



HAL
open science

Durabilité des éco-bétons : impact d'additions cimentaires alternatives sur la corrosion des armatures dans les bétons armés

Fabien Frohard

► **To cite this version:**

Fabien Frohard. Durabilité des éco-bétons : impact d'additions cimentaires alternatives sur la corrosion des armatures dans les bétons armés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1170 . tel-01162631

HAL Id: tel-01162631

<https://theses.hal.science/tel-01162631>

Submitted on 11 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire de thèse

Présenté en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université Paris-Est Docteur de l'Université de Sherbrooke
Spécialité : Structure et Matériaux Spécialité : Génie Civil

Par

Fabien Frohard

Durabilité des éco-bétons : Impact des additions cimentaires alternatives sur la corrosion des armatures dans les bétons armés

Thèse soutenue le 15/12/2014 devant le jury composé de :

Richard Gagné	Rapporteur
Siham Kamali-Bernard	Rapporteur
Martin Cyr	Rapporteur
<u>Thierry Chaussadent</u>	Co-directeur de recherche
<u>Arezki Tagnit-Hamou</u>	Co-directeur de recherche
Alexandre Pavoine	Examineur
Loic Divet	Examineur

UNIVERSITÉ
— PARIS-EST



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE



IFSTAR

Mémoire de thèse

Présenté en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université Paris-Est
Spécialité : Structure et Matériaux

Docteur de l'Université de Sherbrooke
Spécialité : Génie Civil

Par

Fabien Frohard

Durabilité des éco-bétons : Impact des additions cimentaires alternatives sur la corrosion des armatures dans les bétons armés

Thèse soutenue le 15/12/2014 devant le jury composé de :

Richard Gagné

Rapporteur

Siham Kamali-Bernard

Rapporteur

Martin Cyr

Rapporteur

Thierry Chaussadent

Co-directeur de recherche

Arezki Tagnit-Hamou

Co-directeur de recherche

Alexandre Pavoine

Examineur

Loïc Divet

Examineur

Résumé

L'utilisation de ressources locales est une des facettes importantes du développement durable pour le secteur de la construction. Plusieurs types de sous-produits sont aujourd'hui à l'étude pour une utilisation dans les bétons en tant qu'addition cimentaire alternative, dans le but de développer des liants basés sur des ressources alternatives. La présente étude cherche à évaluer les performances de quatre types de sous-produits sur les propriétés des bétons armés vis-à-vis de la corrosion. La poudre de verre, les cendres volantes de papeterie, les cendres de boues d'épuration ou les sédiments calcinés présentent une nature minérale compatible avec un milieu cimentaire. Face à la problématique de corrosion des armatures, le béton constitue à la fois un milieu alcalin favorisant la passivité des aciers et une barrière de transport qui limite la pénétration de contaminants au sein de la matrice cimentaire (principalement les chlorures et le dioxyde de carbone). Les additions cimentaires doivent donc permettre aux aciers de développer un état passif et apporter à l'enrobage une densification afin de limiter la pénétration de contaminants jusqu'aux armatures. Les propriétés électrochimiques d'un acier au contact des additions ont été caractérisées et les propriétés de transfert des bétons face aux chlorures et au dioxyde de carbone ont été étudiées. L'utilisation de ces matériaux n'influe pas particulièrement sur le comportement des aciers. Toutefois, l'enrobage est d'une importance particulière, à la fois vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure et du dioxyde de carbone, mais aussi sur la cinétique de corrosion des armatures. La réactivité des additions impacte les propriétés de transfert qui contrôlent aussi bien la cinétique de contamination des bétons que le processus de corrosion d'armatures dépassivées.

Abstract

The use of locally available resources is a major concern for construction sector when it comes to sustainable development. In the case of concrete, a variety of by-products is currently being investigated for use as cementitious materials so as to develop concrete made out of alternative resources. The present study intends to assess the performances of four kinds of by-products corrosion related properties in reinforced concrete. Glass powder, paper mill fly ashes, sewage sludge ashes or calcined sediments exhibit a mineral nature compatible with the concrete medium. In terms of corrosion concerns, the concrete act as an alkaline medium that enable steel passivity and as a transport barrier that limits deleterious elements ingress (mainly chlorides, carbon dioxide). Thus, the use of alternatives cementitious materials should enable the passivation of steel and also provide a densification to the cover in order to limit contaminants ingress toward steel vicinity. The electrochemical properties of steel in contact with cementitious additions were characterized and the transfer properties of concrete were investigated. The use of these materials has an insignificant impact on the steel behavior. However, it was shown that the concrete cover has significant influence on both chloride and carbon dioxide ingress as well as on corrosion kinetic of the reinforcement. The reactivity of the cementitious materials impacts the transfer properties which control the kinetic of contamination of concrete and the corrosion process of non-passive steel.

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'une collaboration entre l'université de Sherbrooke et L'IFSTTAR. Au travers de ces lignes, je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à ces travaux par leur présence, leur soutien, ou leur aide.

En premier lieu, je tiens à remercier conjointement Arezki Tagnit-Hamou et Thierry Chaussadent qui ont dirigé mes recherches. Je remercie Arezki T.-H. pour son accueil au sein du groupe béton de l'université de Sherbrooke. Il a toujours su m'aiguiller et aiguïser ma curiosité de par ses conseils et ses interrogations. Les questions apportées à chacune de mes réponses m'ont amené à de nombreuses réflexions et m'ont poussé à progresser tout au long de ces années. Je remercie Thierry C. pour sa grande disponibilité et pour l'autonomie qu'il m'a procurée pendant ces travaux. Son suivi et sa rigueur ont été d'une aide tout aussi précieuse que les échanges que nous avons eu. Chacun à votre manière, m'avez épaulé dans l'aboutissement de mes travaux et je vous en remercie chaleureusement.

Ma reconnaissance va également aux membres du jury, Siham Kamali Bernard de l'INSA de Rennes, Martin Cyr de l'INSA de Toulouse, Richard Gagné de l'Université de Sherbrooke, et Alexandre Pavoine du CEREMA, pour avoir accepté d'examiner ces travaux. Vos remarques et vos critiques avisées ont été d'un très grand intérêt.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à Loïc Divet qui m'a accueilli au sein du groupe CPDM de L'IFSTTAR après m'avoir initié au domaine de la construction. Sa contribution à mes travaux ainsi que son soutien dans les épreuves m'ont grandement encouragé. Merci pour la confiance que tu m'as apporté dans ces moments de doute.

De chaque côté de l'atlantique, j'ai été honoré de côtoyer de nombreuses personnes, dont la contribution est incalculable. Une mention spéciale est portée à Ablam Zidol. Nos très nombreux échanges ont été plus que profitables. J'ai eu un réel plaisir à travailler en ta compagnie.

L'expérience dans les matériaux cimentaires dont fait preuve Gérard Platret et son équipe, Julien, Franck, Bruno m'a beaucoup aidé pour les caractérisations. David Harbec et ses connaissances dans la chimie des ciments a également beaucoup contribué à ces travaux.

Ma reconnaissance va également à tous les membres des personnels de l'IFSTTAR de Marne la Vallée et du groupe béton de l'Université de Sherbrooke. Travailler avec Nadia sur divers aspects de la corrosion a été un véritable plaisir, ainsi que côtoyer Agnès, Annie, Béatrice, Sandrine, Nicolas, Philippe, Dinarzed, Sandrine, Issam, Karim, Fabienne, Marielle, Sandrine, Laetitia et Stéphane. Il en va de même pour Rajko, Claude, Denis et Ghislaine, et Olivier.

Un grand merci à tous mes collègues amis qui m'ont entouré pendant cette période, qui ont apporté de la bonne humeur au travail ou en dehors, à Clément et Mathieu pour tous ces moments où une tête se relevait pour une question des plus tordue ; aux docteurs, Carlota, Jean, Jérémy, Mohamad et Noureddine, ou aux futurs docteurs Hajer, Manuela, Arnaud. Je pense aussi à cette grande famille que j'ai rencontrée au Québec, Djazz, Imad, Wanis, Élo, Etienne, Max et Sylvain, sans oublier Josep, Massoud, Behrouz, Ana, Beaudoin, Ailing, Jean et Sihem. Vous trouverez ici mes plus chaleureux remerciements.

Une pensée sincère va enfin à mes parents pour leur soutien systématique, à ma famille et au réconfort apporté en toutes circonstances.

Sommaire du mémoire

Introduction	21
Chapitre 1. Revue bibliographique	25
I. Contexte de l'étude	29
I.1 La construction et le développement durable	29
I.2 Gestion des sous-produits industriels.....	31
I.3 Conclusion.....	41
II. Valorisation de sous-produits industriels dans la construction.....	43
II.1 Le verre	47
II.2 Les sédiments de dragage	50
II.3 Les cendres issues de boues de traitement des eaux urbaines.....	57
II.4 Les cendres volantes de boues de papeteries	60
II.5 Conclusion.....	61
III. La corrosion dans les bétons armés	63
III.1 Généralités sur la corrosion	63
III.2 Corrosion de l'acier en matrice cimentaire.....	64
III.3 Rôle des additions vis à vis à la corrosion	73
IV. Conclusion de l'étude bibliographique.....	77
Chapitre 2. Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre	89
I. Importance du projet de recherche.....	93
II. Méthodologie de recherche	93
III. Programme expérimental.....	94
III.1 Caractérisation des matériaux.....	95
III.2 Comportement électrochimique des aciers	104
III.3 Propriétés des bétons	114
IV. Conclusion.....	120
Chapitre 3. Caractérisation des matériaux	124
I. Introduction	128
II. Propriétés physiques.....	128
II.1 Morphologie des matériaux.....	130
II.2 Granulométrie	130
II.3 Densité et surface Blaine	131

III. Composition chimique et minéralogique	133
III.1 Ciment GU	133
III.2 Additions cimentaires.....	134
IV. Caractéristiques des granulats	140
V. Conclusion.....	142
Chapitre 4. Réactivité des additions	146
I. Introduction	150
II. Hydraulicité et pouzzolanité des additions	150
III. Analyse thermodynamique de l'équilibre chimique des additions en solution	153
III.1 Équilibre ionique et potentiel réactif de la poudre de verre en solution.....	157
III.2 Équilibres ioniques et potentiel réactif des cendres volantes de papeterie en solution.....	160
III.3 Équilibres ioniques et potentiel réactif des cendres de boues d'épuration en solution.....	164
III.4 Équilibres ioniques et potentiel réactif des sédiments en solution	167
IV. Réactivité des additions en pâtes de ciment.....	169
IV.1 Consommation de portlandite par les fines.....	170
IV.2 Microscopie électronique à balayage	171
V. Conclusion.....	179
Chapitre 5. Propriétés des bétons	184
I. Introduction	188
II. Formulation des bétons.....	190
II.1 Demande en plastifiant.....	190
II.2 Demande en entraîneur d'air.....	191
III. Résistances en compression.....	192
IV. Résistance à la pénétration d'ions chlorure.....	196
V. Relation perméabilité aux ions chlorure/résistance en compression.....	199
VI. Résistivité électrique des bétons	200
VII. Carbonatation.....	202
VII.1 Cinétique de carbonatation des bétons	204
VII.2 Perméabilité aux ions chlorure des bétons carbonatés.....	206
VIII. Conclusions.....	209
Chapitre 6. Propriétés électrochimiques des aciers au contact des additions	214
I. Introduction	218
I.1 Quelques précisions à propos des essais de corrosion	219

II.	Comportement des aciers en solutions interstitielles simulées	221
III.	Comportement des aciers dans les mortiers armés	228
IV.	Contamination aux chlorures.....	233
V.	Enrobage carbonaté.....	238
VI.	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	239
VI.1	Résistivité des enrobages	242
VI.2	Analyse des spectres d'impédance	244
VII.	Conclusion.....	248
Chapitre 7. Corrosion accéléré de bétons armés.....		250
I.	Introduction	254
II.	Essai de corrosion accéléré.....	254
II.1	Principe général de l'essai.....	254
II.2	Matériaux et méthodes.....	256
III.	Résultats expérimentaux	257
IV.	Modèle électrique.....	263
V.	Conclusions et perspectives.....	267
Annexe A. Procédures de malaxage.....		274
Annexe B. Caractérisation des additions		275
I.	Ciment GU.....	276
II.	Poudre de verre (PDV).....	278
III.	Cendres volantes de papeterie (CVK).....	280
IV.	Cendres de boues d'épuration	283
IV.1	SSA#1.....	283
IV.2	SSA#2.....	286
V.	Sédiments (SED).....	289
Annexe C. Caractérisation des pâtes de ciment.....		294
I.	Poudre de verre	294
II.	Cendres volantes de papeterie	295
III.	Cendres de boues d'épuration	296
IV.	Sédiments calcinés.....	298
Annexe D. Demande en eau des additions		300
Annexe E. Corrosion accélérée.....		304

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma simplifié du procédé de production de ciment, portant une attention particulière aux émissions de CO ₂ (Habert et al. 2010).....	30
Figure 1-2 : Évolution du prix du verre récupéré (\$CA) (Recyc-Québec 2006).	32
Figure 1-3 : Filières d'élimination des sédiments continentaux.	34
Figure 1-4 : Production de boues de traitement des eaux en France. ^(a) (INSEE, 2006) ^(b) (MEEDDAT 2009).....	36
Figure 1-5 : Schéma d'une filière de traitement des eaux.....	37
Figure 1-6 : Destinations des boues de stations d'épuration en 2008 en France, statistiques nationales (MEEDAT 2009).....	38
Figure 1-7 : Pays signataires de la convention OSPAR et zone maritime concernée.....	40
Figure 1-8 : Exemple de démarche d'évaluation du potentiel de valorisation de matériaux minéraux en tant qu'addition minérale dans les matériaux cimentaires (Cyr 2003).	44
Figure 1-9 : Représentation schématique bidimensionnelle de silice (a) structure cristalline, réseau ordonné (cristobalite) (b) structure vitreuse, réseau amorphe (Zachariasen 1932).....	47
Figure 1-10 : influence du diamètre des particules de verre sur l'expansion et le développement de la résistance en compression (Idir et al. 2010).....	49
Figure 1-11 : Structure des argiles, et substitutions possibles dans la structure	54
Figure 1-12 : Étapes de la corrosion des armatures dans un béton armé (Tutti 1982).	65
Figure 1-13 : Diagramme potentiel-pH du Fer, à 25°C (Pourbaix 1966) sur lequel sont précisées les valeurs typiques prises par Un acier en matrice cimentaire saine.	66
Figure 1-14 : Formes prédominantes de l'acide carbonique en fonction du pH.....	67
Figure 1-15 : Gradient de pH au niveau du front de carbonatation (Thiery et al. 2007).	69
Figure 1-16 : Mécanisme de corrosion électrochimique (Baron & Ollivier 1996).	71
Figure 1-17 : mécanisme de corrosion en présence de chlorures (Baron & Ollivier 1996). .	72
Figure 1-18 : Schématisation du processus de corrosion selon (Raupach 1996).....	73
Figure 2-1: Programme expérimental.....	95
Figure 2-2 : Représentation schématique des transitions électroniques dans un élément..	97
Figure 2-3 : Courbe thermogravimétrique typique d'une pâte de ciment.	99
Figure 2-4 : Interactions électrons-matière (A) électrons secondaires ; (B) électrons rétrodiffusés ; (C) électrons Auger ; (D) Fluorescence X.....	100
Figure 2-5 : Acier incorporé dans un mortier.	105

Figure 2-6 : Schéma simplifié de la cellule électrochimique Ref : électrode de référence ; WE : électrode de travail, CE : contre électrode. La flèche en pointillés symbolise le contrôle du potentiel de l'électrode de travail.	106
Figure 2-7 : électrodes de travail pour les mesures en solution. L'acier est coulé dans une résine puis poli avant chaque mesure.	107
Figure 2-8 : relation entre le potentiel d'un acier avec le risque et la probabilité de corrosion.	107
Figure 2-9 : Courbe de polarisation typique d'un acier passivé.	108
Figure 2-10 : Détermination graphique du courant de corrosion et du potentiel de corrosion par les droites de Tafel.	109
Figure 2-11 : Linéarité théorique de la courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion.	110
Figure 2-12 : Hystérésis de la courbe de polarisation pouvant apparaître au voisinage du potentiel de corrosion.	111
Figure 2-13 : Représentation schématique d'une double couche (Kauffman A.H. 1997).	112
Figure 2-14 : Processus typiquement impliqués dans les spectres d'impédances électrochimique.	113
Figure 2-15 : exemple de schéma électrique représentant le système béton/armature (Gu et al. 1998).	114
Figure 2-16 : Échéancier des essais. f'_c : résistance en compression. K_{Cl} : perméabilité aux ions chlorure (ASTM 1202). K_{carbo} : cinétique de carbonatation.	115
Figure 2-17 : schéma d'une cellule de migration.	118
Figure 2-18 : Schémas du montage de mesure de résistivité.	119
Figure 2-19 : schéma d'un échantillon préparé pour la mesure de perméabilité aux ions chlorure au cours de la carbonatation du béton.	120
Figure 3-1 : Photo des matériaux cimentaires. De gauche à droite : ciment GU, PDV, CVK, SSA#1, SED. SSA#2 non représenté ici.	128
Figure 3-2 : Cliché MEB de poudre de verre.	129
Figure 3-3 : CVK (a) particules irrégulières et sphérique (b) carbone résiduel(Xie 2009).	129
Figure 3-4 : Clichés MEB des SSA#1 (a, b).	129
Figure 3-5 : Clichés MEB de SED (sédiments du Lyvet).	129
Figure 3-6 : Granulométrie des additions (a) volume cumulé (b) fréquence en volume.	131
Figure 3-7 : Granulométrie du sable utilisé pour faire les bétons, comparé aux exigences de la norme CSA A23.1.	141
Figure 3-8 : Granulométrie des granulats utilisés pour la confection de bétons, comparée aux exigences de la norme CSA A23.1.	141

Figure 4-1 . Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20 mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH) ₂).....	158
Figure 4-2 . Indices de saturation des espèces avec la solution SEI#2 (NaOH, pH≈13) et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux.....	159
Figure 4-3 : Concentration de CaO et SO ₃ en fonction de la concentration en alcalins dans le système CaO-CaSO ₄ -Na ₂ O-K ₂ O-H ₂ O (Hansen et al. 1947)	161
Figure 4-4 . Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH) ₂).....	162
Figure 4-5 : Indices de saturation des phases dans la solution SEI#2 (NaOH-pH13, et évolution théorique de la stabilité du système dans le cas d'un ajout de chaux.	163
Figure 4-6 . Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 SSA#1 et évolution théorique de la stabilité du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH) ₂).....	166
Figure 4-7 . Indices de saturation des espèces avec la solution SEI#2 (NaOH, pH≈13) et évolution théorique des indices de saturation des phases dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#2+CaOH) ₂).	167
Figure 4-8 . Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH) ₂).....	168
Figure 4-9 . Indices de saturation des phases avec la solution SEI#2 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH) ₂).....	169
Figure 4-10 : (i) Teneur en chaux des additions mesurée par ATG-ATD ; (ii) Teneur en chaux théorique issue du ciment dans l'hypothèse d'une cinétique d'hydratation constante ; (i)-(ii) chaux consommée par l'addition. Unité : pourcent de chaux en masse de pâte.....	170
Figure 4-11 : Cliché MEB-BSE d'une surface polie de la pâte de ciment P-20-PDV-0,5.....	171
Figure 4-12 : Cliché MEB-BSE sur une surface polie de la pâte de ciment P-20-CVK-0,5....	172
Figure 4-13 : (a) Cliché MEB-BSE de la surface de la pâte de ciment P-15SSA0,5. (b) Zoom sur une partie d'intérêt (d) analyse EDS de l'aluminium (d) analyse EDS du silicium (e) analyse EDS du phosphore (f) analyse EDS du calcium.....	174
Figure 4-14 : Cliché MEB-BSE d'une surface polie de la pâte de ciment P-50SSA0,6 et spectre EDS de l'inclusion minérale.	175
Figure 4-15 : (a) Cliché MEB-SE pris sur fracture fraiche de la pâte P-50SSA-0,6. (b) (c-d) Spectre EDS de surface associé aux éléments (b) Al ₂ O ₃ , (c) SiO ₂ , (d) P ₂ O ₅ , (d) CaO.....	176
Figure 4-16 : (a) Cliché MEB-SE d'hydrogrenats pris sur fracture fraiche de la pâte P-50SSA-0,6. (b) Cliché MEB-BSE des mêmes produits d'une surface polie de la pâte de ciment P-50SSA0,6. (c) Spectre EDS associé aux cristaux.....	177
Figure 4-17 : Cliché MEB-SE représentant des C-S-H globuleux sur fracture de la pâte de ciment P-50SSA0,6.	178

Figure 4-18 : Cliché MEB-BSE et analyse EDS de la surface de la pâte de ciment P-50SSA0,6.	178
Figure 5-1 : Dosage en plastifiant (barres) et affaissement (tirets) des bétons à l'état frais. Les pointillés délimitent la plage d'affaissement visée – classe de consistance S4 (NF EN 206-1 2004).	191
Figure 5-2 : Dosage en agent entraîneur d'air (barres) et quantité d'air occlus (tirets) des bétons à l'état frais. Les pointillés délimitent la plage d'air occlus visée, recommandée pour une tenue au gel-dégel (NF EN 206-1 2004).	192
Figure 5-3 : Évolution des résistances en compression des bétons, muris à 100% HR.	193
Figure 5-4 : Évolution indices d'activité des bétons, muris à 100% HR.....	195
Figure 5-5 : Perméabilité aux ions chlorure des bétons muris 28, 56 et 91 jours. (a) bétons de rapports E/L = 0,55 (b) bétons de rapport E/L = 0,4.	198
Figure 5-6 : Relation entre la perméabilité aux ions chlorure et les résistances mécaniques. Marqueurs pleins : E/L 0,4 ; marqueurs vides : E/L = 0,55. L'absence de barre d'incertitude indique une erreur inférieure à la taille du point.	199
Figure 5-7 : résistivité électrique des bétons.	201
Figure 5-8 : relation entre la résistivité des bétons et les perméabilités aux ions chlorure.	202
Figure 5-9 : Cinétique de carbonatation des bétons dans les conditions 55%HR - 4%CO ₂ . (a) E/L = 0,55 (b) E/L = 0,4.....	205
Figure 5-10 : Cinétique de carbonatation des bétons : coefficient de proportionnalité (K) entre la profondeur de carbonatation et la racine carrée du temps.....	205
Figure 5-11 : Évolution de la perméabilité aux ions chlorure : dépendance du traitement. Marqueurs pleins : murissement 100% HR ; marqueurs vides : carbonatation 55% HR, 4%CO ₂ à partir de 56 jours.	208
Figure 5-12 : Relation entre la perméabilité aux ions chlorure et la profondeur de carbonatation.	209
Figure 6-1 : Exemple d'évolution du potentiel en fonction du temps. Cas d'un acier enrobé d'un mortier.	220
Figure 6-2 : Exemple de polarisation entre -0,25 et +0,25 mV/E _{corr}	221
Figure 6-3 : pH des solutions SEI#1 et SEI#2, et potentiel des aciers immergés en solution SEI#1 et SEI#2. Les lignes pointillées représentent les valeurs de potentiels, spécifiés par l'ASTM C876, associées au risque de corrosion : faible pour E > -0,125 V/SCE ; incertain pour -0,125 < E < -0,275 V/SCE ; grand pour E < -0,275 V/SCE.	222
Figure 6-4 : Intensité de corrosion des aciers en solution. Les lignes pointillées correspondent aux plages d'intensité de référence (Broomfield 1996).	223

Figure 6-5 : Évolution de l'intensité des aciers, polarisés à 260 mV/SCE, immergés en solution SEI#1 et SEI#2 (a) suivi de l'intensité sur une durée de 16h (b) évolution aux premiers instants.....	224
Figure 6-6 : Évolution de l'intensité des aciers en solution, polarisés à 260 mV/SCE.....	225
Figure 6-7 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2.....	225
Figure 6-8 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2 associées aux cendres volantes de papeterie.....	226
Figure 6-9 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2 associée aux cendres de boues d'épurations.....	227
Figure 6-10 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2 associée aux sédiments.....	227
Figure 6-11 : Potentiels libres des aciers en mortiers armés. Les lignes pointillées représentent les valeurs de potentiels, spécifiés par l'ASTM C876, associées au risque de corrosion.....	228
Figure 6-12 : Intensité de corrosion des aciers en mortiers armés.....	229
Figure 6-13 : Essai potentiostatique : intensité résultante d'une polarisation de l'acier à 26mV/SCE dans les mortiers témoins.....	230
Figure 6-14 : Polarisation dynamique des aciers au cours de l'hydratation un enrobage de poudre de verre.....	230
Figure 6-15 : Polarisation dynamique des aciers au cours de l'hydratation des différents mortiers enrobages (a) témoin 100% ciment, (b) 20% cendres volantes de papeterie, (c) 15% cendres de boues d'épuration, (d) 16% sédiments calcinés.....	231
Figure 6-16 : Potentiel libre des aciers en mortiers contaminés aux chlorures.....	233
Figure 6-17 : Intensités de corrosion mesurées en mortiers contaminés aux chlorures. ...	234
Figure 6-18 : Évolution dans le temps de l'intensité résultante d'une polarisation des aciers (0,256mV/SCE). Enrobage contaminé par les chlorures.....	234
Figure 6-19 : Courbes de polarisation des aciers dans un enrobage contaminé par les chlorures.....	235
Figure 6-20 : Courbes de polarisation des aciers dans différents enrobage contaminé par les chlorures.....	236
Figure 6-21 : Potentiels (a) et intensité de corrosion (b) des aciers en mortier carbonaté.....	238
Figure 6-22 : Évolution dans le temps de l'intensité résultante d'une polarisation (0,256mV/SCE) des aciers dans un enrobage carbonaté.....	238
Figure 6-23 : Courbes de polarisation des aciers dont l'enrobage est carbonaté.....	239
Figure 6-24 : vue schématique de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	240
Figure 6-25 : Diagramme de bode, évolution de $ Z $ et θ en fréquence.....	240

Figure 6-26 : Diagramme de Nyquist, boucles capacitives dans le plan complexe.....	241
Figure 6-27 : Schémas électrique d'un système béton/armature. (1) cas général, (2) cas d'une fréquence comprise entre 50 Hz et 100 KHz, (3) cas d'un courant continu.	242
Figure 6-28 : Évolution de la résistivité des mortiers d'enrobage au cours de leur murissement.	242
Figure 6-29 : Relation entre la résistivité des bétons (chapitre 5) et la résistivité des mortiers.	243
Figure 6-30 : évolution des résistivités des enrobages sains (91 jours) contaminés par des chlorures ou carbonatés.....	243
Figure 6-31 : Schémas de la cellule électrochimique correspondant aux processus individuels de la corrosion d'une armature (Gulikers 2005).	244
Figure 6-32 : Spectres d'impédances (a) Nyquist, (b) Bode d'une armature dans un mortier sain (spécimen 20PDV à 91 jours).	245
Figure 6-33 : Spectres d'impédances (a) Nyquist, (b) Bode d'une armature dans un mortier contaminé par les chlorures (spécimen 20PDV à 91 jours).	245
Figure 6-34 : Spectres d'impédances (a) Nyquist, (b) Bode d'une armature dans un mortier carbonaté (spécimen 20PDV à 91 jours).	246
Figure 7-1 : schémas de l'essai de corrosion accélérée type lollipop ou NT Build (NT BUILD 356 1989) (a)vue globale (b) vue en coupe (c) photo après essai.	255
Figure 7-2 : Profondeurs de carbonatation des bétons.....	257
Figure 7-3 : Exemple d'évolution de l'intensité au cours du temps pour trois épaisseurs d'enrobage.	258
Figure 7-4 : évolution de l'intensité traversant les bétons témoins (avec et sans carbonatation accélérée).	260
Figure 7-5 : évolution de l'intensité traversant les bétons formulés avec la poudre de verre (avec et sans carbonatation accélérée).	261
Figure 7-6 : évolution de l'intensité au cours de l'essai de corrosion accélérée (Pavoine et al. 2014).	262
Figure 7-7 : Schémas électrique du système et exemple de circuit équivalent d'un béton armé dans le cas de l'essai de corrosion accélérée.	264
Figure 7-8 : schéma électrique du montage de la piscine. R_{Ω} est la résistance de 1Ω , R_{p1} est la résistance due à l'oxydation du fer, R_b est la résistance du béton et R_{sol} est la résistance de la solution de NaCl.	264
Figure 7-9 : Relation entre la résistance électrique du système et l'épaisseur d'enrobage. Adapté de (Pavoine et al. 2014).	265
Figure 7-10 : Relation entre la résistance électrique du système et l'épaisseur d'enrobage.	267

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Composition typique des verres creux (Shao et al. 2000; Idir et al. 2010; Idir 2009; Maraghechi et al. 2012; Shayan & A. Xu 2004; Shayan & A. Xu 2006).....	48
Tableau 1-2 : Répartition granulométrique pour différents sédiments.....	52
Tableau 1-3 : Composition chimique de différents sédiments.....	52
Tableau 1-4 : Composition minéralogique des sédiments de dragage.....	53
Tableau 1-5 : Variabilité de la composition de la phase minérale des cendres issues des boues de station d'épuration calcinées (Cyr et al. 2007).	57
Tableau 1-6 : Variabilité de la composition des cendres volantes issues de l'usine Kruger..	60
Tableau 2-1 : Références et provenances des matériaux.....	96
Tableau 2-2 : Formulations des mortiers préparés.....	105
Tableau 2-3 : Éléments électriques à la base des circuits équivalents et impédances associées.....	112
Tableau 2-4 : Formulations des bétons.....	116
Tableau 2-5 : Interprétation de la perméabilité d'un béton dépendamment de la charge passée (ASTM C1202 1997).	118
Tableau 2-6 : interprétation des résistivités et des perméabilités aux ions chlorure (Rupnow et al. 2011).....	119
Tableau 3-1 : Granulométrie des additions, valeurs remarquables.....	130
Tableau 3-2 : Densité, surface Blaine et BET et volume d'azote adsorbé des matériaux....	132
Tableau 3-3: Composition chimique globale (fluorescence X) et analyse chimique de la partie soluble à l'acide du ciment GU.....	133
Tableau 3-4 : Composition de Bogue du ciment.....	133
Tableau 3-5 : Composition chimique globale des additions cimentaires.....	135
Tableau 3-6 : Composition chimique de la partie soluble à l'acide.....	135
Tableau 3-7 : Récapitulatif des compositions minéralogiques du ciment et des additions cimentaires alternatives.....	136
Tableau 3-8 : Densité SSS et absorption d'eau à l'état SSS des granulats et du sable.....	142
Tableau 4-1 : Masse de chaux fixée par l'addition et leurs résidus insolubles à l'attaque acide au cours de l'essai Chapelle.....	151
Tableau 4-2 : solubilité de différents phosphates de calcium.....	152
Tableau 4-3 : pH des solutions SEI#1 et SEI#2.....	153

Tableau 4-4 : Ions mobilisés exprimé en oxydes (ppm) par les additions dans une solution d'eau distillée (SEI#1).....	154
Tableau 4-5 : Ions mobilisés exprimé en oxydes (ppm) par les additions dans une solution alcaline pH13 (SEI#2).....	154
Tableau 4-6 : Phases initiales et équilibres ioniques associés.	156
Tableau 4-7 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par la PDV en solution SEI#1 et SEI#2.....	157
Tableau 4-8 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par les CVK SEI#1 et SEI#2.	160
Tableau 4-9 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par SSA#1 dans les solutions-SEI#1 et SEI#2.....	165
Tableau 4-10 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par les sédiments-SEI#1.....	168
Tableau 4-11 : Pâtes de ciment confectionnées.	170
Tableau 5-1 : Formulations des bétons.....	189
Tableau 6-1 : récapitulatif, références et descriptions des différents mortiers et contaminations.	219
Tableau 6-2 : résumé des modes de contrôles de la corrosion principaux.....	246
Tableau 6-3 : ordres de grandeur des différents composants des circuits électriques équivalents.....	247
Tableau 7-1 : références et formulation des bétons.....	256
Tableau 7-2 : Temps d'initiation de la corrosion (en heure), dépendamment de l'épaisseur d'enrobage. Les valeurs entre parenthèses proviennent de Pavoine et al. (Pavoine et al. 2014).	259
Tableau 7-3 : Comparaison des résistivités calculées avec l'essai de migration et celles mesurées sur cylindre.....	266

Introduction

Le ciment est l'un des matériaux le plus consommé dans le monde. Le secteur de la construction, à travers l'utilisation massive de béton, est responsable de 5 à 10 % des émissions de globales de dioxyde de carbone. L'idée de béton vert est de produire des matériaux plus respectueux de l'environnement à travers l'utilisation des ressources locales en tant que granulats ou en tant qu'ajouts cimentaires. Ainsi, un certain nombre de sous-produits sont susceptibles d'être ajoutés dans les bétons. C'est notamment le cas des poudres de verre, des cendres volantes de biomasse, des boues de station d'épuration calcinées ou encore des sédiments de dragage.

Afin de comprendre les enjeux industriels liés à leur utilisation, il est tout d'abord nécessaire d'explicitier les contraintes économiques et/ou environnementales liées à ces matériaux. En effet, si ces sous-produits peuvent être considérés comme des déchets dont l'élimination ou la valorisation peut poser problème, leur exploitation en tant que constituants de béton pourrait être une voie de valorisation intéressante susceptible d'en consommer de grandes quantités.

Les possibilités de valorisation seront également développées à travers l'étude des solutions existantes ou à l'état de recherche. La construction utilise déjà de nombreux sous-produits dans les travaux de terrassements ou de remblais et en sous-couches routières. Nous nous intéresserons particulièrement à l'incorporation de ces matériaux dans des bétons en tant que constituant du béton (fines et/ou granulats). Cette application présente en effet un fort potentiel de valorisation. Incorporées sous forme de fines, trois types de réactivité peuvent être recherchés : pouzzolanique, hydraulique ou inerte. Une utilisation en tant que granulats valorise dans une moindre mesure le matériau, mais permet d'utiliser de plus grands volumes. Que ces béton-verts soient encore à l'étape de recherche ou déjà utilisés, il est nécessaire de réaliser un état des lieux des possibilités ouvertes, ainsi qu'un état des connaissances sur l'impact de ces additions sur les propriétés des bétons, notamment en termes de durabilité.

Les recherches sur l'incorporation de granulats de verre ont commencé dans les années 1960 avec (Pike et al. 1960). Mais en raison des dommages liés à la réaction alkali-granat, les recherches se sont ensuite intéressées à son incorporation sous forme de fine. Le verre présente une réactivité pouzzolanique et il est possible de substituer 20% à 30% du ciment afin d'améliorer les performances des bétons. Depuis, quelques 1200 bouteilles de verre ont été incorporées dans deux dalles expérimentales de la maison du développement durable de Montréal (Guilbeault 2011) et la Société des Alcools du Québec prévoit d'utiliser des bétons intégrant de la poudre de verre dans ses succursales au Québec.

Les sédiments sont des matériaux issus du dragage de structures portuaires ou fluviales. Ces matériaux sont principalement de nature minérale, avec présence de quartz, de mica, de feldspath, d'argiles. Des traitements peuvent être appliqués à ces sédiments pour améliorer leur comportement en matrice cimentaire (traitements thermiques, dépollution, ...). Les sédiments contiennent à la fois des sables (quartz, calcaire), des fillers (calcaire, micas) et des pouzzolanes (argiles lorsqu'elles sont activées). C'est pourquoi trois approches sont possibles pour les

intégrer dans les bétons : en substitution cimentaire, en substitution des granulats ou en combinaison des deux.

Les cendres des boues d'épuration sont des déchets ultimes provenant de l'incinération de biomasse. Ces matériaux sont polycristallins, et peuvent contenir une phase amorphe. On leur attribue une légère activité pouzzolanique, mais c'est surtout un effet filler qui peut être escompté.

