (jusqu'à 28 j), tandis que les particules entre 10 et 45 µm contribuent au développement des résistances ultérieures. Les particules > 45 µm ont de la difficulté à s'hydrater. [10]

4.2.3. Caractéristiques des laitiers

- **Activité de laitier.** Pour apprécier la qualité du laitier comme adjuvant minérale actifs des liants, on se sert de plusieurs modules .d'abord, on distingue deux catégories de laitier. Laitier acide et basique.
- **Laitier acide.** C'est un laitier qui contient en majeure partie la silice fondue de 50 a 60%, avec peu d'alumine en présence de 25 a30% de chaux. Ce type de laitier subit un refroidissement lent. Le rapport pondéral. (Silice / chaux) ≤ 1.10.
- **Laitier basique.** Il est très hydrauliques pour certaines teneurs on chaux, silice et alumine. Il est obtenu par un refroidissement brusque. Ce type de laitier a un rapport pondéral $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1.3$ il a une composition chimique proche de. $\text{CaO} = 40 \text{ a}55 \%$; $\text{SiO}_2 =25 \text{ a} 35 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 =12 \text{ a} 25 \%$; MgO , SO_3 , Fe_2O_3 ; FeO ; soufre, Ces laitiers sont caractérisés par un module de basicité qui répond a la formule.

$$\text{Mb} = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

Si $\text{Mb} > 1$. le laitier est acide.

Il y aussi le module d'activité. $\text{Ma} = (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Si $\text{Ma} = 0.017 \text{ a} 0.25$, le laitier est basique, et si $\text{Ma} = 0.33 \text{ a} 0.40$ le laitier est acide. Notons que l'activité hydraulique du laitier croit avec l'augmentation de ces deux modules c'est-à-dire. Plus le module d'activité est grand, plus la vitesse de durcissement du laitier broyé et rapide. Pour synthétiser les qualités que doivent avoir les laitiers on peut dire que.

- Il faut que le laitier soit à la limite de vétrification.
- Il faut qu'il contienne le maximum de chaux et d'alumine.

Il faut que la proportion de chaux, de silice et d'alumine doit composer au moins 90%, et le reste composé d'autres corps tels que l'oxyde de fer, l'anhydride sulfurique et magnésie

La qualité de laitier de haut fourneau peut être déterminée par le coefficient de qualité, qui varie d'un pays a un autre.

_ en USA. $K = (CaO + MgO + 1/3 Al_2O_3) / (SiO_2 + 2/3 Al_2O_3)$

_ en URSS. $K = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + TiO_2)$ 1.2

_ en RFA. $K = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2)$ 1.6

_ en JAPON. $K = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2)$ 1.4 . [4]

4.2.4. Composition chimique

La composition du laitier peut varier dans de grandes limites, suivant la nature du minerai Généralement.

Tableau 2.4 : la composition chimique moyenne du laitier.

constituants	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	S	Fe ₂ O ₃ + FeO
%	30-50	28-38	12-25	2-18	1-3	1-2.5	1-2.5

3.2.5. Composition minéralogique

Si le refroidissement des laitiers est lent, une partie sensible de laitier réussit a se cristalliser sous forme de minéraux stables.

- L'anorthite CaO .Al₂O₃ .2SiO₂
- Diopside CaO .MgO .2SiO₂
- Gehlenite 2CaO .Al₂O₃ .2SiO₂
- Akermanite 2CaO .MgO .2SiO₂
- Merwinite 3 CaO .MgO .2SiO₂
- Silicate bi calcique sous forme α, α' & β.
- Tri aluminate penta calcique « C5A3 »
- Wollaston ite CaO .SiO₂
- Rankinite 3CaO. 2SiO₂
- Spénelle MgO.Al₂O₃ .

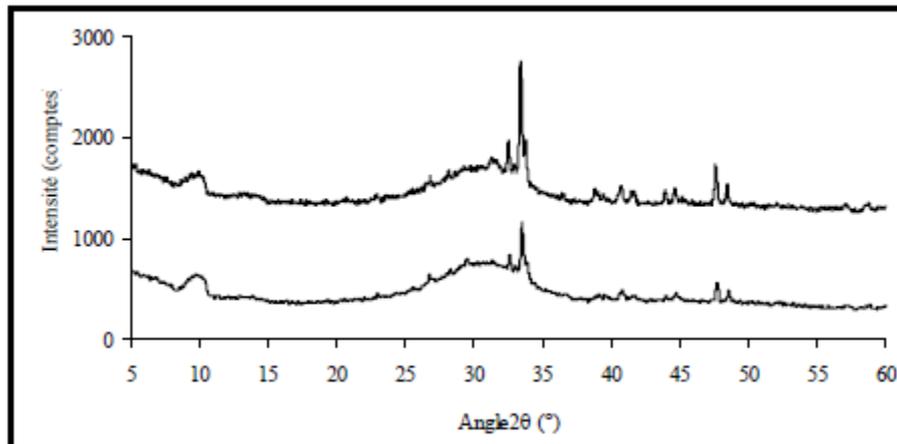


Figure 2.6 :DRX de deux différents laitiers [4]

4.2.6 Hydratation du laitier

Les laitiers du haut fourneau sont des matériaux hydrauliques les plus utilisés car leur production est très importante et leurs propriétés sont stables, comparées à celles des autres sous produits industriels

Plus de cent ans d'expérience sur les ciments aux laitiers du haut fourneau a montré clairement leur efficacité dans la confection des structures en béton, et en particulier les structures maritimes [15].

Seul le laitier granulé est utilisé en cimenterie. Il est ajouté au moment du broyage aux autres constituants (clinker, gypse). Les laitiers sont des silico-aluminates de calcium et de magnésium, ils sont constitués essentiellement (90 % et plus) de quatre oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO) et contenant en quantité insignifiante des oxydes TiO_2 , MnO , FeO et les sulfures CaS , MnS , FeS .

Les oxydes (Al_2O_3 et CaO) augmentent l'activité hydraulique des laitiers tandis que l'oxyde (SiO_2) la fait diminuer, l'augmentation de MgO jusqu'à 18 % est favorable, car il n'y a pas le risque de gonflement de MgO libre pendant l'hydratation, contrairement au ciment portland. La teneur élevée des (Al_2O_3) donne un développement de la résistance, celle des oxydes de titane et de protoxyde de manganèse est limitée et la teneur en (FeO) est assez petite, n'ayant pas d'effet considérable sur la qualité du laitier, Une faible quantité des sulfures de calcium jusqu'à 7 % accroît peu l'activité du laitier.

La composition chimique du laitier est schématisée par la formule C_5S_3A reflétant la répartition courante des 3 oxydes.

L'hydratation du ciment au laitier est étudiée suivant les cas. absence de gypse, par activation sulfatique et par activation alcaline. Les différents types d'activation conduisent à des produits d'hydratation stables.

Le contenu du ciment au laitier en CSH est considérablement supérieur par rapport au ciment portland, à cause de la production inférieure de la chaux, cette dernière présente dans le ciment au laitier durci seulement en quelques points, tandis qu'elle représente 25% dans le ciment portland.

Se sont des gels denses. Constitue une matière de remplissage, où il y a une augmentation de la compacité. La présence élevée de ces gels dans ce ciment conduit à une différence de taille des pores, engendre une diminution relative de la porosité capillaire qui est due de la précipitation des CSH. L'aluminate tétracalcique apparaît dans les milieux riches en chaux et exempts de sulfate, il se forme également à partir de l'activation sodique grâce à la chaux libérée par le laitier. [4]

4.2.6.1 Chaleur d'hydratation du laitier

Le ciment au laitier a un développement de chaleur lent sous les conditions adiabatiques que le ciment portland, ce qui est bénéfique pour protéger le jeune béton de l'apparition des fissures thermiques.

La forme de courbes de l'évolution de la chaleur dépend fortement de l'activant utilisé, le verre soluble est le meilleur activant, il accélère le processus de l'évolution de la chaleur, qui signifie l'occurrence rapide de l'hydratation pendant les quelques premières heures du traitement thermique. [4]

4.3. Les fumées de silice

Les fumées de silice sont un sous-produit de la fabrication du silicium ou de différents alliages de ferrosilicium. Les fumées de silice sont produites lors de la réduction d'un quartz très pur par du charbon dans un four à arc, à la température de 2000°C.

Les fumées de silice se présentent sous forme de fines particules sphériques d'un diamètre moyen d'environ 0,1 μm . Leur surface spécifique est de 20 m^2/g à 25 m^2/g . La finesse et la forme vitreuse des fumées de silice font d'elles un produit très réactif. Leur teneur en silice vitreuse varie de 75 % à 95%. [4]

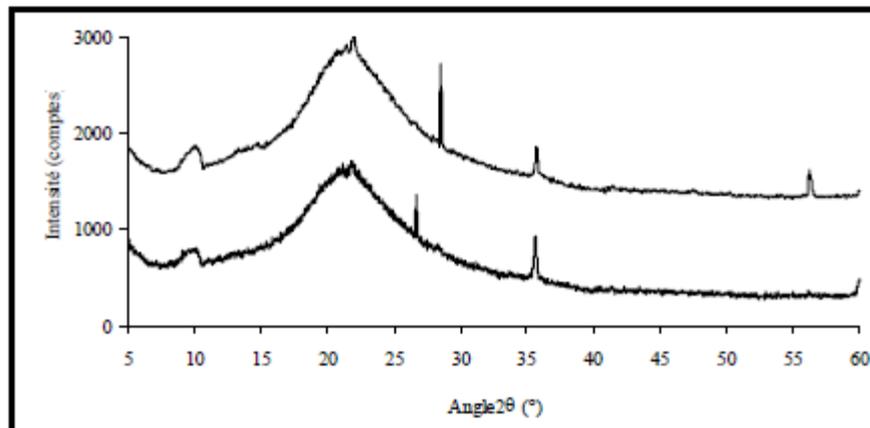


Figure 2.7 : DRX de deux différentes fumées de silice [4]

Jusqu'en 1985, cette silice n'était pas valorisée. Ces «poussières» étaient d'abord rejetées dans l'atmosphère puis, pour protéger l'environnement, récupérées par filtration des fumées et placées en décharge.

_ Production mondiale estimée à 600 000 t /an. N°1 mondial. Elkem Chemical (Norvège).

_ En France, Pechiney Électrométallurgie a produit en 1992, 40 000 t sur 8 sites de production.

_ Utilisée dans les bétons hautes performances. Augmente la fluidité, la résistance à la compression (qui passe, à 28 jours, de 20-40 MPA à 60-120 MPA) et diminue la perméabilité.

Au départ, son utilisation a été motivée par des arguments économiques, car pour une même résistance, il était possible de produire un béton à moindre coût si une partie des matériaux cimentaires étaient remplacés par la fumée de silice dont le prix de vente était initialement bas. Dans les années 1990, la dégradation des infrastructures a placé l'accent sur des préoccupations au niveau de la durabilité du béton et ainsi, la fumée de silice a trouvé application dans la production de béton à haute performance.

Aujourd'hui, la fumée de silice est peut-être un matériau de choix pour les ingénieurs qui conçoivent des bétons aptes à résister à des conditions d'exposition agressives.

Les fumées de silice jouent un rôle particulier du fait, de leur composition (taux de silice) à (70 %) et, d'autre part de leur finesse (supérieure à 10 000 m² /Kg).

Pierre-Claude Aïtcin explique. La dernière génération de (BHP), les bétons de poudres réactives (BPR) faits de sable, de quartz et de fumée de silice broyés, le tout soigneusement dosé, pousse la performance encore plus loin. La maîtrise de cette

technologie permet d'obtenir des bétons dont la résistance à la compression varie de 200 à 800 MPA, ce qui se compare aux meilleurs aciers et composites sur le marché. Les BPR sont déjà très compacts, beaucoup moins poreux que les autres BHP et ils constituent une barrière quasi impénétrables contre le sel.

La fumée de silice (silica, silica fume) est une poussière très fine avec un effet fortement pouzzolanique, utilisée en qualité d'ajout et de stabilisateur. Les microsílices sont un sous-produit de la fabrication du silicium et du ferrosilicium. Au cours de ce processus, on vaporise du sable siliceux à l'arc électrique et puis il est condensé sous forme de fumée de silice dont la taille des particules est comprise entre 0.05 et 0.5 μm . Les microsílices ont composés à 85-95 % d'oxyde de silicium vitreux / hyalin (SiO_2 amorphe) ont une très grande surface spécifique, qui est du même ordre de grandeur que la fumée de cigarettes. [4]

Qu'on l'appelle microsíllica, fumée de silice condensée ou plus régulièrement fumée de silice, tous ces termes représentent la même pouzzolane et celle-ci possède des propriétés qui sont bénéfiques au béton. Les nanosílices sont un précipité siliceux avec une surface spécifique d'environ 200 m^2/g . Ils se composent de SiO_2 amorphe dont les particules ont un diamètre environ 10x inférieur à celui des microsílices et sont utilisées en qualité de stabilisateur et d'agent de pompage.

4.3.1. Effet de la fumée de silice

La fumée de silice est l'ajout pouzzolanique le plus réactif. Contrairement aux cendres volantes, le SiO_2 amorphe commence à réagir après 2 à 3 jours environ. Elle se précipite sous forme de silicate de calcium hydraté (CSH-Gel) avec l'hydroxyde de calcium qui se forme lors de l'hydratation du ciment.

La consommation d'hydroxyde de calcium lors de la réaction pouzzolane conduit à une diminution du PH par rapport à un béton exempt de silices. C'est la raison pour laquelle, il convient dans le cas du béton armé de limiter la quantité maximale de poussières de silice admissibles, par exemple à 11% de la teneur en matières solides de silice, pris par rapport à la quantité de ciment, afin de garantir la protection anticorrosion de l'armature. Les propriétés rhéologiques exceptionnelles de la fumée de silice par la forme sphérique de ses grains, permettent de la substituer à l'eau et d'obtenir des matériaux à faible porosité et augmentent ainsi la compacité du béton. En comblant les interstices laissés entre les particules fines et les granulats, elle joue un rôle de lubrifiant.

- Dans le béton frais les fumées de silice induisent les effets suivants.

- _ Faible tendance au ressuage, à la sédimentation.
- _ Meilleure cohésion interne, légèrement thixotrope.
- _ Bon pouvoir de rétention d'eau.
- _ Faibles pertes d'air pour le béton à air entraîné.
- _ Meilleure adhérence sur le support.
- _ Réduction du rebond et amélioration de la résistance du béton projeté.
- _ L'évolution de la résistance s'avère plus lente pour des bétons contenant de la fumée de silice que pour des bétons sans fumée. Pourtant la résistance de bétons avec la fumée de silice
 - _ augmente même au delà de 450 jours.

- La fumée de silice confère aux bétons les propriétés suivantes

- _ Améliore les performances mécaniques à longs termes.
Résistances en compression, flexion et traction.
- _ Augmente le module d'élasticité.
- _ Réduit le fluage.
- _ Améliore la résistance à l'abrasion et à l'érosion et la durabilité en milieux agressifs.
- _ Diminue les risques d'expansion dus aux phénomènes d'alcali-réaction.
- _ Diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides.
- _ Facilite le pompage de tous les bétons mêmes peu dosés en ciment.
- _ Réduit les risques de ségrégations et la teneur en hydroxyde de calcium, ce qui diminue le risque de lixiviation.

(D'après la Notice technique, Edition avril 2004 ; Sika France S.A.). [16]

4.5 Le métakaolin

4.5.1 Historique de l'utilisation du métakaolin

L'utilisation du métakaolin remonte à l'année 1963 lorsqu'il a été intégré dans le béton du barrage Jupia au Brésil. Il est apparu sur le marché de l'Amérique du Nord au milieu des années 1980. La croissance de son utilisation est due aux avantages techniques qu'il confère au béton.

4.5.2 Définition et obtention du métakaolin

Le métakaolin ($Al_2Si_2O_7$) est un matériau pouzzolanique, obtenu par la calcination de la kaolinite à une température entre 500°C et 800°C. Industriellement il existe essentiellement deux modes de calcination, une calcination lente (cinq heures environ dans des unités de production) [17] et une calcination flash (très rapide en comparaison avec la calcination lente) [18]. A une température élevée, la kaolinite perd son eau par deshydroxylation selon l'équation suivante

Kaolinite → Metakaolin + eau

$Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O \rightarrow Al_2O_3, 2SiO_2 + 2H_2O$ (En notation cimentière)

$AS_2, 2H \rightarrow AS_2 + 2H$

Le métakaolin peut appartenir à la famille des ultrafines, particules minérales de dimension inférieure à 10 µm, utilisées dans les bétons pour améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité.

Les bétons contenant du métakaolin peuvent dans certains cas présenter des comportements similaires à ceux contenant de la fumée de silice.[1]

4.5.3 Réaction pouzzolanique du métakaolin dans un milieu cimentaire

La réaction pouzzolanique consiste à produire des silicates de calcium hydrates à partir de la silice réactive de l'addition (essentiellement dans un état amorphe) en consommant des cristaux de chaux formés par l'hydratation des composés principaux du clinker (C3S et C2S).

Une phase liquide est nécessaire pour assurer le transport des ions. Elle dépend de la dissolution de la silice par attaque d'ions hydroxydes.

La réaction dépend du niveau de la réactivité du métakaolin (MK) qui, lui, dépend du processus de calcination, du traitement post-calcination (broyage, agglomération, tamisage...) et de la pureté du kaolin [4].

4.5.4 Effet de la présence du métakaolin dans la matrice cimentaire

4.5.4.1 La chaleur d'hydratation

L'effet accélérateur est dû à la finesse du métakaolin (surface spécifique importante), celle-ci constituant un grand nombre de sites de nucléation favorables au développement des hydrates lors de l'hydratation du ciment.

L'augmentation de la vitesse de réaction d'hydratation de la pâte de ciment plus métakaolin s'accompagne d'une augmentation de la chaleur dégagée. Les auteurs cités ont constaté que pour un taux d'incorporation de 10 % en métakaolin, le pic de chaleur dégagée est à son maximum dans les deux premiers jours. Il en est de même pour le même taux en fumée de silice. Au-delà de ce taux de substitution, le dégagement de chaleur est limité par l'effet de dilution.[4]

4.5.4.2 La résistance mécanique

La littérature est unanime sur le fait que les matériaux cimentaires incorporant du métakaolin (MK) présentent des résistances mécaniques à la compression qui sont, par comparaison à celles des matériaux de référence (0% de MK) :

- inférieures aux jeunes âges (jusqu'à 24 heures, voire 48 heures) ;
- égales ou supérieures à moyen et long terme (des 48 heures, voire 7 jours).

Néanmoins, la variété de la nature des ciments et des MK fait que les études divergent en ce qui concerne les taux optimaux de substitution de MK au ciment.

Khatib et al. [19] ont mesuré la résistance mécanique en compression de deux mortiers avec l'incorporation de différents taux de métakaolin (0, 5, 11 et 15 %)

Figure 2.8.