Les cendres volantes alternatives produites localement sont aujourd'hui à l'étude car ces matériaux sont produits localement et, dépendamment de leur nature, peuvent exhiber des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Les cendres volantes utilisées pour cette étude proviennent de la papeterie Kruger (QC) qui co-incinère les boues de désencrage avec les chutes de bois. Ces cendres volantes sont de nature sulfo-calcique contenant également du métakaolin. Son incorporation dans les bétons peut permettre d'apporter une certaine réactivité à plus long terme.

Dans le premier chapitre, dédié à une étude bibliographique, nous verrons que des recherches ont déjà été réalisées sur tous ces matériaux. Des formulations ont été développées et certains paramètres de durabilité ont été étudiés. Il existe divers aspects liés à la durabilité d'un béton. Nous nous concentrerons principalement sur ceux liés à la corrosion des armatures du béton armé par des agents agressifs externes (chlorures, CO₂). L'effet d'additions cimentaires usuelles vis-à-vis de la corrosion sera également abordé, et des pistes de recherche seront définies, puis traitées dans le cadre de ce travail.

Dans le second chapitre, nous mettrons en valeur l'importance du sujet de recherche et nous développerons la méthodologie employée. L'origine des matériaux et les méthodes employées au cours de cette étude seront également détaillées au cours de ce chapitre. Les objectifs associés à ces travaux, précisés en préambule à ce second chapitre, sont inscrits dans la compréhension de l'apport de ces additions cimentaires alternatives face à la corrosion des armatures. En quoi ces additions peuvent influencer sur la passivité d'armatures et sur les propriétés de transfert de bétons ? Comment l'enrobage peut participer à limiter le processus global de corrosion associé aux ions chlorure ou à une carbonatation ?

Le troisième chapitre consiste en une caractérisation des propriétés physico-chimiques des additions cimentaires et des matériaux utilisés pour la confection de bétons et mortiers. Cette étape constituera une base pour la suite de l'étude.

Le quatrième chapitre s'intéressera à la réactivité des additions cimentaires alternatives. Les types de réactivité que peuvent révéler les additions (hydraulique, pouzzolanique, inerte) ont été déterminés. La réactivité des matériaux a été étudiée par des aspects thermodynamiques au travers de l'analyse de la stabilité des phases se formant en matrice cimentaire. Cela a permis de souligner la réactivité des phases « non liantes » dans les systèmes cimentaires.

Le cinquième chapitre porte sur les propriétés de bétons dans lesquels les additions cimentaires ont été valorisées. L'impact de ces fines sur les propriétés mécaniques ainsi que sur les propriétés de transfert a été analysé. Deux types d'environnements reconnus comme délétères vis-à-vis de la corrosion des armatures ont été considérés : l'un riche en chlorures, l'autre riche en dioxyde de carbone.

Introduction

Le chapitre suivant portera sur l'analyse des propriétés électrochimiques d'aciers au carbone vis-à-vis des additions cimentaires. Ainsi, l'effet des additions sur la passivation des aciers a pu être déterminé. Ensuite, le comportement des aciers a été analysé dans des milieux contaminés par des chlorures ou par carbonatation et le contrôle de la cinétique de corrosion est discuté.

Finalement, un essai de corrosion accéléré sous champ électrique a été mis en place et sera l'objet du septième chapitre. Le comportement d'armatures dans des bétons initialement sains ou carbonatés ont été testés au cours d'une contamination par des ions chlorure.

La dernière partie de ce manuscrit sera consacrée aux conclusions générales issues de l'ensemble de nos travaux de recherche et aux perspectives que nous en avons dégagées.

Chapitre 1.

Revue bibliographique

Sommaire

I.	Contexte de l'étude.....	29
I.1	La construction et le développement durable	29
I.2	Gestion des sous-produits industriels.....	31
I.2.1	Le verre.....	31
I.2.2	Les sédiments de dragage	32
I.2.3	Les boues issues du traitement des eaux.....	35
I.2.4	Règlementation de la gestion des déchets	38
I.3	Conclusion.....	41
II.	Valorisation de sous-produits industriels dans la construction.....	43
II.1	Le verre	47
II.1.1	Structure et composition.....	47
II.1.2	Le verre dans les bétons	48
II.2	Les sédiments de dragage	50
II.2.1	Caractéristiques physico-chimiques des sédiments	50
II.2.2	Les argiles dans les bétons.....	54
II.2.3	Les sédiments dans les bétons	55
II.3	Les cendres issues de boues de traitement des eaux urbaines.....	57
II.3.1	Composition des matériaux.....	57
II.3.2	Utilisation en matrice cimentaire	58
II.4	Les cendres volantes de boues de papeteries	60
II.4.1	Composition.....	60
II.4.2	Utilisation en matrice cimentaire	61
II.5	Conclusion.....	61
III.	La corrosion dans les bétons armés	63
III.1	Généralités sur la corrosion	63
III.2	Corrosion de l'acier en matrice cimentaire.....	64
III.2.1	Les phases de la corrosion	64
III.2.2	Passivité des aciers dans le béton.....	65
III.2.3	Phase d'amorçage.....	66
III.2.4	Corrosion active	70
III.3	Rôle des additions vis à vis à la corrosion	73

III.3.1 Cendres volantes.....	73
III.3.2 Laitiers	74
III.3.3 Fumées de silice	75
III.3.4 Filler calcaires	75
III.3.5 Mélanges binaires et ternaires.....	75
III.3.6 Carbonatation des ciments avec additions	76
IV. Conclusion de l'étude bibliographique.....	77

I. Contexte de l'étude

I.1 La construction et le développement durable

Le béton est l'un des matériaux le plus utilisé au monde. L'association européenne du ciment estime que 3,3 milliards de tonnes de ciment sont produites chaque année (Cembureau 2010). Quelques 6 km³ de béton sont ainsi utilisés annuellement dans le monde, majoritairement formulés à base de ciment Portland. L'idée de béton vert est de limiter l'impact environnemental sur toutes les phases du cycle de vie du béton, ce qui inclut aussi bien l'extraction des matières premières, la production des constituants, le transport des matières, la maintenance et la démolition des ouvrages (Damtoft et al. 2008).

En conséquence de l'importance des volumes considérés, la construction est responsable de 5% à 10% des rejets mondiaux de dioxyde de carbone, ce secteur est ainsi l'un des trois plus gros producteurs de CO₂ (Habert et al. 2010; Damtoft et al. 2008). Dans une optique de développement durable et afin de réduire l'empreinte carbone du secteur, il est nécessaire de se pencher sur l'origine des rejets de dioxyde de carbone.

La part de CO₂ rejeté par le secteur de la construction est imputée à la production de ciment à hauteur de 80% (Habert et al. 2010; Ellis 2004), le reste provenant de l'extraction des matières premières, du transport et de l'énergie consommée. Une analyse de cycle de vie a montré que 95% du CO₂ provient du procédé de fabrication. Réduire l'empreinte carbone du secteur passe donc inévitablement par le développement de solutions permettant de réduire les émissions dues à la production de ciment (Teller et al. 2000).

Le bilan carbone du procédé de fabrication du ciment peut être schématisé comme le montre la figure 1-1. Lors de la production de ciment, on estime que pour une tonne de clinker, 0,8 à 0,9 tonnes de CO₂ sont produites. Les deux sources majeures étant la décarbonatation du calcaire et la production d'énergie par des combustibles fossiles. On estime que ces deux sources produisent respectivement 0,54 t et 0,39 t de CO₂ par tonne de clinker (Ellis 2004; Habert et al. 2010).

De nombreuses solutions sont déjà mises en place afin de réduire l'impact environnemental du secteur de la construction. Limiter le CO₂ issu des combustibles passe par l'amélioration des rendements thermiques des fours ou l'utilisation de sources d'énergie alternatives (sous-produits, biomasse). En ce qui concerne la réduction du CO₂ formé à partir des matières premières, l'une des voies envisagées est la substitution du ciment par des additions cimentaires d'origine naturelle ou industrielle.

Les additions aujourd'hui normalisées sont les cendres volantes provenant de la combustion du charbon par pulvérisation (NF EN 450-1+A1 2007), les pouzzolanes naturelles, les laitiers de haut fourneau (NF EN 15167-1 2006), les fumées de silice (NF EN 13263-1 2005), le métakaolin (NF P18-513 2010), les fillers calcaires (NF P18-508 2012) ou siliceux (NF P18-509 2012). La nature ainsi que les propriétés requises pour leur emploi sont définies de différentes manières par les textes normatifs (NF EN 197-1 & NF EN 197-1/A3 2009; ASTM

C618-03 2003; ASTM C989-04 2004; ASTM C1240-04 2004; ASTM C911-02 2002). L'utilisation de ces matériaux spécifiques permet également une réduction du coût en matière première et apporte généralement des propriétés intéressantes aux bétons. Damtoft (Damtoft et al. 2008) estime que pour continuer à réduire la part de CO₂ provenant des matières premières, à travers la substitution du ciment par des matériaux alternatifs, trois possibilités peuvent être envisagées :

- Étendre la liste des additions cimentaires approuvées par les normes.
- Étendre les normes sur des formulations plus complexes (mélanges binaires, ternaires, quaternaires)
- Développer une méthodologie scientifique facilitant la formulation de mélanges pour une performance optimale.

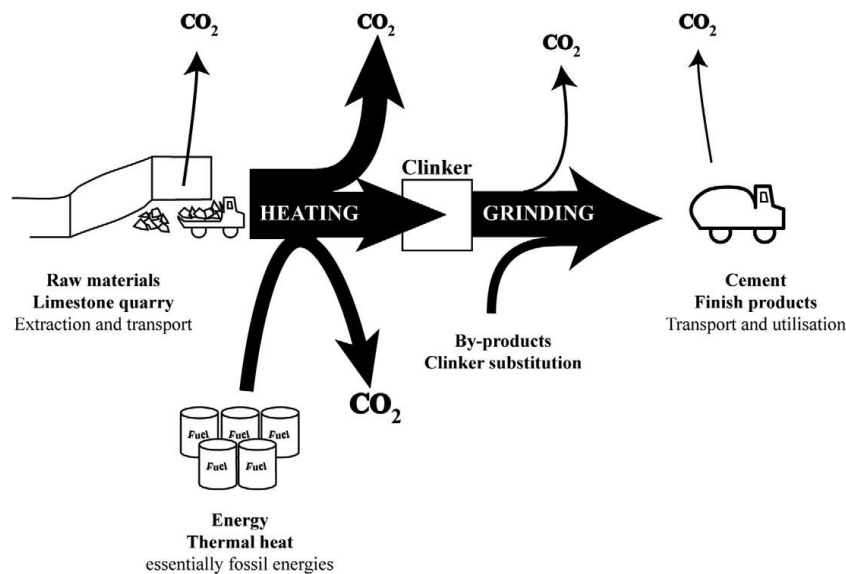


Figure 1-1 : Schéma simplifié du procédé de production de ciment, portant une attention particulière aux émissions de CO₂ (Habert et al. 2010).

Après le ciment, les seconds constituants du béton sont les granulats. Les ressources en granulats « nobles » tendent à se raréfier compte tenu de l'épuisement des ressources naturelles, de la difficulté pour ouvrir de nouvelles carrières et de l'éloignement entre les lieux d'extraction et les lieux d'exploitation des granulats.

De nombreux sous-produits de consommation, ou d'activités industrielles, sont aujourd'hui à l'étude dans l'optique d'une utilisation en tant que source de granulats ou en tant que matériau cimentaire. C'est par exemple le cas des déchets de verre, des argiles, des sédiments, ou encore des cendres provenant de combustibles alternatifs ou d'autres procédés de combustion.

Toutes ces classes de matériaux ont en commun le fait d'être issues de procédés industriels et présentent des propriétés leur permettant d'être utilisées en tant que constituants des bétons soit comme substituant du ciment, soit comme source de granulats. Ces matériaux sont considérés comme des déchets ou des sous-produits, dont l'élimination est non seulement contrainte par les volumes produits, mais aussi par des aspects réglementaires, économiques et écologiques. Afin d'en comprendre les tenants et les aboutissants, il est nécessaire de considérer le contexte de gestion de ces sous-produits industriels.

I.2 Gestion des sous-produits industriels

La gestion des déchets est devenue une problématique inévitable de nos sociétés. Qu'ils soient issus de la consommation ou de procédés industriels, les contextes sanitaires, environnementaux, économiques ou juridiques ont rendu nécessaire la mise en place de plans de gestion.

Dans le cadre de cette étude nous allons travailler sur quatre types de sous-produits de consommation ou issus d'activités industrielles :

- Le verre mixte
- Les sédiments de dragage
- Les cendres volantes issues de l'incinération de boues de papeterie
- Les cendres issues de l'incinération de boues de stations d'épuration d'eau urbaine

Nous développerons dans cette partie le contexte et les aspects relatifs à la gestion de ces matériaux.

On peut noter que, d'un certain point de vue, les industriels de la papeterie et de l'épuration des eaux urbaines sont confrontés aux mêmes contraintes quant au devenir de leurs boues. C'est pourquoi les deux produits sont traités ensemble dans cette partie. En revanche, comme nous le verrons dans la partie suivante (II Valorisation de sous-produits industriels dans la construction), ces produits ne présentent pas les mêmes propriétés, ce qui entraîne des comportements différents en matrice cimentaire. Ces deux produits seront donc traités de manière spécifique par la suite.

I.2.1 Le verre

Le verre est aujourd'hui utilisé dans une multitude d'applications comme l'emballage (verre creux), le vitrage (verre plat), l'optique, etc. Il est consommé environ 3 Mt de verre creux en France, et environ 300 000 t au Québec (Racine 2003). Ce matériau est un produit de consommation majeur et son recyclage est à présent bien ancré dans nos sociétés : Les objectifs de récupération sont de 75% en France et de 60% (pour le secteur résidentiel) à 95% (pour le secteur commercial et industriel) au Québec. Dans les faits, on estime que le recyclage du verre est en constante progression et atteint respectivement 60% et 50% en France et au Québec.

En France, les prix de récupération du verre sont négociés à l'échelle européenne. Le prix de reprise du calcin a été fixé à 22,45 €/T au 1^{er} janvier 2014 (Verre Avenir 2014). Les coûts de traitement du verre étaient de l'ordre de 17 €/T en 2007, soit environs le prix du transport. Le prix de revient est ainsi de l'ordre de 50 €/T ; ce qui est du même ordre que les matières premières (Cercle National du Recyclage 2009). Au Québec, le principal frein au recyclage est lié aux aspects économiques. D'un côté, la matière première du verre, le sable siliceux, est très abondante, elle se vend entre 30 et 40 \$CA par tonne, auquel il faut ajouter le prix des matières secondaires. De l'autre côté, comme le montre la figure 1-2 les centres de tri peuvent espérer revendre le verre incolore à un prix d'environ 35 \$CA/t, le verre coloré 15 \$CA/t, alors que le verre mixte - non trié par couleur - a une valeur nulle voire négative (entre 2 et -5 \$CA/t). Au

Québec, la pression économique est donc extrêmement contraignante pour le recyclage (Gagné 2010).

Certains centres de tri n'effectuent pas de tri par couleur, le verre se retrouve alors sous la forme de verre mixte. Au vu des considérations économiques et de la nécessité de recyclage, il est nécessaire d'ouvrir de nouvelles filières de valorisation au Québec. Différentes voies sont actuellement à l'étude (Recyc-Québec 2006) et l'incorporation de ces matériaux dans le béton est une piste prometteuse qui permettrait d'absorber d'importants volumes.

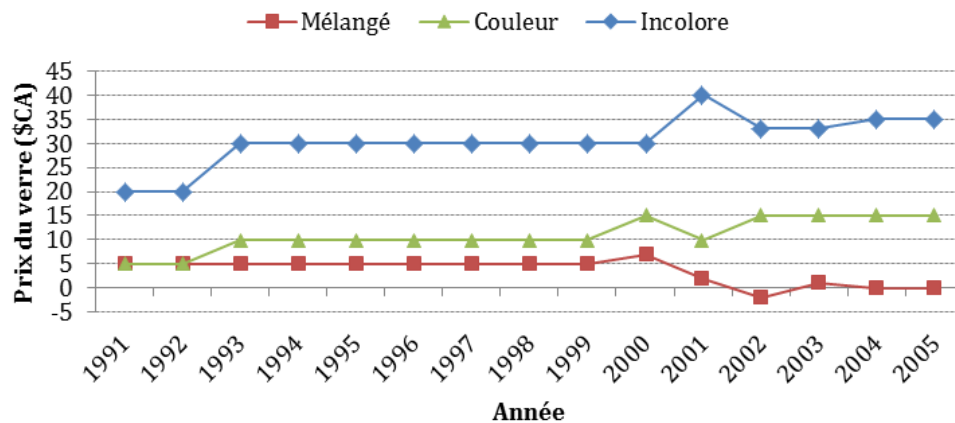


Figure 1-2 : Évolution du prix du verre récupéré (\$CA) (Recyc-Québec 2006).

1.2.2 Les sédiments de dragage

En France comme au Québec, la problématique du dragage est réelle. Qu'il soit opéré en milieu marin, portuaire ou fluvial, le dragage est une activité nécessaire. La France compte 525 000 km de cours d'eau transportant 6 Mm³ de sédiments par an (Bertheau et al. 1993). À ces cours d'eau s'ajoutent trois façades maritimes cumulant 6 500 km de littoral qui accueillent de nombreux ports dont 7 grands ports maritimes (Raujquan 2008). Au Québec aussi, la problématique du dragage est présente. Le St Laurent est le principal système hydrique. Il découle des grands lacs et se jette dans l'atlantique plus de 1500 Km plus loin. On estime à 6,9 Mt la charge de sédiment transportée par le fleuve et ses affluents (Rondeau et al. 2000).

Les sédiments ont généralement deux origines (Schneider 2001). Les sédiments d'origine endogène proviennent de la production autochtone du milieu. Les sédiments d'origine exogène, externe au milieu, ont soit une origine naturelle, provenant principalement de l'érosion des sols, ou une origine anthropique. Ainsi, l'envasement des ports est majoritairement d'origine marine, dû à l'érosion des côtes, alors que les cours d'eau sont touchés par les sédiments fluviaux. Les estuaires sont sujets à la fois à l'apport en sédiments marins et à ceux des affluents.

Les opérations de dragage sont une nécessité que plusieurs motifs justifient. Le dragage d'entretien permet de contrer l'envasement en restaurant le niveau d'eau naturel. Le dragage d'approfondissement permet d'accueillir des navires de plus grande taille et présentant des tirants d'eau supérieurs. Enfin le dragage d'aménagement permet soit d'augmenter la taille des structures et donc les volumes de marchandises échangées, soit de gagner des terres sur les mers par la création de remblais. Ainsi, environ 35 à 40 Mm³ de sédiments sont dragués chaque année en France, en grande majorité dans les ports estuariens (80%) (Raujquan 2008). Au

Québec en moyenne 450 000 m³ sont dragué annuellement dans le système hydrique du St Laurent (Rieussec 2008).

I.2.2.1 Problématique de gestion des sédiments

Les deux problématiques quant au devenir des sédiments de dragage sont d'une part, l'importance des volumes considérés rendant nécessaire un plan de gestion des matériaux extraits, et d'autre part, l'impact environnemental de l'opération qui peut, en raison d'une contamination éventuelle des sédiments, rendre nécessaire une étude et éventuellement des traitements préalables (Schneider 2001). En effet, ces dernières années, la problématique de la pollution des sédiments a pris de l'ampleur. C'est pourquoi un certain nombre de mesures ont été prises tant en France qu'au Québec pour évaluer l'impact environnemental de l'opération et ainsi protéger l'environnement, la faune, la flore et la santé humaine.

L'origine des polluants est principalement imputée aux rejets issus d'activités industrielles et urbaines. Ils sont généralement classés en trois catégories :

- Les sels nutritifs
- Les micropolluants organiques
- les métaux lourds

Les sels nutritifs (azote, phosphore, potassium) sont généralement issus des amendements agricoles.

Les polluants organiques les plus toxiques sont les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), les PCB (PolyChloroBiphényles), les TBT (TriBuTylétain) et les dioxines. Le risque de relargage de ces éléments lors d'une opération de dragage est la problématique actuelle.

Les métaux lourds, comme l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) sont considérés comme les polluants inorganiques les plus dangereux. Les fractions fines des sédiments présentent une grande affinité pour ces éléments. Dans leur rapport, (Gosselin 1999) montrent qu'environ 70% des polluants inorganiques sont contenus dans la fraction inférieure à 45 µm. Les métaux lourds peuvent être piégés sous différentes formes, en fonction des paramètres de pH, de température, de composition sédimentaire et de potentiel redox. Ainsi, ils peuvent être retrouvés sous forme ionique, complexés par la matière organique ou par des carbonates, précipité ou adsorbé à la surface des particules argileuses (Serpaud et al. 1994; Kribi 2005). À travers les différences de forces des liaisons entre ces différents modes, c'est la capacité de relargage des métaux lourds qui est importante, d'où la mise en œuvre de tests de lixiviation.

I.2.2.2 Traitements et filières d'élimination

Il existe différentes manières de gérer les sédiments de dragage. On distingue généralement deux voies : les voies aquatiques et les voies terrestres. Lorsque l'impact environnemental est faible, les sédiments peuvent être replacés en milieu aquatique. La remise en suspension est la première voie d'élimination : 38 Mm³ ont ainsi été rejetées en 2009 par la France, soit près de 90% des volumes dragués (OSPAR 2011). Ce chiffre se retrouve au Québec où 90% des volumes

dragués dans le système hydrique du St Laurent est rejeté en eau libre (Ricard & Saumure 2003).

En France, la voie de la gestion à terre est empruntée par deux types de sédiments. Ceux d'origine fluviale et ceux pollués (FFPP 2005). À partir du moment où ils sont gérés à terre, les sédiments sont considérés comme des déchets, ce qui n'empêche en rien leur valorisation (voir paragraphe I.2.4). Ces matériaux peuvent suivre des filières d'élimination, à travers un stockage avec un degré de confinement adapté ou une mise en centre d'enfouissement technique. Mais des filières de valorisation sont de plus en plus recherchées. Les matériaux peuvent ainsi être utilisés dans les filières agricoles, pour des aménagements paysagers, pour la création de remblais ou la reconstruction de sol, etc.

Dans le secteur de la construction, diverses filières sont ouvertes (figure 1-3) ou à l'étude. L'utilisation de ces matériaux permet de répondre à la fois aux besoins en granulats et à la nécessité de gestion des sédiments. Nous pouvons citer l'utilisation en sous-couche routière ou en produits du BTP comme pour la fabrication de ciment ou de mortiers (Siham et al. 2008; Limeira et al. 2011; Dalton et al. 2004; Dias et al. 2008).

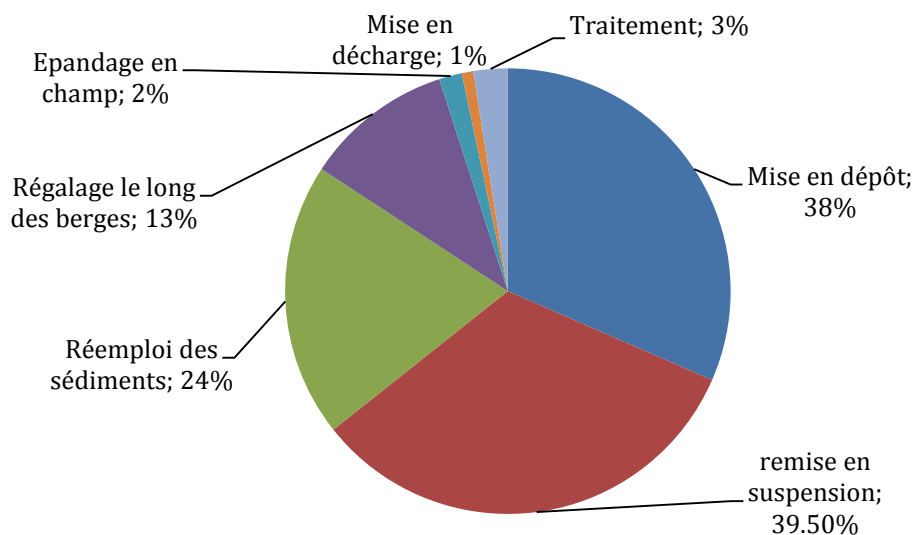


Figure 1-3 : Filières d'élimination des sédiments continentaux.

La gestion à terre des sédiments nécessite bien souvent l'application de traitements qui peuvent être motivés par plusieurs raisons. Pour des questions de volumes à gérer, les matériaux bruts sont généralement déshydratés et il est généralement accepté que cette étape constitue plutôt un prétraitement. La principale contrainte à la valorisation ou au stockage de sédiments est l'acceptabilité environnementale. À ce titre, il convient de s'assurer du relargage minime des polluants éventuels afin que les matériaux résultants ne présentent aucun danger pour l'environnement. Des traitements de décontamination peuvent donc s'avérer nécessaires. Enfin, pour des applications dans la construction, il peut être nécessaire d'éliminer l'eau, les matières organiques ou d'autres éléments comme les chlorures qui peuvent interférer avec certains constituants des bétons armés.

Diverses technologies de traitement des sédiments ont été développées ces dernières décennies. Dans sa thèse, (Kribi 2005) passe en revue les différents procédés utilisés pour

décontaminer ces matériaux. De la même manière, Mulligan et al. (Mulligan et al. 2001) discutent les moyens pour remédier aux contaminations par les métaux lourds. On peut ainsi citer les traitements suivants :

Les procédés biologiques : Adaptés pour les contaminations organiques, ces procédés sont généralement basés sur la capacité de certains micro-organismes à consommer les matières organiques, mêmes toxiques. En revanche, le processus peut être long et n'est pas utilisé quand on cherche à valoriser le matériau dans la construction.

Les procédés physico-chimiques : Divers procédés basés sur des principes physico-chimiques existent. Un simple lavage peut permettre d'éliminer les éléments indésirables dans le cas d'une faible contamination. Il peut aussi être utile d'utiliser des agents chimiques ou des solvants pour éliminer les métaux lourds faiblement fixés. Il est en revanche nécessaire de traiter les eaux usées par la suite. Ensuite, basées sur le fait que les fines concentrent une majorité des métaux lourds, des techniques de séparation granulométrique ont été développées. D'autres méthodes, basées sur l'extraction des polluants peuvent être utilisées comme la séparation gravimétrique, la flottation, la séparation magnétique, l'électromigration, la décontamination aux ultrasons...

Fixation des polluants : Le procédé de solidification/stabilisation permet de réduire la mobilité des métaux lourds par l'addition d'un liant qui solidifie et immobilise les contaminants. Les agents utilisés sont généralement le ciment hydraulique, la chaux et certaines cendres volantes.

Traitements thermiques : Les traitements thermiques à basse température (100°C à 200°C) permettent uniquement de sécher les sédiments et constitueraient plutôt un prétraitement. L'incinération aux alentours de 600°C permet l'élimination de l'eau et la combustion des matières organiques ce qui présente un grand avantage pour une valorisation dans la construction. Aux alentours de 800°C les carbonates tendent à se décarbonater et au-delà de cette température, les métaux lourds volatils comme le mercure, l'arsenic et le cadmium peuvent s'évaporer, alors que les moins volatils se retrouvent sous forme d'oxydes. L'incinération à ces températures entraîne donc une dépollution partielle des métaux lourds. À plus haute température, le procédé de « vitrification » consiste à fondre la matière en la chauffant au-delà de 1200°C, puis à la refroidir rapidement. Les minéraux sont alors fixés durablement au sein de la matrice vitreuse. L'inconvénient des traitements thermiques réside dans les coûts reliés à la forte demande en énergie, à la nécessité d'un prétraitement afin de réduire la teneur en eau et à la nécessité de traiter les effluents gazeux et liquides pollués. Les traitements thermiques permettent toutefois de détruire les matières organiques et de diminuer le volume de matière par l'obtention d'une matière totalement minérale.

1.2.3 Les boues issues du traitement des eaux

La gestion du traitement des eaux est un enjeu majeur de nos sociétés. Chaque année en France 34 milliard de m³ sont consommés par les activités industrielles ou commerciales et les quartiers résidentiels ou institutionnels (Eau France 2011). Après consommation, ces eaux se retrouvent chargées en divers polluants et doivent donc être traitées. Les eaux usées sont généralement classées en trois catégories dépendant de leur provenance :

- Eaux domestiques (ou eaux urbaines) : Elles proviennent des quartiers résidentiels ou des quartiers d'affaires et se retrouvent généralement chargées en polluants organiques (graisses, solvants, débris organiques). Elles sont collectées par un réseau collectif ou de manière individuelle.
- Eaux pluviales : Contrairement aux idées reçues, les eaux pluviales se chargent en divers polluants (hydrocarbures, résidus de pneu, huiles, métaux lourds). Elles se chargent également au contact de l'air (fumées industrielles) ou en ruisselant sur les routes, les toits... Le réseau de collecte des eaux pluviales peut être ou non connecté à celui des eaux domestiques.
- Eaux industrielles : En fonction du secteur considéré, elles peuvent présenter des compositions très variables (composés organiques, solvants, métaux lourds, micropolluants organiques, produits toxiques, acides, bases). Ces eaux sont traitées au moins en partie par les industriels. En effet, en France le rejet des effluents industriels est soumis à autorisation et ne doit présenter aucun danger pour les réseaux de collecte et ne pas perturber le fonctionnement des usines de traitement des eaux urbaines.

En termes de chiffres, en 2008 l'assainissement des eaux usées urbaines a produit plus d'un million de tonnes de matières sèches en France (1,18 Mt MS) (MEEDAT 2009) Tous secteurs confondus, L'INSEE (INSEE 2008) estime à 5 Mt de matières sèches la production de boues industrielles en France, l'industrie du papier/carton étant le deuxième secteur producteur de boues (figure 1-4).

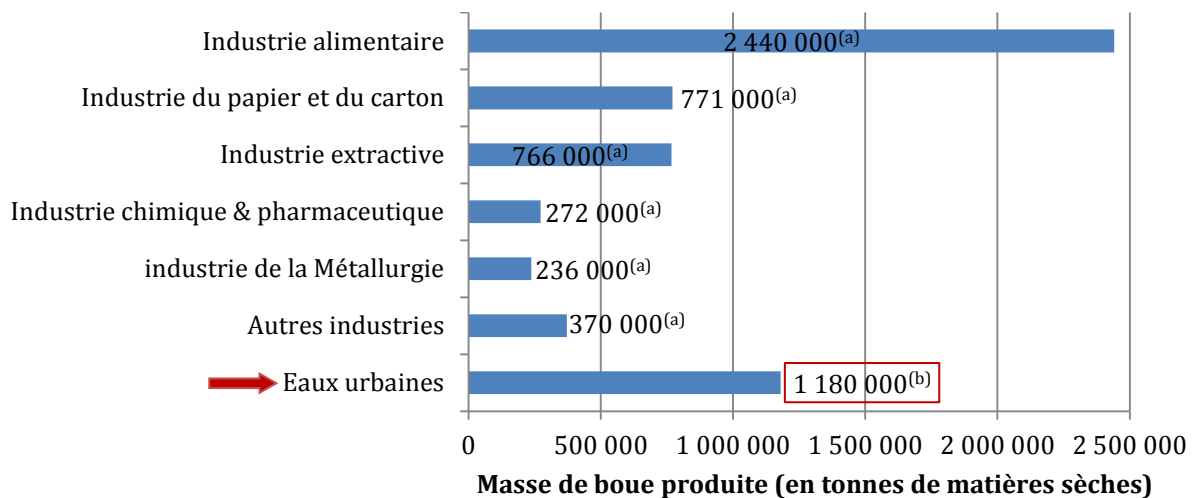


Figure 1-4 : Production de boues de traitement des eaux en France.
(^a) (INSEE, 2006) (^b) (MEEDAT 2009).

I.2.3.1 Formation des Boues

Le traitement des eaux usées conduit à la formation de sous-produits sous forme de boues. Différents procédés permettent l'épuration des eaux, le choix se faisant sur des critères économiques, dépendant principalement des volumes à traiter. Pour la plupart des eaux issues des activités industrielles, le procédé se rapproche du traitement des eaux urbaines. Au cours d'une épuration typique, les effluents subissent une succession de traitements permettant d'en

retirer les polluants de manière séquentielle, figure 1-5. Ainsi, des déchets de nature différente sont produits tout au long du procédé (Werther & Ogada 1999).

Le prétraitement des eaux usées permet de retirer les éléments les plus grossiers. Le Dégrillage consiste en une succession de grilles (de plus en plus fines) qui retiennent les déchets les plus volumineux et non solubles. Le dessablage et le dégraissage permettent d'isoler les sables par décantation et les graisses par flottation.

Le traitement primaire élimine les particules en suspension par décantation. Lors de cette étape, les seules forces de gravitation permettent la séparation eau/particules. Jusqu'à 70% des matières en suspension (MES) peuvent être retenues lors de cette étape.

Le traitement secondaire permet l'élimination des matières résiduelles en suspension. On notera que deux techniques sont couramment employées. Les traitements physico-chimiques consistent à utiliser des agents coagulants-floculants comme les sels de fer ou d'aluminium. Les traitements biologiques consistent à utiliser des bactéries pour dégrader les matières en suspension. Cependant, ce dernier procédé ne peut être appliqué aux eaux industrielles contenant une grande fraction d'éléments « non-digérables » ou de produits chimiques nuisibles aux micro-organismes.

Des traitements tertiaires peuvent être nécessaires pour éliminer des composés spécifiques nuisibles pour l'environnement : Désinfection, dénitrification, déphosphatation...

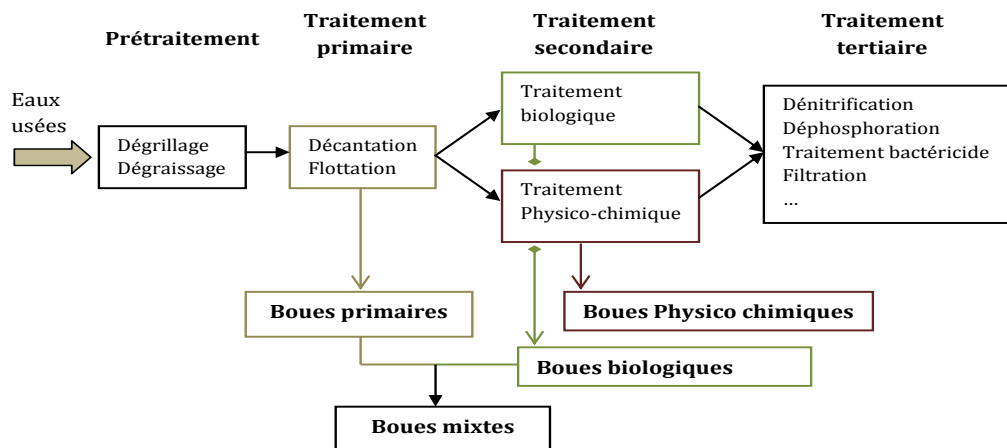


Figure 1-5 : Schéma d'une filière de traitement des eaux.

Dans l'industrie du papier, les effluents issus de la production du papier sont traités de manière similaire. Mais ce n'est pas le cas des effluents provenant du recyclage de papiers et notamment de l'étape de désencrage. Cette étape consiste à séparer les fibres des autres matières. Dans un premier temps les constituants du papier sont mis en suspension dans une solution aqueuse dont la chimie est adaptée. L'encre est ensuite éliminée par lavage ou par flottation.

I.2.3.2 Filières d'élimination des boues d'épuration

Les principales filières d'élimination des boues issues du traitement des eaux sont exposées sur la figure 1-6. Historiquement la filière agricole, la mise en décharge et l'immersion étaient les

principales filières d'élimination des boues, mais la législation est venue réguler ces pratiques. L'immersion a été bannie, des restrictions sont apparues pour limiter le relargage des polluants lors de l'épandage agricole et le développement des filières de valorisation, en substitution à la mise en décharge, a été encouragé (voir paragraphe I.2.4). En ce qui concerne les boues de désencrage, elles contiennent de forts taux de polluants. Leur élimination est restreinte à l'enfouissement ou à l'incinération.

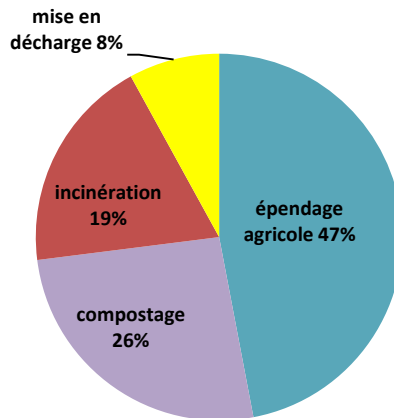


Figure 1-6 : Destinations des boues de stations d'épuration en 2008 en France, statistiques nationales (MEEDAT 2009).

L'incinération est en plein essor et se substitue aux filières historiques (agriculture et mise en décharge). Elle permet de réduire significativement les volumes à gérer, de détruire les composés toxiques organiques ainsi qu'une partie des métaux lourds et elle permet enfin de réduire significativement les désagréments olfactifs (Fytili & Zabaniotou 2008; Werther & Ogada 1999). L'incinération des boues constitue surtout une valorisation énergétique d'une biomasse ayant un pouvoir calorifique similaire au charbon. L'énergie générée par les incinérateurs peut être récupérée sous forme de chaleur et/ou d'électricité, permettant de subvenir à une partie des besoins de l'usine de traitement.

En revanche, ce procédé ne constitue pas une filière d'élimination à part entière car il reste environ 30% des matières solides initiales sous forme de cendres (Fytili & Zabaniotou 2008). Les cendres les plus grossières proviennent du foyer de combustion, on parle alors de cendres, de mâchefers ou de « bottom ashes ». Les cendres plus fines sont entraînées par les gaz de combustion et récupérées lors de leur épuration. On parle alors de cendres volantes, ou de « fly ashes ».

Ces matériaux sont ainsi de nouveaux sous-produits qui se heurtent une fois de plus à la question de leur devenir. N'étant pas recyclables et généralement concentrés en polluants, la principale voie d'élimination est la mise en décharge. L'ouverture d'une filière dans la construction pourrait permettre de valoriser ces sous-produits.

I.2.4 Règlementation de la gestion des déchets

La réglementation de la gestion des déchets a été initiée à l'échelle européenne le 15 juillet 1975 (75/442/CEE 1975) pour des raisons de santé publique et des motivations écologiques. Cette première directive a par la suite été modifiée par la loi (91/156/CEE 1991) dans laquelle

les déchets sont définis comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». Depuis, la réglementation évolue constamment et fixe de plus en plus précisément la classification et l'issue des déchets. L'objectif est de limiter au maximum la pollution des sols et des eaux lors de la réutilisation ou de l'élimination des déchets.

Ainsi, les boues issues du traitement des eaux et d'opérations de dragage, les cendres (et cendres volantes) issues de processus d'incinération, de même que les verres, sont des matériaux généralement considérés comme des déchets. On peut tout de même noter que dans certains cas spécifiques les matériaux ne sont plus considérés comme des déchets :

- Compostage de boues : la matière est considérée comme un produit.
- Extraction de matériaux de carrières : les matériaux extraits sont considérés comme des matières brutes, même s'ils proviennent de carrières sous-marines et sont dragués.
- Remise en suspension de sédiments : les sédiments qui sont remis en suspension, et qui restent donc dans le même milieu, ne sont pas considérés comme des déchets.

La réglementation concernant les différentes filières d'élimination, ou de traitement des déchets est décrite dans les paragraphes suivants. Dans un premier temps les contraintes législatives relatives à la mise en décharge sont présentées. Ensuite, le cadre législatif relatif à l'immersion de déchets est abordé, suivi de celui relatif à l'épandage agricole. Enfin, le contexte juridique de l'incinération est présenté.

I.2.4.1 Mise en décharges

En France, depuis la loi du 13 juillet 1992, la mise en décharge est réservée aux déchets ultimes afin de pousser à la valorisation et au recyclage des déchets. La notion de déchet ultime est alors définie comme « *un déchet résultant ou non d'un traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans des conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux* ». Il devient donc nécessaire de prouver le caractère « ultime » du déchet pour le placer en décharge. Il est important de noter que ce caractère ultime est évolutif car il dépend « des conditions techniques et économiques du moment ».

Les déchets concernés par la présente étude peuvent ne pas être considérés comme ultime. Les boues d'épuration ou de dragage ne sont pas des déchets ultimes car il est possible d'en extraire une part valorisable (énergétique, organique voire minérale). Le verre est recyclable ce qui en fait un déchet non-ultime. On retrouve dans cette catégorie les cendres issues de processus d'incinération.

Dans la continuité, les directives (1999/31/CE 1999; 2003/33/CE 2003), relatives à la mise en décharge des déchets, établissent les procédures et les critères d'admission de déchets en décharges. La directive (2003/33/CE 2003) norme les valeurs limites de lixiviation de polluants pour chaque classe de déchet : inerte, non-dangereux, dangereux.

I.2.4.2 Immersion de déchets

L'immersion de déchet a été une voie d'élimination très courante puisque non réglementée. La convention sur la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion de déchets, connue sous le nom de convention de Londres, a été adoptée en 1972 et a permis d'initier la réglementation de cette pratique. Entrée en vigueur en 1975, elle a pour objectif d'interdire l'immersion de déchets d'origine terrestre. Le protocole de 1996 a ensuite apporté d'importantes modifications au texte initial de 1972. Ainsi, la convention de Londres définit les matériaux interdits à l'immersion et ceux pour lesquels un permis spécifique est requis. De plus, le texte met en place les procédures d'immersion en réglementant les critères nécessaires à la délivrance d'un permis général d'immersion pour tous les autres déchets et traite de la nature des déchets autorisés, des caractéristiques du lieu d'immersion et de la méthode d'évacuation. En 2006, 81 pays avaient ratifié la convention de Londres.

À l'échelle Européenne, la convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est est entrée en vigueur en 1998 sous le nom de « Convention OSPAR ». Les 16 pays Européens ayant une façade sur l'atlantique (ou dont un de leur fleuve se déverse dans l'atlantique) ont ratifié cette convention (figure I.8). Son but est de protéger le milieu marin des activités humaines. Elle met en place des mesures de prévention et de suppression de pollution liée aux activités d'immersion. Ainsi, les types matériaux qu'il est possible d'immerger mais aussi les procédures, les autorisations, les lieux d'immersion ou encore les volumes immergeable sont définis précisément.

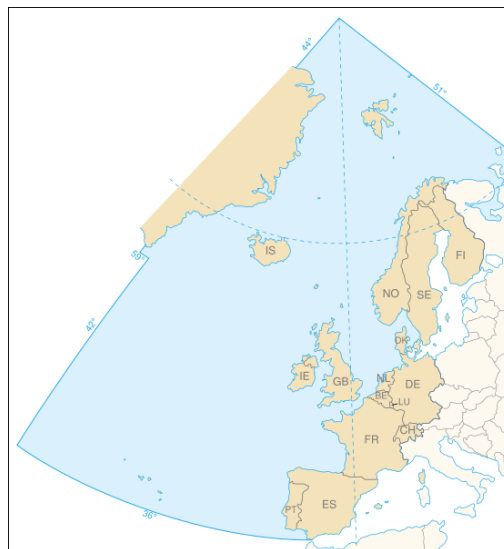


Figure 1-7 : Pays signataires de la convention OSPAR et zone maritime concernée.

Depuis 2005, l'immersion des sédiments dragués est soumise aux mêmes procédures d'autorisation ou de déclaration que les opérations de dragage. L'arrêté interministériel du 14 juin 2000, complété par l'arrête du 9 aout 2006, précise les valeurs seuils N1 et N2 à prendre en compte lors de l'analyse des échantillons de sédiments. La circulaire d'application N°2000-62 du 14 juin 2006 précise l'interprétation des résultats :

« (...) au-dessous du niveau N1, l'impact potentiel est en principe jugé d'emblée neutre ou négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental.

Toutefois, dans certains cas exceptionnels, un approfondissement de certaines données peut s'avérer utile » ; « Entre le niveau N1 et le niveau N2, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau N1. Au-delà du niveau N2, les opérations de dragage seraient susceptibles d'être interdites. Une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices notables laissent présager un impact potentiel négatif de l'opération. Il faut alors mener une étude spécifique portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment, une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu et, le cas échéant, affiner le maillage des prélèvements sur la zone concernée (afin, par exemple, de délimiter le secteur plus particulièrement concerné) ».

I.2.4.3 Filières agricoles : Épandage et compostage

L'épandage des boues est réglementé à l'échelle Européenne par la directive (86/278/CEE 1986), relative à la protection de l'environnement et notamment des sols lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture. Cette directive restreint les teneurs en métaux lourds dans les sols, dans les boues d'épandage et les composts, mais ces valeurs limites sont aussi prises en compte pour l'épandage d'autres matériaux. De plus, avec l'arrêté du 8 janvier 1998, la législation française va au-delà des exigences européennes en réduisant les valeurs seuils.

I.2.4.4 Valorisation énergétique

L'élimination des déchets par des procédés de combustion est surtout réglementée sur les aspects de rejets de polluants. L'Union Européenne (UE) fixe des mesures qui imposent notamment l'obtention d'un permis pour les installations d'incinération et des limites ont été mises en place afin de limiter les émissions de certaines substances polluantes rejetées dans l'atmosphère et dans les eaux servant de filtration des gaz.

Les industriels sont ainsi contraints de mettre en place des systèmes de filtration des gaz d'échappements, pour éviter les rejets de gaz (HCL, HF, SO₂, NO_x, CO, dioxines ...) de métaux lourds et de particules (cendres volantes). Les valeurs limites sont précisées dans la directive (2000/76/CE 2000).

La gestion des déchets ultimes est ensuite réglementée par la filière empruntée, généralement une mise en décharge, ou une réutilisation dans la construction (sous couches routières, remblais, ...).

I.3 Conclusion

D'un côté, la construction nécessite des volumes de matière très importants. Son impact environnemental est réel, tant au niveau de l'extraction et de l'utilisation de ressources naturelles qu'au niveau des rejets de gaz à effet de serre. D'un autre côté, certains secteurs industriels ou résidentiels produisent des volumes de déchets importants. Le choix des filières d'élimination de ces déchets subit des contraintes économiques, juridiques et écologiques croissantes.

Chapitre 1
Revue bibliographique

L'utilisation de sous-produits industriels en tant que constituants du béton est ainsi une des pistes envisagée pour limiter l'impact environnemental du secteur de la construction et ouvrir des voies de valorisation à des déchets dont la gestion peut poser problème ou dont la valeur est très faible. En revanche, les matériaux doivent répondre à un certain nombre de critères pour être utilisés dans ce cadre. L'étude de leur comportement en matrice cimentaire est donc une étape primordiale.

II. Valorisation de sous-produits industriels dans la construction

Nous allons, dans cette partie, réaliser un bilan de l'état des connaissances actuelles sur l'utilisation dans la construction, plus particulièrement dans les matériaux cimentaires, de certains matériaux considérés comme des déchets. L'objectif est de déterminer les modes d'utilisation existants, les traitements préalables éventuellement nécessaires, ainsi que la viabilité et la durabilité des matériaux cimentaires obtenus.

Cette étude se focalise précisément sur les quatre sous-produits présentés au préalable :

- Le verre mixte
- Les sédiments de dragage
- Les cendres volantes issues de papeterie
- Les cendres issues de la combustion des boues de stations d'épurations des eaux urbaines.

D'un point de vue général, la recherche fait état d'une variété d'applications possibles de ces matériaux dans la construction. Dans le cas d'une valorisation dans les matériaux cimentaires, les sous-produits peuvent être incorporés dans un béton ou un mortier suivant deux approches. En effet un béton étant constitué de ciment, de granulats (gravillons et sables), d'eau et d'adjuvants, on peut chercher à valoriser ces sous-produits en tant que granulats ou les utiliser en tant qu'additions minérales en substitution du ciment. Lors de l'utilisation de fines (taille inférieure à 125 μ m), on recherche généralement trois types de réactivité :

- **Hydraulique** : caractérisée par un durcissement en présence d'eau, la réaction nécessite parfois une activation (généralement par le pH).
- **Pouzzolanique** : définie comme la capacité de durcir par réaction entre la silice réactive et la chaux en milieu aqueux, produisant des C-S-H additionnels.
- **chimiquement inerte** : ne présente pas de réactivité chimique, mais augmente la compacité de l'empilement granulaire en remplissant les vides inter-granulaires. De plus, les fines inertes peuvent agir comme sites de nucléation pour l'hydratation du ciment (Lawrence et al. 2003; Lawrence 2000; Moosberg-Bustnes et al. 2004).

Quels que soient le mode d'utilisation et la réactivité des sous-produits industriels, les contraintes sont assez similaires. Les bétons résultant doivent respecter certaines propriétés afin d'assurer une mise en œuvre optimale et une pérennité aux constructions. Ainsi, l'utilisation d'une addition cimentaire ou d'un granulats alternatif doit présenter un impact limité sur l'ouvrabilité et ne nuire ni à l'hydratation ni au développement des propriétés mécaniques. De même les aspects de durabilité doivent être conservés voire développés. Cela implique notamment la résistance aux cycles de gel/dégel et une perméabilité maîtrisée. De plus, une addition cimentaire ne doit pas favoriser les réactions secondaires néfastes pour le matériau, typiquement l'alcali-réaction et la réaction sulfatique secondaire. Enfin, ces additions ne doivent pas favoriser la corrosion des armatures en acier.

Chapitre 1
Revue bibliographique

M. Cyr (Cyr 2003) a proposé une méthode d'évaluation des additions alternatives. La démarche est illustrée par la figure 1-8. La première étape consiste à caractériser les propriétés physico-chimiques du matériau brut et à évaluer son potentiel de réactivité. Le matériau peut éventuellement nécessiter des traitements afin de promouvoir son potentiel de valorisation. L'étape suivante concerne l'évaluation des matériaux par rapport aux propriétés des bétons. Cette étude technologique se concentre sur l'évolution des propriétés des bétons et mortiers avec l'ajout d'additions alternatives. Il convient de déterminer l'intérêt de l'addition sur le matériau cimentaire. Ce peut-être en termes de propriétés à l'état frais, de résistances mécaniques ou d'indicateurs de durabilité.

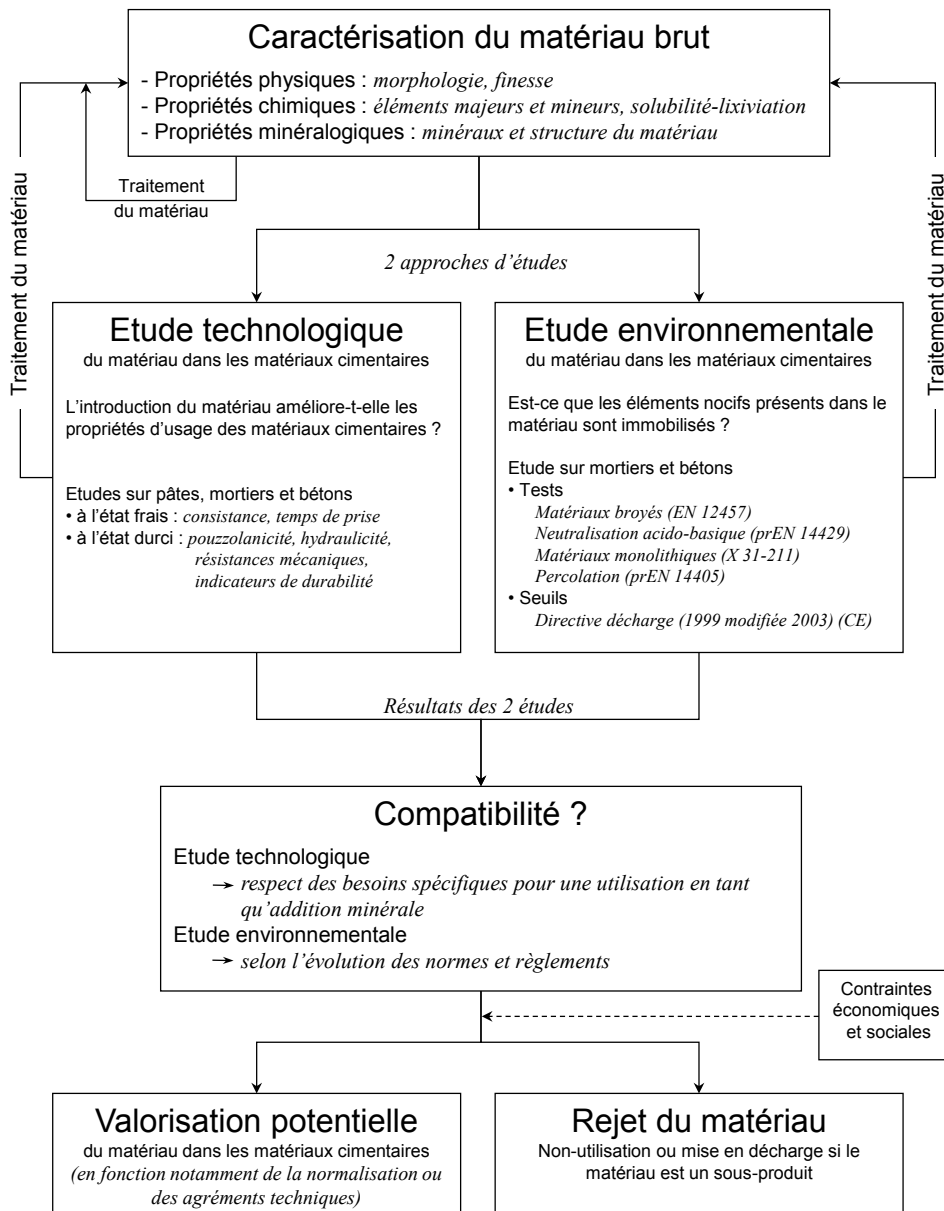


Figure 1-8 : Exemple de démarche d'évaluation du potentiel de valorisation de matériaux minéraux en tant qu'addition minérale dans les matériaux cimentaires (Cyr 2003).

Une étude environnementale portant sur l'éco-acceptabilité des matériaux est nécessaire de s'assurer que le relargage des polluants éventuels est suffisamment faible pour éviter tout risque

de pollution. Enfin, il convient de déterminer le potentiel de valorisation dépendamment des résultats obtenus, de l'adaptation des matériaux par d'éventuels traitements (thermiques, broyage, stabilisation, ...) ou enfin des contraintes socio-économiques.

Le guide d'évaluation produit par l'IFSTTAR intitulé « *contexte et méthodologie d'évaluation pour l'incorporation de constituants alternatifs dans les bétons* » (Pavoine et al. 2013) apporte des éléments supplémentaires concernant le positionnement et le domaine d'emploi dans lequel un constituant alternatif peut être utilisé. Ainsi, dépendamment de la nature ou des propriétés physico-chimiques du matériau considéré, et en considérant les risques associés aux pathologies reconnues, certains domaines d'emploi ou certains environnements doivent être évités ou peuvent au contraire être préconisés. Par ailleurs, dans le cadre d'une démarche d'écoconception, le guide recommande de positionner le constituant alternatif par une analyse de cycle de vie en comparant l'impact environnemental de la valorisation dans un élément de béton à celui de solutions existantes. Enfin, la mise en place d'essais pilotes et l'analyse d'éléments *in-situ* est recommandée afin de valider les essais en laboratoire et d'ajuster le les différentes étapes de fabrication au contraintes des chantiers.

La CSA (CSA A3004-08 E1 2008) et L'ASTM (ASTM C1709-11 2011) ont réalisé un « *guide d'évaluation des additions cimentaires alternatives* ». Les additions alternatives ne sont plus définies par leurs natures et leurs caractéristiques physico-chimiques, mais par une approche performantielle. C'est la réactivité des additions ainsi que leur impact sur les propriétés mécaniques et les indices de durabilité des bétons qui est évalué. En ce qui concerne le programme d'évaluation de l'ASTM, il se décompose en cinq phases :

- I : Caractérisation du matériau
- II : Détermination de la finesse adéquate
- III: Tests comparatifs avec les additions normalisées
- IV : Tests de performances du béton.
- V : Essais sur chantier et performances à long terme

Du point de vue de la composition élémentaire, les matériaux doivent être basés sur le système (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3). Mais la composition chimique et minéralogique doit surtout être investiguée en prenant en considération la réactivité éventuelle des éléments ou les phases présentes. La réactivité pouzzolanique des additions est reliée à la silice réactive, amorphe ou faiblement cristallisée. Mais d'autres réactions potentiellement néfastes à l'hydratation ou aux propriétés du béton armé peuvent se produire. Une attention particulière doit donc être portée sur les éléments reconnus pour affecter les propriétés des bétons (mise en œuvre, hydratation, réactions secondaires). En quelques mots, les principaux agents reconnus sont :

- **Les alcalins** (Na_2O , K_2O), responsables de la dégradation du béton par réaction avec les granulats réactifs (Jensen 1993).
- **Les sulfates** (SO_4^{2-}), reconnus pour réagir avec la phase C_3A et former de l'ettringite. Cette phase contribue à la dégradation des structures lorsqu'elle se forme de manière différée (Pavoine 2003).
- **L'oxyde de magnésium**, se substitue au calcium et provoque une perte de cohésion des C-S-H.

- **Les métaux lourds**, certains peuvent affecter la prise du ciment (Zn, Pb) en précipitant sous forme d'hydroxydes.
- **Les phosphates**, sous forme d'ions orthophosphate PO_4^{3-} , agissent comme un retardateur voire un annihilateur de prise. ils précipitent préférentiellement au ciment sous forme de phosphate de calcium. En revanche cet effet ne se retrouve plus lorsqu'ils sont incorporés sous cette dernière forme de par sa très faible solubilité (Benard 2005).
- **Les chlorures**, induisent la corrosion des armatures en acier.

La seconde étape consiste à déterminer la fraction granulométrique la plus adéquate. La finesse joue un rôle prépondérant aussi bien sur les propriétés à l'état frais que durci. Augmenter la finesse peut ainsi augmenter la réactivité d'une addition, améliorer la compacité de l'empilement granulaire et améliorer l'hydratation au jeune âge. Il peut aussi s'en suivre une augmentation de la demande en eau avec l'augmentation de la surface spécifique, ou l'ouverture de nouveaux pores. Il peut ainsi être utile de broyer le matériau ou de sélectionner une fraction granulaire spécifique. L'ASTM recommande de réaliser, sur mortier, l'étude de l'ouvrabilité et la mesure des propriétés mécaniques à 1, 3, 7, 28 jours (essais non-exhaustifs).

Pour la troisième étape, les matériaux doivent être caractérisés en comparaison avec les spécificités des additions cimentaires normalisées (cendres volantes, laitiers, fumées de silice, pouzzolanes naturelles). Des mesures de teneur en chlorures, en chaux libre, en alcalins solubles et de lixiviation de métaux lourds sont nécessaires.

La quatrième étape consiste à caractériser l'impact des additions sur les bétons, et de le comparer à celui des additions cimentaires normalisées. La campagne de caractérisation doit inclure des essais portant sur la compatibilité avec les adjuvants, les propriétés du béton à l'état frais (ouvrabilité, temps de prise, densité, ressuage) et les propriétés du béton durci (test en compression, en flexion, module élastique, retrait au séchage, résistance aux sulfates, et aux alcalins). D'autres essais comme la résistance au gel/dégel et à l'écaillage, la perméabilité aux fluides ou encore la chaleur d'hydratation sont recommandés.

La dernière étape consiste en des essais sur chantiers dans le cas où l'addition présente des propriétés intéressantes. Cette étape permet de confirmer les performances et de suivre la durabilité à long terme du matériau *in situ*.

LA CSA (CSA A3004-E1 2008) insiste également sur le contrôle des additions au cours de la production. L'objectif est de s'assurer de la constance des propriétés physico-chimiques des matériaux produits. En effet, il est important de travailler avec des matériaux dont le comportement n'évolue pas significativement.

Comme nous allons le voir par la suite, l'avancement des travaux sur les matériaux considérés dans ce travail (*i.e.* cendres de boue d'épuration, sédiments de dragage, cendres volantes de biomasse, verre) est assez variable. Certains aspects ont été traités alors que d'autres sont bien moins évalués. Par ailleurs, nous pouvons noter que les recommandations prennent en compte les aspects de corrosion des armatures uniquement à travers les propriétés de transfert, et notamment par des essais de pénétration des chlorures ou d'absorption d'eau. En revanche, les aspects de stabilité des aciers et de cinétique de carbonatation du béton ne sont pas inclus dans les programmes expérimentaux.

II.1 Le verre

II.1.1 Structure et composition

La grande majorité du verre produit pour des applications de vitrage ou de conditionnement est de type sodocalcique. Les formulations typiques sont à base de silice, auxquelles sont ajoutés des éléments mineurs permettant d'aider à la mise en œuvre ou d'adapter les propriétés du produit fini.

Le verre peut être considéré comme un solide mais aussi comme un liquide surfondu. Il est issu du refroidissement rapide d'un liquide entraînant sa vitrification. D'un point de vue structurel, le verre est généralement comparé à un liquide car il présente une structure désordonnée, comme le montre la figure 1-9 (Zachariasen 1932).

Ce réseau amorphe est basé sur un ou plusieurs éléments « formateurs de réseau », définis comme pouvant former un verre à eux seuls. Ce sont des éléments de valence élevée (4 ou 5) comme le silicium, le bore, le phosphore, formant des polyèdres, dont la structure est désordonnée à grande échelle. Dans le cas des verres sodocalciques, c'est le silicium qui forme le réseau.

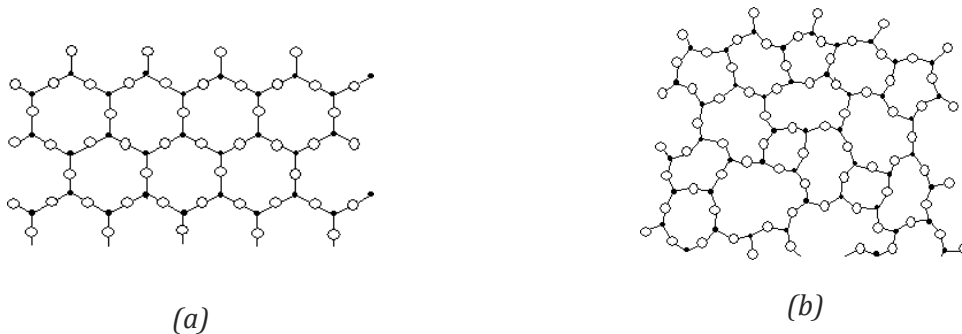
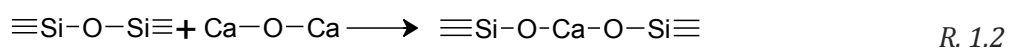
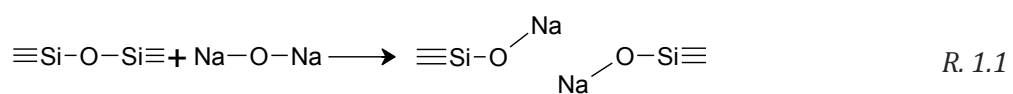


Figure 1-9 : Représentation schématique bidimensionnelle de silice (a) structure cristalline, réseau ordonné (cristobalite) (b) structure vitreuse, réseau amorphe (Zachariasen 1932).

Des « modificateurs de réseau » sont également ajoutés aux verres. Ces éléments alcalins ou alcalino-terreux, typiquement CaO et Na₂O, permettent soit d'équilibrer les charges, soit de modifier le réseau. Les alcalins (M₂O) sont appelés des « fondants ». Ils provoquent des coupures dans le réseau continu de silicium (voir R. 1.1), ce qui facilite la mise œuvre grâce à une diminution de la viscosité et de la température de fusion. L'ajout d'alcalins affecte négativement la durabilité du produit. Des éléments « stabilisants » sont donc ajoutés dans la matrice afin d'améliorer la résistance du verre face aux attaques chimiques. Ces éléments sont des alcalino-terreux (CaO, MgO), qui modifient le réseau en formant des ponts entre les polyèdres (voir R. 1.2). L'ajout d'alumine (Al₂O₃) en faible quantité permet également d'améliorer la durabilité du verre.



Enfin, on retrouve divers oxydes métalliques à l'état de trace, comme le fer, le titane, le cobalt ou le chrome. Ce sont soit des impuretés, soit des ajouts permettant d'adapter la couleur du produit fini. Le fer est toujours présent, et il est responsable de la teinte légèrement verte du verre transparent. À plus forte concentration le fer permet de donner la couleur brune au verre. Le chrome est ajouté pour obtenir la couleur verte et le cobalt permet d'obtenir un verre bleu. Les formulations typiques de verre creux, utilisées notamment pour la fabrication de bouteilles, sont présentées dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Composition typique des verres creux (Shao et al. 2000; Idir et al. 2010; Idir 2009; Maraghechi et al. 2012; Shayan & A. Xu 2004; Shayan & A. Xu 2006).

élément	Min	max	typique
SiO ₂	68,9	75	74
CaO	4,9	13	10,5
Al ₂ O ₃	1,2	3,0	1,3
Fe ₂ O ₃	0,1	0,9	0,4
P ₂ O ₅	-	-	-
MgO	0,3	1,1	0,5
SO ₃	0,07	0,21	0,2
Na ₂ O	10	16	13
K ₂ O	0,2	0,7	0,2

II.1.2 Le verre dans les bétons

Le verre peut être incorporé dans un béton suivant deux approches. Sous forme de granulats ou en tant qu'addition cimentaire. Incorporer le verre en tant que granulats a l'avantage d'utiliser de grands volumes de matière et ne nécessite pas de concassage fin. Mais la principale préoccupation dans une telle application est le risque de réaction alcali-granat. En ce qui concerne les additions de verre finement broyé, elles ont l'avantage de présenter une activité pouzzolanique et, d'un point de vue environnemental et économique, de limiter la quantité de ciment consommé. La poudre de verre ne présente pas de propriétés liantes, mais une réactivité pouzzolanique ; les auteurs la substituent au ciment dans des proportions allant jusqu'à 40% en masse (Idir et al. 2011).

II.1.2.1 Ouvrabilité

Certains travaux montrent une légère diminution de l'ouvrabilité avec le taux de substitution du ciment par du verre sous forme de fine (Ismail & Al-Hashmi 2009). Ce comportement est attribué à la géométrie des particules et à la réduction du module de finesse. En revanche, d'autres auteurs ne notent qu'un effet négligeable sur la demande en eau ou en superplastifiant (Zidol 2009).

II.1.2.2 Influence de la finesse

La finesse joue un rôle primordial dans la réactivité du verre. Il est reconnu que les fines réagissent de manière pouzzolanique et contribuent au développement des performances du béton, alors que sous forme de granulats, une réaction alcali-silice peut apparaître. La figure I.10 montre l'influence du diamètre des particules de verre sur l'expansion d'un mortier.

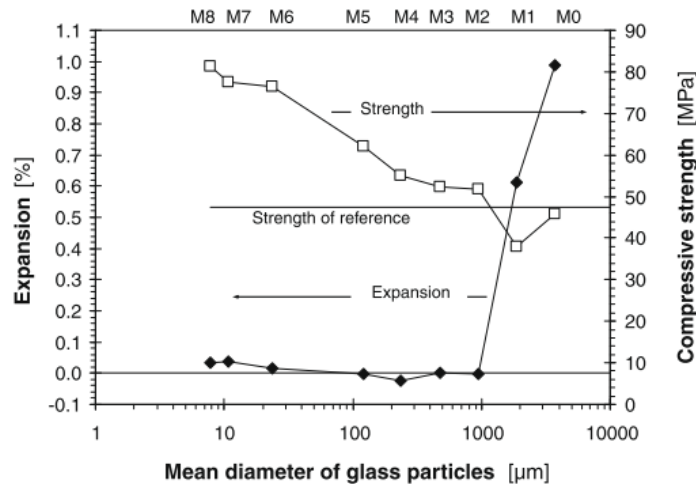


Figure 1-10 : influence du diamètre des particules de verre sur l'expansion et le développement de la résistance en compression (Idir et al. 2010).

On peut aussi noter que la finesse a un impact sur le développement de la résistance à la compression. L'activité pouzzolanique augmente ainsi avec la finesse de la poudre, ce qui confirme d'autres études. Shao et al. ont ainsi montré qu'un diamètre inférieur à 75 μm est favorable pour le développement des réactions pouzzolaniques (Shao et al. 2000).

II.1.2.3 Prise et hydratation

Schwartz et al. (Schwarz et al. 2008) ont montré qu'un remplacement de 10% du ciment par de la poudre de verre accélère l'hydratation du ciment au jeune âge. Cet effet est attribué à la forte teneur en alcalins qui tendent à accélérer l'hydratation du ciment. Au-delà de 14 jours, l'effet de dilution du ciment est prépondérant sur la réaction pouzzolanique. D'autres études montrent que la poudre finement broyée ($d_{0,5}=38 \mu\text{m}$) améliore aussi bien les propriétés mécaniques au jeune âge qu'à long terme (Shao et al. 2000), Il est toutefois important de laisser le temps aux fines de réagir puisque l'effet pouzzolanique se développe lentement.

II.1.2.4 Performances et durabilité

Les premières études concernant l'incorporation de poudre verre impliquaient l'alcali-réaction. Le verre contient en effet une forte teneur en alcalins, susceptible d'engendrer des réactions avec les granulats. Des études ont montré l'absence, voire la réduction du risque de réaction alcali-silice (Idir et al. 2010; Schwarz et al. 2008). Il a été confirmé que ces observations d'inhibition sont liées à la capacité d'absorption des alcalins par les C-S-H produits, qui présenteraient un rapport C/S inférieur à la normale (Idir et al. 2010).

Il est généralement reporté que la poudre de verre améliore les paramètres de durabilité des bétons. Il est souvent suggéré que la poudre de verre présente des propriétés pouzzoloniques similaires aux cendres volantes (Zidol et al. 2012). La perméabilité aux ions chlorure mesurée par la méthode ASTM (ASTM C1202 1997) est fortement améliorée (Schwarz et al. 2008; Mocaer 2011). De plus, la perméabilité des bétons à la poudre de verre après 56 jours de durcissement est bien moins dépendante du rapport E/L qu'un témoin confectionné avec du ciment Portland. Cet effet est attribué à la réactivité pouzzolonique du matériau qui affinerait et segmenterait la porosité des bétons (Zidol et al. 2012).

II.2 Les sédiments de dragage

Comme nous l'avons vu dans la première partie, la problématique liée aux sédiments de dragage concerne l'impact environnemental de leur gestion. Il convient donc d'évaluer les options alternatives à l'immersion. Leur utilisation dans le secteur de la construction pourrait permettre d'ouvrir une voie de valorisation tout en limitant l'utilisation de ressources naturelles. Il est d'abord nécessaire de se pencher sur les caractéristiques physico-chimiques des sédiments avant de réaliser un état des lieux de leur potentiel de valorisation en construction.

Les études portant sur la valorisation des sédiments dans les matériaux de construction font état de diverses voies possibles. Dalton et al (Dalton et al. 2004) ont montré la possibilité de fabriquer de ciment hydraulique à partir des sédiments pollués. (Siham et al. 2008; Dubois et al. 2009) ont cherché à valoriser les sédiments en tant que sous-couche pour la fabrication de routes. Des études ont été réalisées sur la fabrication de granulats légers à base de sédiments (Laurson et al. 2006) ou d'un mélange de sédiments et de boues industrielles (Wang 2009).

En ce qui concerne la valorisation des sédiments dans les bétons, deux approches sont à l'étude. Une majorité des études s'est intéressée à l'utilisation des sédiments en substitution des granulats (Limeira et al. 2011; Limeira et al. 2010b; Dias et al. 2008; Agostini 2006) et quelques études ont été réalisées sur la substitution du ciment par les sédiments (Dang 2011; Limeira et al. 2010a). Les sédiments combinent en effet des sables et des fillers de différentes natures : du quartz, du calcaire, des argiles. Alors que le quartz et le calcaire sont considérés comme inertes, les argiles peuvent présenter une activité pouzzolonique quand elles sont activées.