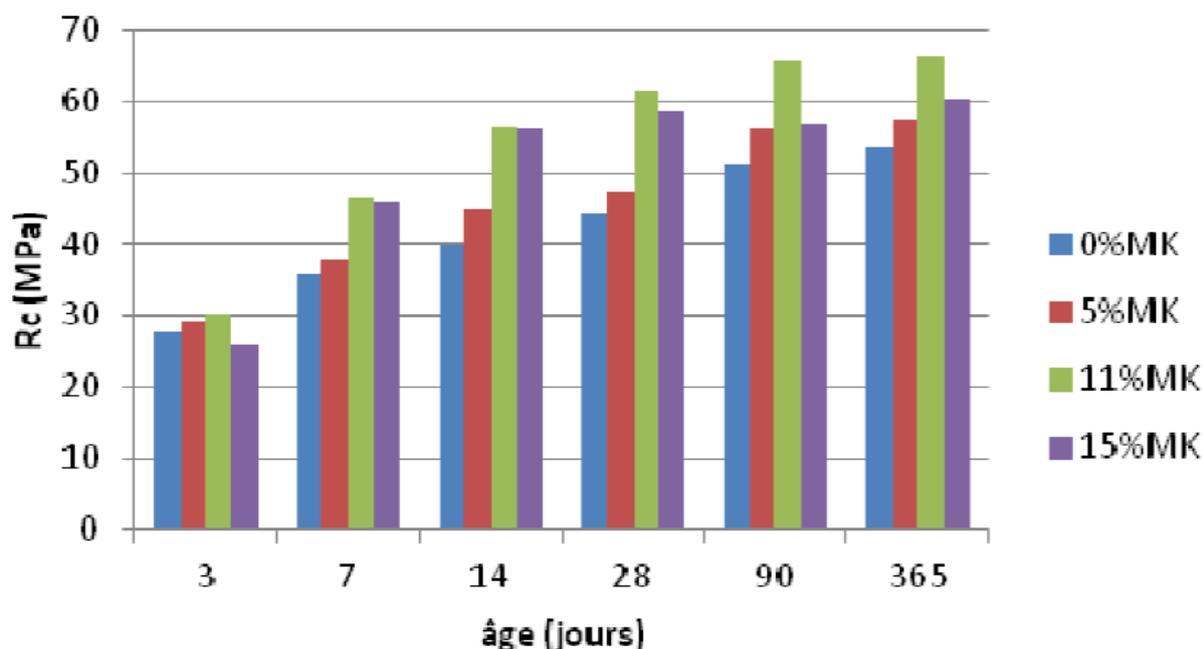


Figure 2.8: Résistance mécanique en compression de mortiers incorporant différents taux de métakaolin en fonction de la durée de cure [19].

Ils ont constaté que la résistance mécanique augmente en incorporant du métakaolin.

Pour ces mortiers, le taux de 11 % de substitution semble être un taux optimal car la résistance est la plus importante dans les différentes échéances de cure.

Les histogrammes de la **(Figure 2.8)** montrent que, des 7 jours, le gain en résistance avec l'incorporation de métakaolin est plus important par rapport au témoin sans métakaolin. Ce dernier contribue à l'accroissement de la résistance mécanique entre 3 et 7 jours, ce qui correspond vraisemblablement à une période où la cinétique de la réaction pouzzolanique est la plus élevée. Ces conclusions sont confirmées par Poon et al. [20] lorsqu'ils ont mesuré les résistances à la compression sur des pâtes cimentaires incorporant du métakaolin. Les résultats de leurs travaux sont présentés sur la **(Figure 2- 9)**.

Dans le travail [19] ont conclu que l'augmentation la plus importante de la résistance mécanique est observée pour un taux de métakaolin autour de 10 %.

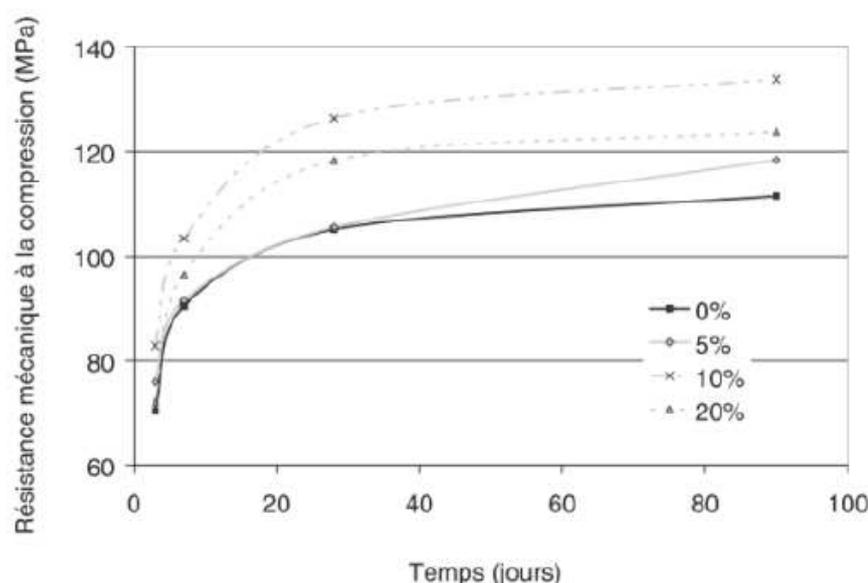


Figure 2.9: Evolution de la résistance mécanique à la compression pour différents teneurs en métakaolin [20].

D'autres études montrent que les résistances des bétons sont optimales pour des taux de substitution plus élevés, 20% **(Figure 2.10)**, 25%

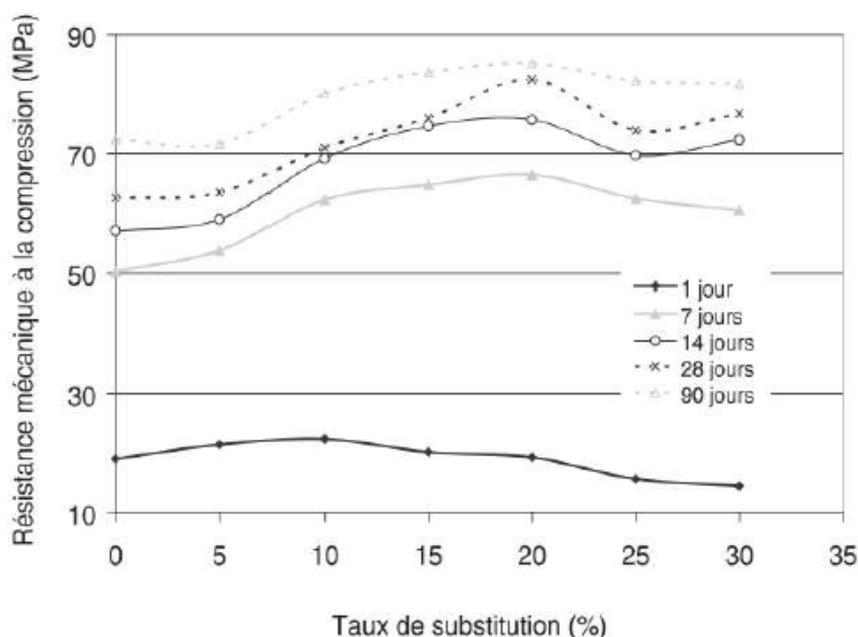


Figure 2.10 : Evolution de la résistance mécanique a la compression en fonction du taux de substitution en métakaolin

4.6. Les Fillers

4.6.1. Définition

Les normes Françaises (1979) définissent les fillers de la façon suivante . Produits Obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches (calcaires, basaltes, laitiers, cendres volantes..) Naturels ou non. Le filler calcaire est un matériau très finement broyé, dont les plus gros grains ne dépassent pas 80 microns, ayant une finesse à peu près Identique à celle du ciment Portland. Il a pour rôle de remplir les vides entre les sables et les Graviers. Selon la norme NF P 15-301, la teneur en filler calcaire est limitée à 5 % de la masse du ciment. Compte tenu des liaisons électriques entre cations et anions rompus par broyage du clinker et du gypse, on trouve à la surface des grains de ciment des sites chargés électriquement. Ces grains sont généralement chargés négativement, selon Bombed. IL y a trois fois plus de charges négatives que positives. Une des raisons qui motivent l'utilisation des fillers est la réduction du coût de production. [4]

4.6.2. Effet des Fillers

Les fillers confèrent aux bétons les propriétés suivantes Agissant principalement grâce à une granulométrie appropriée par leurs propriétés Physiques sur certaines qualités du ciment.

- Accroissement de la maniabilité.
- Diminution de la perméabilité et de la capillarité.
- Réduction de la fissuration.
- Limite le ressuage.
- Augmente la cohésion.
- Facilite le démoulage immédiat.
- Amélioration de la stabilité du béton mais un réducteur d'eau est nécessaire Pour compenser l'eau de mouillage supplémentaire.

4.7. Le Gypse

Le gypse est un minéral composé de sulfate hydraté de calcium de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ainsi qu'une roche évaporitique. Le nom vient du latin gypsum, emprunté au grec gypsos, de même sens. Le gypse est un minéral très commun des séries sédimentaires et peut former des roches mono minérales (régulateur de prise)

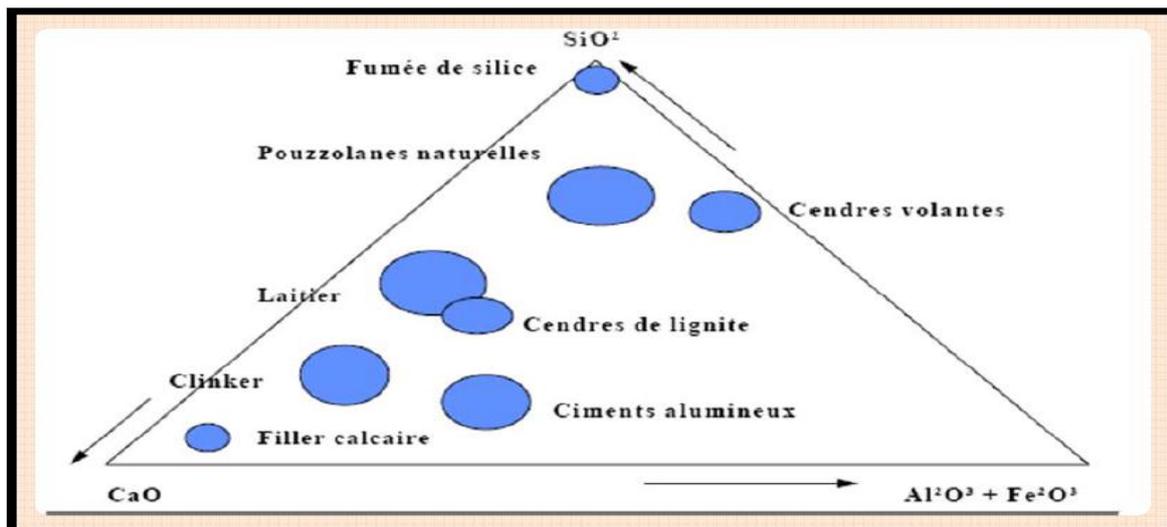


Figure 2.11 Le diagramme de Rankine. [4]

5 Conclusion

La synthèse bibliographique a présenté d'abord un état des connaissances sur l'effet de l'incorporation des additions dans les matrices cimentaires, leurs caractéristiques. Nous avons présenté dans ce chapitre les différents types d'additions, leurs propriétés et leurs Intérêts du point de vue économique et environnemental.

La réaction pouzzolanique très lente d'une addition peut réduire la résistance mécanique à court terme, C'est pourquoi le prochain chapitre sera consacré à l'activation chimique des systèmes incorporant une addition minérale.

Chapitre3

Activation chimique des additions

1 Définition

L'activation chimique consiste à incorporer des produits spécifiques dans le mélange cimentaire à l'état frais afin de favoriser la dissolution de l'addition minérale. Dans le cas d'une addition pouzzolanique telle que le métakaolin, il s'agit de la rendre la plus réactive possible pour que l'hydroxyde de calcium, formé lors de l'hydratation du ciment, soit le plus rapidement consommé. Les silicates / silico-aluminates de calcium produits contribueront alors au gain de résistance au jeune âge [1].

2 Principe

La littérature fait état de travaux traitant de l'activation chimique des additions minérales (laitiers de haut fourneau, cendres volantes notamment). Elles indiquent que l'augmentation de la réactivité de ces matériaux passe par 3 étapes:

- la dissolution des espèces solubles dans la phase alcaline,
- une réorganisation et une diffusion des ions dissous avec la formation de petites structures coagulées,
- la croissance et la condensation de ces structures pour former les produits hydratés.

L'incorporation d'alcalins contribue à augmenter le pH de la solution interstitielle. D'après l'étape 1, il est donc compréhensible qu'une activation alcaline puisse accentuer la dissolution des phases siliceuses dans les laitiers (système Si-Ca), siliceuses et alumineuses dans les cendres volantes et les métakaolins (système Si-Al) puisque cette dissolution est largement accentuée avec l'augmentation du pH au-dessus de 12,5 [1].

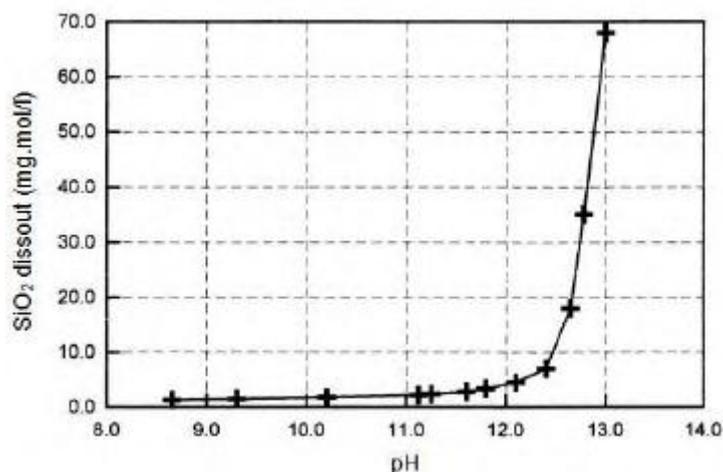


Figure 3.1 : Effet du pH sur la dissolution d'une pouzzolane [1]

Des études ont montré l'efficacité d'activateurs alcalins sur l'accentuation de la pouzzolanité des laitiers et des cendres et l'amélioration de la résistance au jeune âge de la matrice cimentaire résultante [1].

3 Comparaison entre l'activation chimique et les autres différents types d'activation

Une comparaison entre les différentes méthodes d'activation des pouzzolanes indique que l'activation chimique a des avantages, un faible coût énergétique notamment. En effet, une série d'études montre que l'ajout d'un activant peut augmenter la réactivité des pouzzolanes en tant que processus de production simple des matériaux cimentaires, par rapport aux activations mécanique et thermique qui ont besoin d'équipements supplémentaires, consomment beaucoup d'énergie et augmentent ainsi les coûts. Les activateurs chimiques peuvent être ajoutés au cours du broyage de la pouzzolane ou du ciment, ou ajoutés pendant le malaxage dans l'eau de gâchage ou mélangés directement avec le liant. Ainsi, l'activation chimique n'a pas besoin de changement significatif sur la ligne de production, et elle peut être facilement acceptée par l'industrie du ciment et du béton [1].

De plus, l'activation thermique n'est pas possible pour tous les types de bétons. Elle est utilisée en préfabrication, où les moyens d'étuvage existent déjà. Pour les bétons prêts à l'emploi, l'activation mécanique est adaptée. Cependant, cette méthode a ses limites. En effet, pour une addition comme le métakaolin qui est déjà très fin, augmenter encore sa finesse entraînerait une demande en eau importante ainsi que des coûts importants en plus de la complexité de l'opération. C'est pour ces raisons que l'on pense que l'activation chimique serait la solution la plus adaptée pour augmenter la réactivité du métakaolin dans la matrice cimentaire.

En termes de résistances, Qian et al [23] ont trouvé que l'addition de l'activant sulfate de sodium Na_2SO_4 augmente davantage la résistance d'un mortier (chaux + cendre volante) que l'activation mécanique de la cendre volante seule. Concernant le laitier, même si l'activation chimique n'est pas la plus performante (**Figure 3.2 et Figure 3.3**), on peut penser que l'indice d'activité (résistance relative par rapport à la résistance de référence) plus élevé du métakaolin permettra d'obtenir des niveaux de résistance intéressants lorsqu'un activant sera utilisé par rapport au témoin. En revenant aux laitiers, soulèvent une réalité importante : on ne peut pas utiliser tous les types d'activateurs pour activer tous les types de laitiers. De plus, pour obtenir une

meilleure performance avec l'activation chimique, de nombreux tests et de nombreux matériaux sont nécessaires pour déterminer les meilleurs activants. [1]

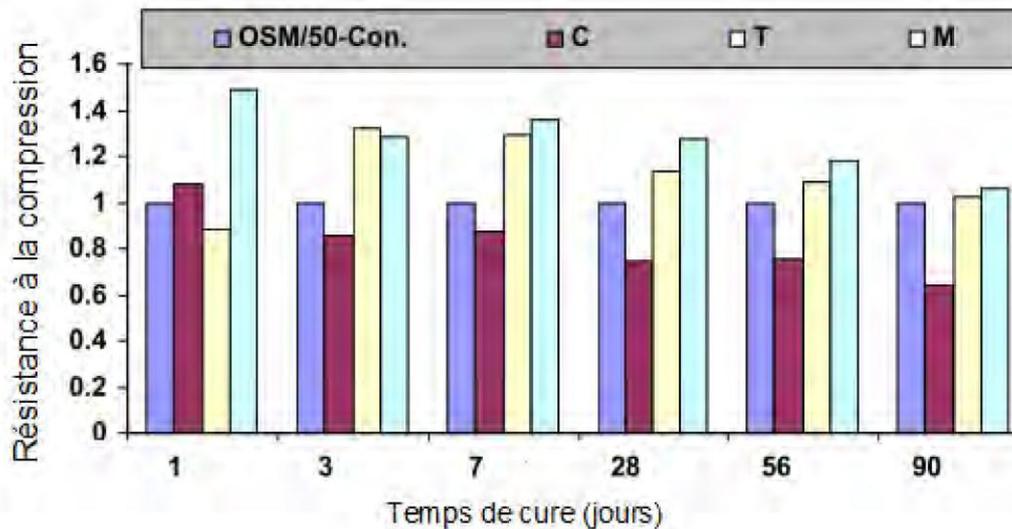


Figure 3.2: Comparaison entre les trois activations chimique (C), thermique (T), mécanique (M) dans le cas d'un laitier [1].