II.2.1 Caractéristiques physico-chimiques des sédiments

Les sédiments se caractérisent par leur granulométrie, leur composition minérale et leur composition organique. L'eau résiduelle est aussi un paramètre primordial pour les applications dans la construction. Toutes ces caractéristiques varient en fonction des lieux et des modes de dragage.

La taille des grains des sédiments est un paramètre très variable qui dépend notamment des lieux de dragage. On distingue, par granulométrie croissante, les argiles ($\emptyset < 2\mu\text{m}$), les limons ($2\mu\text{m} < \emptyset < 63\mu\text{m}$), les sables ($63\mu\text{m} < \emptyset < 2\text{mm}$), les graviers ($2\text{mm} < \emptyset < 20\text{mm}$) et les cailloux ($\emptyset > 200\text{mm}$) (Schneider 2001). Le tableau 1-2 détaille la répartition granulométrique de sédiments estuariens ayant fait l'objet d'études de valorisation dans le domaine de la construction. Il faut remarquer que les sédiments estuariens français sont principalement composés de sables et de limons, avec des traces d'argiles.

Chapitre 1
Revue bibliographique

Tableau 1-2 : Répartition granulométrique pour différents sédiments.

Source	Origine	argiles	Limon	Sables	
		< 2 μm	2 - 63 μm	fins 63 - 200 μm	grossiers 0,2 - 2 mm
(Agostini 2006)	Port de Dunkerque	5%	59%	36%	
(Boutouil 1998)	Port du Havre	4%-7%	83%-85%	12%-13%	
(Marot 1997)	Estuaires Loire et Seine	10%		90%	
(Tran 2009)	Port de Dunkerque	7%-9%	53%-75%	19%-38%	
(Tran 2009)	Scarpe (nord-Pas- de-Calais)	12%-20%	80%-71%	8% - 9%	
(Dang 2011)	Piège du lyvet, Rance Mont St Michel	7% - 14%	61% - 81%	5% - 31%	-

Les compositions chimiques de différents sédiments ayant fait l'objet de recherches pour leur valorisation dans la construction sont présentées dans le tableau 1-3. Les matériaux sont basés sur le système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. L'oxyde de fer peut être présent avec des teneurs non négligeables. Les chlorures peuvent également être présents en assez grande quantité lorsque les matériaux sont d'origine marine.

Tableau 1-3 : Composition chimique de différents sédiments.

élément	(Agostini 2006)	(Marot, 1997)	(Hamer 2002)	(Boutouil 1998)	
SiO₂	31,2	44,7	36,5	63,0	40 - 44, 1
CaO	20,6	13,8	33,3	1,8	19,9 - 20,4
Al₂O₃	16,7	23,8	6,95	11,0	8,6 - 9,4
Fe₂O₃	12,2	20,4	3,8	8,3	3,7 - 4,2
P₂O₅	0,3	0,4	-	-	-
MgO	3,4	2,2	3,75	0,9	1,8-1,9
SO₃	4,3	2,5	-	-	-
Na₂O	10,5	5,7	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-
K₂O	4,0	4,7	1,2	1,9	2,1
TiO₂	0,5	0,7	0,315	0,6	0,59 - 0,61

Notons que la composition chimique (tableau 3) et minéralogique (tableau 4) dépend de leur origine et de la nature des terrains, mais aussi de la granulométrie. Les sables et les limons proviennent de l'érosion des sols et leur nature minéralogique dépend donc des terrains érodés. Ainsi, ils sont généralement composés de quartz (SiO_2) de carbonates comme la calcite (CaCO_3) ou la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de micas et de feldspaths.

Tableau 1-4 : Composition minéralogique des sédiments de dragage.

minéral	(Agostini, 2006)	(Marot 1997)	(Boutouil 1998)	(Ramaroson 2008)	(Scordia 2008)	(Limeira et al. 2010b)
Quartz, SiO₂	xxx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx
Calcite CaCO₃	xxx	xxx	xxx	xxx	x/xx	xx
Halite (NaCl)						x
Dolomite (CaMg(CO₃)₂)	x	x	x	x	x	x
Mica - Muscovite					x	x
feldspath	x	x	x	x	x	x
Hématite					x	x

légende : xxx éléments majeur ; xx éléments secondaire ; x éléments mineur ou possible

Les fractions fines (<2 µm) sont composées de minéraux argileux. Ces aluminosilicates présentent une structure en feuillets composés de silice (tétraédrique) et d'hydroxyde d'aluminium (octaédrique). Les feuillets ainsi constitués sont liés par des liaisons faibles, de types Van-Der-walls ou liaison hydrogène. Les quatre groupes d'argile, kaolinite, illite, smectite (ou Montmorillonite), chlorite (figure 1-11) sont définis selon l'organisation de l'empilement.

Les argiles présentent des propriétés bien spécifiques. Leur faible taille et leur structure leur confèrent de très grandes surfaces spécifiques (entre 5 et 800 m²/g). Mais la principale propriété des argiles est leur capacité d'échange de charges avec l'environnement. Tout d'abord, des molécules d'eau peuvent s'incorporer entre les feuillets, modifiant la distance interfoliaire, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par une absorption d'eau et un gonflement du matériau. Ensuite, il est assez fréquent d'observer des substitutions dans la structure cristalline. On retrouve ainsi fréquemment le silicium (Si⁴⁺) substitué par l'aluminium (Al³⁺) dans les sites tétraédriques, ou l'aluminium (Al³⁺) par des éléments comme le magnésium (Mg²⁺) ou le fer (Fe²⁺, Fe³⁺), dans les sites octaédriques. Ces substitutions entraînent des dislocations dans la structure cristalline et déséquilibrent l'équilibre des charges. C'est la raison pour laquelle les argiles ont tendance à fixer les cations alcalins (Na⁺, K⁺), alcalino-terreux (Ca²⁺) ou métalliques (Mⁿ⁺) afin de compenser les charges surfaciques locales (Kribi 2005; Millrath 2003).

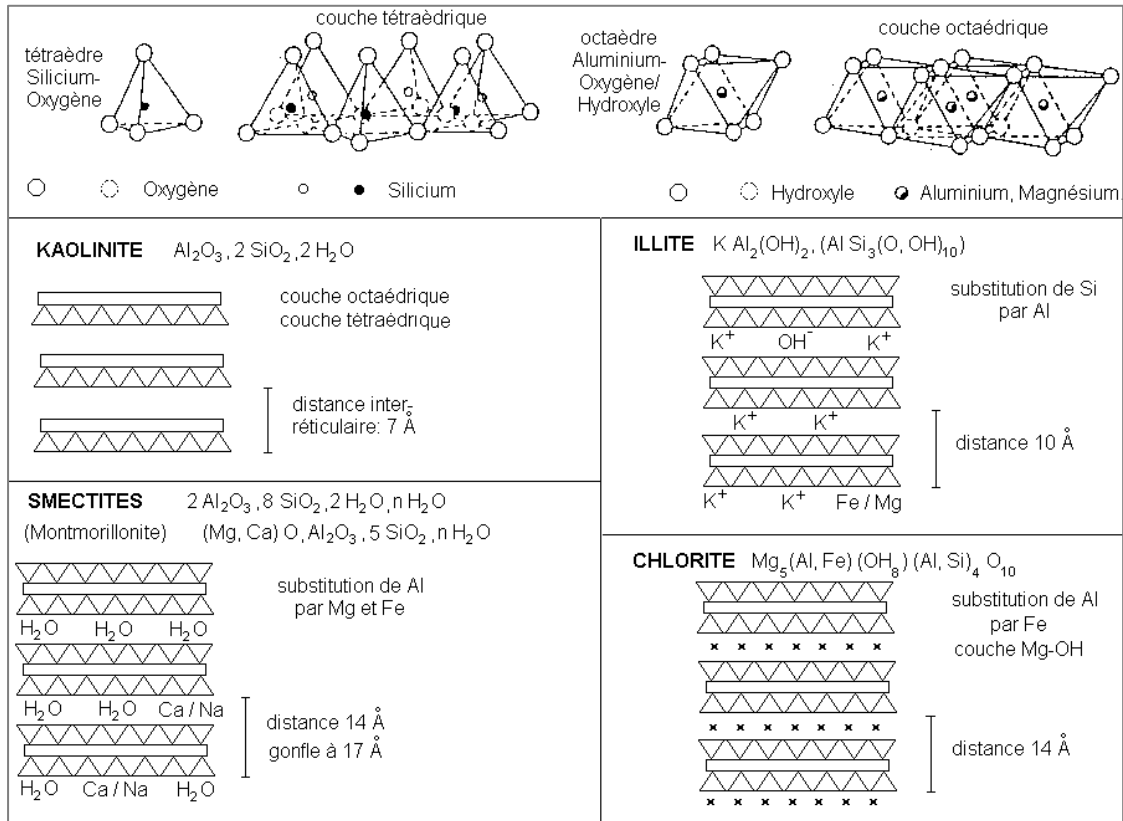


Figure 1-11 : Structure des argiles, et substitutions possibles dans la structure (source : université de picardie, U-picardie.fr).

Il faut noter que les traitements thermiques font évoluer la composition minéralogique des sédiments. Le quartz est une forme stable jusqu'à ~1000°C, température à laquelle la cristobalite est la phase stable. Vers 1500°C la fusion de la silice devient possible. Mais ces températures sont très dépendantes de la présence d'éléments trace. Les carbonates (calcite, dolomite, ...) se décarbonatent aux alentours de 800°C, les espèces se retrouvent alors sous formes d'oxydes (CaO/MgO), susceptible de s'hydrater en présence d'eau (Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂). Enfin, les argiles subissent une déshydroxylation (départ de l'eau de constitution) entre 550°C et 800°C, cette température étant dépendante du type d'argile. Cette perte d'eau de constitution peut être vue comme une transition de phase puisqu'elle s'accompagne d'une diminution de la cristallinité et permet leur activation. On notera qu'au-delà d'une certaine température, il peut y avoir d'autres changements de phase, entraînant la cristallisation d'autres aluminosilicates.

II.2.2 Les argiles dans les bétons

Dans leur étude, (He et al. 1995) se sont intéressés au comportement pouzzolanique de plusieurs argiles. Une calcination permet leur activation à travers la déshydroxylation, entraînant la formation d'une phase faiblement cristallisée et de grande réactivité. Il a été montré que la température de traitement est un paramètre primordial. Elle impacte la structure cristalline des argiles. Ainsi avec l'augmentation de la température, la quantité de phase amorphe augmente, notamment pour la kaolinite. En revanche, une trop haute température de traitement risque de faire recristalliser de nouvelles phases. Entre 800°C et 950°C, la kaolinite conduit à la formation de mullite et la montmorillonite à la formation d'alumine.

La demande en eau des argiles gonflantes (montmorillonite) est très forte pour des matériaux bruts, mais la capacité de réhydratation des matériaux apparaît diminuée voire anihilée après déshydroxylation. Les argiles non gonflantes (kaolinite, illite) présentent une demande en eau indépendante de la température de calcination.

Chaque argile présente une température de déshydroxylation optimale différente (kaolin : 650°C, Illite : 650°C, Montmorillonite : 730-740°C, ...). L'activité pouzzolanique dépend ainsi de la température de calcination mais aussi de la nature de l'argile. La kaolinite et la montmorillonite présentent des réactivités intéressantes, alors que celle de l'illite est très faible (He et al. 1995). Les auteurs montrent aussi que les produits de réaction sont les C-S-H, C_4AH_x ainsi que C_2ASH_8 , ce qui indique que Si et Al précipitent au cours de la réaction pouzzolanique. Ces résultats rejoignent les mécanismes de la réaction pouzzolanique du métakaolin discutés par A. M. Dunster (Dunster et al. 1993).

II.2.3 Les sédiments dans les bétons

Les sédiments étant principalement constitués de sable fin, de limon et d'argile, leur utilisation dans les bétons a fait l'objet de diverses études.

(Dias et al. 2008) se sont intéressés à l'utilisation de sables marins dans les bétons et ont montré que les sédiments sont adéquats pour la production de bétons. De plus, Il ressort qu'un lavage simulant 80 cm de pluie est suffisant pour ramener la concentration en chlorures à un seuil acceptable vis-à-vis de la résistance à la corrosion des aciers.

(Agostini 2006) a travaillé sur la valorisation de sédiments traités par le procédé Novosol®. La technique développée par la société Solvay consiste à traiter le matériau brut à l'acide phosphorique puis à le calciner à 650°C. Les métaux lourds sont alors fixés et la matière organique détruite. L'auteur a introduit les sédiments traités dans des bétons à différents pourcentages. La substitution d'une grande fraction de granulats (supérieure à 66%) par les sédiments traités affecte les performances mécaniques, et donne un matériau présentant un grand volume de pores et une moins bonne perméabilité. En revanche, la substitution partielle à hauteur de 33% permet d'obtenir un matériau plus performant en terme de résistance en compression et de perméabilité.

Des études menées par Limeira (Limeira et al. 2010a; Limeira et al. 2010b) ont porté sur l'utilisation des sédiments non traités dans des pâtes de ciments (substitution cimentaire) et des mortiers (substitution du ciment ou du sable). Les auteurs ont remarqué une augmentation de la demande en eau et une diminution de l'ouvrabilité des matériaux à l'état frais. De plus, ils ont montré que la substitution du ciment par les sédiments diminue les performances mécaniques des mortiers à 7 et 28 jours. En substitution des granulats dans les mortiers les résistances mécaniques peuvent être améliorées en corrigeant le squelette granulaire du béton. Dans une étude plus récente réalisée sur des bétons les auteurs (Limeira et al. 2011) ont montré que l'utilisation de sédiments en substitution du sable permet de conserver voire d'améliorer les propriétés mécaniques et les propriétés de transfert. Cet effet est associé au rôle des fines, qui, en corrigeant la granulométrie du sable, permettent d'obtenir un béton moins poreux et plus performant.

(Zri et al. 2009) ont réalisé une étude portant sur la formulation de bétons à base de sables de dragage et de sédiments non traités. D'après ces auteurs, les sédiments ne présentent pas d'activité pouzzolanique. La substitution du ciment par les sédiments donne des résultats insatisfaisants en terme de résistance mécanique et de maniabilité. En revanche, pour les formulations dans lesquelles les sédiments sont incorporés en substitution du sable, une amélioration de la compacité du mélange permet d'obtenir des résultats probants, adaptés à une classe environnementale 2b1, défini par la norme AFNOR.

(Millrath et al. 2002) ont étudié le comportement des sédiments incorporés en substitution du sable, ou en tant que filler (ajout de 0% à 30% par masse de ciment). Trois types de sédiments ont été utilisés : bruts, séchés ou traités par le procédé qu'ils ont développé (Kozlova et al. 2004). Les auteurs remarquent aussi une diminution de l'ouvrabilité lors de l'utilisation de sédiments bruts en tant que granulats (remplacement de 0% à 20% des granulats) rendant nécessaire l'utilisation de superplastifiants. De plus, il a été reconnu que les sédiments bruts tendent à ralentir la prise et l'hydratation, ce qui n'est plus le cas des sédiments traités. Ceci est expliqué par la capacité d'absorption des argiles non activées, alors qu'une fois traitées thermiquement, elles participent à l'hydratation du béton. Concernant les résistances mécaniques, les auteurs concluent qu'une utilisation sous forme brute en tant que granulats n'est recommandée que pour des applications de faible résistance mécanique. Lors de l'utilisation en tant que filler des sédiments traités, les résistances mécaniques obtenues sont intéressantes avec des indices d'activité compris entre 81 et 96%. Les auteurs montrent aussi que l'utilisation de superplastifiant permet de diminuer la demande en eau, d'homogénéiser le mélange, de prévenir la floculation des particules fines et d'améliorer ainsi l'hydratation.

La thèse de doctorat de (Dang 2011) a porté sur la valorisation de sédiments bretons dans les matériaux cimentaires. Les matériaux bruts ont été traités suivant un procédé de décantation/flottation suivi d'une calcination. Deux températures ont été testées 650°C et 850°C. Les sédiments ne présentent pas d'activité pouzzolanique au sens de la norme EN NF 196-5, mais la granulométrie est assez faible, du même ordre de grandeur que le ciment, et peut donc jouer le rôle de filler. Des pâtes de ciment réalisées présentent les hydrates typiques des matériaux cimentaires. Par ailleurs les mortiers, préparés suivant la norme (NF EN 196-1 2006), ont été testés sur les aspects mécanique et de durabilité. Les propriétés mécaniques, à 28 jours de cure dans l'eau, diminuent avec le taux de substitution, jusqu'à un taux de substitution de 16%. les mortiers présentent au minimum 75% des résistances en compression du témoin (indice d'activité). La densité et la porosité accessible à l'eau du mortier sont affectées par l'addition. La densité diminue et la porosité augmente avec l'augmentation de la teneur en sédiment. En revanche, il n'y a pas d'impact direct avec la perméabilité qui, dépendant aussi de la tortuosité et de la connectivité des pores, ne présente pas de relation directe avec la teneur en sédiments. Les propriétés de gel/dégel semblent améliorées par les sédiments à travers l'augmentation de la porosité. En revanche, la carbonatation des mortiers à base de sédiments est accélérée par rapport au mortier témoin.

II.3 Les cendres issues de boues de traitement des eaux urbaines

II.3.1 Composition des matériaux

A l'instar de la majorité des matériaux de construction, les cendres issues des boues de traitement des eaux sont basées sur le système $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tableau 1-5). La littérature montre que les boues d'épurations calcinées sont polyphasiques. Le silicium est sous forme de quartz, le calcium sous la forme de sulfates, comme le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ou l'anhydrite (CaSO_4), et on le retrouve aussi sous forme de phosphates, comme l'hydroxyapatite ou la whitlockite (respectivement $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ et $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Le calcium est dans de rares cas sous forme de chaux libre ($\text{CaO}, n\text{H}_2\text{O}$). Les cendres peuvent aussi contenir des phases minérales comme l'hématite, la magnétite ou encore des feldspaths, des micas. De plus, une phase vitreuse est généralement présente, ce qui en fait un matériau potentiellement pouzzolanique (Cyr et al. 2007).

Tableau 1-5 : Variabilité de la composition de la phase minérale des cendres issues des boues de station d'épuration calcinées (Cyr et al. 2007).

élément	Min	max	moyenne
SiO₂	14%	65%	36,1 %
CaO	1%	40%	14,8 %
Al₂O₃	4%	34%	14,2 %
Fe₂O₃	2%	30%	9,2 %
P₂O₅	<1%	27%	11,6 %
MgO	<1%	23%	2,4 %
SO₃	<1%	13%	2,8 %
Na₂O	<1%	0,9%	6 %
K₂O	<1%	3%	1,3 %
TiO₂	<1%	1%	1,1 %

Les cendres de boues d'épuration calcinées présentent souvent de fortes teneurs en phosphates. Les effets de cet élément dépendent considérablement de la forme chimique sous laquelle il se trouve. Il est considéré comme un retardateur de prise lorsqu'il est présent sous forme d'ion orthophosphate, PO_4^{3-} (provenant de la dissolution de Na_3PO_4 , K_3PO_4). En fait, les composés phosphocalciques comme l'hydroxyapatite précipitent préférentiellement aux C-S-H et tendent à former une couche sur les grains de ciment, limitant le processus de dissolution/précipitation. La prise s'en trouve alors retardée, voire inhibée (Benard 2005). Dans les cendres issues des boues d'épuration, les phosphates sont en grande partie sous forme de phosphate de calcium (Cyr et al. 2007). Les hydroxyapatites et whitlockites sont des formes cristallines stables et peu solubles et l'effet de retardateur est ainsi annihilé (Benard 2005). Les phosphates de calcium, et plus particulièrement les apatites, sont reconnus pour leur capacité à fixer divers éléments présents dans son environnement, et notamment les métaux lourds. En effet, l'hydroxyapatite est un système cristallin pouvant être fortement lacunaire. Le Ca^{2+} peut ainsi être substitué par Na^+ et Mg^{2+} ou encore de métaux comme Pb^{2+} et Fe^{2+} , Le PO_4^{3-} par CO_3^{2-} ,

et enfin le groupement hydroxyle OH⁻ par des halogènes comme F⁻ ou Cl⁻. Ce point doit être analysé plus complètement.

Les cendres de boues d'épuration calcinées peuvent aussi présenter une forte concentration en sulfates. La valeur moyenne est de 7%, ce qui est bien supérieur à la limite de 3% ou 5% fixée par respectivement par les normes européenne et américaine des cendres volantes (NF EN 450-1+A1 2007; ASTM C618-03 2003; CSA A3004-08 E1 2008).

Il en est de même pour les teneurs en alcalins, qui peuvent être supérieures aux limites fixées par l'ASTM ou la norme AFNOR, respectivement de 1,5% et 3% (NF EN 450-1+A1 2007; ASTM C618-03 2003)

II.3.2 Utilisation en matrice cimentaire

La valorisation des boues de station d'épuration dans le domaine de la construction est un sujet d'étude relativement récent. La littérature fait état de différentes voies d'utilisation dans la construction. Des investigations ont été réalisées dans des applications comme la production de briques (Weng et al. 2003; Wiebusch & Seyfried 1997), dans la fabrication d'éco-ciment (K. L. Lin et al. 2005; Yen et al. 2011), ou encore dans la fabrication de granulats légers (Laursen et al. 2006; Mun 2007; Wang 2009). D'autres recherches ont porté sur l'utilisation des boues en matrice cimentaire. Dans ce cas, on retrouve les boues sous plusieurs formes : brutes, déshydratées, séchées, ou calcinées. Nous nous intéresserons principalement aux boues calcinées utilisées en substitution du ciment.

II.3.2.1 Ouvrabilité

De nombreux auteurs rapportent une diminution de l'ouvrabilité des pâtes fraîches, ce qui est attribué à la forme irrégulière et à la porosité des boues calcinées. Certains auteurs (Monzó et al. 2003), recommandent d'ailleurs l'utilisation de plastifiants pour limiter la demande en eau supplémentaire.

II.3.2.2 Influence de la finesse

Concernant la finesse, Monzó et al. ont déterminé que 26% en masse des cendres de boues STEP présentaient une taille supérieure à 80µm. Des études concernant l'impact du broyage des boues calcinées sur les propriétés de mortiers ont été réalisées (Pan et al. 2003; Monzó et al. 2003). Il ressort que l'activité pouzzolanique augmente avec la finesse, mais aussi que l'ouvrabilité est affectée. Cet effet est attribué à une demande en eau supérieure, due d'une part à la géométrie irrégulière de la poudre et, d'autre part, à l'ouverture des pores qui étaient initialement fermés.

II.3.2.3 Prise et hydratation

La présence d'espèces organiques résiduelles et les métaux lourds peuvent nuire à la prise et à l'hydratation à court et long terme (Valls et al. 2004; Alqedra M. 2011) font ainsi apparaître que la prise et l'hydratation au jeune âge sont affectées au-delà de 10% de substitution du ciment dans des mortiers.

Le temps de prise des pâtes ou mortiers peut être allongé par l'incorporation de boues d'épuration calcinées (Pan et al. 2003; Coutand et al. 2006; Dyer et al. 2010). Ces matériaux présenteraient également une faible activité pouzzolanique. Dans la plupart des études, les mortiers montrent des propriétés mécaniques inférieures aux références mais des indices d'activités intéressants (Coutand et al. 2006; Pan et al. 2003; Cyr et al. 2007; Garcés et al. 2008).

(Dyer et al. 2010) ont étudié l'hydratation de pâtes de ciment incorporant 20%, 35% et 50% de boues calcinées. La prise, caractérisée par calorimétrie, apparaît retardée par l'ajout de boues calcinées. De plus, les auteurs ont observés un dédoublement prononcé du pic d'hydratation lors de l'incorporation des boues calcinées. Celui-ci serait attribué à la conversion de l'ettringite (AFt) en monosulfo-aluminate (AFm), associé à la forte teneur en Al_2O_3 et Fe_2O_3 présent en phase amorphe. Ces phases amorphes étant notamment des phosphates, les auteurs estiment qu'en présence de portlandite, il y aurait formation d'hydroxyapatite peu cristalline. Enfin, les auteurs ont estimé que les cendres présentent une activité pouzzolanique, associé à une diminution de la teneur en portlandite au cours du temps, lorsque les boues calcinées sont incorporées aux pâtes.

II.3.2.4 Performances et durabilité

La porosité des mortiers contenant des cendres de boues d'épuration tend à augmenter avec le taux de substitution (Yagüe et al. 2005; Garcés et al. 2008). Cela peut être attribué à la demande en eau de l'ajout. Dans leur étude, (Garcés et al. 2008) montrent tout de même que l'utilisation d'un CEM II/B (V-LL) 42,5 permet également d'obtenir des propriétés mécaniques ainsi que des porosités correctes, ce qui suggère l'effet synergétique de l'utilisation de cendres vo ajouts minéraux (cendres volantes/laitiers).

La résistance aux sulfates a été étudiée par Garcés et al. à travers le suivi du gonflement. Il a été montré que le comportement des mortiers contenant des boues calcinées est similaire à la référence, malgré la teneur en sulfates (Garcés et al. 2008).

Les aspects de durabilité des mortiers ou bétons contenant des boues de STEP séchées ont aussi été caractérisés par (Yagüe et al. 2005; Valls et al. 2004). Les auteurs ont étudié sur l'impact de la carbonatation. Les auteurs concluent que les propriétés de durabilité sont acceptables pour de faibles taux de substitution cimentaire (jusqu'à 10%). En revanche, la cinétique de carbonatation est augmentée par l'ajout des boues. D'après ces auteurs, des bétons contenant des boues séchées ne peuvent être utilisés que pour des applications spécifiques, ne nécessitant pas de hautes résistances.

La fixation des métaux lourds par la matrice cimentaire a été étudiée par différents auteurs. (Coutand et al. 2006; Cyr et al. 2007) ont montré que pour un taux de substitution cimentaire de 25% par les boues d'épuration calcinées, la lixiviation est du même ordre de grandeur que le témoin sans ajouts. (Li et al. 2001) ont réalisé des tests de lixiviation par une méthode d'extraction séquentielle (extraction dans un milieu de plus en plus agressif) et par la méthode TCLP sur des boues traitées au ciment par un procédé de solidification/stabilisation. Les auteurs concluent que le zinc, le cuivre et le plomb peuvent exister dans les phases hydratées, ou sous forme d'hydroxyde précipités à la surface des C-S-H. La lixiviation de l'hydroxyde de calcium et des C-S-H augmente ainsi le relargage des métaux lourds.

(Valls et al. 2001; Valls & Vázquez 2002) ont étudié la carbonatation de mortiers contenant des boues de STEP séchées. Ils montrent que la carbonatation augmente la lixiviation des métaux lourds. Malgré cela, les lixiviats respectent les normes Européenne en vigueur.

II.4 Les cendres volantes de boues de papeteries

Ces cendres volantes proviennent de la combustion des déchets de biomasse issus des activités papetières. Trois types de déchets sont typiquement co-incinérés: les boues de traitement des eaux servant à la fabrication de papier, les boues de désencrage, et les déchets de papeterie (bois, rebus de papiers,...). Nous nous intéresserons plus particulièrement aux cendres volantes issues de l'Usine Kruger (Sherbrooke, Québec) où les déchets de biomasse sont incinérés dans un four à lit fluidisé, dans un but de récupération d'énergie.

II.4.1 Composition

La composition des cendres est assez variable. Des études préalables (Roby 2010; Xie 2009) ont montré la grande dispersion de la composition des cendres (tableau 1-6). Ceci est dû aux paramètres du procédé de combustion (température, temps), ainsi qu'aux types de combustibles utilisés, l'usine récupère en effet les boues des usines présentes aux alentours.

Tableau 1-6 : Variabilité de la composition des cendres volantes issues de l'usine Kruger.

élément	Min	max
SiO₂	20,2%	35,5%
CaO	31,4%	49,6%
Al₂O₃	10,2%	20,6%
Fe₂O₃	1,6%	2,0%
P₂O₅	0,6%	1,0%
MgO	1,9%	3,0%
SO₃	1,6%	8,0%
Na₂O	0,4%	0,7%
K₂O	0,7%	1,0%
TiO₂	0,9%	2,3%
LOI	0,6%	13,1%

La composition élémentaire des cendres volantes de Kruger (CVK) est basée sur le système CaO/SiO₂/Al₂O₃. Les matériaux présentent une forte teneur en CaO, le SiO₂ est le second élément le plus présent, et enfin, vient l'Al₂O₃. Nous retiendrons aussi la forte teneur en sulfates provenant des sels utilisés comme coagulant, ainsi que la grande dispersion des pertes au feu. Par ailleurs, les auteurs ont relevé une teneur non négligeable en carbone résiduel, ce qui peut nuire à l'entraînement d'air dans les bétons.

D'un point de vue minéralogique, les CVK sont composées de quartz. On retrouve le calcium sous forme de sulfate (gypse, hémihydrate) ou d'oxyde. Il est possible de retrouver des traces de carbonates de calcium, dans les cas où la chaux aurait commencé à réagir avec le CO₂ de l'air. Le quartz, le gypse et la chaux vive sont les trois principales phases minérales présentes. La

littérature montre qu'il est possible de retrouver des minéraux argileux dans les cendres volantes de papeterie, car ces composés entrent dans la composition du papier (Pera & Amrouz 1998; García et al. 2008; Frías et al. 2008).

II.4.2 Utilisation en matrice cimentaire

II.4.2.1 Ouvrabilité

Les études (Xie 2009; Roby 2010) montrent que l'incorporation de cendres volantes de papeterie entraîne une demande en eau supérieure à un témoin, ce qui rend nécessaire l'utilisation de plastifiants. La morphologie, la finesse, et la teneur en carbone résiduel peuvent en être la cause.

II.4.2.2 Prise et hydratation

(Xie 2009) a reporté que la prise de mortiers incorporant ces cendres volantes peut être accélérée. Cet effet peut être attribué à la présence de métakaolin, dont la réaction avec la portlandite accélère l'hydratation du C₃S. Cet effet peut également être attribué à un effet filler, où l'ajout cimentaire constituerait un site de nucléation pour les hydrates.

II.4.2.3 Performances et durabilité

Les performances mécaniques de mortiers sont susceptibles être altérées par l'introduction des cendres volantes de papeteries. Cet effet peut être relié à la baisse de la densité des mortiers. Les bétons ou mortiers peuvent être altérés par un fort retrait au séchage lorsque de ce type de cendres volantes sont introduites (Mohammed & Fang 2011; Roby 2010). (Roby 2010) a également rencontré des problèmes de gonflement dont l'origine n'a pas été définie. Des études montrent aussi l'introduction de ce type de cendre peut diminuer la résistance à la pénétration des chlorures, mesurée par RCPT (Roby 2010; Mohammed & Fang 2011). En revanche, les bétons réalisés lors de l'étude menée par (Mocaer 2011) présentent des résistances en compression satisfaisantes. Et, malgré une augmentation de la porosité, ces bétons présentent une amélioration de la perméabilité aux ions chlorure.

Il ressort aussi que le type d'adjuvant, et notamment de superplastifiant, joue un rôle primordial dans le développement des propriétés des bétons (Roby 2010; A. Xie 2009). Le polynaphtalène sulfonate peut poser des problèmes d'incompatibilité avec les cendres volantes, nuisant aux propriétés à l'état frais et au développement des propriétés mécaniques. L'utilisation d'un polycarboxylate est recommandée.

Enfin, d'après (Mohammed & Fang 2011), l'introduction des cendres volantes de papeterie dans des mélanges à base de ciment et de cendres volantes peut permettre de combiner avec synergie le comportement et la réactivité de l'ajout.

II.5 Conclusion

Les études réalisées sur les ajouts cimentaires alternatifs considérés dans ce travail ont, dans un premier temps, porté sur les aspects de formulation. Les effets de ces ajouts sur

Chapitre 1
Revue bibliographique

l'ouvrabilité et la prise des matériaux cimentaires sont reconnus. La poudre de verre n'influe que très peu l'ouvrabilité et la prise. Les sédiments, les boues d'épuration calcinées et les cendres volantes de papeterie réduisent l'ouvrabilité. Les sédiments et les boues d'épuration calcinées tendent à augmenter le temps de prise, alors que les cendres volantes de papeterie peuvent l'augmenter.

Les taux de substitution acceptables ont été définis généralement à partir de leur impact sur les performances mécaniques. Différents indicateurs de durabilité ont été investigués sur les bétons ou les mortiers incorporant une addition cimentaire alternative, comme la tendance aux retraits au jeune âge, du gonflement dû à des réactions internes (alcali-réaction, réaction sulfatique différée). Les propriétés de transfert (chlorures, CO₂) ont parfois été évaluées. Enfin, l'impact environnemental a été considéré sur certaines additions contenant des polluants. C'est notamment le cas du relargage de métaux lourds des mortiers contenant des cendres de boues de station d'épuration calcinées.

Les formulations incorporant les ajouts considérés, présentent dans la littérature, montrent des résultats intéressants en termes de résistance mécanique et de durabilité. La pouzzolanité de la poudre de verre permet d'améliorer les propriétés de transfert des bétons. Les sédiments et les boues calcinées peuvent apporter un effet filler et une légère réactivité dans les bétons. Les cendres volantes de papeterie peuvent également apporter une certaine réactivité dans les bétons. Toutefois, il reste certains points à maîtriser en ce qui concerne les aspects de durabilité et les aspects environnementaux.

Les aspects liés à la corrosion des armatures de bétons armés n'ont pas ou peu été abordés, dépendamment des additions considérées. Il est nécessaire d'aborder ce thème afin de valider la pérennité de bétons dans lesquels seront incorporées des additions alternatives.

III. La corrosion dans les bétons armés

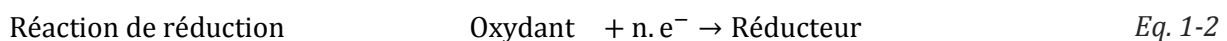
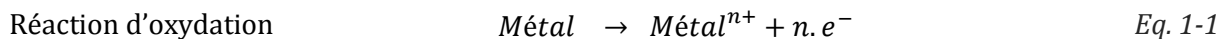
La corrosion des armatures est la principale cause de dégradation des structures en béton armé. Elle se manifeste généralement par une fracturation voire un éclatement du béton dû à la formation d'oxydes. En plus de la perte du revêtement cimentaire, la corrosion s'accompagne d'une réduction du diamètre des armatures et une perte d'adhérence à l'interface acier/béton, affectant la tenue mécanique de la structure. Pour des questions de sécurité, de frais de maintenance et dans un objectif de durabilité, la compréhension de ces mécanismes de dégradation est d'une importance majeure.

Le béton présente un environnement alcalin (pH~13) qui permet aux aciers de développer une couche d'oxydes passivante, inhibant le processus de corrosion. Cependant, les propriétés physico-chimiques de l'enrobage cimentaire peuvent être détériorées par diverses espèces chimiques présentes dans l'environnement et initier le processus de corrosion. Les deux agents les plus communs sont le dioxyde de carbone (CO₂) et les ions chlorure (Cl⁻). Alors que le premier est présent à des taux compris entre 0,01% et 0,3% dans l'atmosphère, on retrouve le second en milieu marin ou lors de l'utilisation de sels de déverglaçage.

La présente revue bibliographique se concentrera sur les aspects corrosion entraînée par la carbonatation et par les chlorures provenant de l'environnement. Dans un premier temps les aspects généraux de la corrosion seront présentés, puis les différentes phases de cette pathologie seront développées. Le rôle de sous-produits dans les matériaux cimentaires sera enfin discuté en considérant la carbonatation et la pénétration des chlorures mais aussi la nature propre des additions.

III.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion correspond à l'altération spontanée d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son milieu environnement (Broomfield 1996). Elle met en jeux des mécanismes d'oxydoréduction caractérisés par un échange d'électrons entre deux espèces chimiques et résumés par les équations eq. 1-1 et eq. 1-2.



La corrosion aqueuse prend la forme d'une pile électrochimique caractérisée par deux régions présentant des potentiels différents. On définit alors l'anode comme une zone fournissant les électrons à travers l'oxydation du métal (eq. 1-1). La cathode collecte les électrons à travers la réduction de l'espèce oxydante (eq. 1-2).

La différence de potentiel peut résulter de la jonction entre deux matériaux de nature et de potentiels différents, d'une différence de température, ou d'une différence dans l'environnement du métal (différence de concentration en oxydant, de nature de l'électrolyte, de pH, enrobage cimentaire non uniforme, ...).

Plusieurs formes de corrosion peuvent ainsi être rencontrées :

- La corrosion uniforme est rencontrée en environnement homogène, elle entraîne une altération uniforme du métal.
- La corrosion galvanique s'opère lorsque deux métaux de natures et de potentiels différents sont mis en contact. La corrosion du métal le moins noble (potentiel plus faible) est accélérée, alors que la corrosion du métal présentant un potentiel supérieur est diminuée, voire inhibée. C'est sur ce principe que sont utilisées les anodes sacrificielles. On peut aussi retrouver ce type de corrosion à l'échelle microscopique sur des alliages polyphasés. la phase la moins noble est alors corrodée.
- La corrosion caverneuse est engendrée par une différence d'accessibilité à l'oxygène, qui entraîne une différence de potentiel. Les zones cathodiques se forment dans les zones aérées, alors que l'oxydation du métal se produit dans les zones moins exposées à l'oxygène.
- La corrosion par piqûre est une forme de corrosion très localisée typique d'une déstabilisation locale d'un métal passivé. Elle peut entraîner des vitesses de corrosion très importantes, mais sa principale caractéristique est sa propagation en profondeur. La piqûre consiste en une anode locale alors que tout le reste de la surface fait office de cathode. Ce type de corrosion est typique de l'action des chlorures sur les métaux passivés.

D'autres types de corrosion peuvent être rencontrés dans des cas spécifiques comme la corrosion sous contrainte, sous fatigue, la corrosion par érosion, par abrasion, ou encore la bio-corrosion.

III.2 Corrosion de l'acier en matrice cimentaire

III.2.1 *Les phases de la corrosion*

Initialement, l'acier est dit « passivé », il est stabilisé par le pH élevé du béton. Le processus de corrosion est progressif et se déroule en trois étapes décrites par la figure 1-12, (Tutti 1982) :

- **L'amorçage** correspond à la modification physico-chimique progressive de l'enrobage, et/ou à la pénétration des agents agressifs, amenant à rompre la stabilité de la couche de passivation des armatures. La durée de cette étape dépend de la vitesse à laquelle l'enrobage est altéré par la pénétration des agents agressifs.
- **L'initiation** correspond à la dépassivation de l'acier entraînée par la modification physico-chimique de l'enrobage.
- **La propagation** correspond à une corrosion active des armatures, caractérisée par le développement des réactions d'oxydo-réductions à la surface de l'acier.

Les phases d'amorçage et de propagation sont influencées par un certain nombre de paramètres (Baron & Ollivier 1996). L'épaisseur d'enrobage et sa perméabilité sont des paramètres essentiels et sont pris en compte par la réglementation. Mais d'autres facteurs environnementaux sont tout aussi primordiaux. C'est le cas de la température, de l'humidité et/ou des gradients de concentration des espèces agressives.

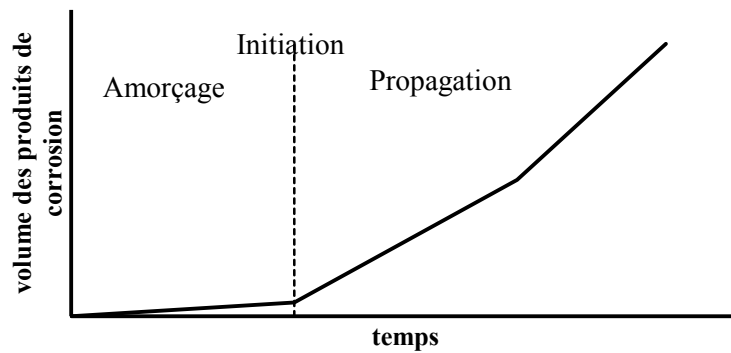


Figure 1-12 : Étapes de la corrosion des armatures dans un béton armé (Tutti 1982).

III.2.2 Passivité des aciers dans le béton

Le béton présente un pH élevé (pH = 13-14) qui est fixé par la présence de portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ issue de l'hydratation du ciment et par la présence d'alcalins (Na^+ , K^+) apportés sous forme d'oxydes ou de sulfates (Baron & Ollivier 1996).

Les principes thermodynamiques permettent de définir la stabilité des espèces issues du fer en fonction des conditions de pH et de potentiel. Ces domaines sont définis par le diagramme de Pourbaix (figure 1-13). Dans un béton sain, la solution interstitielle présente un pH élevé, et les mesures de potentiel des aciers montrent que les valeurs de potentiel sont généralement comprises entre -200mV/ECS et 100mV/ECS, par rapport à l'Électrode au Calomel Saturé (ECS). L'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 sont les deux formes stables, et l'acier est passivé naturellement par un film de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce film passivant peut être décrit comme une solution solide de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, dont la composition précise dépend de la nuance de l'acier et de nature de l'environnement du métal. La faible perméabilité du film ralentissant considérablement la vitesse de corrosion. La stabilité des armatures est ainsi intimement liée au pH et à la composition de la solution interstitielle.

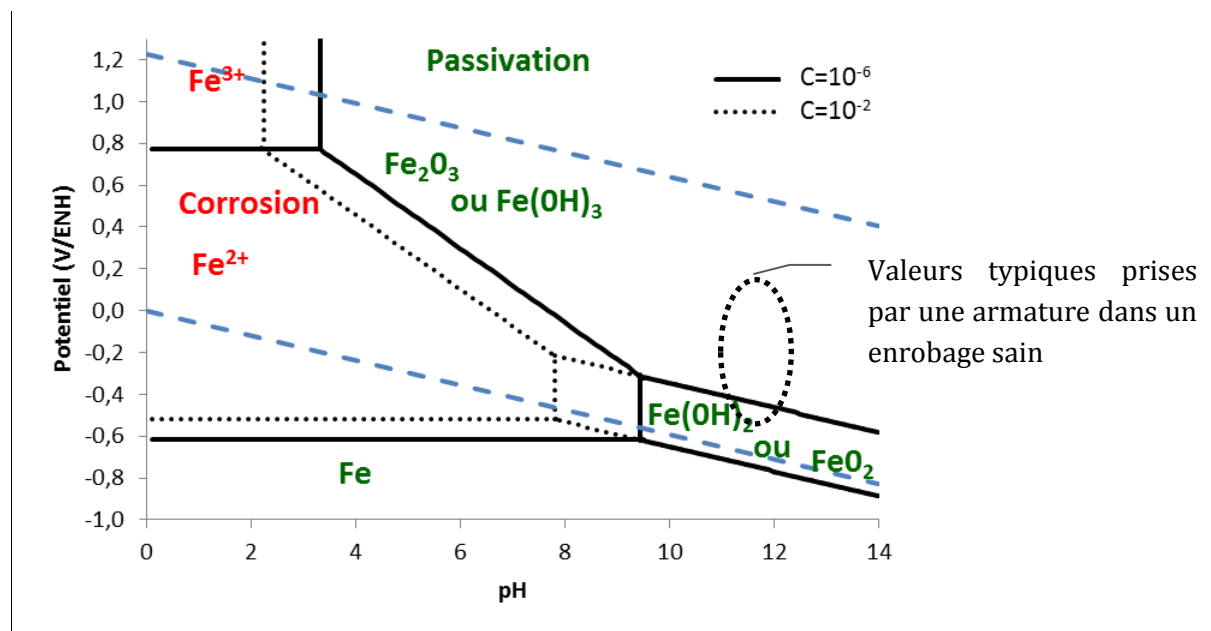


Figure 1-13 : Diagramme potentiel-pH du Fer, à 25°C (Pourbaix 1966) sur lequel sont précisées les valeurs typiques prises par Un acier en matrice cimentaire saine.

III.2.3 Phase d'amorçage

Lors de la phase d'amorçage, les espèces agressives pénètrent la matrice cimentaire à travers le réseau poreux. La cinétique de pénétration est liée à la perméabilité du matériau, qui dépend de nombreux facteurs comme le volume et le diamètre des pores, leur connectivité, la tortuosité du réseau poreux, ou encore sa saturation en eau. De plus, la présence de fissures ou de macro-pores au sein du matériau augmente significativement la diffusion des espèces agressives. Plusieurs facteurs liés au type de béton impactent la perméabilité de la matrice cimentaire. C'est le cas du ratio eau/liant (E/L), du dosage et du type de liant, de son degré d'hydratation ou de l'utilisation d'additions cimentaires (Basheer et al. 2001). Dans la pratique, on cherche à allonger le plus possible la phase d'amorçage.

III.2.3.1 Carbonatation de la matrice cimentaire

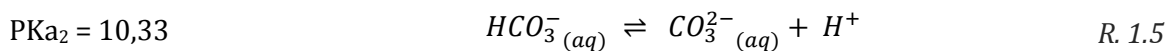
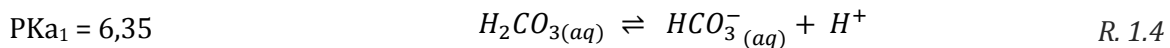
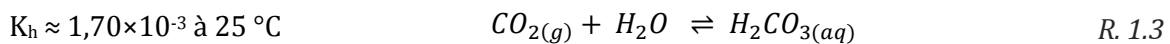
Lorsqu'elle est exposée à l'air libre, une matrice cimentaire partiellement saturée en eau est sujette à la carbonatation. Le processus peut être divisé en différentes étapes débutant par la diffusion du CO₂ à travers le réseau poreux, suivi par sa dissolution dans la solution interstitielle, entraînant la précipitation de carbonates de calcium. La carbonatation n'a pas toujours un impact négatif sur la pâte de ciment. Elle peut entraîner une diminution de la porosité, rendant le matériau moins perméable (Castellote et al. 2008), et peut aussi s'accompagner d'une augmentation des performances mécaniques. Mais c'est principalement la baisse de pH, associée à la consommation de portlandite, qui est responsable de la dépassivation des armatures métalliques et de l'initiation de la corrosion.

La cinétique de carbonatation dépend de la concentration en CO₂ qui peut varier de 0,01% en milieu rural à 0,3% dans certains environnements urbains (ponts et tunnels). La perméabilité

influe sur le processus de diffusion du CO₂. Elle est dépendante du mûrissement, de la porosité, du rapport E/L, et de la présence d'ajouts cimentaires. L'hygrométrie est également un paramètre important puisqu'elle définit le degré de saturation en eau. Il a été montré qu'en environnement sec, la couche d'eau recouvrant les pores est trop faible pour que le CO₂ se dissolve. Dans le cas d'un environnement très humide, la saturation en eau des pores empêche la diffusion du CO₂ sous forme de gaz. La diffusion en solution étant bien plus lente, la carbonatation est généralement superficielle. La cinétique de carbonatation est régit par la diffusion du CO₂, et il est généralement admis que la cinétique suit une loi de Fick (avancée du front de carbonatation est proportionnelle à $\sqrt{\text{temps}}$).

III.2.3.1.1 La chimie du CO₂

Le CO₂ gazeux peut se dissoudre en phase aqueuse et forme l'acide carbonique selon l'équation (R. 1.3). Le composé formé est un diacide, dont les dissociations successives sont données par les équations (R. 1.4, R. 1.5).



D'un point de vue thermodynamique, la dissolution du CO₂ est régie par la constante de Henry, K_h , définie par :

$$K_h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]}{P(\text{CO}_{2(g)})} \quad \text{Eq. 1-3}$$

Où $[\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}]$ représente l'activité du CO₂ dissout en phase aqueuse, considérée égale à sa concentration, et $P(\text{CO}_{2(g)})$ représente l'activité du CO₂ en phase gazeuse, considérée égale à sa pression partielle.

En milieu alcalin, les formes prédominantes de l'acide carbonique sont donc CO₃²⁻ et HCO₃²⁻. Comme le montre la figure 1-14.

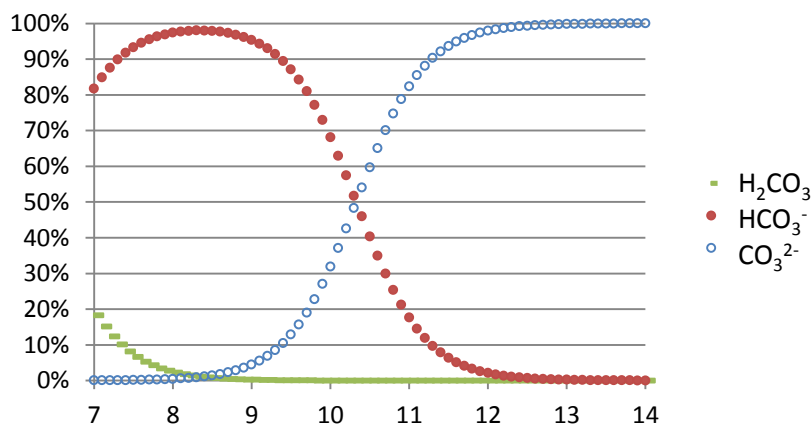
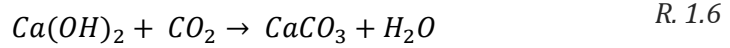


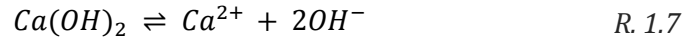
Figure 1-14 : Formes prédominantes de l'acide carbonique en fonction du pH.

III.2.3.1.2 Carbonatation de la matrice cimentaire

Le béton présente un pH élevé (pH~13) qui est fixé par la portlandite, $Ca(OH)_2$ et par la présence d'alcalins (Na^+ , K^+) dans la solution interstitielle. Pour une approche simplifiée, on estime généralement que c'est la portlandite qui réagit avec le CO_2 selon l'équation :

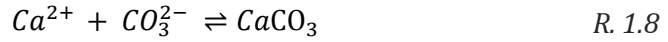


Mais en réalité, les mécanismes sont plus complexes. En équilibre avec de l'eau, la portlandite se dissocie selon :



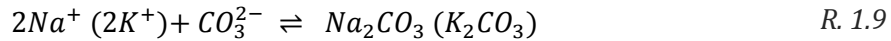
$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 10^{-5,1} \quad Eq. 1-4$$

Ainsi, en présence de CO_2 dissout, un carbonate de calcium précipite à partir des deux espèces dissoutes :

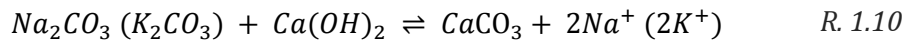


$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 10^{-8,1} \quad Eq. 1-5$$

La présence d'alcalins ($NaOH$ et KOH) augmente la concentration en ions hydroxyle, et diminue ainsi la concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle (R. 1.10). Mais ces espèces se carbonatent rapidement en présence de dioxyde de carbone dissout (Baron & Ollivier 1996), selon les équations :



La carbonatation des alcalins augmente alors la solubilité des autres bases qui peuvent réagir à nouveau en quantité suffisante. Il a d'ailleurs été montré que les alcalins tendent à augmenter la cinétique de carbonatation des bétons (Kobayashi & Uno 1989).



De nombreux auteurs montrent que les autres phases, C-S-H, mono et tri-sulfoaluminates de calcium (AFm et Aft) se carbonatent également. Les aluminates AFm et Aft se décomposent en gypse et en gel d'alumine. Ces phases étant mineures, leur carbonatation est généralement négligée face à la portlandite et au C-S-H. Ces derniers subissent une décalcification progressive au cours de la carbonatation. Le dioxyde de carbone réagirait avec les C-S-H pour former de la calcite et un gel de silice, ce qui correspondrait à l'état ultime de carbonatation (Thiery et al. 2007; Šauman 1971; Slegers et al. 1976).

Les réactions de carbonatation mettent en évidence la diminution de la teneur en hydrates au profit de la formation de calcite. Il a été montré que ce produit précipite dans le réseau poreux et puisqu'il présente un volume molaire supérieur à celui de la portlandite, ce qui conduit à une diminution de la porosité globale (Rigo et al. 2002; Ngala et al. 1997). D'après (Ngala et al. 1997), la carbonatation entrainerait surtout une redistribution de la porosité. La porosité totale diminuerait, alors que la porosité capillaire augmenterait, ce qui serait associé à la formation d'un gel de silice lors de la carbonatation des C-S-H. Pour les matériaux cimentaires

contenant des additions pouzzolaniques, la diminution ou l'absence de portlandite qui en résulte conduit généralement à une augmentation de la porosité par carbonatation des C-S-H.

La principale conséquence de la carbonatation est l'acidification de la solution interstitielle. L'avancée du front est généralement mesurée par un test à la phénolphtaléine, indicateur coloré virant à pH=9. Mais comme le montre la figure 1-15, le front est plutôt caractérisé par un gradient de pH.

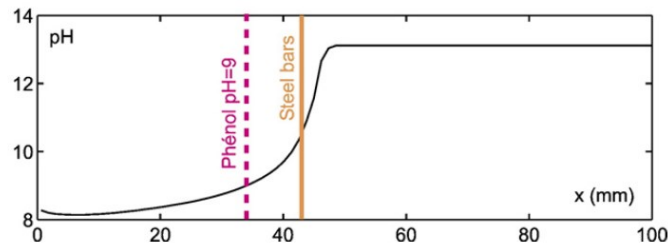


Figure 1-15 : Gradient de pH au niveau du front de carbonatation (Thiery et al. 2007).

Le virage de la phénolphtaléine ne correspond donc pas précisément avec la zone totalement carbonatée. D'après les auteurs (Thiery et al. 2007), cet effet serait dû aux cinétiques des réactions. La carbonatation de la portlandite serait initialement plus rapide que celle des C-S-H, mais cette situation s'inverserait au fur et à mesure de la formation de calcite à la surface des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraînant l'inaccessibilité du CO_2 . En fin de carbonatation, la portlandite serait toujours présente dans des quantités appréciables. En revanche elle ne permet pas de conserver un pH alcalin puisqu'elle serait piégée dans les C-S-H ou par des carbonates de calcium (Thiery et al. 2007).

III.2.3.2 Pénétration des chlorures

Leur présence est spécifique à certains environnements. Outre ceux présents dans les matériaux initiaux, dont la concentration doit être parfaitement contrôlée, les deux principales origines des chlorures sont les sels de déverglaçage et le milieu marin.

Les ions chlorure peuvent pénétrer à travers le béton par diffusion, sous l'effet d'un gradient de concentration, ou par convection, lorsqu'une eau salée pénètre un béton non saturé en eau. On retrouve par exemple le phénomène de convection (souvent lié à de la diffusion) dans les zones de marnage où le béton subit des cycles d'immersion/séchage en milieu salin.

La pénétration de chlorures n'a pas d'effets directement nocifs pour le béton. Ces ions interagissent avec la pâte cimentaire de deux manières. Tout d'abord, les ions peuvent réagir avec les aluminates (C_3A , Aft ou AFm) pour former un « sel de Friedel », $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. D'après (Suryavanshi et al. 1996), deux mécanismes permettent la formation de cette phase : l'adsorption et l'échange ionique avec les anions de la phase AFm et de ses dérivés. Les chlorures peuvent également interagir avec les C-S-H. La grande surface spécifique de cette phase permet de fixer un certain nombre d'ions par un processus d'adsorption. La capacité de fixation des aluminates est bien supérieure à celle des C-S-H. Mais la fraction d'aluminates contenue dans la pâte cimentaire est bien inférieure à celle des C-S-H. La contribution de ces derniers n'est donc pas négligeable.

Une fraction des chlorures est ainsi fixée par la pâte cimentaire, ce qui ralentit leur pénétration au cours du temps. Il est alors possible de définir trois types de chlorures : les chlorures libres présents sous forme ionique dans la solution interstitielle, les chlorures liés fixés par la matrice cimentaire, et les chlorures totaux définis comme étant la somme des chlorures liés et libres. On notera que les phases permettant la fixation des chlorures sont aussi soumises à la carbonatation. Une carbonatation peut ainsi entraîner un relargage des chlorures liés.

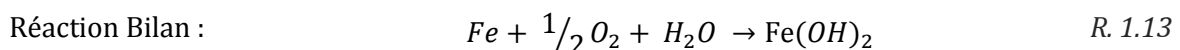
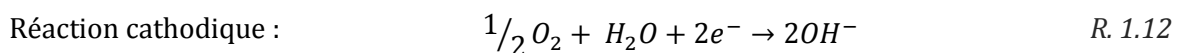
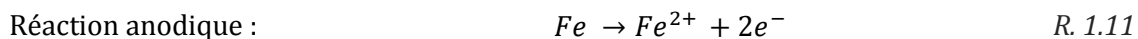
Il est reconnu qu'une concentration en chlorures seuil est nécessaire pour amorcer la dépassivation de l'acier (Glass et al. 1997). Une valeur moyenne de $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$ a été déterminée par Hausmann en solution interstitielle simulée (Hausman 1967). Mais la littérature fait état de nombreuses valeurs, allant de $0,35 < [Cl^-]/[OH^-] < 3$. Cela s'explique par l'influence de divers facteurs comme le taux d'humidité, le type de ciment utilisé, l'utilisation d'ajouts cimentaires, la teneur en C_3A , la formulation utilisée, le dosage en liant, le rapport E/L, la composition de la solution ou encore par la technique de mesure utilisée (potentiel électrochimique, résistance de polarisation, inspection visuelle, ...). De plus, pour des questions de commodité, de nombreux auteurs préfèrent exprimer ce seuil en rapportant la quantité de chlorures à la quantité de liant. Dans tous les cas, il existe un seuil de concentration en chlorures nécessaire pour activer la corrosion.

III.2.4 Corrosion active

III.2.4.1 Mécanismes de corrosion

L'agression d'agents extérieurs engendre la dépassivation du métal et initie la corrosion active. Typiquement, le fer est dissout dans la zone anodique (R. 1.11) et l'oxygène consomme les électrons en se réduisant en ions hydroxyle (R. 1.12). Les électrons sont transportés par l'armature, alors que les ions hydroxyle formés migrent au sein de l'électrolyte sous l'effet du champ électrique, ce qui permet de conserver l'électroneutralité de la solution. Les ions ferreux (Fe^{2+}) formés réagissent très rapidement avec les ions hydroxyles pour former du $Fe(OH)_2$. La pile formée peut être décrite par la réaction R. 1.13, dont le mécanisme est illustré par la figure 1-16.

En solution aqueuse aérée, ce qui est généralement le cas, pour des structures extérieures, l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_2$, tend à réagir pour former des oxydes de fer de diverse formes : $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (forme allotropiques α ou γ), magnétite Fe_3O_4 , $FeOOH$ (formes allotropiques α ou γ). Dans un béton carbonaté, les ions ferreux peuvent aussi précipiter sous forme de $FeCO_3$.



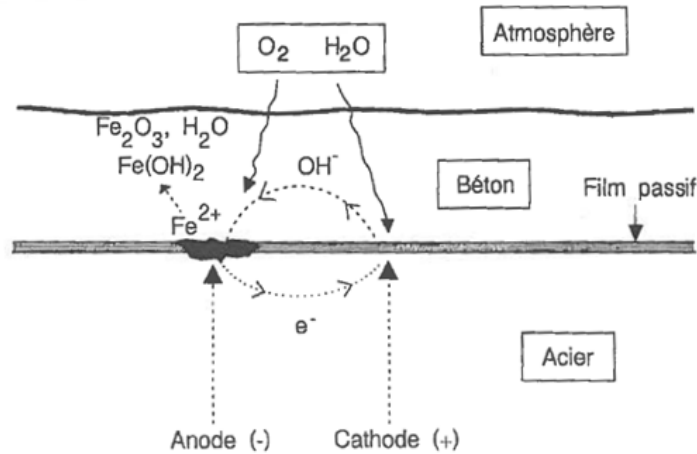
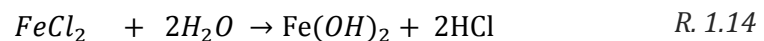


Figure 1-16 : Mécanisme de corrosion électrochimique (Baron & Ollivier 1996).

On distingue généralement deux types de cellules électrochimiques : les macrocellules et les microcellules (Rodríguez et al. 1999). Des macrocellules apparaissent dans le cas d'une corrosion galvanique, typiquement quand une armature dont la corrosion est initiée est polarisée par une armature passivée, de composition différente ou dont la nature de l'environnement diffère. Les microcellules sont caractérisées par le fait que les réactions anodiques et cathodiques prennent place dans des parties adjacentes, à des distances de l'ordre de l'échelle microscopique. Les microcellules donnent lieu à une corrosion généralisée.

Dans un béton uniformément carbonaté, on peut s'attendre à une corrosion généralisée, avec présence de microcellules évoluant au sein de l'armature. Alors que si la corrosion a été activée localement, que différentes nuances d'aciers sont couplées ou que l'enrobage diffère (réparations, enrobage non uniforme), un couplage galvanique à grande échelle peut entraîner l'apparition de macrocellules.

Les chlorures ont une action assez spécifique. Ils sont typiquement responsables de corrosion par piqûres, dont le mécanisme est illustré par la figure 1-17. Présents en concentration suffisante, ils modifient la morphologie de la couche de passivation en formant des ions $FeCl_2$. Ces ions réagissent ensuite avec l'eau selon la réaction R. 1.13 (Neville, 1995). La réaction cathodique restant la même (R. 1.12)



Ainsi, malgré le fait que les ions chlorure participent aux réactions, ils sont recyclés à la fin du cycle, leur permettant de réagir à nouveau. De plus, les réactions conduisent à une acidification du milieu (formation d'acide chlorhydrique), nuisant d'autant à la stabilité de la couche de passivation.

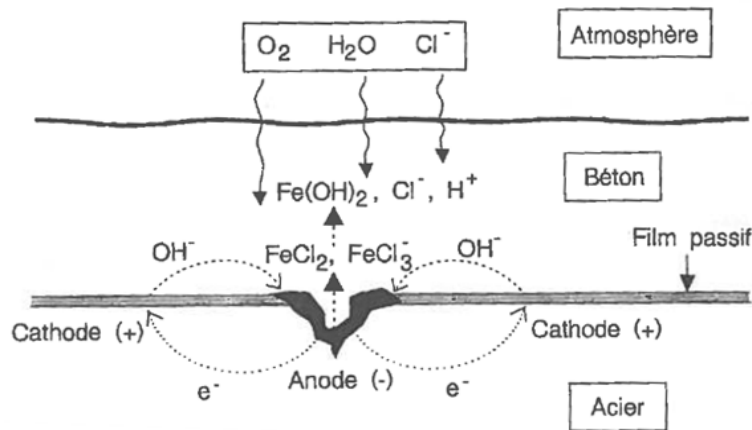


Figure 1-17 : mécanisme de corrosion en présence de chlorures (Baron & Ollivier 1996).

Tous les auteurs ne s'accordent pas sur la classification des piqûres. Certains les considèrent comme des microcellules, d'autres comme des macrocellules.

III.2.4.2 Cinétique de corrosion

Trois points sont ainsi essentiels pour que les réactions prennent place :

- Une dissolution du fer non inhibée (métal non passivé)
- Un électrolyte avec une conductibilité ionique
- La présence d'oxygène au niveau de l'anode

C'est ainsi que (Raupach 1996) schématise le processus de corrosion (figure 1-18). L'anode et la cathode étant le siège de réactions anodiques et cathodiques, la cellule électrochimique est bouclée par un transfert d'électron au sein du métal et un transfert ionique au sein du béton. Dans un béton sain, l'acier est passif, la dissolution du fer est inhibée et c'est la résistance de transfert de charge anodique (R_a) qui limite l'intensité de corrosion à des taux négligeables. Dans le cas d'une corrosion active, la dissolution du fer n'est plus inhibée et R_a devient très faible. L'intensité de corrosion peut alors être contrôlée (i) par la réaction cathodique (R_c) (ii) par la résistance électrique du béton (R_{el}). La réaction cathodique peut être limitée par le transfert de charge cathodique (cinétique de la réaction) ou par la diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers l'enrobage. La résistance électrique du béton est liée à la mobilité des espèces ioniques dans la structure poreuse, et est principalement liée à la porosité et à la connectivité de la porosité du béton, mais aussi de paramètres comme l'état hydrique (saturation en eau des pores, composition ionique) ou la température (Neville 1995).

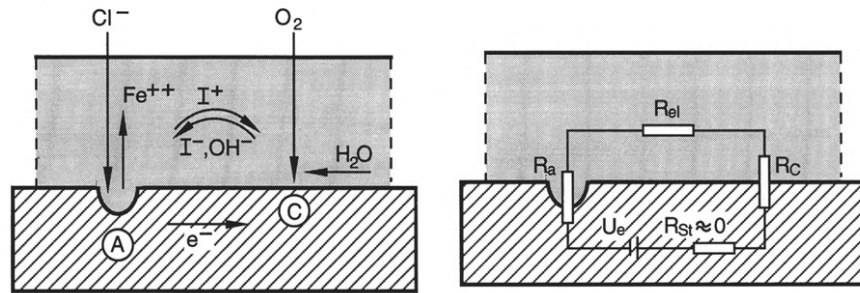


Figure 1-18 : Schématisation du processus de corrosion selon (Raupach 1996).

Ce schéma montre les différents paramètres contrôlant la corrosion, et surtout à quel point les propriétés de transport de l'enrobage sont déterminantes pour (i) la diffusion des espèces agressives (Cl^- , CO_2), (ii) le transport des espèces ioniques sous l'effet du champ électrique et (iii) le transport de dioxygène nécessaire à l'oxydation.

III.3 Rôle des additions vis à vis à la corrosion

L'impact des additions cimentaires vis-à-vis de la corrosion peut-être évalué d'une part en considérant leur impact sur l'enrobage, d'autre part en évaluant le comportement des aciers en matrice cimentaire, souvent exposé à des milieux corrosifs. Les deux approches sont primordiales afin de caractériser correctement l'impact sur le béton à l'état frais ou durci, et les propriétés électrochimiques des armatures qui y sont incorporées.

Les ajouts cimentaires comme les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau et les fumées de silice sont utilisés dans les bétons car ils se combinent au ciment portland avec synergie. En règle générale on estime que l'épaisseur de l'enrobage, le dosage et le rapport E/L sont les paramètres déterminant la pénétration d'espèces agressives au sein du béton. Nous verrons dans un premier temps que les additions minérales améliorent la durabilité des bétons armés en présence de chlorures, en formant une barrière moins perméable à la pénétration de ces espèces. Les aciers encastrés sont toujours passivés dans des bétons avec additions cimentaires. La présence d'ajouts influe toutefois sur l'environnement de l'acier, et donc sur son comportement en milieu agressif (Choi et al. 2006; Shi et al. 2010; Shi et al. 2012).

La carbonatation des bétons avec additions sera ensuite abordée. Certains auteurs (Papadaki et al. 2000; Dinakar et al. 2007; Sisomphon et al. 2007) ont en effet montré que la substitution du ciment par des ajouts cimentaires peut accélérer la carbonatation du béton.

III.3.1 *Cendres volantes*

Les cendres volantes (FA – Fly Ash) améliorent l'ouvrabilité à l'état frais grâce à l'effet de leur morphologie. La maniabilité peut donc être conservée tout en diminuant le rapport E/L, menant à un béton de plus haute performance et aux propriétés de transfert accrues. Les taux de substitution sont typiquement de l'ordre de 25%, même si aujourd'hui on cherche à produire des « high volume fly ash concretes » incorporant plus de 50% de cendres volantes. Leur incorporation entraîne des propriétés mécaniques au jeune âge généralement moins bonnes

qu'un béton au ciment portland, même si à 91 jours et au-delà les performances peuvent être recouvrées. La diminution de la cinétique d'hydratation entraîne aussi une diminution de la chaleur dégagée et les risques de dégradation de l'enrobage par fissuration dans les pièces massives sont ainsi diminués.

Les cendres volantes présentent une réactivité pouzzolanique, certaines peuvent également posséder des propriétés liantes. Les pouzzolanes réagissent avec la portlandite produite par l'hydratation du ciment pour former des C-S-H supplémentaires consolidant la structure à long terme à travers l'augmentation de sa compacité. Il en résulte un matériau aux propriétés mécaniques supérieures et moins perméable (Thomas et al. 2012; Thomas et al. 2004). De plus, (Dhir et al. 1997) ont montré que les chlorures liés augmentaient avec le taux de substitution du ciment par des cendres volantes. Cet effet peut être attribué à la teneur en aluminium, permettant la création d'une quantité supérieure de sel de Friedel et/ou à l'augmentation de la quantité de C-S-H pouvant adsorber les chlorures. L'effet des cendres volantes sur le seuil en chlorures critique vis-à-vis de la corrosion est assez controversé. D'après certains auteurs, le seuil de chlorures critique pourrait diminuer avec le taux d'incorporation de matériaux pouzzolaniques (Thomas 1996). Même si cela ne fait pas l'unanimité (Ann 2007), l'enrobage apporte une protection supplémentaire et suffisante pour ralentir la pénétration des chlorures. (Montemor et al. 2000) ont d'ailleurs montré que l'incorporation de cendres volantes diminue la résistivité électrique du béton ainsi que le temps d'initiation de la corrosion d'échantillons partiellement immergés en solution saline. De plus, une fois la corrosion active, son intensité de corrosion semble diminuée en présence de cendres volantes.

III.3.2 Laitiers

Les laitiers de haut fourneau (GGBFS – Ground Granulated Blast Furnace Slag) présentent des propriétés hydrauliques latentes et/ou pouzzolanique dépendamment de leur composition. (Siddique et al. 2011c). Les propriétés liantes des laitiers permettent de substituer le ciment jusqu'à des taux de 95%. L'hydratation du laitier est activée par les alcalins et les sulfates, mais les résistances mécaniques se développent plus lentement qu'avec un ciment portland les 28 premiers jours. La plus faible chaleur d'hydratation rend les ciments aux laitiers moins vulnérables aux fissurations par retraits thermiques.

En ce qui concerne la résistance aux chlorures, (Dhir et al. 1996) ont étudié la capacité de fixation des chlorures de bétons de E/L=0,55 dont le ciment a été substitué à hauteur de 33,3, 50 et 66,7%. Les auteurs ont montré que la quantité de chlorures fixés augmente avec le taux de substitution. Cet effet a également été observé par d'autres auteurs (Thomas et al. 2012; Arya et al. 1995). Les auteurs (Dhir et al. 1996) suggèrent que cet effet peut être attribué à la plus grande teneur en aluminates permettant une production de sel de Friedel plus importante. Les auteurs ont aussi montré que, malgré les plus faibles résistances mécaniques à 28 jours, les bétons aux laitiers exhibent une plus faible diffusion des chlorures. D'autres auteurs (Cheng et al. 2005) ont également montré que la substitution de ciment par les laitiers permet une densification de la structure, bénéfique pour la résistance à la pénétration des chlorures et à la pénétration d'eau.

En ce qui concerne l'intégrité de l'enrobage face aux réactions de gonflement, les laitiers réduisent l'impact des sulfates en réduisant les quantités de C₃A et de Ca(OH)₂ contenues dans le

mélange, et pouvant réagir pour former de l'ettringite. Enfin la réduction de la perméabilité ralentit grandement l'intrusion de sulfates provenant de l'environnement (Siddique et al. 2011b). L'enrobage est ainsi moins susceptible de fissurer et de perdre ses propriétés protectrices.

III.3.3 Fumées de silice

Les fumées de silice sont des matériaux très fins incorporées dans les bétons jusqu'à un taux de 8%. Elles affectent drastiquement la maniabilité des bétons frais si bien que l'utilisation de superplastifiant est souvent nécessaire. Ces additions présentent une très grande réactivité de par leur nature vitreuse et leur grande finesse. Il a ainsi été montré que les fumées de silice contribuent au développement des résistances au jeune âge (Siddique et al. 2011a).