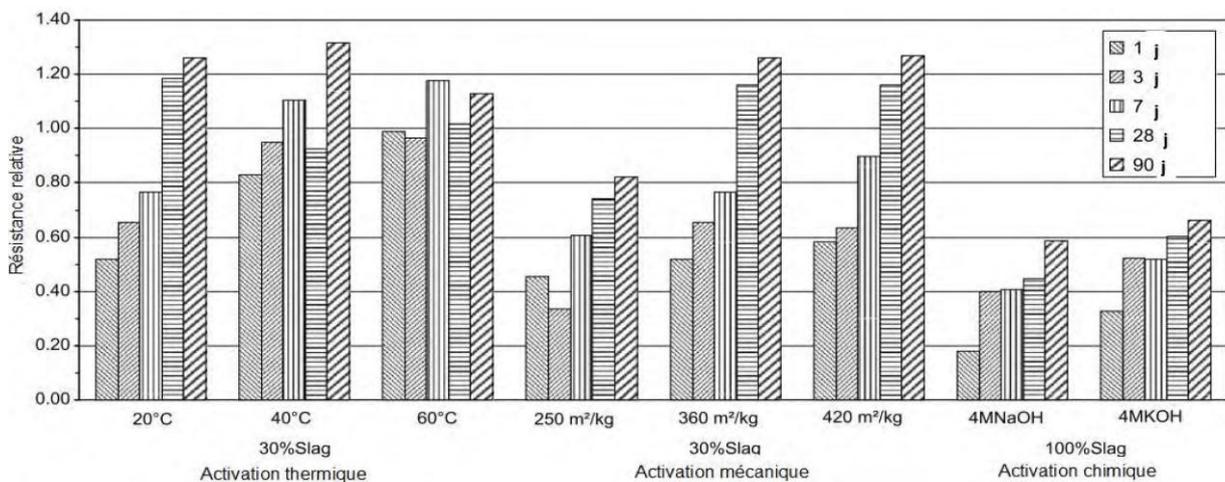


Figure 3.3: Comparaison entre les types d'activation d'un laitier [1].

Compte tenu de cet ensemble de résultats, la dernière partie du chapitre est consacrée à une analyse approfondie de l'activation chimique des additions minérales dans les matrices cimentaires.

4 Activation chimique des additions dans une matrice cimentaire

En présence de ciment Portland, plusieurs types d'activation du laitier ont lieu simultanément :

- L'activation est principalement calcique de fait de la forte teneur en portlandite produite par l'hydratation des C3S et C2S.
- Une activation sulfatique a lieu de par la présence de sulfate de calcium en tant que régulateur de prise.
- Une faible activation alcaline existe même si la teneur en alcalin du béton est faible. En effet, ces derniers sont concentrés dans la phase liquide contenue dans la porosité ce qui permet d'atteindre des pH supérieurs à 13.

Ainsi, le laitier s'hydrate en présence de ciment Portland mais la cinétique de durcissement du mélange reste bien inférieure à celle du ciment Portland seul.

4.1 Les différents types d'activants

4.1.1 Activants alcalins

L'utilisation d'activateurs alcalins peut augmenter significativement la résistance à jeune âge des ciments au laitier. Cette augmentation dépend bien sûr de la nature et du dosage en activateur. (**Figure 3.4**) présente l'effet de différents activateurs sur la résistance à la compression à 14 jours d'un liant contenant 50 % de laitier (4 laitiers différents). Le silicate de sodium est l'activateur le plus efficace. Le sulfate de sodium est le moins efficace. Cependant, d'autres études montrent que le sulfate de sodium peut accélérer de façon significative la cinétique de durcissement.

Pour d'autres auteurs, les performances obtenues avec le sulfate de sodium en présence de chaux sont meilleures que celle obtenues avec du silicate de sodium [8]. Le Tableau 1 présente les résultats de résistance en compression obtenus sur mortier à base de ciment au laitier activé par différents activateurs. On constate qu'en augmentant le dosage en sulfate de sodium, la résistance à 1 jour augmente et la résistance à 28 jours diminue.

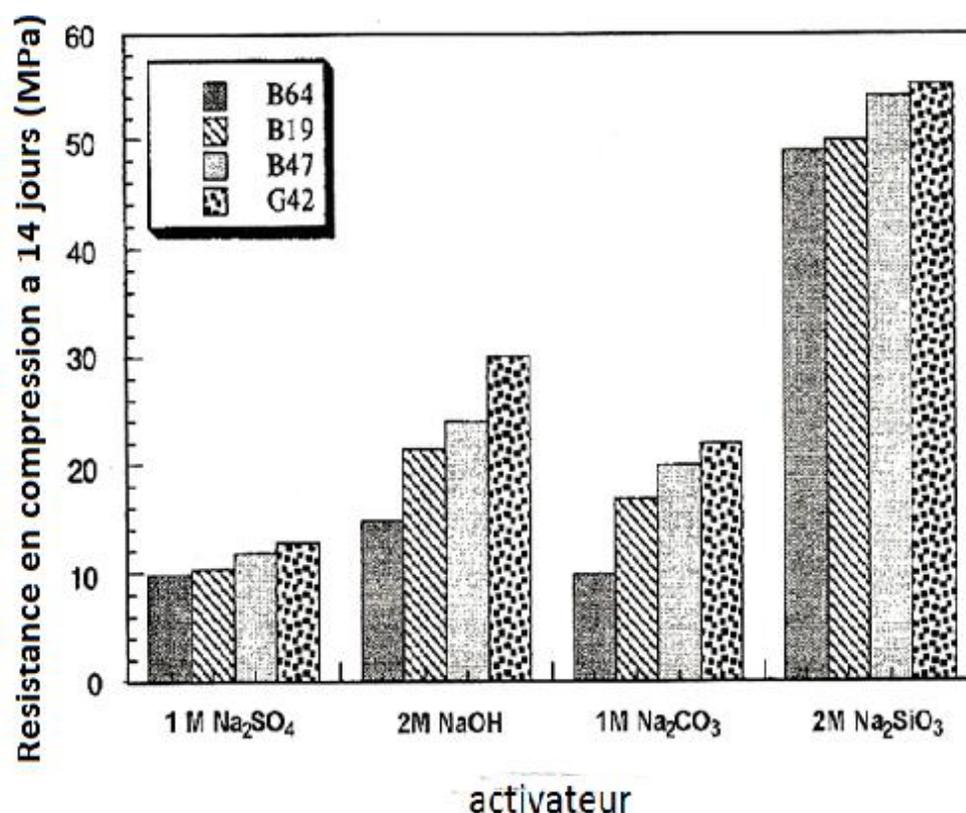


Figure 3.4 : Effet de différents activateurs sur la résistance à la compression d'un liant contenant 50 % de laitier

Tableau 3. 1 : Influence de l'activateur et du dosage en sulfate de sodium sur la résistance à la compression du mortier [8]

Activateur	Rc à 1 jour	Rc à 7 jours	Rc à 28 jours
/	5,1	35,3	59,1
1 % K ₂ SO ₄	8,1	35,2	49,8
1 % NaOH	7,2	23,0	33,8
1 % Na ₂ CO ₃	6,9	26,7	37,4
1 % Al ₂ (SO ₄) ₃	5,5	32,3	52,1
1 % Na ₂ SiO ₃ .nH ₂ O	5,5	27,9	46,2
0,5 % Na ₂ SO ₄	7,1	34,1	51,5
1 % Na ₂ SO ₄	8,6	32,7	47,1
2 % Na ₂ SO ₄	10,7	29,5	39,9

de la glauberite Na₂Ca(SO₄)₂ en substitution du gypse dans des ciments au laitier La glauberite a permis d'accélérer et d'augmenter la formation d'ettringite, d'améliorer la dissolution du laitier et d'augmenter les résistances à court terme. [8]

4.1.2 Activants chlorés

Le chlorure de calcium est un accélérateur de l'hydratation des ciments bien connu et très efficace.

Son efficacité interviendrait au niveau de quatre processus distincts [16] : un effet catalytique des réactions d'hydratation durant les premières heures de cure, une augmentation de la réaction pouzzolanique et du taux de croissance des hydrates, et la modification de la morphologie des hydrates et de la porosité de la pâte. Ces processus peuvent influencer l'hydratation du laitier et du clinker et se traduisent par une diminution du temps de prise et une augmentation des résistances mécaniques à tout âge.

Par ailleurs, ce même auteur a également étudié l'intérêt d'accélérateurs non chlorurés tels que le thiocyanate de calcium et de sodium (« TCN et NCN»), le nitrate de calcium (« CN ») et l'alun de potassium (« Alun »). Il a été mis en évidence le potentiel des mélanges ternaires TCN-CN-Alun et NCN-CN-Alun pour l'accélération de l'hydratation des laitiers.

Les travaux de sur l'hydratation du C3S suggèrent qu'en présence de sels de calcium, et particulièrement $CaCl_2$, le développement des C-S-H serait plus aciculaire perpendiculairement à la surface des grains. Cela conduirait à un avancement réactionnel plus grand avant d'atteindre la période durant laquelle la cinétique de l'hydratation est lente puisque gouvernée par la diffusion à travers la couche d'hydrates formée à la surface des grains de ciment [8].

4.1.3 Influence de Mg

L'addition de magnésium par le biais de dolomite semble permettre d'augmenter la résistance de mortiers à base de ciment Portland (**Figure 3.5**). La dolomite $CaMg(CO_3)_2$ est un carbonate double de magnésium et calcium. Comparativement à la calcite, sa dissolution mène à la formation d'hydrotalcite additionnelle qui permet de réduire la porosité, augmenter l'avancement réactionnel de l'ensemble du liant et ainsi augmenter les performances mécaniques [8]

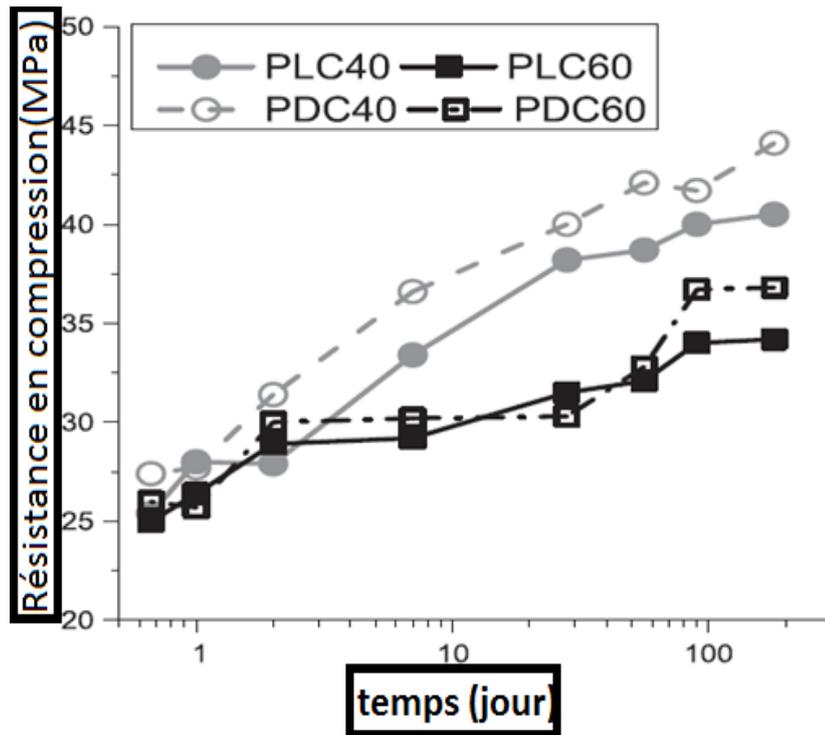


Figure 3.5 : Evolution de la résistance à la compression de mortiers à base de ciment et calcaire (PLC) et à base de ciment et dolomite (PDC) conservés à 40 °C et 60 °C [8]

4.2 Effet de l'activation chimique sur la cinétique d'hydratation aux jeunes âges

4.2.1 Calorimétrie

Le flux de chaleur est plus prononcé et qu'il se produit beaucoup plus tôt dans les systèmes MK/chaux actives (sulfate de calcium ou soude dans une moindre mesure) que dans le même système non active. Ils attribuent les pics a la formation d'hydrates du type C-A-H et C-S-H dans le cas d'hydroxyde de sodium), a la formation d'ettringite avant les phases C-A-H et C-S-H dans le cas du sulfate de calcium.

Il est également à noter que la quantité d'activant a un effet sur la cinétique de l'hydratation. [19] rapportent que les pics de chaleur sont fortement intensifiés jusqu'à un certain dosage et qu'au-delà, les différences ne sont pas significatives, avec même un effet retarde de l'activant (**Figure 3.6**). Ils montrent aussi que, pour une quantité donnée d'activant, la quantité de chaleur dégagée est plus importante lorsque le rapport MK/chaux augmente [1].

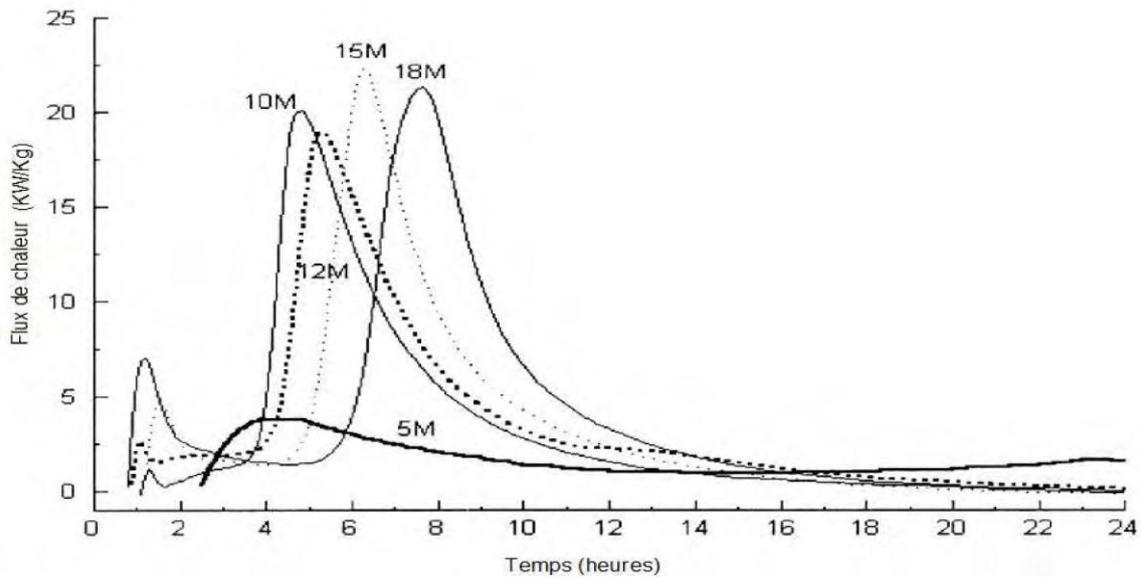
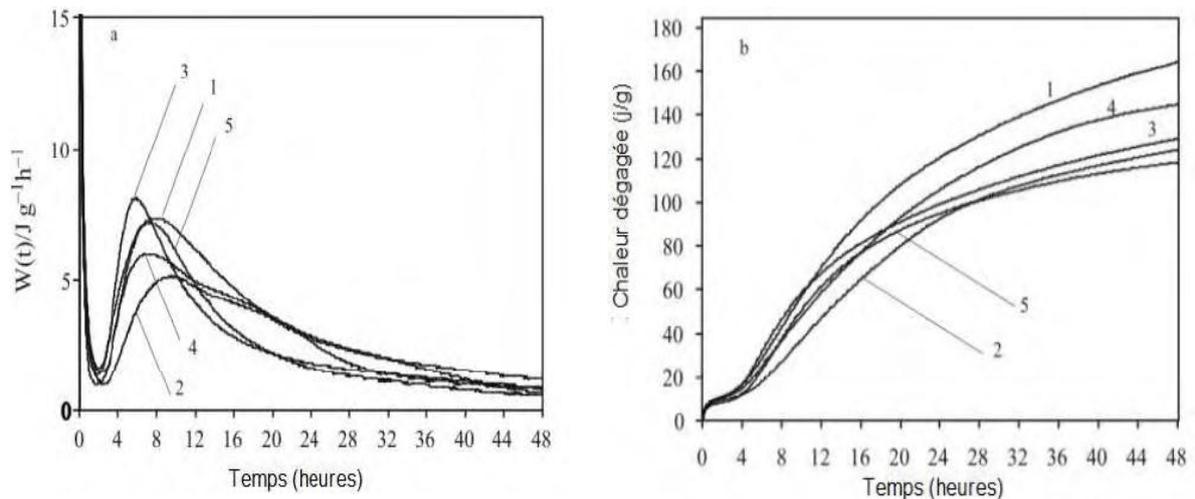


Figure 3.6: Flux de chaleur relié à l'activation chimique avec différentes concentrations en NaOH du métakaolin avec la chaux [19].

L'activité marquée en présence d'activant (soude, sulfate de calcium) est également observée dans des pâtes ciment Portland (70%) /cendre volante (30%) (Figure 3.7). Ces auteurs considèrent que les deux activateurs cités raccourcissent la période d'induction mais que la soude est la plus active après la période d'induction.



a-courbes d'évolution des flux de chaleur pour les pâtes

b- courbes des chaleurs dégagées lors de l'hydratation

1- Ciment seul; 2- 70% ciment+ 30% CV; 3- ciment+CV+ CaCl₂; 4- ciment + CV + Na₂SO₄; 5- ciment + CV+NaOH

Figure 3.7 : Chaleur d'hydratation d'une cendre volante activée dans une matrice cimentaire

L'activité plus marquée (intensité de pic) et plus précoce est observée sur des combinaisons. Quelles que soient la nature de l'addition minérale, son association avec un clinker ou de la chaux, les résultats de la littérature montrent une accélération de la cinétique de l'hydratation qui est à nuancer en fonction de la nature de l'activant et de son dosage. Cette accélération est plutôt à regarder comme une accélération de la prise.

4.2.2 Temps de prise

Dans le système MK/chaux, montre que la soude et le carbonate de sodium entraînent plus rapidement la période de prise et raccourcissent cette dernière significativement, par comparaison au sulfate de sodium (**Tableau 3. 2**).

Tableau 3. 2: Temps de prise d'un mélange (metakaolin+chaux) avec différents activateurs

composition	temps de début de prise (h:min)	temps de fin de prise (h:min)
50% Métakaolin + 50% Ca(OH) ₂ + 5% gypse	02:45	04:30
50% Métakaolin + 50% Ca(OH) ₂ + 5% NaOH	01:32	02:15
50% Métakaolin + 50% Ca(OH) ₂ + 5% Na ₂ SO ₄	03:50	08:20
50% Métakaolin + 50% Ca(OH) ₂ + 5% Na ₂ CO ₃	01:20	02:10

Dans un système pouzzolane naturelle-chaux, le sulfate de calcium accélère très peu la prise en comparant avec le mélange de référence. L'accélération de la prise est observée dans des mortiers de laitier (mortier contenant du laitier) lorsqu'ils incorporent de la soude ou du carbonate de sodium, par comparaison avec le mortier de ciment seul. Une augmentation significative de la consistance des mélanges frais lorsque du silicate de soude est utilisé et dans ce cas, l'accélération de la prise est la plus importante ; il attribue le changement de rhéologie à la présence des anions SiO₃²⁻ introduits en solution et qui viennent s'ajouter aux silicates du laitier. Une perte d'ouvrabilité a été observée, de manière moins marquée, avec l'incorporation de soude pour activer un laitier. [1]

Une accélération de la prise est pareillement constatée sur des combinaisons clinker/laitier en présence de sulfate de calcium. L'augmentation de la quantité de l'activant peut accentuer l'apparition précoce de la prise. Cela est confirmé par avec la soude (**Figure 3.8**).