Les fumées de silice sont reconnues pour densifier la matrice cimentaire à la fois physiquement, en augmentant la compacité de l'empilement granulaire, et chimiquement par réaction pouzzolanique. Les bétons ont de meilleures perméabilités aux chlorures, ce qui est attribué à l'affinement des pores. (Thomas et al. 2012) ont observé une diminution de la quantité de chlorures fixées, notamment à faible rapport E/L (0,3). (Arya et al. 1995) ont également observé une augmentation de la concentration en chlorures libres lorsque les chlorures sont ajoutés au mélange, ce qui suggère une moins grande capacité de fixation de ces ions. L'intensité de corrosion mesurée reste toutefois inférieure à celle d'un ciment portland ce qui suggère que la teneur en chlorure n'est, dans ce cas, pas déterminante pour la cinétique électrochimique.

III.3.4 Filler calcaires

Les fillers calcaires sont des produits naturels obtenus par broyage de matière calcaire. Ces fines ne présentent pas de réactivité pouzzolaniques ou hydrauliques. Elles ont tout de même un effet physique.

Lorsqu'ils sont incorporés aux bétons, ces fillers permettent d'optimiser le squelette granulaire et d'améliorer la maniabilité du béton, permettant de réduire la quantité d'eau et ainsi améliorer ses performances (Hawkins et al. 2003). L'effet filler permet donc de diminuer le rapport E/L. De plus les fillers accélèrent l'hydratation du ciment en apportant des sites de nucléation aux hydrates. Ceux-ci peuvent en effet précipiter à la surface des fillers, et ainsi réduire la couche d'hydrates autour des grains de ciment.

Les fillers peuvent légèrement améliorer les propriétés de transfert des bétons en affinant la structure poreuse, mais cet effet n'est pas aussi marqué qu'avec des pouzzolanes ou des laitiers. La principale contrainte à l'utilisation de filler calcaire est la formation de thaumasite, due à l'action des sulfates en région froide.

III.3.5 Mélanges binaires et ternaires

Les additions ont des propriétés qui peuvent être utilisées de manière complémentaire. Des ciments composés, mélanges de formulation ternaires voire quaternaires, ont été développés. Dans ces mélanges, l'idée est d'atténuer les limites de certaines additions par les points forts d'autres. La perte de propriétés mécaniques au jeune âge de bétons aux cendres volantes ou aux laitiers peut être limitée par l'utilisation de fumées de silice. Inversement, la perte de maniabilité

ainsi que la grande chaleur d'hydratation due à l'utilisation de fumées de silice peut être limitée par l'incorporation de cendres volantes. (Thomas et al. 1999) ont ainsi produit des bétons incorporant de faibles taux de fumées de silice (3-6%) et des taux modérés de cendres volantes (20-30%). Les bétons ainsi obtenus ont de très bonnes perméabilités aux chlorures qui s'améliorent dans le temps.

(Bai et al. 2003) ont étudié le système ciment portland – cendres volantes – métakaolin face à l'intrusion des chlorures en milieu marin. Les mélanges binaires et ternaires ont montré une réduction de la pénétration des chlorures et une augmentation des résistances mécaniques. Il a également été montré que l'ajout de métakaolin permet d'améliorer les performances d'un mélange binaire ciment portland – cendres volantes.

(Güneyisi et al. 2005) ont investigué la résistance à la corrosion de différents bétons (à base de ciment portland, de ciments composés, de ciment aux laitiers). Les bétons ont été muris de différentes manières, leur résistivité a été mesurée et leur résistance à la corrosion a été évaluée par un essai de corrosion accélérée sous champ électrique. Ils ont montré que les ciments composés présentaient de meilleures propriétés qu'un ciment portland sous cure contrôlée, mais également qu'il était nécessaire de contrôler parfaitement la cure sans quoi les performances sont minimisées.

III.3.6 Carbonatation des ciments avec additions

Expérimentalement, les bétons avec des additions cimentaires semblent être plus susceptibles à la carbonatation qu'un ciment portland (Papadakis et al. 2000; Borges et al. 2010; Song et al. 2006; Kulakowski et al. 2009; Torii et al. 1994). Il est généralement reconnu que la cinétique de carbonatation est liée à la teneur en portlandite du ciment qui réagit préférentiellement avec le CO₂.

Les ajouts cimentaires diminuent la quantité de Ca(OH)₂ à travers (i) la diminution du dosage en ciment dont l'hydratation produit moins de portlandite et (ii) la consommation de la chaux par réaction pouzzolanique. Le pH de la solution interstitielle peut être également diminué. Cela peut être imputé à la consommation de la portlandite, mais aussi à la fixation des alcalins par les C-S-H additionnels. La vitesse de carbonatation étant reliée à la capacité de la pâte cimentaire à tamponner le pH, une diminution du pH de la solution interstitielle pourrait aussi accélérer la carbonatation.

La carbonatation est induite par un procédé de diffusion. Avec l'ajout d'additions cimentaires, deux aspects entrent en compétition quant à la cinétique de carbonatation. D'une part l'affinement des pores permettant d'améliorer la résistance à la pénétration d'espèces agressives. D'autre part, la consommation de la portlandite, diminuant la capacité tampon de la matrice cimentaire. Ces deux aspects ont été observés par certains auteurs.

(Papadakis 2000) ont montré que l'augmentation des profondeurs de carbonatation est vérifiée lorsque les additions substituent le ciment, alors que les profondeurs de carbonatation sont diminuées pour une substitution des granulats. Cette observation a été expliquée par le fait que la quantité de produits carbonatable resterait similaire lors d'une substitution des agrégats (réaction pouzzolanique uniquement), alors qu'elle diminue lors de la substitution du ciment (dosage inférieur et réaction pouzzolanique).

(Collepari et al. 2000) ont étudié certains paramètres de durabilité de bétons haute performance ($E/L=0,32$) contenant 50% de cendres volantes, ou 25% de cendres volantes et 25% de laitier. Ils ont montré que la faible perméabilité des bétons permettait d'obtenir une cinétique de carbonatation similaire à un témoin (100% ciment portland), malgré l'incorporation d'ajouts cimentaires.

(Kulakowski et al. 2009) ont étudié l'impact de l'addition de fumées de silice sur la carbonatation de bétons de rapports E/L allant de 0,3 à 0,8. Pour un rapport E/L supérieur à 0,5, la carbonatation est accélérée par les ajouts cimentaires, la structure poreuse ne permettrait pas d'annihiler le manque de portlandite. En revanche, en dessous d'un ratio E/L de 0,4-0,5, la carbonatation serait limitée par la diffusion du CO_2 à travers la structure poreuse.

L'effet des additions cimentaires dépend de plusieurs facteurs. La quantité de portlandite et les propriétés de diffusion des bétons en influencent la cinétique. Ainsi, il se peut qu'il y ait un effet antagoniste lors de l'incorporation d'ajouts : diminution de la portlandite mais également diminution des propriétés de transfert.

IV. Conclusion de l'étude bibliographique

Comme il a été vu dans cette étude, l'utilisation de sous-produits minéraux est une voie permettant la fabrication de bétons plus respectueux de l'environnement. Certains matériaux sont déjà exploités et leur utilisation est normalisée. C'est le cas des cendres volantes, de certains laitiers, des fumées de silice ou encore des fillers calcaires. L'extension de la liste des additions à des matériaux disponibles localement permettrait de continuer dans cette voie.

Avant d'utiliser de nouveaux types d'additions, il est nécessaire d'évaluer leurs performances et d'étudier la durabilité de bétons les intégrant. En Amérique du Nord, deux organismes normatifs, la CSA (CSA A3000-08 2008, annexe E1) ainsi que L'ASTM (ASTM C1709-11 2011), ont défini des guides d'évaluation des additions alternatives. En Europe, (Cyr 2003) ainsi que (Pavoine et al. 2013) ont proposé des démarches d'évaluation des additions cimentaires. Dans tous deux cas, les matériaux sont traités par une approche performantielle et non en prescrivant la nature et les propriétés physico chimiques requises comme c'est le cas pour les additions cimentaires normalisées. Des éléments supplémentaires concernant le passage à une production à plus grande échelle sont également apportés par ces guides.

D'une manière générale, il convient de commencer par caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux pour en évaluer le potentiel de valorisation. Cette analyse concerne la réactivité, la finesse, les phases présentes, la morphologie, ou tout autre paramètre pouvant avoir un impact sur le béton frais et durci. Il peut aussi être nécessaire de leur appliquer des traitements afin d'adapter leurs propriétés. Par la suite, il est nécessaire de mesurer l'évolution des performances de mortiers et de bétons avec l'incorporation d'ajouts cimentaires. Dans un premier temps l'action des fines sur les propriétés à l'état frais et ensuite sur les propriétés mécaniques. Enfin une étude sur les indicateurs de durabilité liés à l'environnement (présence de sels, environnement marin, de gel/dégel, forte teneur en CO_2 , attaque chimique, etc...) doit être entreprise.

Chapitre 1
Revue bibliographique

Il est reconnu que les additions cimentaires normalisées permettent d'améliorer la durabilité des structures vis-à-vis de la corrosion par l'augmentation de la compacité de l'enrobage, par la réduction et la redistribution taille des pores et par l'augmentation de la fixation des chlorures. L'incorporation d'additions cimentaires peut toutefois rendre les matrices cimentaires plus susceptibles à la carbonatation, notamment dans le cas de rapport E/L élevés.

De nombreux travaux ont été réalisés sur les matériaux que nous traitons dans cette étude. L'impact sur l'état frais et sur le développement des propriétés mécaniques a été grandement caractérisé. La poudre de verre présente une forte réactivité pouzzolanique. Les sédiments de dragage contiennent des argiles réactives lorsqu'elles sont activées thermiquement. Les cendres volantes issues du traitement des eaux (urbaines ou de papeterie) peuvent être légèrement pouzzolaniques, mais il faut surtout s'attendre à un effet filler.

Références Bibliographiques

- 1999/31/CE, 1999. Directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets.
- 2000/76/CE, 2000. DIRECTIVE 2000/76/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 4 décembre 2000 sur l'incinération des déchets.
- 2003/33/CE, 2003. Décision du conseil du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE.
- 75/442/CEE, 1975. Directive 75/442/CEE du Conseil, du 15 juillet 1975, relative aux déchets.
- 86/278/CEE, 1986. Directive 86/278/CEE du Conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture.
- 91/156/CEE, 1991. Directive 91/156/CEE du Conseil du 18 mars 1991 modifiant la directive 75/442/CEE relative aux déchets.
- Agostini, F., 2006. Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins. Lille: Thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, département génie civil.
- Alqedra M., A.M., 2011. Influence of Low and High Organic Wastewater Sludge on Physical and Mechanical Properties of Concrete Mixes. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4(4), 354-365.
- Ann, K.Y. & Song, H.-W., 2007. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 49(11), 4113-4133.
- Arya, C. & Xu, Y., 1995. Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, 25(4), 893-902.
- ASTM C1202, 1997. Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete 's Ability to Resist Chloride ion Penetration. *Annual Book of ASTM Standards*, 1-6.
- ASTM C1240-04, 2004. Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures. , 1-7.
- ASTM C1709-11, 2011. Standard Guide for Evaluation of Alternative Supplementary Cementitious Materials (ASCM) for Use in Concrete. *Annual Book of ASTM Standards*, 1-4.
- ASTM C39/C39M-11a, 2012. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. *Annual Book of ASTM Standards*, 1-7.
- ASTM C618-03, 2003. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. , 1-3.
- ASTM C911-02, 2002. Standard Specification for Quicklime , Hydrated Lime , and Limestone for Chemical. , 1-5.
- ASTM C989-04, 2004. Standard Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for Use in Concrete. *Annual Book of ASTM Standards*, 1-5.
- Bai, J., Wild, S. & Sabir, B.B., 2003. Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater. *Cement and Concrete Research*, 33(3), 353-362.
- Baron, J. & Ollivier, J.-P., 1996. La durabilité des bétons Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 1-453.

- Basheer, L., Kropp, J. & Cleland, D., 2001. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and building materials*, 15(2-3), 93-103.
- Benard, P., 2005. Thèse de doctorat Etude de l' action des phosphates présents dans l'eau de gâche sur l'hydratation d'un ciment Portland. Mémoire de thèse, université de Bourgogne, UMR-UB-CNRS, 5613.
- Berteau, I., Martin, S. & Vassiliadis, A., 1993. le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments-traces toxiques. *Le courrier de l'Environnement de L'INRA* N°20.
- Borges, P.H.R., Paulo H.R., Costa, Juliana O., Milestone, Neil B., Lynsdale, Cyril J. Streatfield, Roger E., 2010. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 284-292.
- Boutouil, M., 1998. Traitement des vases de dragage par solidification/stabilisation à base de ciment et additifs, Thèse de doctorat, Université du Havre, 1- 276.
- Broomfield, J., 1996. *Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair*, ed. Taylor & Francis, 1- 240.
- Castellote, M., Andrade, C., Turrillas, X., Campo, J., Cuello, G.J., 2008. Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction. *Cement and Concrete Research*, 38(12), 1365-1373.
- Cembureau, 2010. Cement - Key Fact and Figures. 2012. Available at: <http://www.cembureau.eu/about-cement/key-facts-figures>. [accessed october 25, 2011]
- Cercle National du Recyclage, 2009. LA COLLECTE, LE TRI ET LE RECYCLAGE DU VERRE DES DECHETS MENAGERS ET ASSIMILES. Available at: <http://www.cercle-recyclage.asso.fr/publications/dossiers/item/293-verre09-la-collecte-le-tri-et-le-recyclage-du-verre-des-dechets-menagers-et-assimiles.html> [Accessed September 9, 2014].
- Cheng, A., Andrade, C., Turrillas, X., Campo, J., Cuello, G.J. , 2005. Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete. *Materials Chemistry and Physics*, 93(2-3), 404-411.
- Choi, Y.-S., Kim, J.-G. & Lee, K.-M., 2006. Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete. *Corrosion Science*, 48(7), 1733-1745.
- Colleparidi, S., Corinaldesi, V., Moriconi, G., Nonora, G., Colleparidi, M., 2000. Durability of high-performance concretes with pozzolanic and composite cements. *ACI Special publication*, 159-172.
- Coutand, M., Cyr, M. & Clastres, P., 2006. Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *PROCEEDINGS OF THE INSTITUTION OF CIVIL ENGINEERS. CONSTRUCTION MATERIALS*, 159(4), 153-162.
- CSA A3000-08, 2008. *Cementitious materials compendium*. , 1-240.
- CSA A3004-08 E1, 2008. Standard practice for the evaluation of alternative supplementary cementing materials (ASCs) for use in concrete. In *CSA A3000-08 cementitious Material Compendium*. 147-156.
- Cyr, M., 2003. Méthodologie d'étude des déchets en vue de leur valorisation dans les matériaux de construction. *Ciments, Bétons, Plâtre Chaux*, 864, 58-64.
- Cyr, M., Coutand, M. & Clastres, P., 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1278-1289.
- Dalton, J.L., Corinaldesi, V., Moriconi, G., Nonora, G. & Colleparidi, M., 2004. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resources, Conservation and Recycling*, 41(3), 227-241.

- Damtoft, J.S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. & Gartner, E.M., 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 115–127.
- Dang, T.A., 2011. Valorisation des sédiments marins bretons comme matériaux de construction. Rennes: Mémoire de Thèse, INSA de rennes, département Génie Civil, 1-216.
- Dhir, R., El-Mohr, M.A.K. & Dyer, T., 1996. Chloride binding in GGBS concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(12), 1767–1773.
- Dhir, R.K., El-Mohr, M.A.K. & Dyer, T., 1997. Developing chloride resisting concrete using PFA. *Cement and concrete research*, 27(1), 1633–1639.
- Dias, W., Seneviratne, G. & Nanayakkara, S., 2008. Offshore sand for reinforced concrete. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1377–1384.
- Dinakar, P., Babu, K.G. & Santhanam, M., 2007. Corrosion behaviour of blended cements in low and medium strength concretes. *Cement and Concrete Composites*, 29(2), 136–145.
- Dubois, V. et Abriak, N. E., Z., Rachid & Ballivy, G., 2009. The use of marine sediments as a pavement base material. *Waste management (New York, N.Y.)*, 29(2), 774–82.
- Dunster, A., Parsonage, J. & Thomas, MJK, 1993. The pozzolanic reaction of metakaolinite and its effects on Portland cement hydration. *Journal of materials science*, 28, 1345–1350.
- Dyer, T., Halliday, J. & Dhir, R., 2010. Hydration chemistry of sewage sludge ash used as a cement component. *Journal of Materials in Civil ...*, 5, 648–655.
- Eau France, 2011. Répartition de la consommation d'eau par secteur d'activité. Available at: http://www.eaufrance.fr/spip.php?rubrique187&id_article=449 [Accessed March 22, 2012].
- Ellis, G., 2004. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1489–1498.
- FFPP, 2005. Guide pour la gestion des opérations de dragage - Fédération Française des Ports de Plaisance. , p.83.
- Frías, M., García, R., Vigil, R. & Ferreira, S. , 2008. Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material. *Applied Clay Science*, 42, 189–193.
- Fytli, D. & Zabaniotou, A., 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116–140.
- Gagné, L., 2010. Le verre - Fiches informatives. , 1–8. Available at: <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/Fiche-verre.pdf> [Accessed March 22, 2012].
- Garcés, P., Pérez Carrión, M., García-Alcocel, E., Payá, J., Monzó, J. & Borrachero, M.V. V, 2008. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Management*, 28(12), 2495–2502.
- García, R., Vigil de la Villa, R., Vegas, I., Frías, M. & Sánchez de Rojas, M.I., 2008. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1484–1490.
- Glass, G.K. & Buenfeld, N.R., 1997. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 39(5), 1001–1013.
- Gosselin, A., 1999. Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Séction Eco-innovation technologiques. Programme de développement et de démonstration technologiques. Direction de la protection de l'environnement. Environnement Canada., p.148.
- Guilbeault, S., 2011. Du béton de verre dans la maison du développement durable. la maison du 21e siècle, p.1.

- Güneyisi, E., Özturan, T. & Gesoğlu, M., 2005. A study on reinforcement corrosion and related properties of plain and blended cement concretes under different curing conditions. *Cement and Concrete Composites*, 27(4), 449–461.
- Habert, G. Billard, C., Rossi, P., Chen, C. & Roussel, N., 2010. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, 40(5), 820–826.
- Hamer, K. & Karius, V., 2002. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. *Waste management (New York, N.Y.)*, 22(5), 521–30.
- Hausman, 1967. Corrosion of steel in concrete - how does it occur? *material protection*, 6, 19–23.
- Hawkins, P., Tennis, P. & Detwiler, R., 2003. *The Use of Limestone in Portland Cement: a State-of-the-Art Review* Portland Cement Association, ed., Skokie, Illinois, USA.
- He, C., Osbaeck, B. & Makovicky, E., 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 25(8), 1691–1702.
- Idir, R., 2009. Mécanisme d’action des fines et des granulats de verre sur la réaction alcali-silice et la réaction pouzzolanique. Mémoire de thèse, Université de Sherbrooke, département génie civil, 1-304.
- Idir, R., Cyr, M. & Tagnit-Hamou, A., 2011. Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet. *Cement and Concrete Composites*, 33(1), 19–29.
- Idir, R., Cyr, M. & Tagnit-Hamou, A., 2010. Use of fine glass as ASR inhibitor in glass aggregate mortars. *Construction and Building Materials*, 24(7), 1309–1312.
- INSEE, 2008. *La production de déchets non dangereux dans l’industrie en 2008*.
- Ismail, Z.Z. & Al-Hashmi, E. a, 2009. Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete. *Waste management (New York, N.Y.)*, 29(2), 655–9.
- Jensen, V., 1993. *Alkali Aggregate Reaction in Southern Norway*, University of Trondheim, Norwegian Institute of Technology, Division of Geology and Mineral Resources Engineering.
- Kobayashi, K. & Uno, Y., 1989. Influence of alkali on carbonation of concrete, part I. Preliminary tests with mortar specimens. *Cement and Concrete Research*, 19, 821–826.
- Kozlova, Sofiya, A Shimanovich, S. & Meyer, Christian, 2002. *Method Of Treatment Of Dredged Material For Beneficial Use*. WIPO [20040158114], 27 sep. 2002.
- Kribi, S., 2005. Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage Introduction générale. Mémoire de thèse, INSA de Lyon, 1-245.
- Kulakowski, M.P., Pereira, F.M. & Molin, D.C., 2009. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, 23(3), 1189–1195.
- Laursen, K., White, T.J., Cresswell, D.J.F., Wainwright, P.J. & Barton, J.R., 2006. Recycling of an industrial sludge and marine clay as light-weight aggregates. *Journal of Environmental Management*, 80(3), 208–213.
- Lawrence, P., 2000. Sur l’activité des cendres volantes et des additions chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires. Mémoire de thèse Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Lawrence, P., Cyr, M. & Ringot, E., 2003. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 33(12), 1939–1947.
- Li, X., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C. & Kirk, D.W, 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 82(3), 215–230.

- Limeira, J., Etxeberria, M., Agulló, L. & Molina, D., 2011. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand. In *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 4165–4174.
- Limeira, J., Agulló, L. & Etxeberria, M., 2010a. Dredged marine sand as constructive material. In *XIèmes JNGCGC - Les Sables d'Olonne, France*. 877–886.
- Limeira, J., Agulló, L. & Etxeberria, M., 2010b. Dredged marine sand in concrete: An experimental section of a harbor pavement. *Construction and Building Materials*, 24(6), 863–870.
- Lin, K.L., Chiang, K.Y. & Lin, C.Y., 2005. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1074–1081.
- Maraghechi, H., Shafaatian, S. M. H., Fischer, G. & Rajabipour, Farshad, 2012. The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregates. *Cement and Concrete Composites*, 34(1), 41–47.
- Marot, F., 1997. *Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques*. Thèse de doctorat, Université du Havre.
- MEEDAT, 2009. *Element de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées*. , 1-15.
- Millrath, K., 2003. *modifying concrete matrices with beneficiated dredged material or other clayey constituents* Karsten Millrath.
- Millrath, K., Kozlova, S., Meyer, C. & Shimanovich, S., 2002. *New Approach To Treating The Soft Clay / Silt Fraction Of Dredged Material*.
- Mocaer, E., 2011. *Etude de matériaux alternatifs pour des betons ecologiques*, Rapport de stage, IFSTTAR département matériaux, Paris - Université de Sherbrooke, département génie civil, 1-46.
- Mohammed, B.S. & Fang, O.C., 2011. Mechanical and durability properties of concretes containing paper-mill residuals and fly ash. *Construction and Building Materials*, 25(2), 717–725.
- Montemor, M., Simões, A.M. & Salta, M., 2000. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. *Cement and Concrete Composites*, 22(3), 175–185.
- Monzó, J., Paya, J. & Borrachero, M.V. , 2003. Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, 23(4), 373–381.
- Moosberg-Bustnes, H., Lagerblad, B. & Forssberg, E., 2004. The function of fillers in concrete. *Materials and Structures*, 37, 74–81.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. & Gibbs, B.F., 2001. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of hazardous materials*, 85(1-2), 145–63.
- Mun, K.J., 2007. Development and tests of lightweight aggregate using sewage sludge for nonstructural concrete. *Construction and Building Materials*, 21(7), 1583–1588.
- Neville, A., 1995. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, 28(2), 63–70.
- NF EN 196-1, 2006. *Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : détermination des résistances mécaniques*. Normalisation Française. Indice de classement : P15-471-1.
- NF EN 197-1 & NF EN 197-1/A3, 2009. *Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*. Normalisation Française. Indice de classement : P 15-101-1.
- NF EN 13263-1, 2005. *Fumée de silice pour béton. Partie 1 : Définition, exigences et critères de conformité*. Normalisation Française, (Indice de classement P18-502-1), pp.1–22.

- NF EN 15167-1, 2006. Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis. Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité. Normalisation Française, (Indice de classement NF EN 15167-1), pp.1–19.
- NF EN 450-1+A1, 2007. Cendres volantes pour béton. Partie 1 : Définition, spécifications et critères de conformité. Normalisation Française, (indice de classement P18-050-1), pp.1–33.
- NF P18-508, 2012. Addition pour béton hydraulique. Addition Calcaire. Spécifications et critères de conformité. Normalisation Française, (Indice de classement : NF P18-508), pp.1–18.
- NF P18-509, 2012. Additions pour béton hydraulique. Additions siliceuses. Spécifications et critères de conformité. Normalisation Française, pp.1–15.
- NF P18-513, 2010. Addition pour béton. Métakaolin. Spécifications et critères de conformité. Normalisation Française, (Indice de classement : NF P 18-513), p.21.
- Ngala, V.T. & Page, C.L., 1997. effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 27(7), 995–1007.
- NT BUILD 356, 1989. Concrete, repairing materials and protective coating: embedded steel method, chloride permeability. *North Test Method*, 1-3.
- OSPAR, 2011. Annual OSPAR report on dumping of wastes or other matter at sea in 2009.
- Pan, S.-C., Tseng, D. H., Lee, C. C., Lee, C., 2003. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cement and Concrete Research*, 33(11), 1749–1754.
- Papadakis, V.G., 2000. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 27(2), 1633–299.
- Pavoine, A., 2003. Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Pavoine, A. et al., 2013. Contexte et méthodologie d'évaluation pour l'incorporation de constituants alternatifs dans les bétons. Contexte et méthodologie d'évaluation pour l'incorporation de constituants alternatifs dans les bétons. Institut Francais Des Sciences Et Technologies Des Transports, De L'aménagement Et Des Reseaux (Ifsttar), hors collection.
- Pera, J. & Amrouz, A., 1998. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. *Advanced Cement Based Materials*, 7(2), 49–56.
- Pike, R.G., Hubbard, D. & Newman E. S., 1960. Binary silicate glasses in the study of alkali-aggregate reaction. *Highway Research Board Bulletin*, 275, 39–44.
- Pourbaix, 1966. Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions Oxford New York Pergamon Press.
- Racine, P., 2003. Mise sur pied de la filière sur le verre. , p.1. Available at: <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/client/fr/rubriques/Nouvelles.asp?id=110> [Accessed March 22, 2012].
- Ramaroson, J., 2008. Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques. Mémoire de thèse, INSA de Lyon, 1-181.
- Raujquan, P., 2008. Enquête dragage 2008 Analyse des données. , (CETMEF - Centre d'Etudes Techniques Maritimes Et Fluviales), p.34.
- Raupach, M., 1996. Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete— Part I. *Materials and Structures*, 29, 174–184.
- Recyc-Québec, 2006. Fiche d'information: Le verre. , 1–8. Available at: [http://www.reduiremesdechets.com/pdf/verre\(15\).pdf](http://www.reduiremesdechets.com/pdf/verre(15).pdf) [Accessed March 22, 2012].

- Ricard, M. & Saumure, V., 2003. Portrait des activités de dragage sur le Saint-Laurent. Les aspects administratifs, économiques et sociaux. , (Québec, Ministère des Transports), 1-58 (et annexes).
- Rieussec, E., 2008. Analyse comparative des différents modes de gestion des sédiments de dragage en milieu terrestre et marins. Sherbrooke: Mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke, département environnement.
- Rigo, C.A., Pedrosa, R.J. & Soares, F., 2002. Carbonation-Related Microstructural Changes in Long-Term Durability Concrete. *Materials Research*, 5(3), 287–293.
- Roby, J., 2010. Propriétés de bétons de cendres volantes provenant de l'incinération des boues de désencrage des usines de cogénération. Mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke, département génie civil.
- Rodríguez, P., Ramírez, E., Feliu, S., González, J. A. & López, W., 1999. Significance of Coplanar Macrocells to Corrosion in Concrete-Embedded Steel. *Corrosion*, 55(3), 319–325.
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P. & Bilodeau, L., 2000. Budget and sources of suspended sediment transported in the St. Lawrence River, Canada. *Hydrological Processes*, 14(1), 21–36.
- Šauman, Z., 1971. Carbonization of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research*, 1, 645–662.
- Schneider, G., 2001. Le curage des sédiments de cours d'eau. *Le courrier de l'Environnement de L'INRA*, (26), 1–25.
- Schwarz, N., Cam, H. & Neithalath, N., 2008. Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 30(6), 486–496.
- Schwarz, N. & Neithalath, N., 2008. Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 429–436.
- Scordia, P.-Y., 2008. Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers. Mémoire de thèse, Ecole Centrale de Lille, département génie civil.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. & Matejka, G., 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343–365.
- Shao, Y., Lefort, T., Moras, S., Rodriguez, D., 2000. Studies on concrete containing ground waste glass. *Cement and Concrete Research*, 30(1), 91–100.
- Shayan, A. & Xu, A., 2006. Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs. *Cement and Concrete Research*, 36(3), 457–468.
- Shayan, A. & Xu, A., 2004. Value-added utilisation of waste glass in concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 81–89.
- Shi, X., Xie, N., Fortune, K., Gong, J., 2012. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. *Construction and Building Materials*, 30, 125–138.
- Shi, X. et al., 2010. Validating the Durability of Corrosion Resistant Mineral Admixture Concrete, Corrosion & Sustainable Infrastructure Laboratory. Western Transportation Institute. Montana State University, Bozeman, MT 59717, 1-83.
- Siddique, R. & Khan, M.I., 2011a. *Supplementary Cementing Materials*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Siddique, R. & Khan, M.I., 2011b. *Supplementary Cementing Materials - Chap 3 : Ground Granulated Blast Furnace Slag*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Siddique, R. & Khan, M.I., 2011c. Supplementary Cementing Materials - Chap 4 : Metakaolin, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1-287.
- Siham, K., Fabrice, B., Edine, A. N. & Patrick, Degrugilliers, 2008. Marine dredged sediments as new materials resource for road construction. *Waste management (New York, N.Y.)*, 28(5), 919–28.
- Sisomphon, K. & Franke, L., 2007. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research*, 37(12), 1647–1653.
- Slegers, P. & Rouxhet, P., 1976. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 6, 381–388.
- Song, H.-W. & Saraswathy, V., 2006. Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 226–233.
- Suryavanshi, A.K.K., Narayan Swamy, R. & Swamy, R.N., 1996. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. *Cement and Concrete Research*, 26(5), 729–741.
- Teller, P., Denis, S., Renzoni, R., Germain, A., 2000. Use of LCI for the decision-making of a Belgian cement producer: a common methodology for accounting CO₂ emissions related to the cement life cycle. In 8th LCA Case Studies Symposium SETAC-Europe.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. *Cement and concrete research*, 37(7), 1047–1058.
- Thomas, M., 1996. Chloride thresholds in marine concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(4), 513–519.
- Thomas, M.D. A., Shehata, M.H., Shashiprakash, S.G., Hopkins, D.S. & Cail, K., 1999. Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1207–1214.
- Thomas, M.D.. & Matthews, J., 2004. Performance of pfa concrete in a marine environment—10-year results. *Cement and Concrete Composites*, 26(1), 5–20.
- Thomas, M.D.A., Hooton, R.D. D., Scott, A. & Zibara, H., 2012. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 1–7.
- Torii, K., Sasatani, T. & Kawamura, M., 1994. carbonation and steel corrosion in concrete containing mineral admixtures under different environment. In proceeding of the International Conference on Corrosion and corrosion protection of steel in concrete, Sheffield. 658–667.
- Tran, N.T., 2009. Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière. mémoire de thèse, Université D'Artois.
- Tutti, K., 1982. Corrosion of steel in concrete. CBI Research Report no. 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden.
- US EPA, 1992. Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure.
- Valls, S., Yagüe, A., Vázquez, E. & Mariscal, C., 2004. Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant. *Cement and Concrete Research*, 34(12), 2203–2208.
- Valls, S. & Vázquez, E., 2002. Leaching properties of stabilised/solidified cement-admixtures-sewage sludges systems. *Waste Management*, 22(1), 37–45.

- Valls, S., Vázquez, E. & Vázquez, E., 2001. Accelerated carbonation of sewage sludge–cement–sand mortars and its environmental impact. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1271–1276.
- Verre Avenir, 2014. Le prix de reprise du calcin. Available at: <http://www.verre-avenir.fr/Espace-Communication/Espace-Collectivites/Le-prix-de-reprise-du-calcin> [Accessed September 9, 2014].
- Wang, H.-Y., 2009. Durability of self-consolidating lightweight aggregate concrete using dredged silt. *Construction and Building Materials*, 23(6), 2332–2337.
- Weng, C.-H., Lin, D.-F. & Chiang, P.-C., 2003. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 7(3), 679–685.
- Werther, J. & Ogada, T., 1999. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(1), 55–116.
- Wiebusch, B. & Seyfried, C.F., 1997. Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Science and Technology*, 36(11), 251–258.
- Xie, A., 2009. Caractérisation des cendres des boues de désencrage et ses applications potentielles dans le béton. mémoire de maitrise, université de Sherbrooke département génie civil.
- Yagüe, A., Valls, S., Vázquez, E. & Albareda, F., 2005. Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1064–1073.
- Yen, C.-L., Tseng, D.-H. & Lin, T.-T., 2011. Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. *Chemosphere*, 84(2), 220–226.
- Zachariasen, W., 1932. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 196(1), 3841–3851.
- Zidol, A., 2009. Optimisation de la finesse de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires. Mémoire de maitrise, université de Sherbrooke.
- Zidol, A., Pavoine, A. & Tagnit-Hamou, A., 2012. Effect of glass powder on concrete permeability. In *International Congress on Durability of Concrete*, 1-15.
- Zri, A., Abriak, N E & Benzerzour, M., 2009. valorisation des sediments dans le beton de sable a base du sable de dragage. In *1st international Conference on Sustainable Built Environment Infrastructure in Developing Countries*. Oran (Algérie), 343–350.

Chapitre 2.

Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

Sommaire

I.	Importance du projet de recherche.....	93
II.	Méthodologie de recherche	93
III.	Programme expérimental.....	94
III.1	Caractérisation des matériaux.....	95
III.1.1	Présentation des matériaux	95
III.1.2	Techniques de caractérisation	96
III.2	Comportement électrochimique des aciers	104
III.2.1	Préparation des échantillons	104
III.2.2	Méthodes électrochimiques	107
III.3	Propriétés des bétons	114
III.3.1	Demande en eau des additions	114
III.3.2	Propriétés des Bétons.....	114
IV.	Conclusion.....	120
	Références Bibliographiques.....	122

I. Importance du projet de recherche

L'incorporation d'additions cimentaires dans les bétons permet, d'une part de limiter l'impact environnemental du secteur de la construction et d'autre part d'améliorer certaines propriétés des bétons. Des matériaux tels que les laitiers de haut-fourneau, les cendres volantes de centrales à charbon et les fumées de silice sont à présent communément utilisés. D'autres matériaux minéraux sont aujourd'hui à l'étude pour des applications identiques : des verres broyés, des cendres (mâchefers) et des cendres volantes « alternatives », ou encore des sédiments de dragage. Les études actuelles portent essentiellement sur des aspects de formulation de bétons et sur certains indicateurs de durabilité du béton.

La susceptibilité à la corrosion des armatures des bétons formulés avec des additions potentielles n'est que très peu investiguée. La corrosion des aciers dans les bétons armés peut être traitée sous différents aspects. Il convient de s'assurer de la passivité électrochimique des armatures lors de l'utilisation d'ajouts cimentaires, ces derniers peuvent en effet contenir des éléments nuisant à la passivation des aciers. L'enrobage de béton peut être considéré comme une couche de protection poreuse. L'impact des additions sur ses propriétés de transfert est donc d'une importance primordiale face à l'intrusion d'espèces agressives.

II. Méthodologie de recherche

Les problématiques de recherches ainsi que la manière dont nous chercherons à y répondre peuvent être formulées de la manière suivante :

(i) Quel est l'impact des additions alternatives sur la stabilité électrochimique et la passivité des armatures ?

Nous chercherons à déterminer le comportement électrochimique des armatures vis-à-vis de la corrosion dans des bétons ou mortiers contenant ces additions. Pour ce faire, la passivité des aciers sera analysée par des moyens électrochimiques (potentiel de corrosion, mesure de l'intensité de corrosion, ...) et comparés à un témoin (sans addition). L'étude portera d'abord sur des aciers placés en solution interstitielle simulée. Les additions auront au préalable été placées en équilibre ionique dans ces solutions, afin de mobiliser les ions d'une manière similaire à ce qui se passe dans un béton. Puis l'étude sera réalisée sur des armatures intégrées à des mortiers dont certains contiendront des additions cimentaires en substitution partielle du ciment.