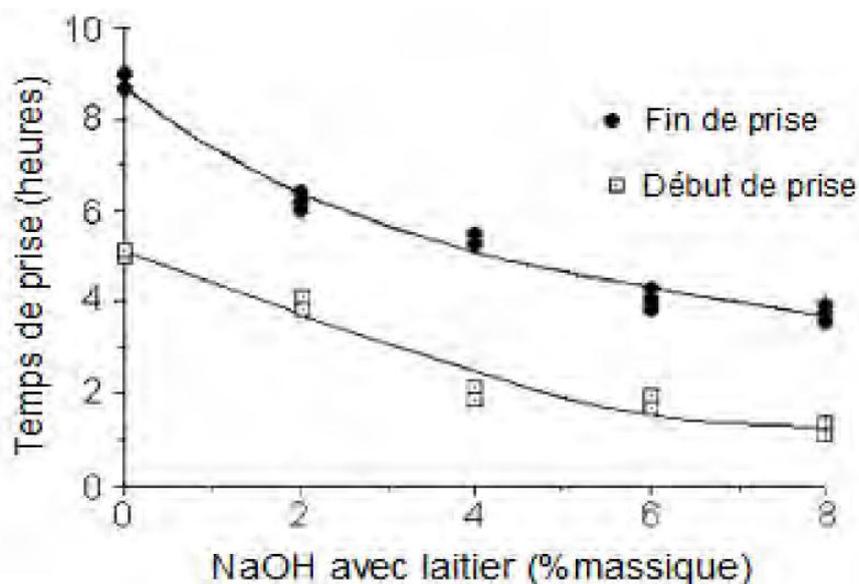
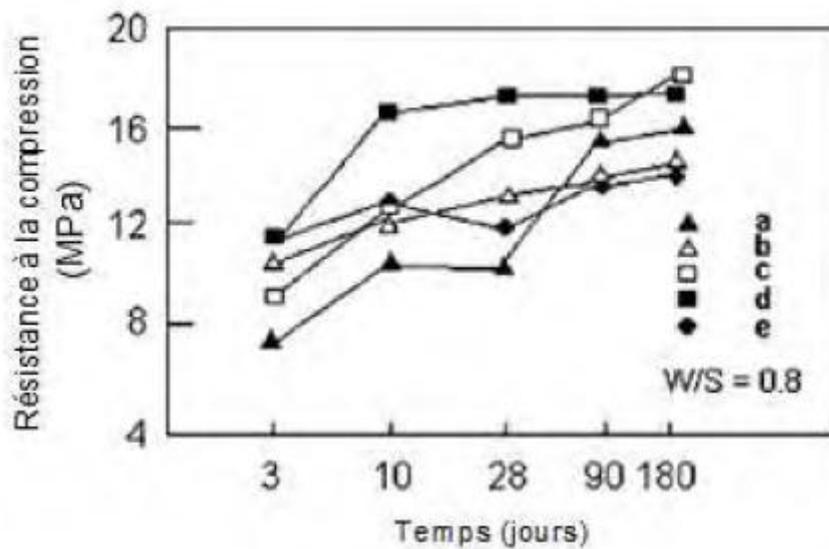


Figure 3.8: Effet du dosage de NaOH sur le temps de prise d'un mélange contenant 50% ciment et 50% laitier [1].

Quels que soient les contextes expérimentaux, l'accélération de la prise est confirmée par la mesure des temps de début de prise lorsqu'un activant est incorporé. Selon la nature de l'activant, le raccourcissement de la période de prise n'est pas toujours visible. Des problèmes d'ouvrabilité des mélanges peuvent apparaître, et peuvent être attribués à la nature de l'anion accompagnant l'alcalin.

4.3 Effet de l'activation chimique sur le développement des résistances à la compression

Le système MK/chaux active avec de la soude ou du sulfate de calcium présente par rapport au mélange non active, des résistances plus élevées jusqu'à 28 jours et plus faibles à 90 jours et à 180 jours. Les mélanges actifs présentent néanmoins une augmentation de résistance jusqu'à 180 jours (**Figure 3.9**).



notation	rapport massique (Métakaolin/Ca(OH) ₂)	source du sulfate	rapport molaire (SO ₃ /AL ₂ O ₃)	rapport massique (E/L)	aqueux
a	1	N/A	N/A	0,8	H ₂ O
b	1	N/A	N/A	0,8	0,5M NaOH
c	1	B-anhydrite	0,1	0,8	H ₂ O
d	1	B-anhydrite	0,1	0,8	0,5M NaOH
e	1	Na ₂ SO ₄	0,1	0,8	H ₂ O

Figure 3.9 : Effet d'activants sur la résistance de métakaolin avec chaux

Ces résultats sont confirmés à l'échéance de 28 jours : la soude et le sulfate de calcium augmentent la résistance, en particulier NaOH. Le carbonate de calcium n'a pas d'effet sur la résistance à 28 jours. L'augmentation des résistances a tous les âges des lors que le système pouzzolane (80%) / chaux (20%) est active avec 4% de sulfate de sodium.

L'évolution des résistances dépend de la variété des natures des composants du système active addition minérale, les Performances sont systématiquement plus élevées à un jour, plus faibles des 7 jours, par rapport aux performances du mélange de référence (**Figure 3.10**). Il apparaît que les sulfates alcalins sont les activants les plus efficaces, à savoir qu'ils permettent les meilleures résistances à 1 jour, et qu'ils limitent la baisse ou conservent le niveau de résistance à 28 jours. Au contraire, une amélioration des résistances lorsque 4% de sulfate de sodium sont ajoutés à un mélange contenant 50% de laitier et 50% de clinker.

De même, Qian et al [23] montrent que l'utilisation du sulfate de sodium permet une augmentation des résistances du mortier incorporant le système cendre volante

alumineuse/ciment (type CEM I) a toutes les échéances testées (3 jours a 28 jours, cf. (**Figure 3.11**), par comparaison au mêmé mortier non active. Cette augmentation des résistances a moyen terme est confirmée par Poletini et al [22] avec l'emploi de sulfate de potassium, pour des teneurs en cendre volante (issue de l'incinération d'ordure ménagère) jusqu'a 60%.

Par rapport au mélange non active, l'augmentation des résistances est toujours observée, aux jeunes âges, quel que soit le système étudié (MK/chaux, laitier/ciment, cendre volante/ciment) et quel que soit l'activant alcalin utilisé. Ce fait est totalement relié a une cinétique accélérée de l'hydratation, mise en évidence dans la section précédente. Il apparaît que les sulfates alcalins donnent les meilleurs résultats. En revanche, a plus long terme, la littérature est partagée et met en évidence des résistances soit toujours plus élevées, soit plus basses que celles mesurées sur le mélange non active. Mémé si la variété des combinaisons, inhérente a la nature des produits, peut expliquer cette divergence, les résultats obtenus (notamment les baisses de résistance), ne sont pas expliqués sous l'angle des mécanismes physico-chimiques.[1]

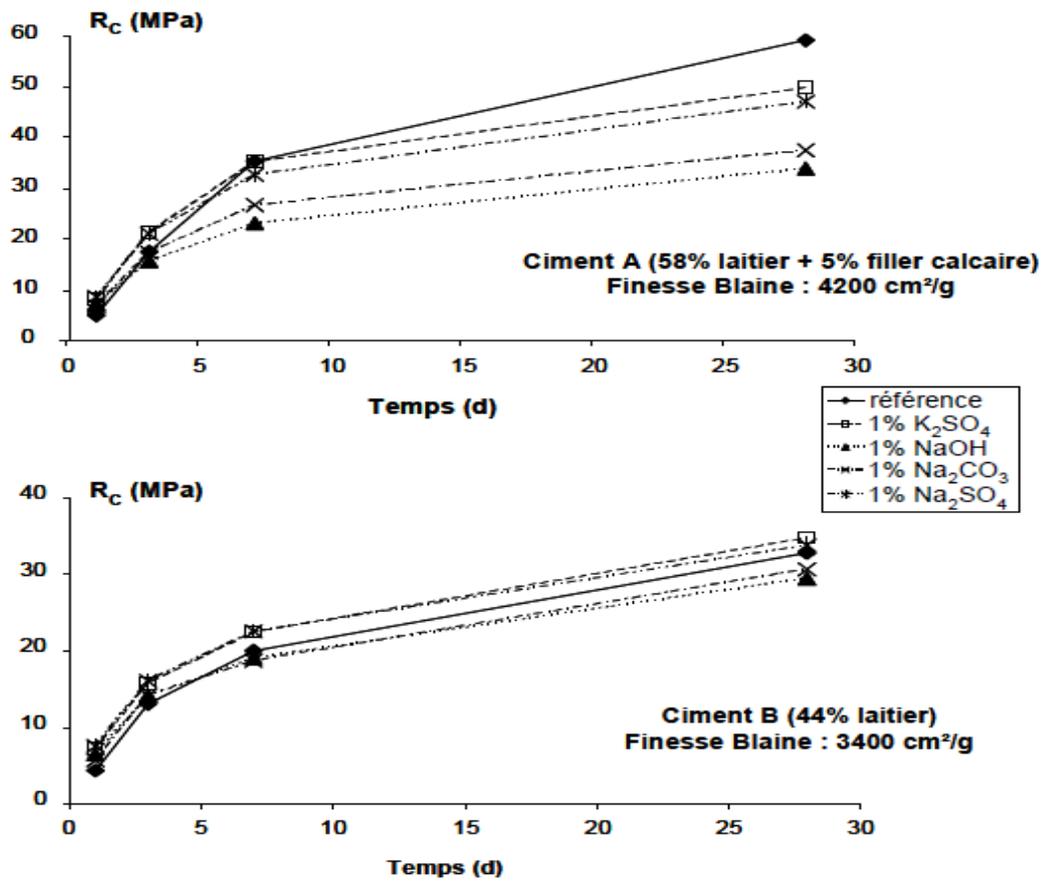


Figure 3.10: Resistances a la compression sur mortier (ciment au laitier/sable = 0,33 – eau/ciment=0,48) en fonction de la nature de l’activant [1]

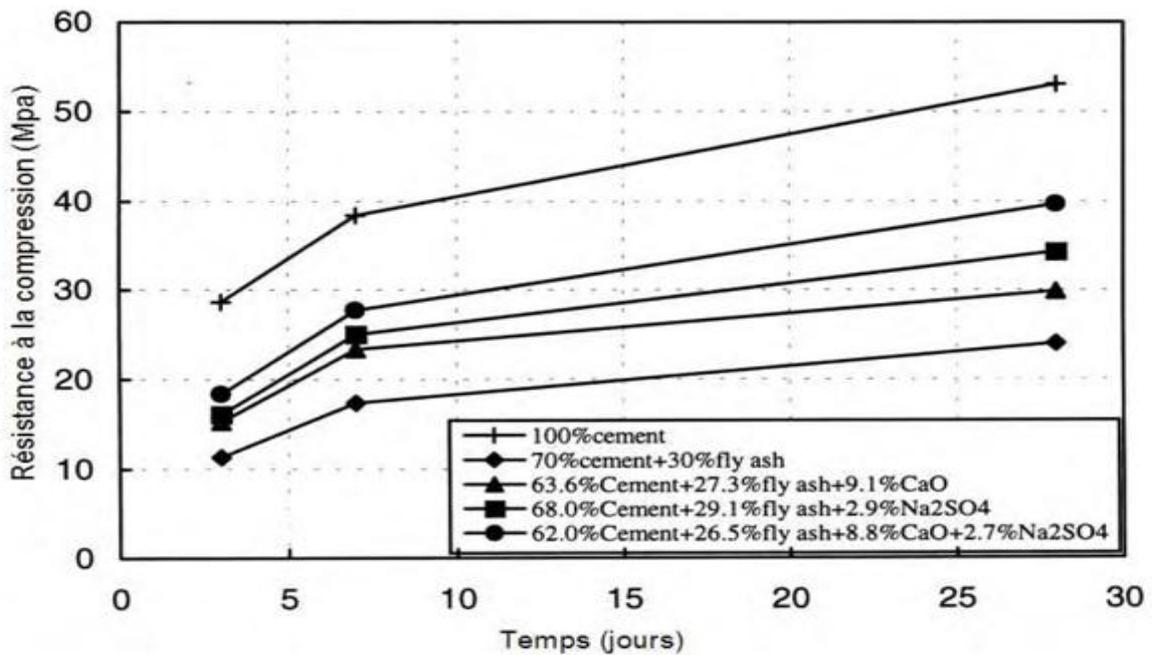


Figure 3.11: Développement de la résistance a la compression de mortiers (E/C=0,5) incorporant ciment, cendre volante et activant [1]

4.4 Effet des activants sur la pouzzolanité des ajouts

Récemment, Shi et al [24] ont publié une série de recherches sur l'activation des pouzzolanes naturelles et de cendres volantes. Ils ont constaté que Na_2SO_4 et CaCl_2 sont les activants les plus efficaces des matériaux pouzzolaniques. L'addition de ces deux activateurs est beaucoup plus efficace que le prolongement du broyage des pouzzolanes naturelles ou l'augmentation de la température de calcination. En effet, Qian et al ont montré que l'addition de Na_2SO_4 au mélange ciment-cendres volantes améliore sa résistance à la compression à court et à long terme. Les essais effectués sur différents types de ciments ont confirmé l'effet positif de l'activation chimique au jeune âge (3 à 7 jours). Le broyage poussé des cendres volantes peut également améliorer la résistance mécanique du ciment composé, mais cela est peu significatif devant le traitement chimique avec Na_2SO_4 . La combinaison des deux traitements de cendres volantes, par broyage et avec l'addition de Na_2SO_4 , donne des résistances à la compression au ciment composé plus grandes que l'utilisation de chacun des traitements séparément. En outre, l'addition de Na_2SO_4 aux laitiers des hauts fourneaux donne des résistances à la compression au ciment composé beaucoup plus grandes que celles des ciments à cendres volantes activées

L'activation du ciment au laitier par les sels siliceux à base de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou à base de potassium ($\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est avantageuse, des résistances à la compression très élevées (3 fois ou plus) par rapport aux autres activateurs. L'augmentation de la densité du verre soluble liquide (de 1150 kg/m³ à 1300 kg/m³), influe sur la résistance du ciment par une augmentation importante à 28 jours de durcissement normal ou par étuvage; par contre l'augmentation du module siliceux (de 1 à 3) influe négativement sur la résistance à la compression pour les différentes densités [5]

5 Activation chimique des mortiers à base de laitier

Une autre solution d'accélération du laitier est l'activation par voie chimique, c'est-à-dire une activation obtenue par l'ajout en faible quantité d'un constituant autre que le ciment ou le laitier. Les accélérateurs du ciment Portland étant bien connus, nous avons préféré étudier des accélérateurs chimiques spécifiques au laitier, de façon additionnelle à l'effet température. Pour les meilleurs d'entre eux, il faudra vérifier que leur effet sur la cinétique d'hydratation du laitier est encore observé en

présence de ciment Portland dans les mélanges S + P sachant qu'un effet bénéfique ou néfaste sur la cinétique de l'hydratation du ciment Portland peut être observé.

Deux types d'activation chimique peuvent être considérées vis-à-vis de notre objectif d'augmenter le volume d'hydrates produits par l'hydratation [8] :

5.1 Favoriser la formation d'hydrates générant plus de volume

Un premier type d'activation chimique consiste en l'ajout d'un constituant permettant d'augmenter le volume des hydrates en modifiant l'assemblage des phases minéralogiques en équilibre. Il s'agit alors de favoriser la précipitation de certains hydrates et en particulier ceux de moindre masse volumique occupant un volume important. Parmi les hydrates déjà rencontrés dans les modélisations des paragraphes précédents, les hydrotalcites (M_6AH_{13}) et l'ettringite (dans son domaine de stabilité en température) sont de bons candidats [8].

5.2 Accélération de la cinétique d'hydratation

Le deuxième type d'activation chimique consiste en l'ajout d'un constituant permettant d'accélérer la cinétique d'hydratation du laitier à proprement parlé. L'étape limitante est connue comme étant celle de la dissolution du laitier. Plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- Favoriser la dissolution du laitier par l'utilisation d'alcalins en pH basique (sodium en particulier).
- Limiter la formation d'une couche dense d'hydrates autour des grains de laitier jouant le rôle de barrière diffusionnelle. Il s'agit de modifier la morphologie des hydrates (par exemple grâce aux ions chlorures sur C-S-H) ou bien d'essayer de favoriser la diffusion puis la nucléation hétérogène de certains hydrates à distance des grains anhydres grâce à l'ajout de germes de ces derniers ou de minéraux ayant une bonne affinité avec les hydrates. L'expérience montre que le magnésium est l'élément majeur du laitier qui diffuse le moins [8].

6 Conclusion

Ce troisième chapitre est centré autour de l'activation chimique alcaline des additions. Dans le cas de l'activation chimique, les produits alcalins sont reportés comme étant les plus utilisés ; ils ont donc été présentés plus précisément selon la classification existante. Les quelques analyses comparatives entre les différents modes d'activation montrent que si l'activation chimique n'est pas obligatoirement la plus efficace, elle apparaît comme étant la plus simple à utiliser et la moins coûteuse, notamment sur le plan énergétique.

Tant que nous n'avons pas les moyens pour réaliser un plan expérimental et avoir des résultats à interpréter par la suite. Nous avons pensé de présenter des travaux dans les deux prochains chapitres comme exemple de l'activation.

Chapitre 4

Activation chimique de métakaolin (Travail de SAIDAT 2013)

1 Matériaux de base

1.1 Ciment

Dans cette étude, le ciment CEMI52, 5N a été utilisé, conforme a la norme EN 197-1. Il provient de l'usine Martres.

Le ciment (CEM I 52,5N) est un ciment portland considéré comme «ordinaire», il est utilisé comme ciment de référence pour L'activation chimique du métakaolin avec les sulfates de sodium.

1.1.1. Caractérisation physique et chimique

Le Tableau 4.1 et le Tableau 4.2 présentent respectivement les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques de ciments. **Le Tableau 4.1** récapitule aussi les différentes caractéristiques physiques : surface spécifique Blaine, densité.

Tableau 4.1: Compositions chimiques élémentaires (% massique) et caractéristiques physiques de ciment

Compositions chimiques (% massique)	CEM 1 52,2N
SiO ₂	19,8
Al ₂ O ₃	5,3
Fe ₂ O ₃	2,4
CaO	64,0
MgO	1,9
K ₂ O	0,5
Na ₂ O	0,2
SO ₃	3,0
Perte au Feu	1,8
Caractéristiques physiques	
Masse volumique (g/cm ³)	3,14
Surface Blaine (m ² /kg)	380

Tableau 4.2: Composition minéralogique de clinker déterminée par les formules de Bogue

clinker	C3S	C2S	C4AF	C3A	Gypse
CEM 1	58,1	10,3	10,7	8,0	3,0

1.2 Métakaolin

Dans cette étude, un seul type de métakaolin utilisé, principalement le métakaolin «Argicem» (noté MK) commercialisé par la société «ARGECO» produit à Fumel dans le Lot et Garonne

1.2.1. Production de métakaolin Argicem (MK)

Il est produit par une calcination flash. Ce procédé consiste en une calcination très rapide d'un solide (des particules fines injectées dans un flux de gaz), de quelques dixièmes de secondes. Le broyage se fait avant la calcination, au niveau du cru, ce qui demande beaucoup moins d'énergie.

En effet, lors de la calcination flash, l'élévation de température très rapide génère la formation de vapeur d'eau dans les particules. Cette vapeur n'a pas le temps d'être évacuée par diffusion à travers les parois des particules ce qui entraîne l'éclatement de la structure chimique et la libération des molécules d'eau sous pression (effet « pop corn »).

Les particules sont alors rapidement refroidies et conservent donc leur aspect bulleux. Le cru est broyé finement ($D_{max} = 80 \mu m$) puis la poudre est propulsée près de la flamme du calcinateur.

1.2.2. Caractéristiques environnementales

Le métakaolin présente des avantages environnementaux certains, notamment au niveau du dégagement de CO_2 lors de sa formation, par rapport à la production de ciment ou de chaux. Le mécanisme chimique de calcination du kaolin engendre uniquement l'émission de vapeur d'eau.

1.2.3. Caractéristiques physiques et mécaniques

Le **Tableau 4.3** présente différentes caractéristiques physiques et mécaniques de métakaolin utilisé dans cette étude.

Tableau 4.3 : Caractérisations physiques et mécaniques de métakaolin

	Métakaolin Argicem (MK)
Masse volumique absolue (g/cm ³)	2,60
Surface Spécifique BET (m ² /g)	15,0
Demande en eau (E/MK) [Sedran 1999]	0,57
Indice d'activité avec CEM I [196-1]	0,99
Couleur	rose

Le métakaolin Argicem présente une masse volumique en vrac de 700 ± 100 kg/m³, et une masse volumique réelle de 2600 ± 100 kg/m³. Sa surface spécifique (15,0 m²/g). La surface spécifique élevée joue un rôle important sur la réactivité du métakaolin avec le ciment. L'indice d'activité de métakaolin, mesuré avec un taux de substitution de 15% d'un ciment CEM I 52.5 N, est voisin de 1,0 à 28 jours.

1.2.4. Composition chimique

La composition chimique du métakaolin Argicem est présentée dans le **Tableau 4.4**.

Tableau 4.4 : Compositions chimiques de métakaolin utilisé

Compositions chimiques	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	CaO, %	MgO, %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %	Perte au Feu, %
MK	67,1	26,8	2,6	1,1	0,1	0,1	0,0	0,8

La composition chimique de métakaolin Argicem met en évidence une teneur très élevée en silice. Le rapport massique (SiO₂/Al₂O₃) est égal à 2,5.

1.2.5. Caractérisation minéralogique

Les analyses en diffraction des rayons X permettent de caractériser la nature des phases minérales cristallisées présentes dans le métakaolin utilisé.

La **Figure 4.1** présente les analyses minéralogiques de métakaolin réalisé par diffraction de rayons X et confirme le constat précédent.

Sur ces diagrammes, on peut observer des pics, caractéristiques des phases secondaires cristallisées, et le halo centré sur $2\theta = 27^\circ$, caractéristique du métakaolin amorphe [21].

D'autres constituants sont également présents, des traces d'anatase, on note aussi la présence de mullite, de formule A_3S_2 , qui provient du réarrangement structural du métakaolin dû à une surchauffe lors de la calcination. Sa présence n'est pas souhaitable du fait de sa non réactivité avec l'hydroxyde de calcium.

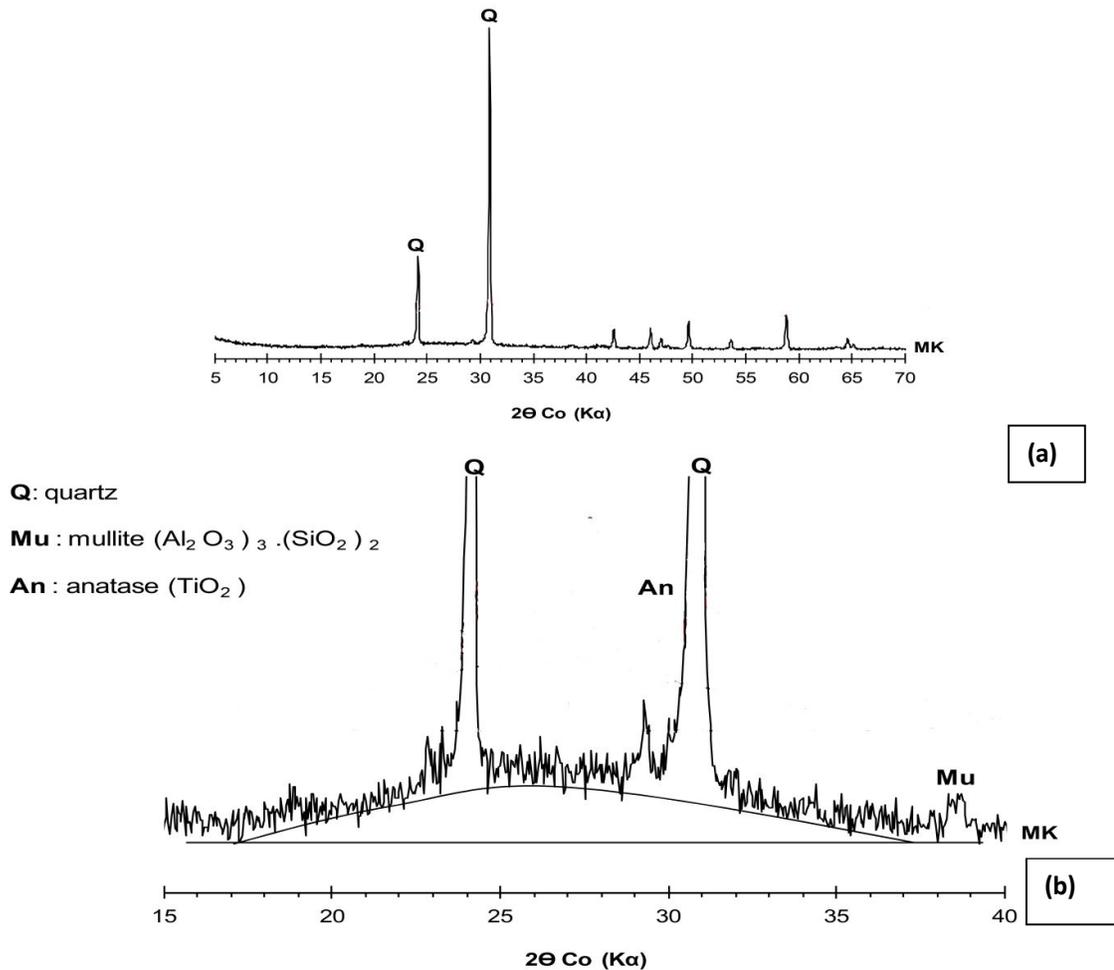


Figure 4.1: DRX de métakaolin (a) et observation de la phase amorphe de métakaolin à partir de la surface du halo centré sur 3,8 Å (b)

1.3 Activants

Il apparaît légitime d'activer le métakaolin à partir de produit alcalins. Sulfate de sodium (Na_2SO_4) (NS) à dosage de 4% de la masse de liant est choisi à partir de leur efficacité dans les matrices cimentaire en présence d'addition selon la littérature [1].

1.4 Sable

Le sable utilisé pour la confection des mortiers est un sable normalisé certifié CEN, EN 196-1, conforme [ISO 679 : 1989] et contrôlé par le Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville de Paris. Il est fourni par la Société Nouvelle du Littoral sous la forme de sachet de 1350 ± 5 grammes. Ce sable de référence est un sable naturel siliceux, à grains arrondis, dont la teneur en silice est au moins égale à 98 %. Son absorption en eau est inférieure à 0,2%. Sa composition granulométrique est comprise entre 0,08 et 2 mm et sa masse volumique est égale à 2680 kg/m³.

1.5 Eau

L'eau utilisée pour la confection des mortiers est de l'eau potable du réseau (Laboratoire LMDC, Toulouse).

2 Plan expérimental

2.1 Mortiers

2.1.1 Présentation

Tous les mortiers normalisés ont été préparés de la même méthode de préparation. Les essais sont conduits dans une salle à température de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Tous les matériaux sont placés dans la salle à 20°C au moins 24 heures avant la fabrication. Trois types de mortiers ont été systématiquement étudiés à paramètres fixés:

- le mortier de référence contenant le ciment seul (100% C);
- le mortier contenant le ciment et le métakaolin afin d'apprécier l'effet de la substitution sur les propriétés d'usages (75% C+25% MK);
- le mortier incorporant le ciment, le métakaolin et 4% de sulfate de sodium dont les propriétés obtenues sont à comparer avec les mortiers précédents (75% C+25% MK+4% NS).

Tableau 4.5: Composition des mortiers (quantités pour 3 éprouvettes 4 cm x4 cm x16 cm)

Nom du mortier	Masse de ciment (g)	Masse d'eau (g)	Masse de sable (g)	Masse de métakaolin (g)	Masse d'activant (g /poids de liant)
Ciment	450	225	1350	0	0
Ciment-25%métakaolin	337,5	225	1350	112,5	0
Ciment-25%métakaolin -4% NS	337,5	225	1350	112,5	18

2.1.2 Séquence de malaxage

Les constituants anhydres sont pesés puis introduits dans le bol du malaxeur, un premier malaxage de 30 secondes à faible vitesse est effectué pour homogénéiser ces constituants solides. L'eau est ensuite introduite pendant 15 secondes en maintenant le malaxage à faible vitesse. Le mélange est arrêté pendant 1 min et 30 s pour décoller du bol du malaxeur tout le mortier qui y adhère. Le malaxage est ensuite repris 1 min et 30 s à grande vitesse.

La séquence de malaxage adoptée n'a pas varié. Le malaxeur utilisé est un malaxeur automatique à pâles conforme à la norme [NF-EN 196-1].)

2.1.3 Fabrication des éprouvettes

Après le malaxage, le mortier obtenu est ensuite placé en deux couches dans un moule métallique constitué de 3 compartiments permettant la réalisation de 3 éprouvettes 4 cm x 4 cm x 16 cm. La mise en place du mortier est réalisée par l'intermédiaire d'une table à chocs, chaque couche subissant 60 chocs normalisés. Ensuite, les moules sont protégés par un film plastique afin d'éviter tout échange hydrique avec l'extérieur et conservés à une température ambiante de 20°C.

2.1.4 Conservation des éprouvettes

Le démoulage est effectué à 24 heures (sauf pour les essais à 16 heures) après le coulage, période durant laquelle toute évaporation d'eau a été évitée. Les éprouvettes sont alors marquées, puis emballées dans des sacs plastiques interdisant tout départ d'eau après les avoir couvertes avec un film plastique et

stockées dans une salle climatisée à 20°C jusqu'à l'échéance de l'essai. Pour une composition donnée, trois éprouvettes par échéance d'essai mécanique ont été confectionnées.

2.2 Pâtes

Les pâtes de ciment qui ont été utilisées dans le travail du mémoire de SAIDAT [1] sont pour étudier la caractérisation microstructurale ; elles sont préparées manuellement et sont composées de ciment et d'eau avec ou sans métakaolin (25%MK) et avec ou sans l'ajout de sulfate de sodium (4%NS) avec un rapport eau sur liant constant de 0,35.

2.3 Essais sur mortiers

2.3.1 Résistance en compression

La norme [NF EN 196-1] décrit de manière détaillée le mode opératoire concernant l'essai de résistance à la compression d'une éprouvette de mortier 4x4x16. À l'échéance souhaitée (16h, 24h, 48h, 7j, 28j), les éprouvettes de mortier sont sorties du sac plastique puis essayées en flexion trois points (3 éprouvettes par formulation) et en compression (6 demi-éprouvettes par formulation) sur une presse à mortier automatisée conformément à la norme [NF EN 196-1] (laboratoire LMDC, Toulouse).

La norme [EN 197-1] définit les classes de résistance des ciments d'après leur résistance à deux (ou 7 jours) et 28 jours. Ces âges sont donc impératifs pour vérifier la conformité d'un ciment. Si des essais sont réalisés à d'autres âges, ils devront être réalisés dans les limites de temps indiquées dans le **Tableau 4.7**.

Tableau 4.6 : Précision sur le calcul de la résistance mécanique

Age	24h	48h	72h	7j	28j
Précision	±15 min	±30 min	±45 min	±2h	±8h

Les demi-prismes de l'éprouvette obtenue après rupture en flexion seront rompus en compression où FC est la charge de rupture. La contrainte de rupture vaudra (Équation 4.1):

$$R_c = \frac{F_c}{b^2}$$

Cette contrainte est appelée résistance à la compression, si FC est exprimée en newton, cette résistance exprimée en méga pascals vaut (Équation 4.1):

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

2.3.2 Essais de la microstructure sur pâte

Lors d'un essai de diffraction des rayons X (DRX) et d'analyse thermogravimétrique (ATG), le prétraitement de l'échantillon de pâte se déroule généralement en trois étapes :

- tout d'abord, l'arrêt de la réaction d'hydratation par l'azote liquide ce qui induit la congélation de l'eau interstitielle des échantillons;
- puis lyophilisation dans un lyophilisateur (Freezone 4-5, Labconco Roucaire) pendant (24h) de l'échantillon afin d'éliminer toute l'eau évaporable, l'avantage est d'éviter d'avoir à définir par la suite une température limite entre eau libre et eau liée;
- enfin, un broyage manuel au mortier d'agate de l'échantillon (taille des grains inférieure à 80 μm) pour le passer en DRX et afin de favoriser l'évaporation des matières lors des réactions de décomposition dans le four d'ATG

2.3.3 Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour identifier la nature et le mode de cristallisation et déterminer quantitativement ou semi quantitativement les différentes formes cristallines présentes dans la matrice de solide. Les essais ont été effectués sur un diffractomètre de type Siemens 5000 équipé d'un monochromateur arrière SOLLER et d'une anticathode au cobalt ($\text{CoK}\alpha$). La tension était de 40kV et le courant de 30 mA. Toutes les analyses ont été réalisées de 4 à 70° ($2^\circ\theta$) sur des poudres de pâte, au passant à 80 μm , avec un temps de comptage de 10 secondes et un pas de 0,04°.

2.3.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La réalisation de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) pour le suivi de la cinétique d'hydratation est faite avec l'aide d'un appareil STA449F3 de Netzsch.

Les produits de l'hydratation du ciment se décomposent lors d'un essai d'ATG en libérant de l'eau sous forme de vapeur et du dioxyde de carbone. La masse de l'échantillon est égale au maximum à 2000 mg, elle est conditionnée par la taille du creuset utilisé lors de la montée en température jusqu'à 1000°C avec une rampe de 10°C/min.

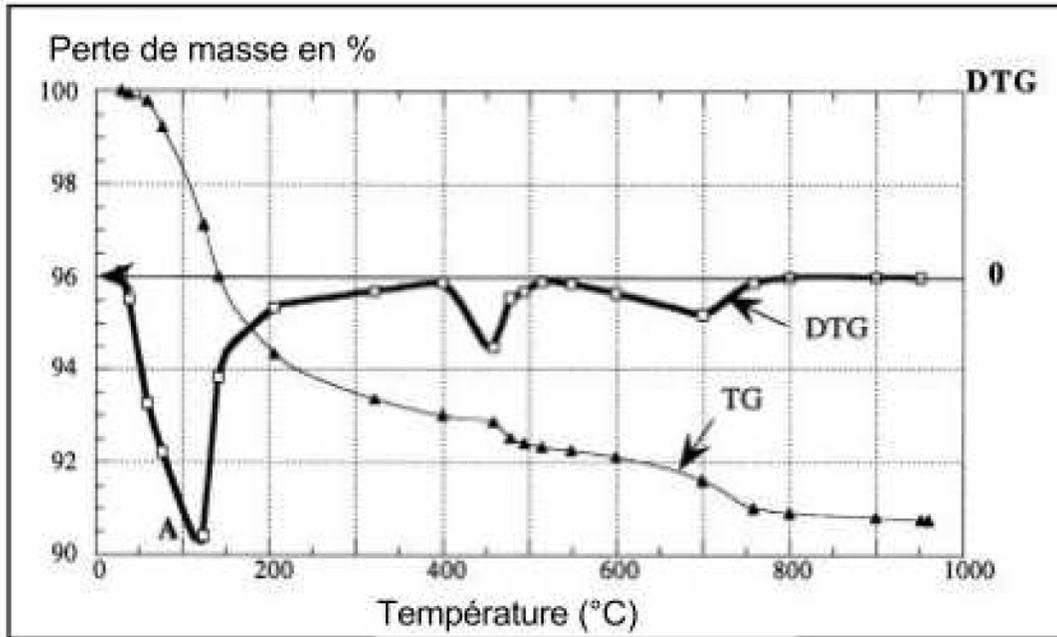
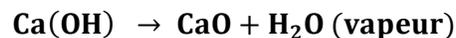


Figure 4.2 : Perte de masse (TG) d'un échantillon de mortier au cours d'un essai d'ATG.

La **Figure 4.2** présente le résultat typique d'un essai d'ATG sur un matériau à matrice cimentaire.

On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon au cours de l'essai :

- départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates (à part le CH), entre 20 et 400°C;
- déshydratation de la portlandite Ca(OH)_2 entre 400 et 600°C selon (Équation 4.3)



- décarbonatation et décomposition de la calcite CaCO_3 entre 600 et 800°C selon (Équation 4.4)



Les résultats sont ensuite dérivés grâce au logiciel Proteus pour obtenir la courbe différentielle de l'analyse thermogravimétrique (DTG), qui permet d'identifier la nature des hydrates décomposés.

La perte de masse correspond aussi au départ du CO_2 . La calcite présente dans la matrice peut provenir soit de la carbonatation de la portlandite soit du calcaire initial dans la poudre du ciment anhydre. Pour les calculs de la quantité de portlandite dans la matrice cimentaire, nous avons pris en compte la quantité de calcite qui vient de la carbonatation de la portlandite. La quantité de calcite obtenue lors de l'analyse thermique ATG est la somme de la quantité en calcite initiale provenant du ciment anhydre et de la quantité de calcite obtenue lors de carbonatation de la portlandite.