(ii) Quelle est l'impact des additions alternatives sur la pénétration des ions chlorure dans des matrices cimentaires de différents rapports Eau/Liant ?

Nous chercherons à déterminer l'impact des additions sur la résistance à la migration des ions chlorure. Des bétons avec deux rapports E/L seront fabriqués, dont certains contiendront des additions cimentaires en substitution du ciment. Un essai standardisé sera mis en place, ainsi qu'un essai de corrosion accélérée. Les résultats seront analysés en comparaison du témoin sans addition.

(iii) Quel est l'impact des additions cimentaires sur la carbonatation de la matrice cimentaire ?

Nous chercherons à déterminer la cinétique de carbonatation des bétons avec et sans additions. L'essai consistera à accélérer la carbonatation dans une chambre à teneurs en CO₂ et H₂O contrôlées. Le front de carbonatation sera caractérisé par un indicateur de pH (phénolphthaléine généralement). Par ailleurs, nous nous demanderons quel est l'impact d'une carbonatation de la matrice cimentaire sur les propriétés de transfert des ions chlorure.

À ce jour, très peu d'études ne sont réalisées sur la stabilité des armatures placées dans des éco-bétons alternatifs. C'est sur ce point que réside l'originalité du projet. De plus, en Europe les additions cimentaires sont traditionnellement définies par leur nature et leurs caractéristiques physico-chimiques, et non pas par une approche en termes de performances. Une analyse des indicateurs de durabilité permet de caractériser l'impact des additions sur les propriétés des bétons et mortiers.

III. Programme expérimental

Le programme expérimental a été défini en quatre phases majeures qui peuvent être schématisées comme présenté sur la figure 2-1.

(1) Une première étape consiste en une caractérisation des propriétés physico-chimiques des différents types d'additions étudiés. Elle permet d'analyser les matériaux, de les comparer à la littérature existante et d'anticiper leurs comportements à partir de ces propriétés. De plus, cette étape a permis d'analyser le potentiel de réactivité des additions en matrice cimentaire.

(2) La seconde étape permet de définir le comportement électrochimique des aciers dans un environnement contenant ces additions. L'étude a d'abord été réalisée en solution, puis dans des mortiers incorporant les additions. Cette phase a été majoritairement réalisée à L'IFSTTAR de Champs sur Marne.

(3) La troisième étape consiste en l'impact des additions sur les propriétés des bétons. Dans un premier temps la demande en eau a été étudiée sur mortiers à l'état frais, dans le but d'anticiper l'adjuvantation éventuelle des bétons. Le principal intérêt de cette phase est l'étude des propriétés de transfert des bétons ; propriétés qui ont été analysées à travers l'étude de la migration des ions chlorure et la cinétique de carbonatation. Cette phase n°3 a été principalement réalisée à l'université de Sherbrooke.

(4) La dernière phase consiste en un essai de corrosion accélérée développé à l'université de Sherbrooke, et sera décrit dans le chapitre 7.

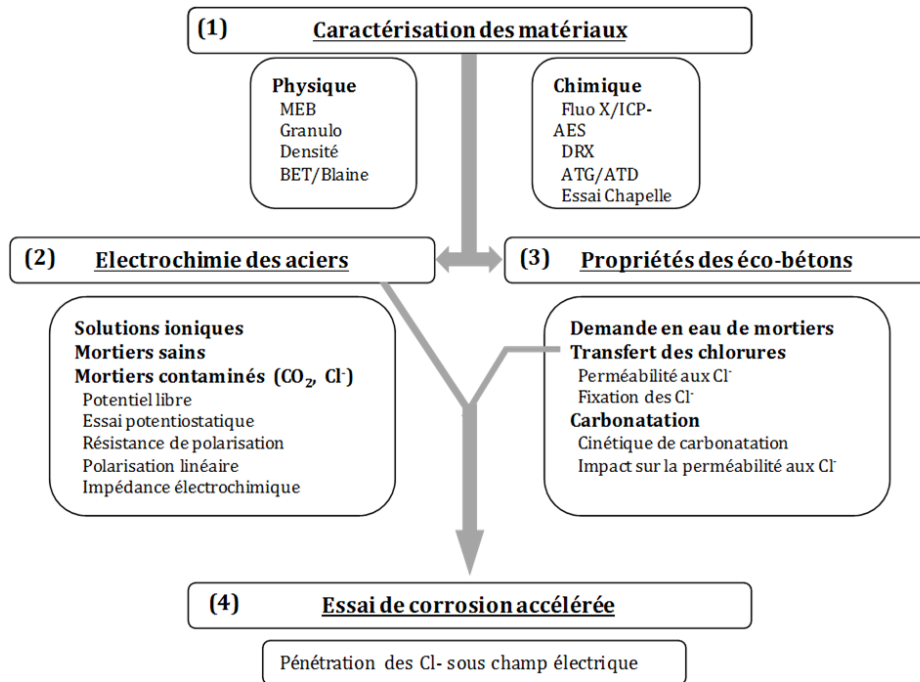


Figure 2-1: Programme expérimental.

III.1 Caractérisation des matériaux

III.1.1 *Présentation des matériaux*

III.1.1.1 Matériaux cimentaires

Le ciment utilisé au cours de cette étude est de type GU (General Use), défini selon la norme CSA A3001 (CSA A3000-08 2008) de l'association canadienne de normalisation. Ce type de ciment est comparable à un CEM I Européen. Il provient du groupe Holcim. Quatre types d'additions alternatives ont été utilisés au cours de cette étude, leur référence et leur provenance sont définies dans le tableau 2-1.

La poudre de verre (PDV) provient de la collecte de verre bouteille, de la Société des Alcools du Québec (SAQ). Le verre est non trié par couleur, récupéré et broyé par Tricentris, centre de tri des matières recyclées au Québec.

Les cendres volantes de papeterie (CVK) sont issues de la co-combustion de boues de traitement des eaux de papeterie, de boues de désencrage et de chutes de bois dans un four à lit fluidisé. Elles sont issues d'une usine de la société Kruger.

Les cendres de boue d'épuration (SSA – Sewage Sludge Ashes) ont été fournies par Veolia. Deux types ont été utilisés dans un premier temps. Les SSA#1 sont issues de la calcination des boues d'épuration biologiques à 850°C dans un four à lit fluidisé. Elles proviennent de la région de Grenoble, France et ont été fournies par Veolia. Ce lot a été choisi parmi trois échantillons à l'issue d'une phase de caractérisation physico-chimique préalable. Les SSA#2 proviennent de boues d'épuration oxydées par voie humide, selon le procédé ATHOS® de Veolia.

Chapitre 2

Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

Les sédiments SED proviennent du piège du Lyvet (Rance, France). Ils ont été lavés par décantation, tamisés à 200 μ m et ont fournis par L'INSA de Rennes. Ils ont été caractérisés après calcination à 650°C pendant 4 h.

Tableau 2-1 : Références et provenances des matériaux.

Réf.	Description	Provenance
PDV	Poudre de verre broyée.	Société des Alcools du Québec, Québec.
CVK	Cendres volantes de papeterie.	Société Kruger, Québec.
SSA#1	Cendres de boues d'épuration calcinées.	Veolia, France
SSA#2	Cendres de boues d'épuration oxydées par voie humide (procédé ATHOS®)	Veolia, France
SED	Sédiments de dragage du Lyvet, calcinés.	Piège du Lyvet, France.

III.1.1.2 Granulats

Pour la fabrication de mortiers, du sable normalisé (NF EN 196-1 2006) ou du sable d'Ottawa (ASTM C109-02 2002) ont été utilisés. Le sable AFNOR a été utilisé à l'IFSTTAR de Champs sur Marne pour la confection des éprouvettes servant aux mesures électrochimiques. Le sable d'Ottawa a été utilisé dans le cadre de l'étude de la demande en eau des additions.

Pour la confection des bétons, trois classes granulométriques ont utilisées: le sable 0-5mm, les granulats 5-14 mm et les granulats 10-20 mm. Le sable utilisé est un sable siliceux de carrière. Les granulats 5-14 et 10-20 sont des granulats calcaires de carrière.

III.1.1.3 Eau de gâchage

De l'eau distillée a été utilisée pour la confection des mortiers servant aux caractérisations électrochimiques. Ce choix a été fait afin d'éviter une pollution par d'autres espèces chimiques que celles présentes dans les additions.

L'eau de gâchage utilisée pour la fabrication des bétons et des mortiers normalisés (ASTM C109-02 2002) provenait du réseau d'eau potable de la ville de Sherbrooke, QC.

III.1.1.4 Adjuvants

Des adjuvants de la société *Euclid Chemicals* ont été utilisés pour la confection des bétons. Le superplastifiant utilisé, de type polycarboxylate, était le *Plastol 5000*. Un agent entraîneur d'air de type *airex-L* a également été utilisé. Les concentrations utilisées seront exprimées en teneur de masse sèche par masse de liant.

III.1.2 Techniques de caractérisation

Dans un premier temps, il a été nécessaire de caractériser les propriétés physico-chimiques des additions. Les compositions chimiques et minéralogiques ont été caractérisées par fluorescence X, ICP, DRX et ATG. Ces différentes techniques sont complémentaires pour caractériser les matériaux. La morphologie des matériaux sera analysée par microscopie

électronique à balayage, avec la possibilité d'analyser la composition chimique locale par EDS. Les propriétés physiques comme la densité, la granulométrie, la finesse Blaine, la surface spécifique BET ainsi que le volume poreux BJH ont également été caractérisées. Enfin, la réactivité pouzzolanique des matériaux a été caractérisée par l'essai Chapelle modifié.

III.1.2.1 Fluorescence X

La composition chimique des matériaux ont été caractérisée par fluorescence X au Centre de Caractérisation des Matériaux (CCM) de l'Université de Sherbrooke.

Cette technique d'analyse chimique élémentaire utilisant les propriétés de fluorescence de la matière sous l'effet de rayons X. Lorsqu'un échantillon est bombardé d'un faisceau de rayons X, la matière réémet de l'énergie sous forme d'un spectre d'émission de rayons X. Ce phénomène prend place à l'échelle atomique. Lorsque le nuage électronique d'un élément est bombardé par un rayonnement particulièrement énergétique (rayonnement X ou γ) un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de leur couche électronique par effet photoélectrique. C'est le retour à l'état stable, associé à une transition électronique, qui constitue le rayonnement de fluorescence X. Ce phénomène est schématisé par la figure 2-2.

Les transitions électroniques possibles sont limitées à des couches particulières : $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$. L'énergie et la longueur d'onde du rayonnement associées à ces transitions sont spécifiques à chaque élément chimique et l'intensité du rayonnement dépend de leur concentration. Le spectre recueilli permet ainsi de déduire la composition chimique d'un échantillon de nature hétérogène. Pour les métaux de transition et les éléments dont le numéro atomique est de $Z=20$ (Calcium) à $Z=57$ (Lanthane), les raies $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ sont analysées. Pour des numéros atomiques inférieurs à $Z=20$, seules les raies $K\alpha$ et $K\beta$ sont analysées.

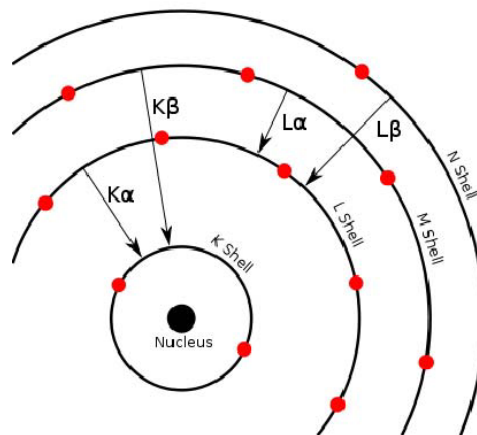


Figure 2-2 : Représentation schématique des transitions électroniques dans un élément.

Les échantillons ont été préparés sous forme de perles fondues afin d'éliminer les effets de matrice. Les perles sont composées de 0,7 g de d'échantillon et de 7 g de fondant (66.67% $Li_2B_4O_7$ - 32.83% $LiBO_2$ - 0.5% $LiBr$) formant la matrice vitreuse. Elles ont été élaborées à l'aide d'un fluxeur THE BEE de la compagnie Claisse. Les matériaux ont été calcinés à $1000^\circ C$ pendant 1h avant d'être vitrifiés. Cela permet d'éviter la réaction de matières organiques résiduelles et/ou entraîné l'oxydation d'éventuels éléments métalliques présents dans les matériaux. Les

mesures de composition élémentaires ont été réalisées avec un spectromètre de fluorescence X Phillips PW-2600.

III.1.2.2 Analyse chimique par ICP-AES

L'analyse de la composition chimique de la fraction soluble à l'acide (HNO_3 , 1/50^{ème}) a été réalisée par ICP-AES. L'attaque acide des matériaux a été opérée pendant 30 min, puis les résidus ont été filtrés et la solution dosée. Ce type de dissolution permet la mise en solution sélective de la partie hydraulique ainsi que des carbonates en laissant les parties pouzzolanique ou inerte (alumino-silicates).

Les cations (Ca, Si, Al, Ti, Fe, Mg, et Mn) ainsi que les alcalins (Na et K) ont été dosés par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES). Cette méthode consiste à ioniser l'échantillon (solution aqueuse acide) en l'injectant dans un plasma d'argon, sous forme d'aérosol. La température de ce plasma peut être considérée comme comprise entre 5 000 et 6 000°C. L'échantillon subit donc successivement une désolvatation, une atomisation, une ionisation et une excitation.

Le spectre lumineux émis par l'échantillon est associé aux transitions électroniques des éléments le constituant et caractérise donc la composition chimique de l'échantillon. L'intensité des rayonnements est dépendante de la concentration de l'élément auquel est associée la transition. L'ICP-AES permet donc de caractériser de manière qualitative et quantitative la composition élémentaire d'un échantillon. Les analyses chimiques ont été réalisées sur un ICP-AES ULTIMA 2000 de Jobin-Yvon.

III.1.2.3 Diffraction des rayons X

La DRX est une technique d'analyse apportant des renseignements qualitatifs et semi-quantitatifs sur la composition minéralogique des matériaux. Chaque structure cristalline peut être décrite comme un réseau présentant un arrangement atomique particulier à grande échelle. L'analyse DRX consiste à soumettre l'échantillon à un rayonnement X monochromatique et à analyser le rayonnement diffusé. La diffraction d'un faisceau incident monochromatique de rayons X par un matériau cristallin suit la loi de Bragg (Eq. 2-1) :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. 2-1}$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} est la distance interréticulaire ; h, k et l sont les indices de Miller.

θ est l'angle de diffraction

Chaque espèce minéralogique présente un réseau particulier et donc des distances interréticulaires singulières. Les angles auxquels ces différents plans diffractent sont ainsi spécifiques à chacun des matériaux minéraux et sont donc une signature de leur structure cristalline. Les diffractogrammes sont tracés en représentant l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle de diffraction. Les pics sont ensuite comparés à la base de données JCPDS, dans laquelle sont répertoriés les diffractogrammes des cristaux purs connus. Une phase amorphe est également identifiable sur un spectre DRX par l'apparition d'un halo de diffusion.

Les DRX réalisées à l'Ifsttar ont été réalisées sur un diffractomètre Phillips PW-3830. Le rayon incident était la raie $K\alpha$ de l'anode de cobalt (40 KV / 30 mA) de longueur d'onde $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$. L'échantillon a été analysé sur une plage angulaire allant de $2\theta = 4^\circ$ à $2\theta = 76^\circ$ avec un pas d'acquisition de $2\theta = 0,02^\circ$ et un temps de comptage de 2 s.

III.1.2.4 Analyses thermiques ATD-ATG

Cette technique consiste à suivre, au cours d'une montée en température, l'évolution de la masse (ATG) et de la température (ATD) d'un échantillon par rapport à une référence inerte. Toute réaction chimique ou changement d'état de la matière conduit à des échanges de chaleur entre la matière et l'environnement, ce qui se traduit par une différence de température entre l'échantillon et la référence inerte. Tous changements de phases ou réactions impliquant des réactifs ou des produits gazeux, ou toute autre perte de matière, entraînent des variations de masse de l'échantillon par rapport à référence. Un exemple de courbe thermogravimétrique mesurée sur une pâte de ciment est présenté par la figure 2-3.

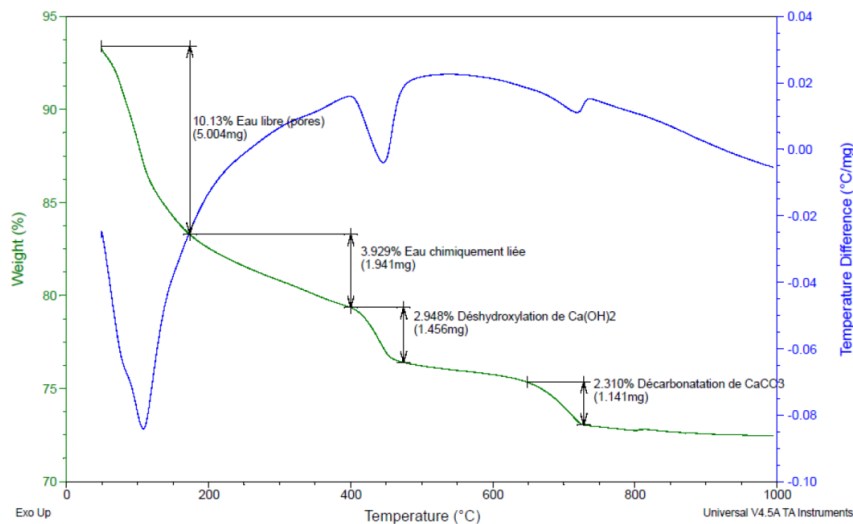


Figure 2-3 : Courbe thermogravimétrique typique d'une pâte de ciment.

Dans le domaine des matériaux cimentaires (ciment, addition, pâte de ciment, mortier, béton ...), on retrouve typiquement différents paliers de températures. Entre la température ambiante et 110°C , les pertes de masses peuvent être associées à de l'eau adsorbée. Entre 110°C et 600°C , les pertes de masses sont associées, soit à des pertes d'eau de composition d'hydrates comme les sulfoaluminates, la portlandite, soit à des pertes de matières organiques le cas échéant. La différence entre des phénomènes de perte d'eau structurale et la combustion spontanée de matière organique réside dans les échanges de chaleur. Le premier cas est endothermique, le second exothermique. La difficulté réside dans les cas où il y a compétition entre les deux phénomènes. Enfin, Entre 650°C et 850°C on retrouve typiquement la décarbonation des carbonates de calcium. Au-delà de 1000°C les sulfates peuvent être décomposés.

Les mesures ont été réalisées sur un analyseur thermique NETZSCH STA 409E. La prise d'essai est de l'ordre de 160 mg, placée dans des creusets en platine. La mesure a été réalisée

entre 50°C et 1150°C soit sous un balayage d'air (80 mL/min) soit sous un balayage d'azote (80 mL/min).

III.1.2.5 Microscopie

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation utilisant les réponses aux interactions électrons/matière. L'échantillon est ainsi balayé par un faisceau d'électrons primaires accéléré, et des détecteurs analysent les réponses du matériau. Quatre types d'interactions électron/matière coexistent (figure 2-4) :

- Électrons secondaires : issus de l'interaction entre un électron primaire et le nuage électronique d'un atome de l'échantillon, ils sont de faible énergie et proviennent de la surface de l'échantillon (~10 nm). Ils apportent un contraste topologique.
- Électrons rétrodiffusés : issus de l'interaction entre un électron primaire et le noyau d'un atome de l'échantillon, le choc est quasi-élastique. Leur énergie est donc assez grande et peuvent être émis d'une profondeur relativement grande (de l'ordre du micron). Ils apportent une résolution plus faible que les électrons secondaires, mais le contraste est apporté par les noyaux atomiques, donc par la composition chimique.
- Électrons Auger : émis lors de la désexcitation d'un atome, cet électron présente une faible énergie, et nécessite un détecteur spécifique et un grand niveau de vide pour être analysé.
- Fluorescence X : émis lors de la désexcitation d'un atome, l'analyse est réalisée par une microsonde EDS (Energetic Dispersion Spectroscopy) ou WDS (Wavelength Dispersion Spectroscopy). Le spectre permet d'analyser semi-quantitativement les éléments présents.

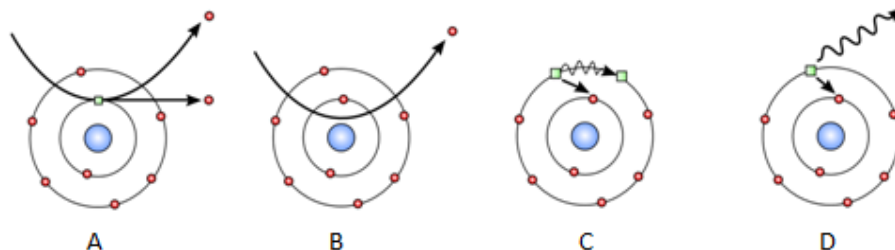


Figure 2-4 : Interactions électrons-matière (A) électrons secondaires ; (B) électrons rétrodiffusés ; (C) électrons Auger ; (D) Fluorescence X.

Les observations ont été réalisées soit directement sur les échantillons déposées sur un adhésif, soit sur une surface polie. Pour préparer une surface polie, l'échantillon est d'abord placé dans une résine époxyde. Une coupe est ensuite réalisée au sein du spécimen puis la surface est polie.

L'opération de polissage a été opérée successivement sur des tapis de 15 μm , 3 μm , 1 μm . Une pâte de diamant, de taille de grains égale au maillage du tapis a été utilisée comme abrasif. Le polissage est opéré deux fois à chaque taille de grains. Afin d'éviter toute pollution, les spécimens ont été nettoyés entre chaque opération aux ultrasons dans une solution de méthanol à 50%.

Les spécimens ont ensuite été observés au microscope électronique à balayage à pression variable Hitachi S 3400N SEM, couplé à une microsonde EDS Oxford Instrument Inca X light. Sous vide partiel, la métallisation des échantillons n'est pas nécessaire tant que les observations sont faites par électrons rétrodiffusés (BSE) et à une échelle supérieure à la dizaine de micromètres. Le contraste sur les images est apporté par la taille des noyaux atomiques. La composition chimique locale a pu être analysée de manière semi-quantitative avec la sonde EDS (Energetic Dispersion Spectroscopy), qui permet une analyse des spectres d'émissions de fluorescence X de la matière.

III.1.2.6 Granulométrie

La granulométrie laser caractérise la distribution de la taille des matériaux granulaires pulvérulents. La mesure est basée sur la diffraction d'un laser par nuage de point. Les matériaux pulvérulents ont été dispersés en solution et estimés sphériques pour l'analyse. Lorsque l'analyse est faite en transmission, l'intensité du signal transmit dépend de la concentration en poudre. Il est généralement recommandé de travailler avec une obscurité inférieure à 20%. Une obscurité du laser comprise entre 10% et 15% a été choisie pour éviter une diffusion secondaire significative. Le diffractogramme est ensuite traité numériquement pour définir la granulométrie de la poudre.

La granulométrie des poudres a été caractérisée avec un granulomètre Malvern Mastersizer Hydro 2005, dont la plage théorique de mesure est de 0,3 à 300 μm . Les matériaux non hydrauliques ont été dispersés dans l'eau avec l'aide d'ultrasons. Les matériaux hydrauliques ont été dispersés dans l'isopropanol selon le même protocole.

III.1.2.7 Surfaces spécifiques

Trois techniques permettent d'estimer la surface spécifique des matériaux pulvérulents.

La finesse Blaine est principalement utilisée par les cimentiers pour estimer la surface spécifique d'une poudre. Cette technique est basée sur la perméabilité d'un échantillon compacté. La méthode consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume d'air précis à travers un lit de poudre compacté. La finesse est ensuite calculée à partir de la mesure réalisée sur un échantillon de référence.

La surface BET (Brunauer et al. 1938) du nom des inventeurs de la théorie associée, Brunauer, Emmett et Teller, est une mesure de surface spécifique basée sur l'adsorption de gaz sur la surface d'un solide. La mesure a été réalisée sur un analyseur de surface Micromeritics modèle ASAP 2010. Les isothermes d'adsorption/désorption ont été mesurés sur des échantillons désorbés au préalable à 60°C, 5 mbar pendant au moins trois jours. La méthode BJH (Barrett et al. 1951) qui permet d'estimer la taille des mésopores a été appliquée par la suite. Le calcul est basé sur l'analyse discrète de l'hystérésis d'adsorption/désorption et permet de remonter au volume de mésopores.

Enfin, il est possible d'estimer la surface spécifique de particules à partir de la granulométrie. À partir de deux hypothèses : (i) les grains sont sphériques et (ii) tous les grains ont la même densité, la surface spécifique peut être calculée par (Eq. 2-2) :

$$S_{spé} = \frac{6}{\rho \cdot \emptyset} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Où $S_{spé}$ est la surface spécifique ; ρ est la densité du matériau ; \emptyset est le diamètre de la particule.

La principale limite de cette estimation concerne l'hypothèse selon laquelle les particules sont sphériques. Ainsi, plus le matériau est poreux et/ou s'éloigne d'une forme sphérique, plus le calcul est biaisé. Une forte différence entre une surface spécifique type BET et une surface spécifique calculée par cette méthode apporte des indications quant à la morphologie et la porosité du matériau.

III.1.2.8 Réactivité des additions

La réactivité des additions alternatives a été testée. L'hydraulicité a été testée en examinant la prise éventuelle d'échantillons placés en solution aqueuse à pH=7 (eau distillée) et à pH=13 (NaOH) avec un rapport liquide/solide : L/S = 20.

La pouzzolanité a été testée par l'essai Chapelle modifié (NF P18-513 2010). Cet essai consiste à déterminer la capacité de consommation de la chaux par les additions. 1 g d'addition est ainsi placée dans une solution sursaturée en chaux pendant 16h à 85°C. La solution est produite en plaçant 2g CaO, pesés exactement, dans 250mL d'eau. Après réaction, la solution est dosée par un titrage acido-basique à l'acide chlorhydrique 0,1N (R. 2-1 et R. 2-2). La différence de teneur en chaux entre l'addition et un essai à blanc traduit sa réactivité.



Cet essai a été réalisé sur l'addition brute ainsi que sur les résidus insolubles à une attaque acide (HNO_3 1/50^{ème}). L'attaque acide permet de solubiliser la partie basique (calcium, sodium, ...) ainsi que les carbonates, laissant les oxydes acides sous forme solide (notamment la silice et alumine). La pouzzolanité d'un matériau est en effet attribuée à ces derniers oxydes. Réaliser l'essai Chapelle sur ces résidus insolubles permet de quantifier la pouzzolanité intrinsèque de l'addition et par la même, de s'affranchir d'incertitudes pouvant intervenir lors de la présence de chaux libre, ou si la consommation de la chaux se fait par d'autres processus que la réaction pouzzolanique, comme dans les liants hydrauliques latents.

Une seconde étude a porté sur la mobilisation des ions provenant des additions, ce qui a été analysé en plaçant les fines en équilibre chimique dans deux types de solutions aqueuses (i) une solution d'eau distillée notée SEI#1 et (ii) une solution de KOH à pH13, notée SEI#2. Le rapport liquide/solide a été fixé à L/S = 20. Les solutions ont ensuite été filtrées. Afin d'étudier les ions mobilisés, la composition chimique de ces solutions a été analysée par ICP-AES. La première solution (SEI#1) a pour objectif de simuler un milieu neutre afin de distinguer l'effet intrinsèque de l'addition sur la mobilisation des ions et l'évolution du pH. La seconde solution (SEI#2) simule l'alcalinité d'un béton et permet d'étudier la mise en solution des espèces chimiques ainsi que leur effet éventuel sur le pH dans un milieu alcalin.

Chapitre 2

Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

III.2 Comportement électrochimique des aciers

Les essais portant sur la corrosion des aciers ont été réalisés (i) dans des « solutions ioniques simulées » et (ii) dans un enrobage de mortiers. Les solutions interstitielles ont été obtenues en plaçant les additions cimentaires en équilibre chimique dans de l'eau distillée afin de mobiliser les ions (SEI#1 et SEI#2).

Les essais sur mortiers ont consisté à évaluer le comportement électrochimique des aciers, dépendamment de la nature des additions. Les mortiers sains ont ensuite été exposés à différents environnements : présence de chlorures par des cycles d'immersion séchage et présence de CO₂ par carbonatation.

Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer le comportement des aciers vis-à-vis de la corrosion. Le potentiel de corrosion de l'acier a été mesuré. La polarisation dynamique permet d'apporter des éléments sur la stabilité électrochimique de l'acier. La stabilité de la couche de passivation de l'acier est évaluée par le suivi de l'intensité après un saut de potentiel. L'intensité de corrosion a été évaluée par la mesure de la résistance de polarisation. La spectroscopie d'impédance électrochimique a également apporté des renseignements sur l'interface acier/béton ainsi que sur les processus de corrosion et de passivation de l'acier.

III.2.1 Préparation des échantillons

III.2.1.1 Solutions ioniques

Nous avons cherché à étudier l'impact des ions mobilisés par les additions sur les propriétés électrochimiques des aciers. Les solutions SEI#1 et SEI#2, simulant la mobilisation des additions dans un béton (voir chapitre 2, partie III.1.2.8), ont été utilisées afin de caractériser les propriétés des aciers dans ces environnements.

III.2.1.2 Préparation des mortiers

Les échantillons de mortier armé sont illustrés par la figure 2-5. L'acier utilisé est un acier au carbone de nuance FE E235. Les tiges de diamètre 6 mm ont été sciées à une longueur de 100 mm. Elles ont ensuite été polies successivement avec des papiers abrasifs de grain P200 puis P500 et ont été lavées à l'acétone. L'objectif étant d'éliminer toute trace d'oxyde pour des questions de reproductibilité. Une connexion électrique a été réalisée en soudant à l'étain un fil à l'armature. Un enrobage de résine époxydique (Eponal 380) a été placé de manière à laisser 3 cm d'acier actif, équivalent à une surface active de 5,65 cm². Le diamètre des mortiers est de 35mm, l'épaisseur d'enrobage est ainsi de 14,5 mm.

Les formulations des mortiers qui ont été préparées sont répertoriées dans le tableau 2-2. Elles sont basées sur un mortier normalisé (NF EN 196-1 2006). Le rapport eau/liant a été fixé à 0,5 et le rapport sable/ciment à 3. La procédure de malaxage est détaillée dans l'annexe A. Un témoin (M-GU-0,5) a été préparé avec 100% de ciment GU en tant que liant. Pour les autres échantillons, le ciment a été substitué par les additions à des taux compris entre 0% et 20%. Les taux de substitutions ont été déterminés à partir de la revue bibliographique. La limite de la substitution du ciment par la PDV a été fixée à 40% par (Zidol et al. 2012), 20% permet un

compromis entre les propriétés à jeune âge et à long terme. Les cendres volantes de Kruger ont une demande en eau importante, c'est ce qui limite le taux de substitution (Xie 2009). Les SSA ont une demande en eau particulièrement importante, il est recommandé de limiter à 15% leur incorporation. Le système cimentaire contenant des sédiments a été optimisé par (Dang 2011) et le taux de substitution a été fixé à 16%.

Le démoulage est réalisé 24h après la coulée. Les échantillons ont ensuite été conservés dans un sac plastique étanche. Le rapport E/L étant supérieur à 0,42, les mortiers contiennent plus d'eau que la quantité minimale nécessaire à l'hydratation de la totalité du ciment. La conservation scellée peut ainsi être considérée comme suffisante pour le murissement des mortiers.

Tableau 2-2 : Formulations des mortiers préparés.

Echantillon	Addition	Addition/liant	Sable/liant	Eau/liant
M-GU 0,5	-	0%	3	0,5
M-20PDV 0,5	PDV	20%	3	0,5
M-20CVK 0,5	CVK	20%	3	0,5
M-15SSA 0,5	SSA	15%	3	0,5
M-16SED 0,5*	SED	16%	3	0,5

Les mortiers ont été testés au cours de leur mûrissement à des échéances de 2, 28 et 91 jours. D'autres échantillons ont ensuite été soumis à un environnement chloruré et à une carbonatation afin d'atteindre un état de corrosion active.

L'environnement chloruré a été simulé par des cycles d'immersion/séchage dans une solution de chlorures de sodium (30 g/L), à raison de 1 cycles/ semaines (4 jours d'immersion/3 jour de séchage). Les propriétés électrochimiques des aciers ont été testées après 2 et 4 mois de cycles. L'évolution des potentiels libres a été suivit afin de s'assurer de l'état de corrosion active des aciers.

L'environnement carbonaté a été atteint en carbonatant les mortiers dans un environnement de 50% humidité relative et 4% CO₂ jusqu'à ce qu'un test à la phénolphthaléine montre une chute du pH dans l'environnement direct de l'acier, soit après deux à trois mois de carbonatation.

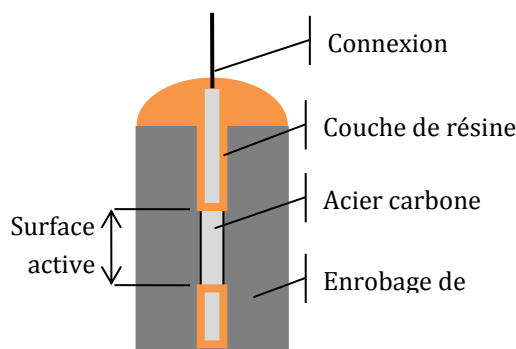


Figure 2-5 : Acier incorporé dans un mortier.

III.2.1.3 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée consiste en un montage à trois électrodes qui peut être schématisé comme illustré dans la figure 2-6. Les trois électrodes sont :

- Électrode de référence : Électrode au calomel saturé (SCE), $E^0 = 248 \text{ mV/ENH}$.
- Électrode de travail :
 - Type (a) : électrode d'acier au carbone coulée dans une résine puis polie pour les essais en solution (figure 2-7).
 - Type (b) : acier enrobé par un mortier (figure 2-5).
- La contre électrode : consiste en un grillage d'acier inox entourant l'électrode de travail.

Le potentiostat permet le contrôle et la mesure des tensions et courant parcourant la cellule électrochimique. L'instrumentation utilisée consiste en un potentiostat VMP2, couplé au logiciel EC-Lab de la société Bio-Logic pour l'acquisition des données. Le potentiostat VMP2 ainsi que le logiciel EC-Lab sont commercialisés par la société Bio-Logic.

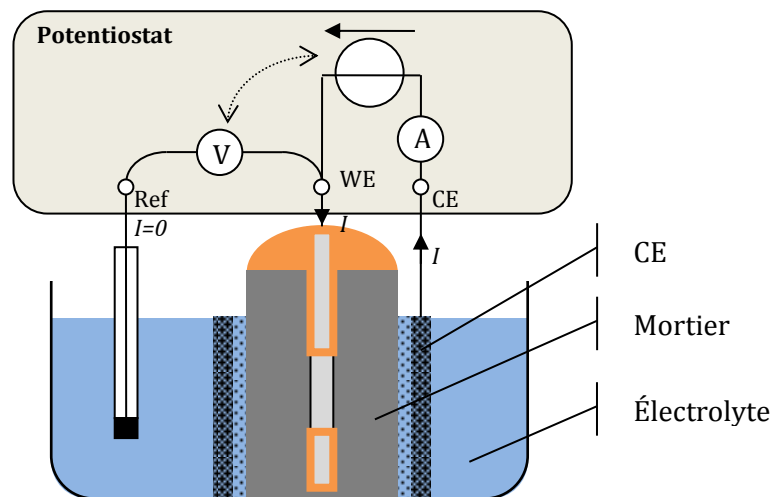


Figure 2-6 : Schéma simplifié de la cellule électrochimique
 Ref : électrode de référence ; WE : électrode de travail, CE : contre électrode.
 La flèche en pointillés symbolise le contrôle du potentiel de l'électrode de travail.