3 Résultats de l'activation chimique de métakaolin en présence du ciment

3.1 Résistance mécanique à la compression

Comme c'est le cas pour la plupart des additions minérales, l'incorporation de métakaolin en substitution du ciment dans un matériau cimentaire entraîne un retard dans le développement des résistances en compression. Ce retard est dû à l'effet de dilution du métakaolin, agissant dans les premières heures de l'hydratation comme une fine inerte, puisque la réaction pouzzolanique en présence d'un ciment portland nécessite deux phénomènes : la production de portlandite grâce à l'hydratation du ciment, ainsi que la dissolution du métakaolin pour fournir la silice et l'alumine permettant de réagir avec cette portlandite et produire de nouveaux C-S-H ou C-A-S-H pouzzolaniques.

L'importance du retard dépend essentiellement de la réactivité de l'addition. Ainsi, dans le cas des laitiers et des cendres volantes, il peut durer plusieurs dizaines de jours, alors que pour des additions très réactives comme la fumée de silice et le métakaolin, il est souvent inférieur à 7 jours.

Afin d'éviter le retard de développement des résistances avec l'incorporation de 25% de métakaolin (**Tableau 4.7**), l'activation chimique par le sulfate de sodium a été utilisé.

Tableau 4.7 : Résistance mécanique à la compression des mélanges a 0 et 25% de MK, sans et avec 4% de sulfate de sodium.

Echéance d'essai		Rc (MPa)
100% CEMI	16h	15 ,96
	24h	23,38
	7j	52,23
	28j	63 ,03
75% C+25% MK	16h	8,62
	24h	15,20
	7j	47,22
	28j	64,39
75% C+25% MK+4%NS	16h	16,75
	24h	24,06
	7j	44 ,50
	28j	53 ,42

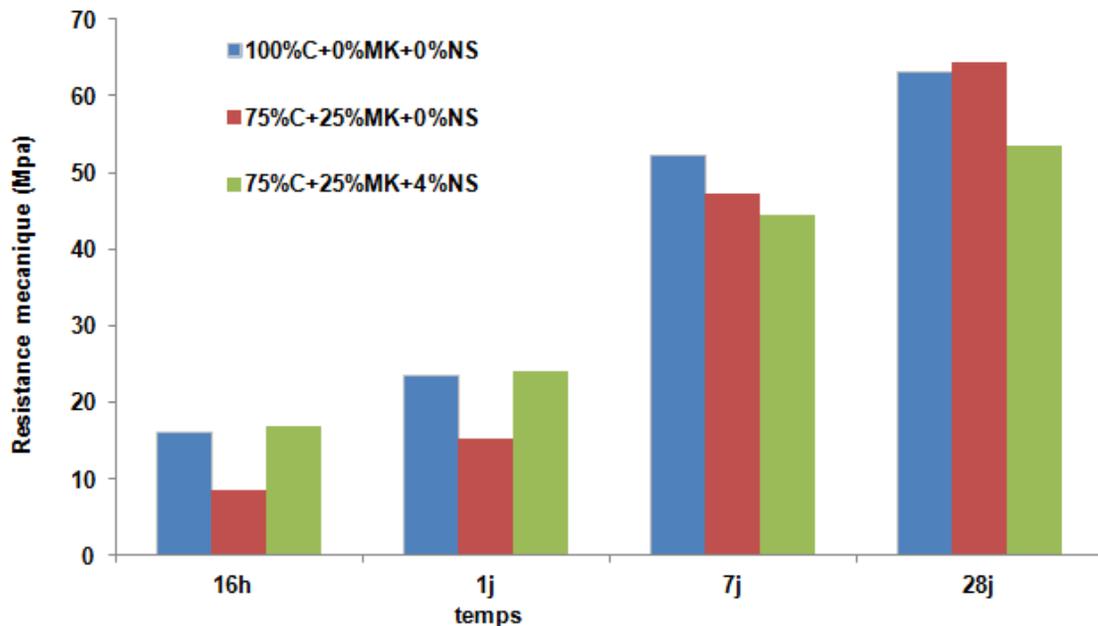


Figure 4.3 : Suivi dans le temps des résistances mécaniques de mortiers avec 25% de métakaolin MK

La présence de métakaolin dans la matrice cimentaire avec un taux d'incorporation égale à 25% mène aux observations qui suivent (**Figure 4.3**).

- On voit nettement le retard de développement des résistances des mortiers avec MK lors des premières heures de l'hydratation (16h, 24h, 7j). Les chutes de résistances confirment bien l'effet de dilution du ciment et le caractère pratiquement inerte du MK dans les premières heures d'hydratation du ciment.
- Le retard commence déjà à s'estomper à 7j, puisque les résistances mécaniques augmentent systématiquement pour atteindre la résistance de mortier avec le ciment seul à 28 jours.
- Lorsque le sulfate alcalin est incorporé dans le mortier avec 25% de MK, il est observé un gain significatif jusqu'à l'échéance de 1 jour; les valeurs atteintes sont même équivalentes à celles du mortier témoin sans MK à 16 heures et 24 heures d'âge. A plus long terme, les résistances chutent, d'ailleurs de manière significative à l'échéance de 28 jours.

Des éclaircissements physico-chimiques sur les évolutions constatées des résistances en présence de sulfates alcalins sont nécessaires.

3.2 Analyse thermique (ATG) des hydrates formés

Afin de quantifier les effets du métakaolin, en présence ou absence d'activant, des analyses thermiques par ATG ont été effectuées. Les résultats obtenus par l'analyse thermique (ATG) montrés dans la **Figure 4.4** ont permis d'identifier les produits formés en présence ou absence de sulfate de sodium.

La figure 4.4 ci-après montre :

- L'apparition des C-S-H et AFt à 130°C on remarque qu'il n'y a pas grande différence entre les cas de absence de Na_2SO_4 et sa présence.
- à 180°C on remarque la formation de C_4AH_{13} (l'hydrate de métakaolin) dans le mélange sans activant contrairement au mélange avec activant il est absent.
- à 460°C c'est le début de la production de la portlandite, la quantité de portlandite formée dans le mélange sans activant est plus que dans le mélange avec activant.

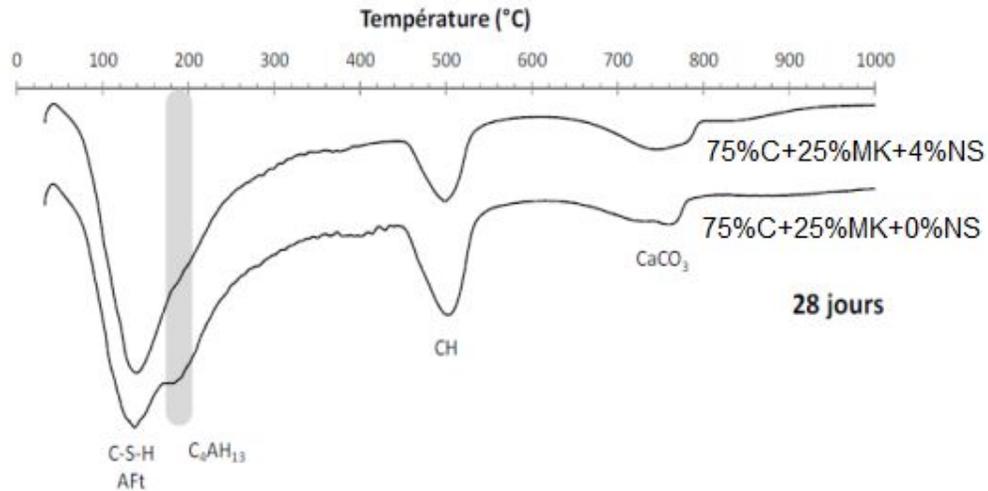


Figure 4.4 : Courbes DTG a 28 jours des mélanges de ciment C avec 25% de MK, sans et avec 4% NS.

Le **Tableau 4.9** et l'histogramme de la **Figure 4.5** Présentent les résultats issus de la quantification des hydrates (par l'intermédiaire de l'eau liée mesurée par ATG) pour les mélanges a 0 et 25% de MK, sans et avec sulfate de sodium.

Tableau 4.8 : Quantification de la Portlandite et des autres hydrates C-S-H, Ettringite pour les mélanges a 0 et 25% de MK, sans et avec 4% NS.

Echéance d'essai		La portlandite CH (mg/g liant)	autres hydrates C-S-H et Ettringite (mg/g liant)
100% CEMI	16h	29	132
	24h	30	141
	7j	31	178
	28j	33	188
75% C+25% MK	16h	20	111
	24h	21	120
	7j	22	176
	28j	22	194
75% C+25% MK+4%NS	16h	19	151
	24h	16	153
	7j	16	176
	28j	15	188

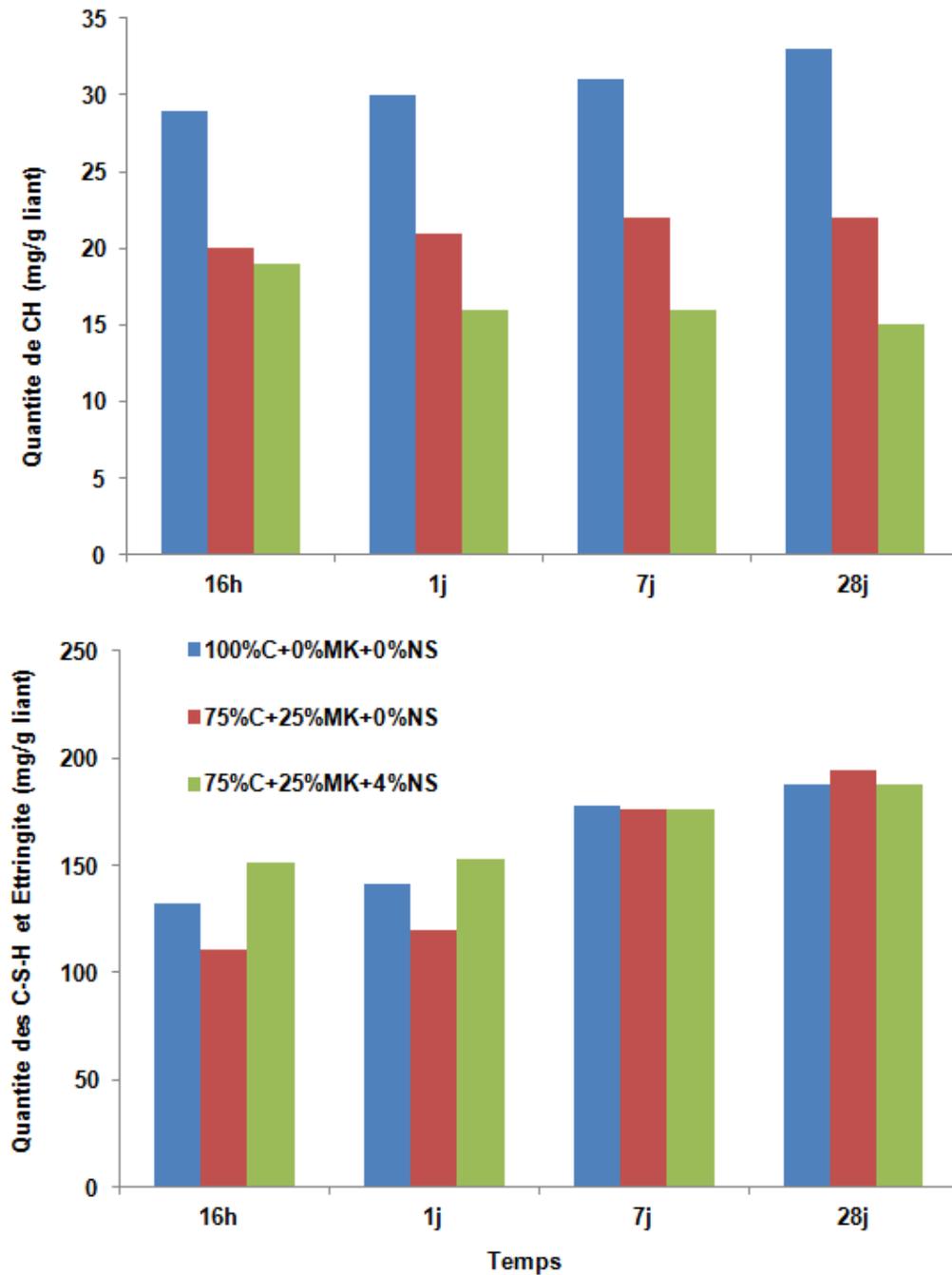


Figure 4.5 : Quantité des C-H , des C-S-H, de l'Ettringite, pour des pâtes à 0 et 25% de MK, sans et avec 4% Na₂SO₄, entre 16h et 28 jours.

D'après les résultats obtenus (**Tableau 4.8** et **Figure 4.4**), on remarque que :

- A 16 et 1j, le ciment seul produit plus d'hydrates que le mélange C+MK, ce qui est surtout évident pour la portlandite. L'écart important de teneur en portlandite (-30% par rapport au témoin, i.e. ≈ 30 mg/g contre ≈ 20 mg/g, peut être dû à deux phénomènes :
 - Le premier est lié au fait que le ciment est pendant cette période dans une cinétique de réaction élevée, les 25% de ciment en plus du mélange témoin permettant de produire plus d'hydrates.
 - Le second dépend de la présence du MK, car il n'est pas exclu que la réaction pouzzolanique commence déjà à consommer une part de CH pour former des C-S-H pouzzolaniques. Cela tendrait à être confirmé par l'écart plus faible (-15% en moyenne entre 0 et 25% MK) sur les autres hydrates.
- Au-delà de 24h, la teneur en portlandite augmente de façon régulière pour le témoin et stagne pour le mélange avec MK, ce qui est un signe du développement de la réaction pouzzolanique. Cela est confirmé par la diminution de l'écart des autres hydrates
- A 7 jours, les courbes se croisent comme dans le cas des résistances mécaniques.
- L'effet du Na_2SO_4 est bien visible dès 16h, puisque les quantités des hydrates sont plus importantes, autant pour la portlandite que pour les autres hydrates. Tout comme pour les mélanges non activés, le rôle activateur du MK est confirmé car, malgré la plus faible teneur en ciment (-25%), le mélange C+MK produit pratiquement les mêmes teneurs en hydrates.
- Les cinétiques de développement d'hydrates sont néanmoins ralenties dès 16h. Ces ralentissements d'hydratation des mélanges activés expliquent les résultats de résistances mécaniques. D'un point de vue du mécanisme, il est probable que le développement rapide d'hydrates autour des grains de ciment et d'addition bloque la dissolution des anhydres, ralentissant ainsi la production d'hydrates. On entre alors dans des processus de diffusion, beaucoup plus lents que la dissolution/précipitation initiale.

- En comparant 0 et 25% MK avec activant, on constate des cinétiques semblables pour les C-S-H et AFt, mais des écarts importants pour la portlandite. En effet, alors que la quantité de CH du témoin augmente, celle du mélange C+MK activé stagne à 16h et diminue par la suite de façon régulière. Cela représente très probablement une autre preuve de l'efficacité du Na_2SO_4 à activer la dissolution du MK pour faciliter la réaction pouzzolanique, menant ainsi à une consommation non négligeable de la chaux dès les premiers instants de l'hydratation.

3.3 Relation entre les résistances mécaniques et les quantités d'hydrates

La **Figure 4.5** présente la relation entre les résistances mécaniques et les quantités des hydrates entre 16h et 28 jours, pour les mélanges à 25% de MK. Globalement, à partir du moment où on arrive à produire autant d'hydrates que le mélange témoin contenant 100% de ciment, on obtient alors un indice d'activité autour de 1.

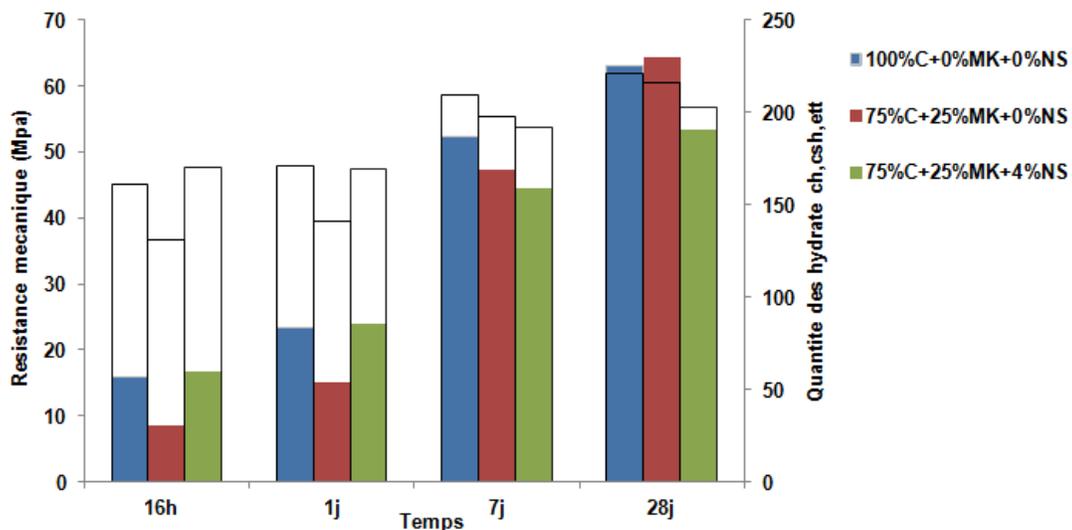


Figure 4.5: Relation entre la résistance en compression des mortiers et la quantité des hydrate, pour les mélanges à 0 et 25% de MK, avec et sans NS, pour des échéances entre 16h et 28 jours.

On constate qu'il y a une corrélation claire entre les deux grandeurs la résistance mécanique et la quantité des hydrates, peu importe le mélange. Cela revient donc à dire que le MK et/ou l'activant permettent de produire plus d'hydrates à court terme et que de manière générale la résistance dépend essentiellement de la quantité d'hydrates qui sera produite.

La **Figure 4.6** montre la relation entre la résistance en compression des mortiers est la quantité d'hydrate C-S-H et Ettringite.

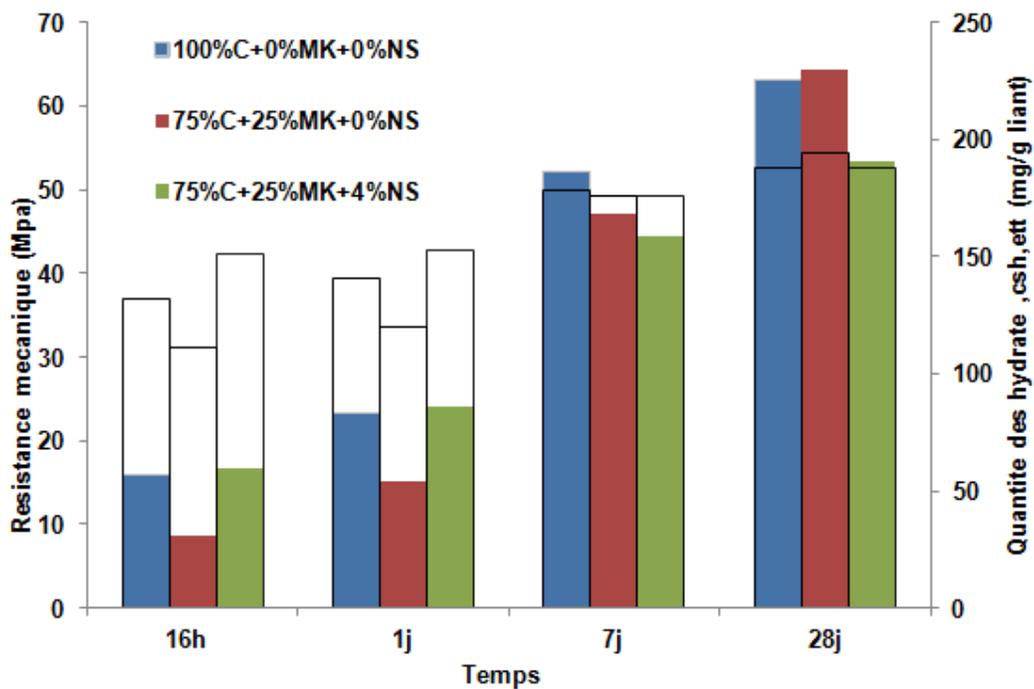


Figure 4.6 : Relation entre la résistance en compression des mortiers et la quantité des autres hydrates C-S-H et Ettringite des pâtes, pour les mélanges à 0 et 25% de MK, avec et sans 4%NS, pour des échéances entre 16h et 28 jours.

La **Figure 4.7** montre la relation entre la résistance en compression des mortiers est la quantité de la portlandite C-H.

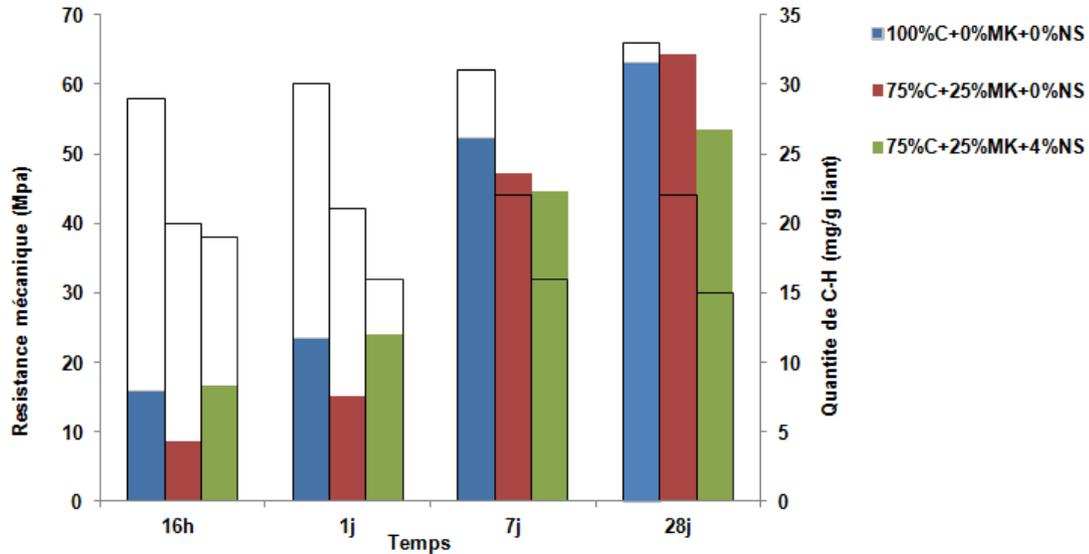


Figure 4.7 : Relation entre la résistance en compression des mortiers et la quantité des portlandite C-H des pâtes, pour les mélanges à 0 et 25% de MK, avec et sans 4%NS, pour des échéances entre 16h et 28 jours.

Comme nous avons interprété dans les deux paragraphes 3.2 et 3.3 et d'après la **Figure 4.7** plus la **Figure 4.6**, nous pouvons constater que la consommation de la portlandite par la présence de métakaolin (réaction pouzzolanique) et l'activation chimique par NS laisse augmenter la quantité des autres hydrates C-S-H et Ettringite qui augmente la résistance mécanique en parallèle à long terme 28 jours.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats physico-chimiques nous ont permis d'éclaircir les évolutions obtenues des résistances à la compression en présence ou absence de métakaolin (MK) avec et sans l'activation chimique par des sulfates de sodium (Na_2SO_4).

L'activation chimique du métakaolin dans la matrice cimentaire par des sulfates de sodium en tant qu'activant amène à retenir les points suivants :

- le sulfate de sodium active le métakaolin.
- le sulfate de sodium ralentit la cinétique de production d'hydrates à long terme.
- l'augmentation de la quantité d'hydrates produits justifie l'augmentation des résistances mécaniques aux jeunes âges (jusqu'à 1 jour) des mortiers incorporant un métakaolin et un sulfate de sodium (4% NS) ; en revanche cette augmentation de résistance n'est probablement pas due à une augmentation de la teneur en Ettringite.
- les résistances sont plus faibles à 28 jours pour les mélanges activés qui ont des teneurs en C-S-H plus faibles.

Chapitre 5

**Activation chimique et thermique de
laitier (Travail de JACQUEMOT 2014)**

1 Matériaux de base

1.1 Ciment

Dans cette étude, le ciment CEM I 52,5 N PM-ES a été utilisé, conforme à la norme NF EN 197-1

Le ciment (CEM I 52,5N) est un ciment portland considéré comme «ordinaire», il est utilisé comme ciment de référence pour l'activation chimique du Laitier de haut fourneau avec les sulfates de sodium.

1.1.1 Caractérisation physique et chimique

Le **Tableau 5.1** et le **Tableau 5.2** présentent respectivement les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques de ciments. Le **Tableau 5.1** récapitule aussi les différentes caractéristiques physiques : surface spécifique Blaine, densité.

Tableau 5.1: Compositions chimiques élémentaires (% massique) et caractéristiques physiques de ciment

Compositions chimiques (% massique)	CEM 52,2N
O	39,8
Na	0,1
Mg	0,5
Al	1,7
Si	9,5
S	1,2
K	0,2
Ca	45,0
Mn	0,1
Fe	1,7
Sr	0,1
Ti	0,1
Caractéristiques physiques	
Masse volumique (g/cm³)	3,16
Surface blaine (cm²/g)	3525

Tableau 5.2: Composition minéralogique de clinker déterminée par les formules de Bogue

clinker	C3S	C2S	C4AF	C3A	Gypse	Anhydrite CaSo ₄	Périclase MgO
CEM 1	62,8	29,3	6,8	0,5	0,18	0,24	0,1

1.2 Laitier de haut fourneau

Dans cette étude l'addition utiliser est le laitier de haut fourneau, de classe A

1.2.1 Caractéristiques physiques et mécaniques

Le **Tableau 5.3** présente différentes caractéristiques physiques et mécaniques de laitier de haut fourneau utilisé dans cette étude.

Tableau 5.3 : Caractérisations physiques et mécaniques de laitier de haut fourneau

	Laitier de haut fourneau (LHF)
Masse volumique (g/cm³)	2,91
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	4864
Surface BET (m²/g)	1,70

1.2.2 Composition chimique

La composition chimique du laitier HF et présenté dans le **Tableau 5.4**

Tableau 5.4 : Compositions chimiques de laitier HF utilisé

Composition Chimique	LHF
SiO₂	37,1
CaO	43,4
Al₂O₃	10,8
MgO	6,7
Fe₂O₃	0,6
TiO₂	0,5
SO	0,1
K₂O	0,24
Na₂	0,34

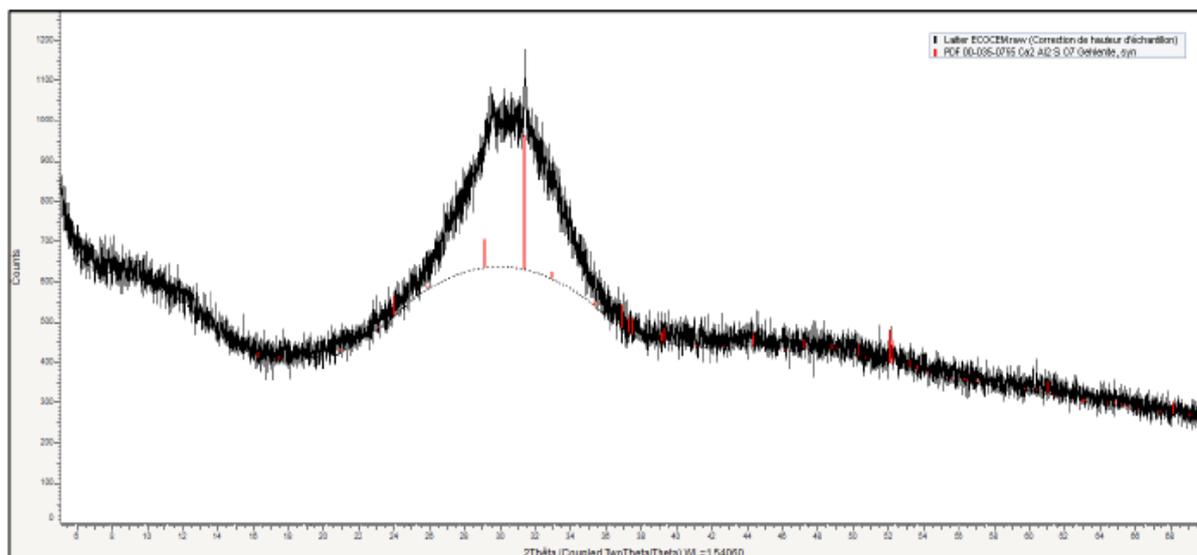


Figure 5.1 : Diffractogramme du laitier LHF

1.3 Activant

L'activation du mortier par le sulfate de sodium

1.4 Sable

Pour la réalisation des mortiers, du sable normalisé CEN conforme à la norme NF EN 196-1 de la Société Nouvelle du Littoral a été utilisé.

1.5 Eau de gâchage

L'eau de gâchage utilisée est de l'eau déminéralisée.

2. Méthode expérimentale

2.1 Mortiers

Les mortiers sont formulés sur une base de mortier dit « mortier normalisé » avec un rapport E/L égal à 0,50, l'étude s'intéresse plus précisément au comportement à jeune âge du mortier, le mortier témoin T est conservé à la température ambiante 20 °C sans traitement thermique.

Trois types de mortiers ont été systématiquement étudiés à paramètres fixés (ciment seul comme référence (100% C), ciment avec laitier de haut fourneau (50% C+50% LHF) et le laitier LHF activé avec les sulfates de sodium NS (50% C+50% LHF+1% NS) avec traitement d'activation thermique à température 65 °C.

Tableau 5.5: Composition des mortiers (quantités pour 3 éprouvettes 4 cm x4 cm x16 cm)

Nom du mortier	Masse de ciment (g)	Masse d'eau (g)	Masse de sable (g)	Masse de Laitier LHF (g)	Masse d'activant (g /poids de liant)
CEM à 20°C	2700	1324	8100	0	0
50% CEM-50% laitier HF à 65°C	1350	1350	8100	1350	0
50% CEM-50% laitier HF -1% NS à 65°C	1350	1350	8100	1350	31,2

2.2 Pâtes

Les pâtes sont formulées avec un rapport E/L égal à 0,50, l'étude s'intéresse plus précisément au suivi l'hydratation au cours de temps, la pâte témoin T contient 100% de ciment est conservé à la température ambiante 20 °C sans traitement thermique. Trois types de pâtes ont été systématiquement étudiés à paramètres fixés (ciment seul comme référence (100% C), ciment avec laitier de haut fourneau (50% C+50% LHF) et le laitier LHF activé avec les sulfates de sodium NS (50% C+50% LHF+1% NS) avec traitement o activation thermique a température 65 °C.

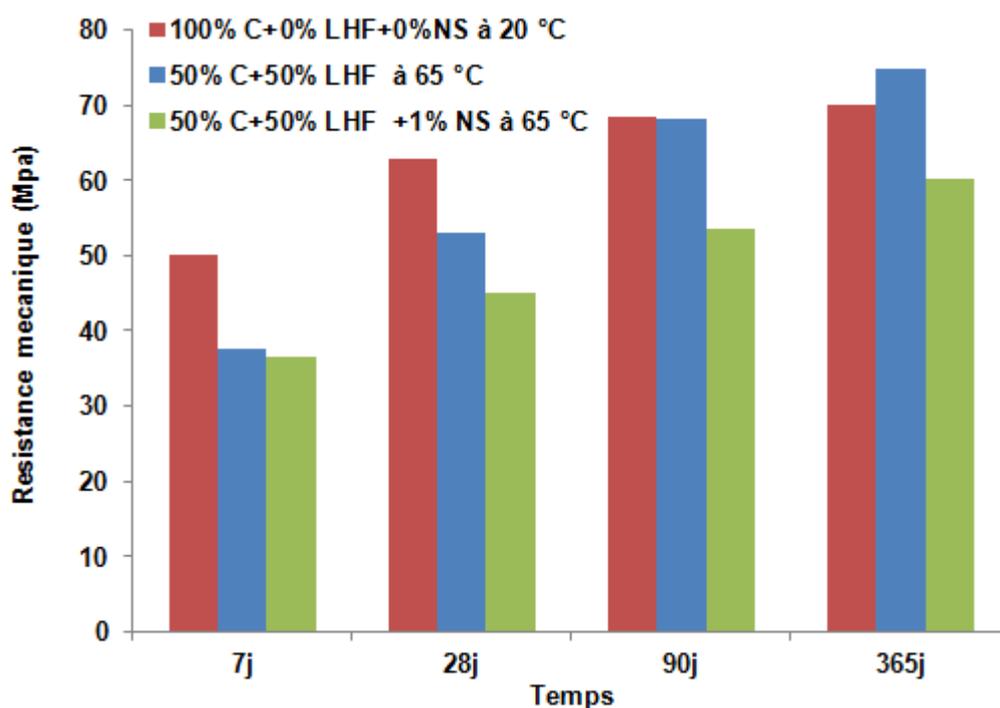
3 L'étude du liant de laitier de haut fourneau activé

3.1 Résistance mécanique à la compression

Le **Tableau 5.6** et la **Figure 5.5** présentent les résultats de la résistance en compression pour le référence à 20°C et les autres mélanges de 50%C+50% de LHF sans et avec 1% de sulfate de sodium plus l'activation thermique.

Tableau 5.6 : Résistance en compression a 0 et 50% de LHF, sans et avec sulfate de sodium.

Echéance d'essai		Résistance en compression (MPa)
100% C+0% LHF+0%NS à 20 °C	7j	50,1
	28j	62,8
	90j	68,4
	365j	69,9
50% C+50% LHF à 65 °C	7j	37,6
	28j	52,9
	90j	68,2
	365j	74,8
50% C+50% LHF +1% NS à 65 °C	7j	36,4
	28j	44,9
	90j	53,4
	365j	60,3

Figure 5.5 : la résistance en compression des mortiers a 0 et 50% de LHF, avec et sans activant (Na_2SO_4) plus une activation thermique à 65°C entre 7j et 365 jours.

D'après la figure ci-dessus on remarque que :

- Avec l'activation thermique ou la combinaison d'activation chimique (présence de 1% NS) et thermique (65°C) ne peut améliorer la résistance mécanique d'un mortier incorporant 50% de laitier avant 28 jours.
- L'effet de l'activation thermique peut être vu sur la résistance mécanique qu'après 90 jours de cure où la résistance de mortier avec 50% atteint la résistance de référence ciment seul à 20°C.
- L'activation chimique plus l'activation thermique au même temps n'apporte aucune amélioration même après un an de cure.

Malgré la combinaison des deux activations la résistance mécanique d'un mortier incorporant de 50% de laitier reste au dessous de la résistance de référence. Nous allons présenter maintenant la résistance mécanique le mortier précédent en lui rajoutant une autre addition qui est les fines de calcaire en substitution du ciment (**Tableau 5.7**).

Tableau 5.7 : Résistance en compression à 0 et 50% de LHF, sans et avec fine calcaire.

Echéance d'essai		Résistance en compression (MPa)
50% C+50% LHF+5% CC à 65 °C	7j	38,1
	28j	57,6
	90j	62,1
	365j	66,9

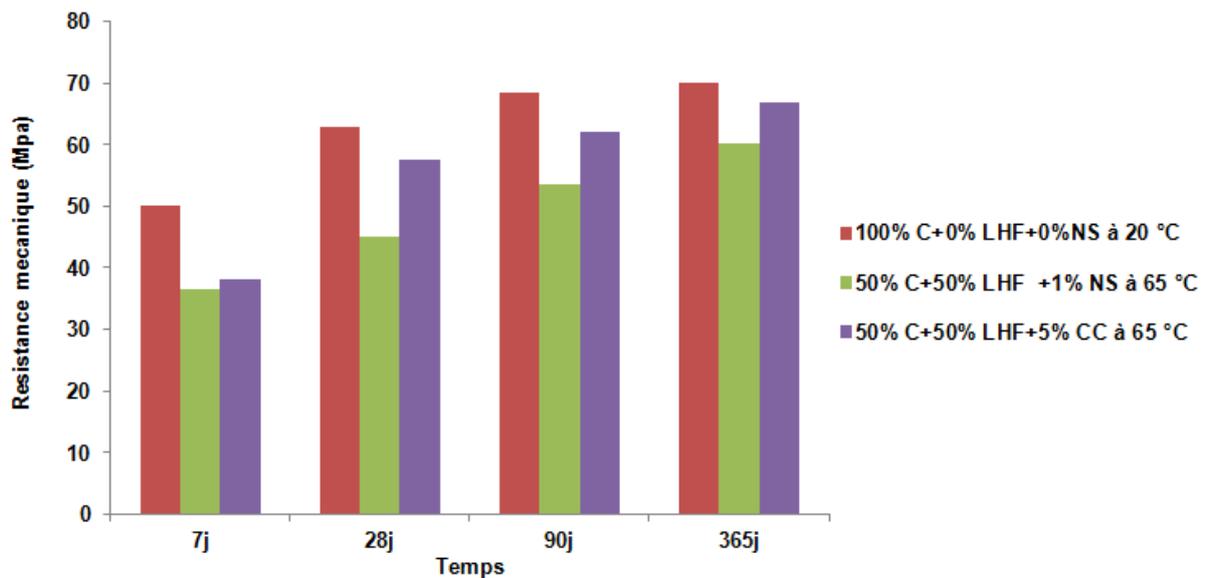


Figure 5.6 : la résistance en compression des mortiers de référence et 50% de LHF , 50%LHF+5%CC activé thermiquement entre 7j et 365 jours.

A partir de la figure 5.6 on constat que :

- L'ajout de 5% de fine de calcaire peut améliorer la résistance mécanique d'un mortier contenant 50%C+50%LHF activé thermiquement à 65°C par rapport celle d'un mortier contenant 50%C+50%LHF activé thermiquement et chimiquement des les 7 jours, mais elle reste au dessous de la résistance de référence.

3.2 Analyses microstructurales (Observations MEB)

Les observations de la microstructure des mortiers sont réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Le microscope utilisé est de type « FEI Quanta 250 ». Il permet de réaliser des observations en haute résolution de la surface d'un échantillon et est couplé à un détecteur EDX de type « Brucker XFlash 5030 » et d'un système de microanalyse chimique de type « Quantax ».

Ces images ont été prises en différentes échelles de zoom (a, b, c, d)

3.2.1 Mortier de témoin a base de ciment portland (100% C)

Un échantillon du mortier témoin a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) sur section polie (Figure 5-7). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 221 jours.

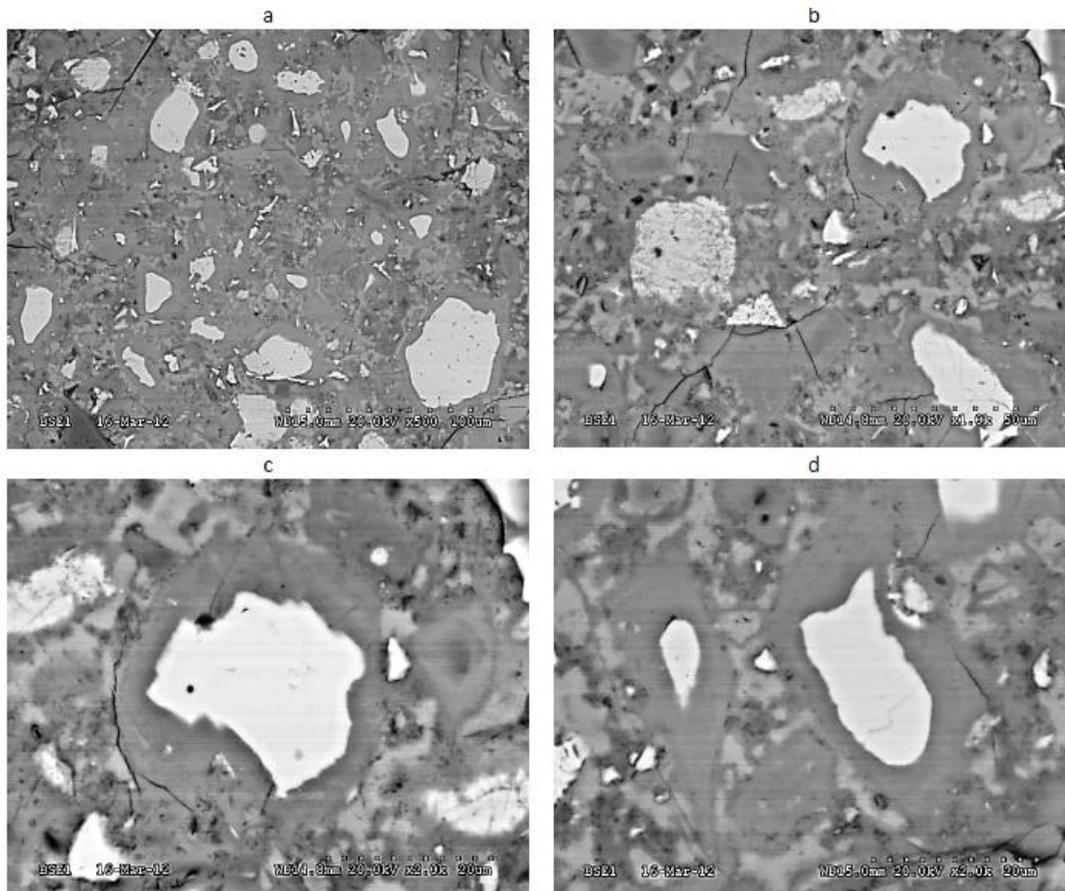


Figure 5.7 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier témoin

Les observations au MEB montrent que le mortier témoin contient :

- des grains de ciment anhydre (C_2S et C_4AF).
- des couronnes de C-S-H, L'épaisseur de ces couronnes varie entre 2 et 6 μm .

3.2.2 Mortiers de ciment et laitier (50% CEM + 50% LHF) à 65°C

Un échantillon du mortier a été observé au MEB (**Figure 5.8**). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 206 jours.

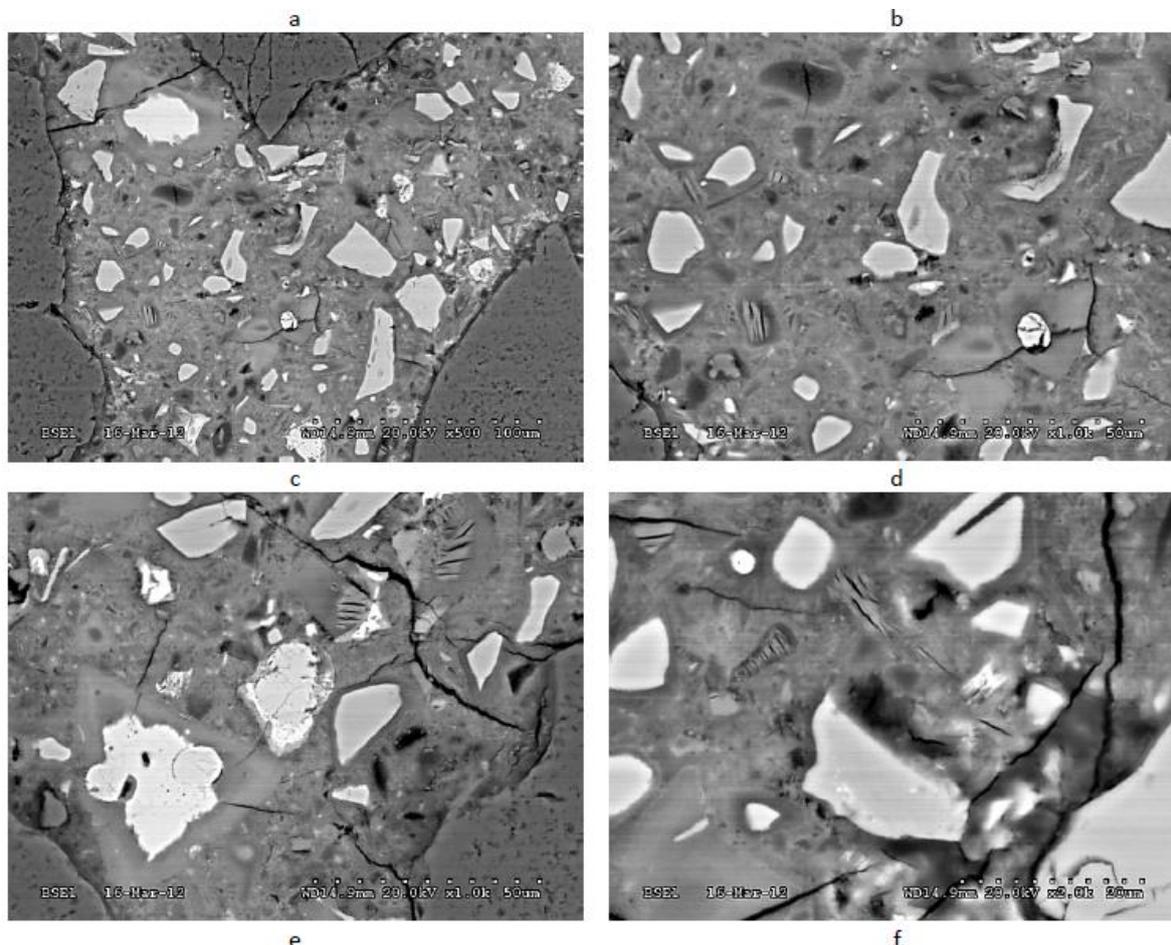


Figure 5.8 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier 50% C+50% LHF à 65 °C

Les observations au MEB de la figure 5-3 montrent que :

- les épaisseurs des couronnes de C-S-H autour des grains de ciment atteignent jusqu'à 10 µm.
- l'hydratation du laitier aurait pour effet d'accélérer également l'hydratation du ciment

3.2.3 Mortiers de ciment et laitier active (50% CEM + 50% LHF+1% SN) à 65°C

Un échantillon du mortier a été observé au MEB (**Figure 5.4**). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 183 jours.

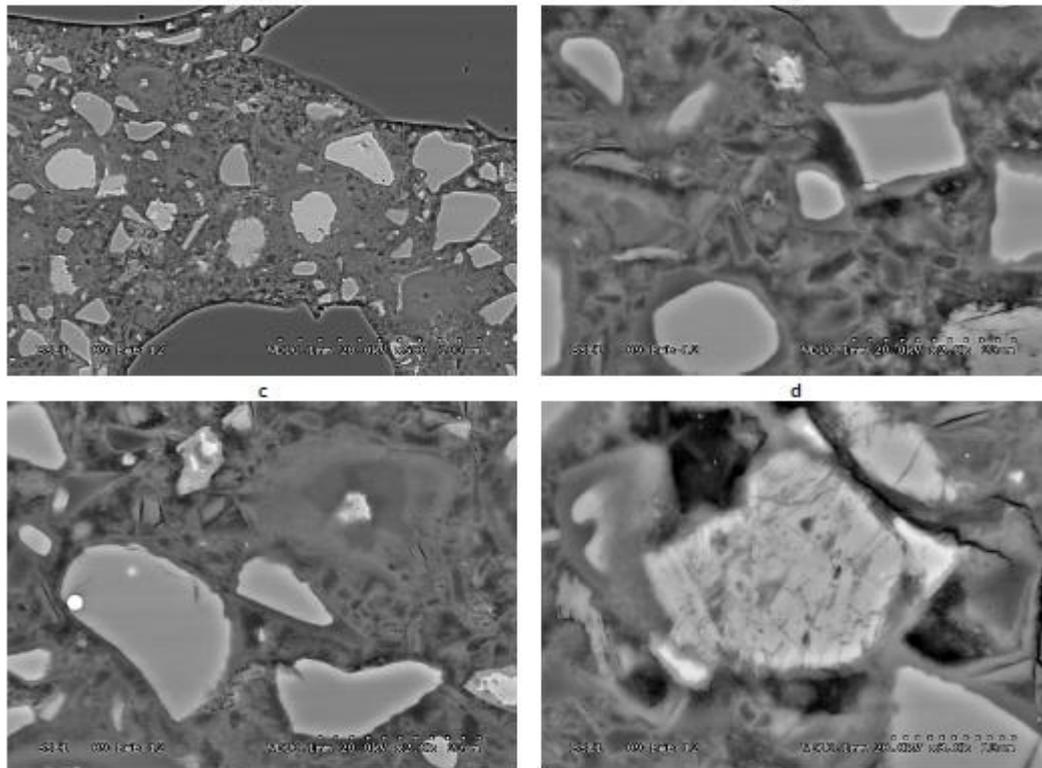


Figure 5.9 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier 50% C+50% LHF+1% NS à 65 °C

Les observations MEB de la figure ci-dessus montrent que :

- Les épaisseurs des couronnes de C-S-H autour des grains de ciment atteignent jusqu'à 10 μm .
- La présence des hydrates de sulfo-aluminate de calcium (AFm ou AFt) est peu fréquente.

4 Conclusion

Les résultats obtenus dans la présente étude nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- le sulfate de sodium semble être le plus encourageant sauf si les risques en termes de durabilité peuvent être maîtrisés.
- L'ajout d'une faible quantité de sulfate de sodium permet d'augmenter de façon assez significative la résistance à court terme des mortiers à 65°C.
- La substitution de 5 % du liant par la fine calcaire, du mortier 50% C+50% LHF+5% CC peut améliorer la résistance en compression à 65°C.

Conclusion générale

Des obstacles à l'utilisation des additions, tels que, d'un point de vue pratique, le développement plus lent des résistances qui retarde les opérations de décoffrage et ralentit l'avancement des opérations de construction d'un ouvrage. Pour lever ces obstacles, une analyse de la littérature existante a montré que l'activation des additions minérales dans les matrices cimentaires peut être de trois ordres (mécanique, thermique et chimique) mais que l'activation chimique est thermique celle qui est économiquement la plus intéressante pour l'industrie du béton.

Par ailleurs, les particules minérales peuvent réagir chimiquement avec la matrice cimentaire pour former des produits similaires à ceux résultant de l'hydratation du ciment. Ainsi, les additions de nature siliceuse peuvent présenter une plus ou moins grande activité pouzzolanique alors que les additions calcaires peuvent réagir avec la phase alumineuse du ciment.

L'objectif de ce travail de mémoire est de rechercher comment activer chimiquement les additions dans les matrices cimentaires afin de recouvrer, aux jeunes âges, un niveau de performance équivalent à celui obtenu dans les bétons sans additions. En fait, une recherche bibliographique sur l'activation chimique des additions dans la matrice cimentaire.

D'après Les travaux de SAIDAT 2013 nous avons remarqué que :

- L'activation chimique du métakaolin dans la matrice cimentaire a montré qu'il est possible de rattraper complètement le retard de résistance dès 16h,
- Les analyses quantitatives ATG ont montré qu'à 28 jours, les pâtes activées ont des teneurs en C-S-H plus faibles expliquant l'altération des résistances. L'activation favorise le développement rapide d'hydrates autour des grains de ciment et de métakaolin.

D'après Les travaux de JACQUEMOT 2014 nous avons remarqué que :

- L'activation chimique et thermique de laitier de haut fourneau LHF n'a aucune influence sur la résistance mécanique par rapport la référence ciment seul.
- l'ajout de 5% de fine de calcaire peut améliorer la résistance mécanique d'un mortier contenant 50%C+50%LHF activé thermiquement à 65°C par rapport celle d'un mortier contenant 50%C+50%LHF activé thermiquement et chimiquement dès les 7 jours, mais elle reste au dessous de la résistance de référence.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **SAIDAT F.** Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire. Thèse pour l'obtention du doctorat de l'université de Toulouse. 2013 ; 197p.
- [2] **BELHOCINE A, NAGOUDI N.** Etude experimental d'un mortier avec ajouts minéraux. Master en Genie Civil, Université KASDI Merbah – Ouargla 2014; 61p.
- [3] **BENIA M.** Influence de la surface spécifique des ciments aux ajouts minéraux sur le comportement mécanique du mortier et du béton à base de matériaux locaux. Magister Genie Civil, université de Mohamed boudiaf – M'sila.2012; 95p.
- [4] **BOUGLADA M.** Effet de l'activation du ciment avec ajout minéral par la chaux fine sur le comportement mécanique du mortier. Magister Genie Civil université de Mohamed boudiaf – M'sila .2008; 139p.
- [5] **BOUH MID M.** Elaboration d'un eco-ciment pouzzolanique a base de vase de barrage hydraulique traitee et dechet de brique de construction.Magister chimie industrielle université Mohamed boudiaf – Oran 2011; 137p.
- [6] **GERYVILLE D.** Etude et amélioration de l'activite pouzzolanique de certains matériaux silicates pour une substitution partielle du clinker dans le ciment Portland.Magister. chimie industrielle université Mohamed Boudiaf.2010;139p.
- [7] **BOUDCHICHA A.** Utilisation des additions minerales et des adjuvants fluidifiants pour l'amélioration des proprietes rheologiques et mecaniques des betons . Thèse pour l'obtention du doctorat de l'université Mentouri – Constantine 2007 ; 248p.
- [8] **JACQUEMOT F.** Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits en béton– rapporte d'étude et recherches 2015 ;177p.

- [9] **DJOBO Y.** Effets de l'incorporation d'adjuvants minéraux sur les propriétés de ciments gépolyinères a base scories volcanique – Master en chimie inorganique University of Yaounde 2013 ;70p.
- [10] **DREUX G, FESTA J.** Nouveau guide du béton et de ses constituants, Edition eyrolles 1998; 416p.
- [11] **BOUBEKEUR T.** Verification du Principe de la maturité en presence d'un ciment compose durcissant sous une température variable –Thèse doctorat génie civile université de Hassiba Benbouali de Chlef, 2015.
- [12] **NARDJES C.** Matrice cimentaire renforcé de fibres Thèse Magister Genie Civile université de mentouri constantine 2005; 162p.
- [13] **RAMACHANDRAN V, MALHOTRA V.M, JOLICOEUR C , SPIRATOS N.** Superplasticizers Properties and Applications in Concrete, Ed. CANMET, Ottawa, Canada. 1998 ; 404p.
- [14] **AITCIN P.C,** Béton de haute performance, Edition Eyrolles ,2001 ; 704p.
- [15] **CHANDAK R,YADAV R.K.** Engineering Research Volume 3 .effect of blast furnace slag powder on compressive strength of concrete.Disponible sur : <https://www.ijser.org/researchpaper/Effect-of-blast-furnace-slag-powder-on-compressive-strength-of-concrete.pdf>
- [16] **BIDJOCKA C, TUSSET J, MESSI A, PERRA J.** Etude et évaluation de l'activité pouzzolanique des pouzzolanes de Djoungo (Cameroun) – Chimie et Sciences de la Terre, 1993; 145p.
- [17] **BUATHIER S.** Modélisation en régime dynamique d'un four tournant. Rapport de DEA Procédé, Systèmes, Matériaux, Université Paul Sabatier de Toulouse,1998
- [18] **Salvador S.** Production de pouzzolanes de synthèse par calcination flash de sols argileux : étude des produits et conception d'une installation". Thèse INSA de Toulouse,1992
- [19] **KHATIB J.M, SABIR B, WILD S.** Some properties of metakaolin paste and mortar Concrete for environment enhancement and Protection Ed. Spon press,Disponinle sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610217356114>

- [20] **PALOMOA A, GRUTZECK M.W, BLANCOA M.T.** Alkali-activated fly ashes a cement for the futur. Cement and Concrete Research, Disponible sur:
<http://test.scripts.psu.edu/faculty/g/u/gur/cement%20for%20the%20future.pdf>
- [21] **CASSAGNABERE F.** "Produits préfabriqués en béton file: vers l'amélioration des performances du materiau pour mieux gerer le procede de production". Thèse INSA Toulouse. 2007; 227P.
- [22] **POLETTINI A, POMI R, FORTUNA E.** Chemical activation in view of mswi bottom ash recycling in cement-based systems". Journal of Hazardous Materials, Disponible sur :
<https://kundoc.com/pdf-chemical-activation-in-view-of-mswi-bottom-ash-recycling-in-cement-based-systems.html>
- [23] **QIAN J, SHI C, WANG Z.** Activation of blended cements containing fly ash. , Disponible sur :
http://www.academia.edu/19714327/Activation_of_blended_cements_containing_fly_ash
- [24] **SHI C., DAY R.L,** Factors affecting early hydration characteristics of alkali–slag cements. Cement and Concrete Research ,Disponible sur :
<http://demo.webdefy.com/rilem-new/wp-content/uploads/2016/10/pro072-001.pdf>