En ce qui concerne les électrolytes, les solutions ioniques SEI#1 et SEI#2 ont été directement utilisées pour l'étude du comportement électrochimique des aciers face à ces solutions. Dans le cas des mortiers, l'électrolyte a été préparé en plaçant des fragments d'échantillons de mortier résiduel en équilibre ionique dans une solution d'eau distillée. L'électrolyte constitué est ainsi conducteur, de pH similaire aux échantillons et spécifique à la nature du mortier testé. Cela permet également d'éviter la dissolution, même partielle, du mortier.

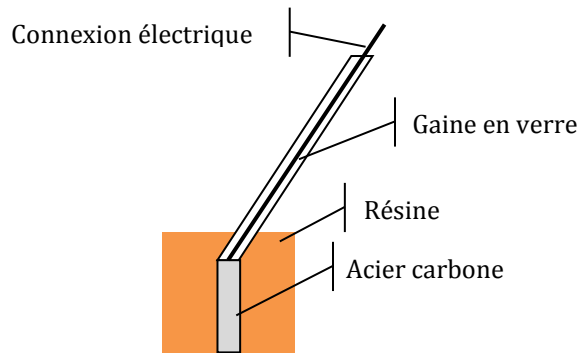


Figure 2-7 : électrodes de travail pour les mesures en solution. L'acier est coulé dans une résine puis poli avant chaque mesure.

III.2.2 Méthodes électrochimiques

III.2.2.1 Mesure du potentiel libre

La mesure du potentiel libre permet d'obtenir des informations qualitatives sur la corrosion. Le potentiel libre est le potentiel que prend naturellement un métal au contact du milieu environnant. Dans le cas d'une armature métallique enrobée par un béton, la valeur du potentiel apporte un renseignement qualitatif sur le risque de corrosion. Cette technique est utile pour détecter des changements dans l'environnement de l'acier en suivant le potentiel au cours du temps. Selon l'ASTM, (ASTM C876 1999) les potentiels libres peuvent être classés dans les trois catégories représentées par la figure 2-8.

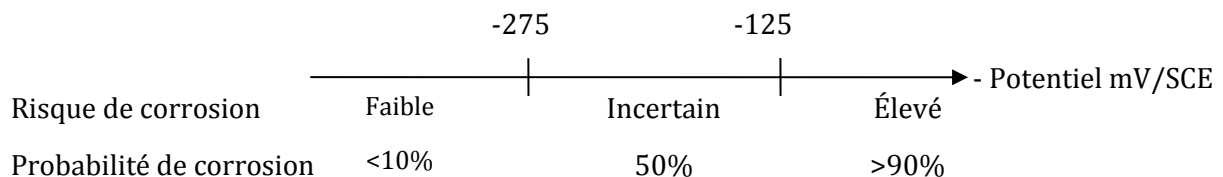


Figure 2-8 : relation entre le potentiel d'un acier avec le risque et la probabilité de corrosion.

Le potentiel libre des électrodes de travail a été mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE) pendant une durée de 16 h, durée permettant la stabilisation.

III.2.2.2 Essai potentiostatique

Cette méthode consiste à imposer un saut potentiel à l'électrode de travail, et à suivre dans le temps le courant débité. Cette technique peut être utilisée pour étudier la relaxation de l'intensité après le saut de potentiel. La norme (NF EN 480-14 2006) propose d'utiliser cette méthode pour déterminer l'effet d'un adjuvant sur la corrosion d'une barre d'acier enrobée. Typiquement, un saut de potentiel de 260 mV/SCE est imposé en 1 seconde et l'évolution de l'intensité est mesurée pendant une durée de 16h.

Au cours de ce type d'essai, l'acier est polarisé dans le domaine anodique ce qui l'amène en dehors de son état d'équilibre. L'évolution des courants anodiques permet de déterminer la stabilité de la passivation.

III.2.2.3 Polarisation dynamique

La polarisation dynamique consiste à suivre le comportement de l'acier face à la polarisation dans une gamme de potentiel assez large (typiquement $\pm 1,5$ V/SCE). Cette technique permet de qualifier l'activité ou la passivité en fonction du potentiel, et de comprendre certains aspects des modes de corrosion. Le type de courbe obtenue présente typiquement l'allure de la figure 2-9. Le domaine passif peut être plus ou moins large, suivant la stabilité du film passif. En deçà de $-1,2$ V, l'eau est réduite et ce phénomène est accompagné de la formation de dihydrogène. Un mode de corrosion peut exister dans le domaine passif, se traduisant par un pic d'intensité à un potentiel inférieur au domaine passif. L'analyse du potentiel de transpassivation est un point d'un intérêt particulier. Cette augmentation de l'intensité peut être due à la piqûre de l'acier (oxydation du fer) ou à l'oxydation de l'eau (formation d'oxygène), ce qui peut rendre l'interprétation de ce type de courbe délicate.

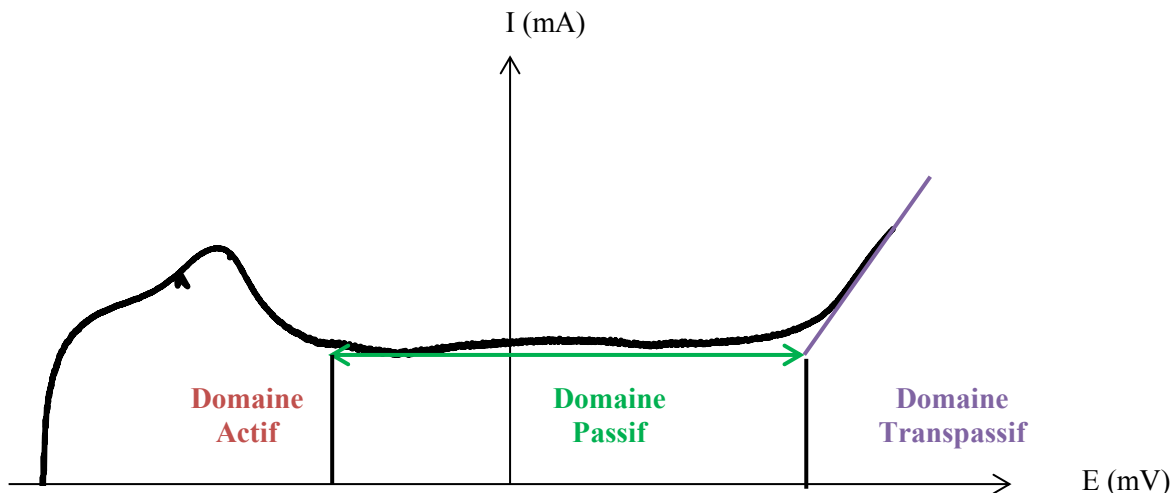


Figure 2-9 : Courbe de polarisation typique d'un acier passivé.

La courbe de polarisation de l'électrode de travail a été mesurée par ampérométrie, c'est-à-dire en contrôlant le potentiel de l'acier, et en mesurant la réponse en intensité. L'armature a été polarisée sur une gamme allant de $-1,2$ V/SCE à $+1,2$ V/SCE avec une vitesse de balayage de $0,25$ mV/s.

III.2.2.4 Méthode de Tafel

La méthode de Tafel constitue une méthode couramment utilisée pour déterminer le potentiel de corrosion et l'intensité de corrosion de métaux. Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction, représentée par les équations Eq. 2-3 et Eq. 2-4, la vitesse des réactions anodiques et cathodiques v_a et v_c définissent l'intensité des courants anodique I_a et cathodique I_c .



À l'équilibre, ($E=E_{\text{corr}}$) le courant global, $I = I_a - I_c$, est nul, correspondant au fait que les courants anodiques et cathodiques sont égaux. Dans un état hors équilibre, comme c'est le cas au cours d'une polarisation, ($E \neq E_{\text{corr}}$), le courant global I_{corr} n'est plus nul et est alors défini par la relation (Eq. 2-5) :

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp \left[\frac{2,3(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right] - \exp \left[- \frac{2,3(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right] \right\} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Où $2,3/\beta_a$ et $2,3/\beta_c$ représentent respectivement les pentes des droites de Tafel anodiques et cathodiques. Le courant de corrosion I_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} sont obtenus graphiquement par extrapolation des droites de Tafel, lors d'une représentation $E = f(\log |I|)$ (voir figure 2-10).

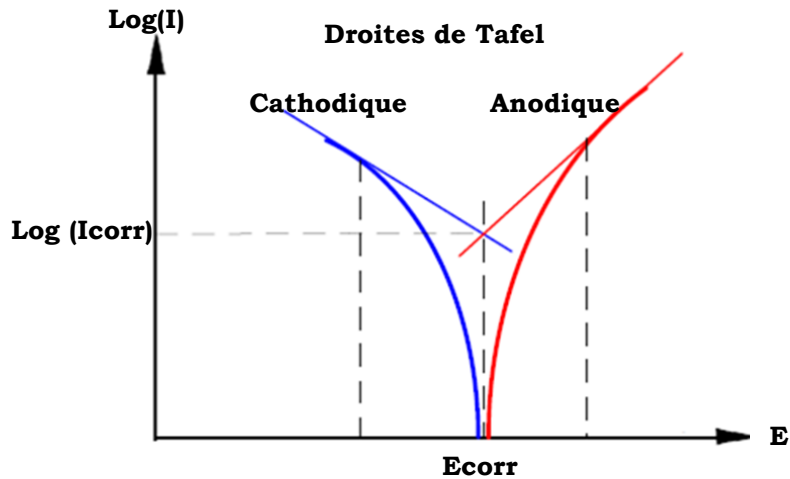


Figure 2-10 : Détermination graphique du courant de corrosion et du potentiel de corrosion par les droites de Tafel.

Cependant, la relation (Eq. 2-5) n'est vérifiée que dans le cas où la cinétique des réactions anodiques et cathodiques sont contrôlées par le transfert de charge d'une étape de réaction (étape la plus lente). De plus, la corrosion doit être homogène, et les aires des zones anodiques et cathodiques sont supposées constantes en fonction du potentiel.

Dans le cas d'une armature enrobée de béton, la cinétique de la réaction cathodique (réduction de l'oxygène) est très souvent limitée par la diffusion de l'oxygène à travers l'enrobage. D'autre part, la passivation met en place des réactions anodiques (dissolution, passivation, adsorption) aux mécanismes complexes. En présence de chlorures, la dépassivation de l'acier est locale et l'aire des zones anodiques peut varier significativement. De plus, les produits de corrosion modifient la cinétique des processus de transport.

Cette méthode s'applique donc difficilement aux cas des armatures enrobées d'un béton puisque les différentes hypothèses sont rarement vérifiées, et aussi parce que la vitesse de

balayage en potentiel influe fortement la mesure. La courbe de polarisation $I=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion a donc été analysée par le calcul de résistance de polarisation.

III.2.2.5 Résistances de polarisation

La mesure de résistance de polarisation (R_p) est une technique très utilisée pour caractériser la cinétique de corrosion. Pour de faibles valeurs de surtension, typiquement $\pm 5 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$, la relation entre l'intensité et le potentiel est linéaire (figure 2-11). Historiquement, la relation de Stern-Geary (Eq. 2-6) a été déterminée par développement limité au voisinage du potentiel de corrosion de la relation décrite par (Eq. 2-5).

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. 2-6}$$

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. 2-7}$$

Par analogie avec la loi d'Ohm, la résistance de polarisation est alors définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe de polarisation, corrigée de la chute ohmique (R_e). L'équation de Stern-Geary définit le courant de corrosion I_{corr} comme la relation (Eq. 2-6) où B est un facteur dépendant des pentes des droites de Tafel (Eq. 2-7).

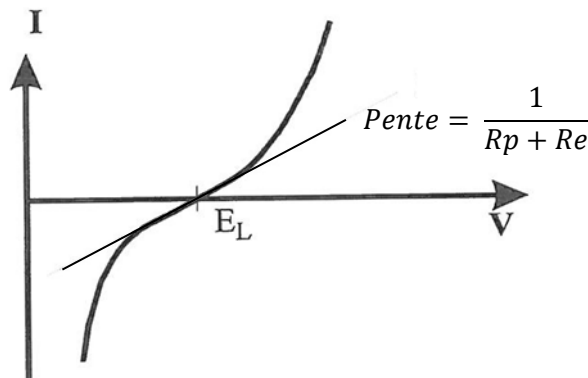


Figure 2-11 : Linéarité théorique de la courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion.

En pratique, il est difficile d'atteindre un état stationnaire lors de la polarisation linéaire d'une armature enrobée (Kouřil et al. 2006). En effet, certaines propriétés diélectriques font intervenir des processus de charge/décharge et l'état stationnaire est difficilement atteignable même pour des vitesses de polarisation très basses. Il peut ainsi y avoir apparition d'une hystérésis, comme présentée sur la figure 2-12.

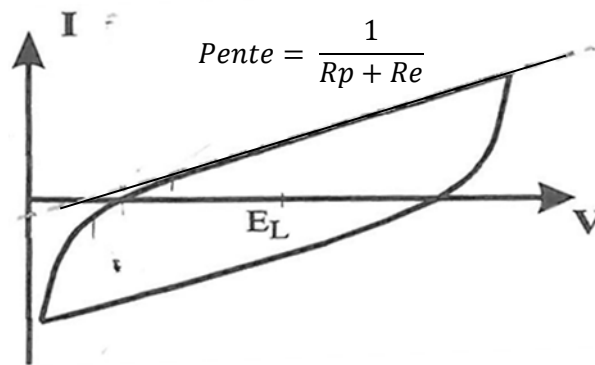


Figure 2-12 : Hystérésis de la courbe de polarisation pouvant apparaître au voisinage du potentiel de corrosion

La courbe de polarisation linéaire a été déterminée par ampérométrie une fois le potentiel de l'acier stabilisé à son potentiel de corrosion (après 16h de mesure du potentiel de corrosion). L'électrode de travail a été polarisée de manière cyclique sur une gamme de -25 mV à +25 mV par rapport au potentiel de corrosion (E_{corr}), avec une vitesse de balayage de 0,25 mV/s. L'intensité a été enregistrée tout au long du cycle.

Le cycle de polarisation consiste en 4 phases. Dans un premier temps l'acier est polarisé de 0 à -25 mV/ E_{corr} afin d'éviter une brusque perturbation de l'acier. La phase suivante consiste en une polarisation anodique de -25 mV/ E_{corr} à +25 mV/ E_{corr} . Ensuite l'acier est polarisé de manière cathodique de +25 mV/ E_{corr} à -25 mV/ E_{corr} . Enfin, l'acier revient à son potentiel de corrosion E° .

La résistance de polarisation, définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe de polarisation, a été calculée par régression linéaire en utilisant la méthode des moindres carrés linéaires. La valeur de résistance de polarisation finale est la moyenne de la résistance de polarisation calculée sur les dix cycles corrigée de la chute ohmique R_e , mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'intensité de corrosion a ensuite été calculée en prenant comme une valeur de B allant de 27 mV pour un acier à l'état actif à 56 mV pour un acier passif.

III.2.2.6 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique est une technique permettant l'étude des mécanismes et de la cinétique des réactions électrochimiques. Elle est basée sur l'étude de la réponse d'un système électrochimique des sollicitations électriques dynamiques sur une plage de fréquences allant typiquement de 10^{-3} Hz à 10^6 Hz.

Lorsqu'une perturbation électrique de la forme $x(t) = A \cdot \sin(\omega t)$ est appliquée au système électrochimique, sa réponse prend la forme $y(t) = B \cdot \sin(\omega t + \varphi)$. Avec $\omega = 2\pi f$, la pulsation de la sollicitation, et φ le déphasage entre la sollicitation et la réponse. Un balayage en fréquence est nécessaire car la réponse évolue en fonction de ce paramètre. La perturbation appliquée peut prendre la forme d'une variation de potentiel $\underline{E}(\omega)$; la réponse est alors mesurée en intensité $\underline{I}(\omega)$. La perturbation peut également être galvanique $\underline{I}(\omega)$ et la réponse du potentiel

$\underline{E}(\omega)$ est alors suivie. L'impédance du système est un nombre complexe défini de la même manière que la loi d'Ohm :

$$Z(\omega) = \frac{\underline{E}(\omega)}{\underline{I}(\omega)} = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} = Re(Z(\omega)) + j.Im(Z(\omega)) \quad \text{Eq. 2-8}$$

Lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte et/ou est le siège de réactions électrochimiques, comme c'est le cas pour une armature enrobée d'une matrice cimentaire, plusieurs phénomènes d'ordre chimique ou physico chimiques interviennent.

Ensuite, l'enrobage cimentaire présente une certaine porosité plus ou moins connectée et plus ou moins saturée en solution interstitielle, elle-même présentant une certaine conductivité. L'enrobage s'oppose donc au passage du courant et peut être décrit comme une résistivité. L'enrobage cimentaire présente également des propriétés diélectriques provenant à la fois des phases solides et de la contribution de la solution interstitielle (Andrade et al. 1999; Alonso et al. 1998). Enfin, l'interface électrode/électrolyte présente une double couche d'espèces ioniques (figure 2-13) dont la réponse à une perturbation sinusoïdale s'apparente au comportement d'un condensateur.

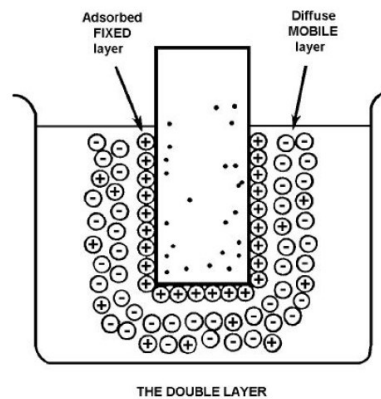


Figure 2-13 : Représentation schématique d'une double couche (Kauffman A.H. 1997).

Les processus électrochimiques peuvent être gouvernés par la cinétique des réactions d'oxydoréduction - contrôle faradique - auquel cas le contrôle peut être déterminé par la résistance de transfert de charge, ou résistance de polarisation lorsque l'acier est à l'état passif. La réaction peut également être contrôlée par un processus de diffusion, souvent associé à la diffusion de l'oxygène. L'impédance électrochimique liée à la diffusion peut être prise en compte en plus des processus faradiques. On parle alors de contrôle mix cinétique et diffusion. Chacun de ces processus peut être assimilé à une impédance, et apportent leur contribution aux spectres mesurés.





L'exploitation des résultats passe ainsi par l'assimilation des phénomènes électrochimiques à des impédances électriques. Le tableau 2-3 présente ainsi les différents composants électriques que l'on retrouve dans les schémas électriques équivalents typiques.

Tableau 2-3 : Éléments électriques à la base des circuits équivalents et impédances associées.

Description	Symbole	Impédance	
-------------	---------	-----------	--

Chapitre 2

Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

Résistance		$Z_R = R$	Eq. 2-9
Capacitance		$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	Eq. 2-10
CPE		$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n}$	Eq. 2-11
Warburg (Diffusion infinie)		$Z_w = \frac{1}{Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sigma\sqrt{2}}{\sqrt{j\omega}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j)$ Où $\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2D_x}}$	Eq. 2-12 Eq. 2-13
		Dx : Coef. de diffusion des espèces impliquées	

Une résistance traduit la résistance du milieu au passage du courant. Les capacités traduisent généralement les phénomènes d'interface comme entre l'électrode et l'électrolyte ou les propriétés diélectriques de l'enrobage. Une CPE est une capacité non-idéale. Elle traduit l'hétérogénéité de l'interface acier/béton, la présence de surfaces réactives locales ou hétérogénéité de l'enrobage cimentaire. Pour n=1 on retrouve le comportement d'une capacité idéale. L'impédance de diffusion traduit l'impact de la diffusion des réactifs. Elle est souvent associée aux sollicitations à basse fréquences lors d'un contrôle mix faradique - diffusion. Selon le modèle utilisé, diffusion de longueur finie ou infinie, l'impédance associée diffère.

Le modèle est souvent choisi arbitrairement, dépendamment du système considéré. En effet, il est reconnu que les différents composants du système acier/béton apportant un comportement capacitif « réagissent » à différentes fréquences. La figure 2-14 est basé sur les travaux de (Ford et al. 1998) et recense les fréquences auxquelles les constantes de temps réagissent.

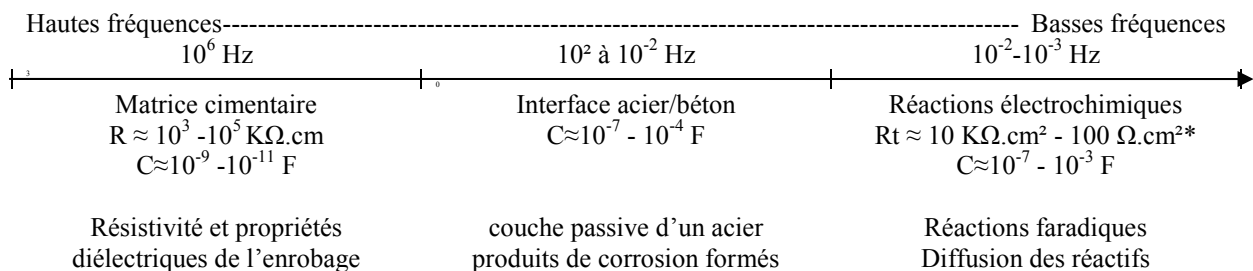


Figure 2-14 : Processus typiquement impliqués dans les spectres d'impédances électrochimique.

*Notons que dans l'absolu, une résistivité est exprimée en KΩ.cm en corrigeant la résistance d'un matériau par un facteur géométrique homogène à un rapport surface/longueur [cm²/cm]. Une résistance de transfert de charge (Rt) constitue en revanche une résistance électrique associée à un processus électrochimique et non pas à la résistance électrique d'un matériau. La géométrie est donc définie en terme de surface (surface d'acier associée aux réactions faradiques) mais ne peut pas être définie en terme de longueur, Rt est ainsi corrigée de la surface de l'électrode et homogène à des KΩ.cm².

Le comportement général du système électrochimique étudié peut être assimilé à un schéma électrique, où l'agencement des différents éléments permet de modéliser les systèmes expérimentaux. Typiquement, le schéma présenté par la figure 2-15 représente l'impédance d'une armature enrobée. Notons que la manière de brancher les éléments est plus importante pour l'interprétation physique des résultats que pour le calcul des impédances. En effet, plusieurs agencements de résistance/capacités peuvent être utilisés pour ajuster un même comportement. Toutefois, l'interprétation peut différer significativement dépendamment des processus associés à chaque composant.

D'après (Gu et al. 1998), le couple R_e/C_0 est respectivement associé aux propriétés de résistivité et diélectriques de l'enrobage cimentaire. C_{dl} constituerait la capacité double couche, R_t la résistance de transfert de charges. Une impédance de diffusion W peut également être placée en série de la résistance R_t pour traduire la diffusion d'espèces chimiques à basses fréquences, phénomène relié à la réduction de l'oxygène.

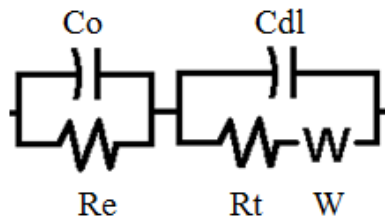


Figure 2-15 : exemple de schéma électrique représentant le système béton/armature (Gu et al. 1998).

III.3 Propriétés des bétons

III.3.1 *Demande en eau des additions*

Les aspects de formulation de bétons et mortiers ont été investigués dans le but de mettre en place des bétons de maniabilité et d'ouvrabilité équivalente. Pour ce faire il convient de déterminer l'effet des additions sur la rhéologie des pâtes, mortiers et bétons.

La demande en eau a été caractérisée. Pour ce faire, nous avons cherché à déterminer rapport eau/liant (E/L) nécessaire à obtenir la même consistance qu'un témoin. Des mortiers ont été préparés avec quatre taux de substitution (0%, 10%, 20%, 30%) et différents ratio E/L. Les procédures de malaxage sont détaillées dans l'annexe A. La consistance des mortiers a été évaluée par mini slump, en considérant l'étalement des mortiers mis en place dans un moule typique et étalés sur une table à choc (25 coups).

Cette étape a déjà été réalisée sur poudre de verre ainsi que sur les cendres volantes de Kruger (Xie 2009; Zidol 2009). Il a été nécessaire de réaliser ces essais sur les sédiments et sur les cendres de station d'épuration SSA.

III.3.2 *Propriétés des Bétons*

Les propriétés des bétons, incorporant les additions alternatives, vis-à-vis de la corrosion ont été investiguées. Les formulations sont issues d'études réalisées au préalable sur les ajouts cimentaires à l'université de Sherbrooke. Les formulations ont été réalisées par la méthode des

Chapitre 2

Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

volumes absolus. Typiquement, deux rapports E/L ont été réalisés : $E/L = 0,55$ et $E/L = 0,4$, avec un dosage en liant respectif de 350 kg/m^3 et 400 kg/m^3 . Les additions alternatives ont été incorporées aux bétons dans les mêmes conditions que pour les mortiers, en substitution du ciment à hauteur de 15% à 20% en masse. La différence de densité entre une addition et le ciment amène donc à une évolution du volume de liant. Typiquement, les additions présentent de plus faibles densités que le ciment. Le volume de liant diminue donc par une substitution en masse.

Trois types de granulats sont utilisés : les granulats 10-20 mm, les granulats 5-14 mm, le sable (0-5 mm). Le rapport granulat (5-14)/(10-20) est de 80%/20% en masse, et le sable complète le volume de béton. Les bétons ont été adjuvantés afin de travailler à affaissement constant (objectif de 180 mm d'affaissement) et afin d'entraîner de l'air à hauteur de 5-8%. Le tableau 2-4 récapitule les formulations des bétons. Les procédures de malaxage sont détaillées dans l'annexe A.

Nous avons caractérisé les propriétés mécaniques et les propriétés de transfert des bétons confectionnés. Les essais réalisés sont schématisés dans la figure 2-16. Les résistances en compression (f_c) ont été examinées à 1, 7, 28, 56, 91 jours. Les perméabilités aux ions chlorure ont été déterminées par la méthode ASTM 1202 (ASTM C1202 1997) à 28, 56 et 91 jours.

La cinétique de carbonatation des bétons a été évaluée par le test à la phénolphthaléine. Les phases carbonatées ont été évaluées en analysant des pâtes cimentaires par ATG. L'impact de la carbonatation sur la perméabilité aux ions chlorure (K_{Cl}) a été évalué par les essais ASTM 1202 à 28, 56 et 91 jours de carbonatation.

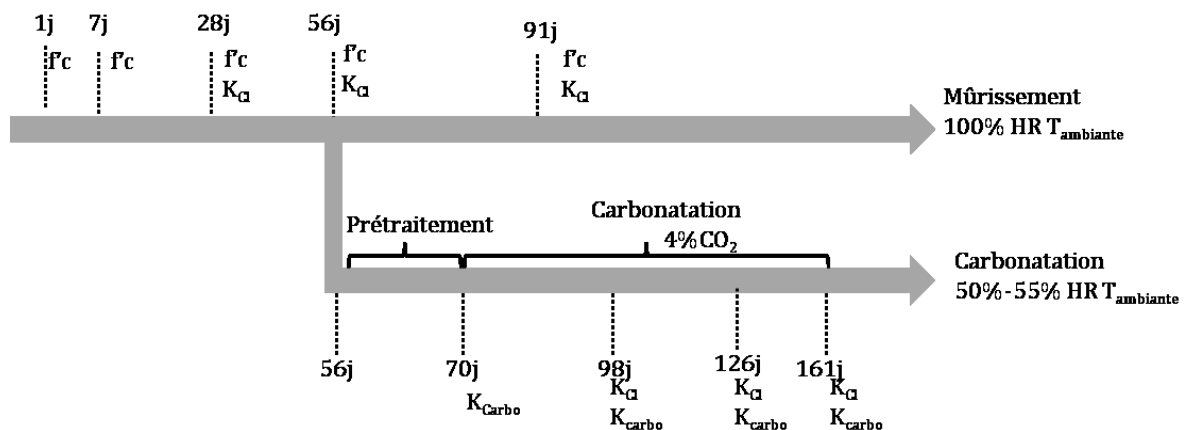


Figure 2-16 : Échéancier des essais. f_c : résistance en compression. K_{Cl} : perméabilité aux ions chlorure (ASTM 1202). K_{carbo} : cinétique de carbonatation.

Chapitre 2
Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

Tableau 2-4 : Formulations des bétons.

	TEM 0,4	TEM 0,55	20 PDV 0,4	20 PDV 0,55	20 CVK 0,4	20 CVK 0,55	15 SSA 0,4	15 SSA 0,55
Dosage en liant*	400 kg/m ³	350 kg/m ³	400 kg/m ³	350 kg/m ³	400 kg/m ³	350 kg/m ³	400 kg/m ³	350 kg/m ³
Eau/Liant	0.4	0.55	0.4	0.55	0.4	0.55	0.4	0.55
Addition/Liant	-	-	20%	20%	20%	20%	15%	15%
Eau	160 kg	193 kg	160 kg	193 kg	160 kg	193 kg	160 kg	193 kg
Sable 0-5 mm	841 kg/m ³	825 kg/m ³	801 kg/m ³	787 kg/m ³	830 kg	791 kg	829 kg	793 kg
Granulat 5-14 mm	856 kg/m ³	856 kg/m ³	856 kg/m ³	856 kg/m ³	856 kg	856 kg	856 kg	856 kg
Granulat 10-20 mm	214 kg/m ³	214 kg/m ³	214 kg/m ³	214 kg/m ³	214 kg	214 kg	214 kg	214 kg
AEA** (Airex-L)	1.34%	1.50%	1.61%	1.53%	4.28%	2.75%	7.06%	1.83%
SP*** (Plastol 5000)	0.13%	0.01%	0.15%	0.01%	0.22%	0.07%	0.27%	0.09%
Affaissement (Objectif : 180 mm)	195 mm	175 mm	205 mm	175 mm	212 mm	192 mm	190 mm	185 mm
Air	7.4%	6.0%	6.5%	6.0%	7.2%	8.0%	7.6%	7.2%
Densité	2.33	2.23	2.35	2.23	2.27	2.18	2.31	2.23

*liant = ciment + addition

** Agent Entraîneur d'Air

*** Superplastifiant

III.3.2.1 Résistance à la compression

La résistance en compression des bétons sera mesurée conformément à la norme ASTM C39 (ASTM C39/C39M-11a 2012). Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de diamètre 100mm et de hauteur 200mm dont les surfaces ont été aplanies par polissage. La presse est pilotée en force avec un taux de chargement de 120KN/min. La mesure a été effectuée à des échéances de 1, 7, 28 et 91 jours. Trois éprouvettes ont été testées à chaque échéance ; la moyenne et l'écart-type des résistances à la compression ont été calculés.

III.3.2.2 Perméabilité aux ions chlorure

Le test RCPT – Rapid Chloride Transfert Test – permet de qualifier rapidement la résistance d'un béton à la pénétration des ions chlorure. Il a été réalisé selon la norme (ASTM C1202 1997). Cet essai consiste à appliquer une différence de potentiel de 60V pendant 6h sur un échantillon cylindrique de Ø100 x 50 mm (Ø4 x 2 pouces) et à mesurer la charge de courant traversant l'échantillon.

III.3.2.2.1 *Préparation des échantillons*

Après des temps de murissement définis à 28, 56 et 91 jours, les cylindres (Ø100 x 200 mm) ont été surfacés d'au moins 5 mm puis deux tranches de 53±1 mm de hauteur ont été extraites par sciage aux extrémités du cylindre original. Les échantillons ont ensuite été usinés avec un tour afin d'atteindre une dimension de Ø100 x 50 mm. Par la suite, le pourtour a été recouvert d'une couche de résine époxy afin de l'imperméabiliser. Les échantillons ont ensuite été prétraités comme suit : l'échantillon est placé sous un vide inférieur à 1 mm Hg pendant 3h, puis il est saturé d'eau. L'échantillon est ensuite laissé 18h dans l'eau.

III.3.2.2.2 *Conditions de l'essai*

Le test RCPT consiste ensuite à placer l'échantillon dans une cellule où une des faces est en contact avec une solution de soude à 0,3N (connectée à la borne positive) et où l'autre face est en contact avec une solution de NaCl à 3% en masse (connectée à la borne négative). La cellule est schématisée par la figure 2-17. Une tension 60V est ensuite appliquée entre les deux faces de l'échantillon pendant 6h.

La charge de courant Q , traversant les échantillons pendant la période de 6h est définie par la relation (Eq. 2-14), a été mesurée, les températures initiales et finales des échantillons ont été mesurées, ainsi que les courants initiaux et finaux.

$$Q = \int_{t=0}^{t=6h} i \cdot dt \quad \text{Eq. 2-14}$$

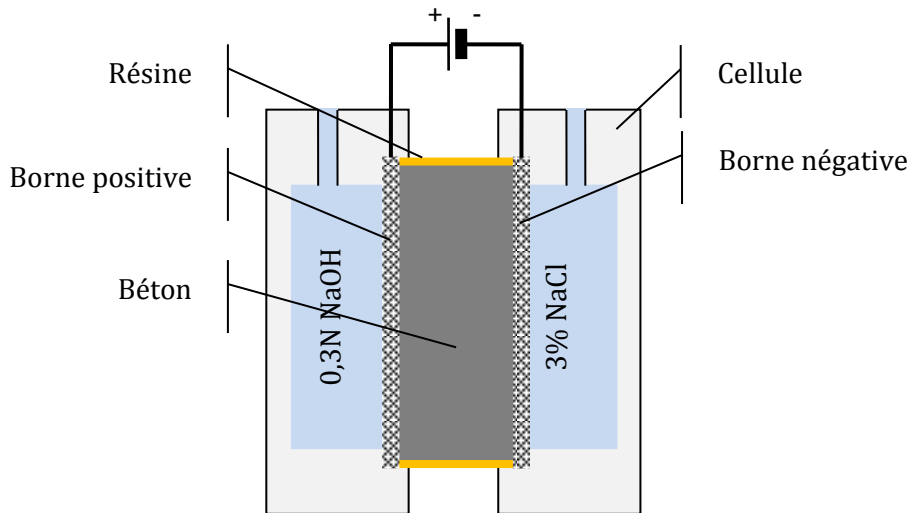


Figure 2-17 : schéma d'une cellule de migration.

Ce test ne mesure pas directement la perméabilité du béton, mais la résistivité du béton face à la pénétration des chlorures. La norme (ASTM C1202 1997) propose d'interpréter les résultats en comparant la charge de courant aux valeurs du tableau 2-5 :

Tableau 2-5 : Interprétation de la perméabilité d'un béton dépendamment de la charge passée (ASTM C1202 1997).

Charge (Coulombs)	Pénétrabilité des ions Cl ⁻
>4 000	Grande
2 000 - 4 000	modérée
1 000 - 2 000	faible
100 - 1 000	Très faible
<100	Négligeable

III.3.2.3 Résistivité électrique des bétons

La résistivité électrique d'un béton définit sa capacité à s'opposer au passage d'un courant. La méthode utilisée ici a consisté à mesurer la résistance électrique d'un spécimen de géométrie connue, comme schématisé par la figure 2-18. Deux électrodes sont placées à l'extrémité de l'échantillon (*e.g.* un cylindre). Le contact est assuré par un gel conducteur. Les électrodes sont soumises à une tension (U_0) à l'aide d'un générateur, et une résistance (R_Ω) de 1Ω est placée en série dans le circuit. La mesure de la tension (U_Ω) aux bornes de la résistance permet de déterminer l'intensité traversant le circuit. La mesure de la tension (U_b) aux bornes du spécimen permet, connaissant l'intensité, de remonter à la résistance du béton par la loi d'Ohm.

Dix mesures à dix tensions U_0 différentes sont réalisées. Les résistivités sont calculées par la relation (eq. 2-15) et les valeurs sont moyennées. Concrètement, on peut considérer que l'on mesure la résistance électrique du spécimen par l'équation (eq. 2-16) et que l'on remonte à la résistivité du matériau en prenant en compte le facteur géométrique (S_b/L_b).

$$\rho = \frac{U_b \cdot R_\Omega}{U_\Omega} \cdot \frac{S_b}{L_b} \quad \text{Eq. 2-15}$$

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_b \cdot R_\Omega}{U_\Omega} \quad \text{Eq. 2-16}$$

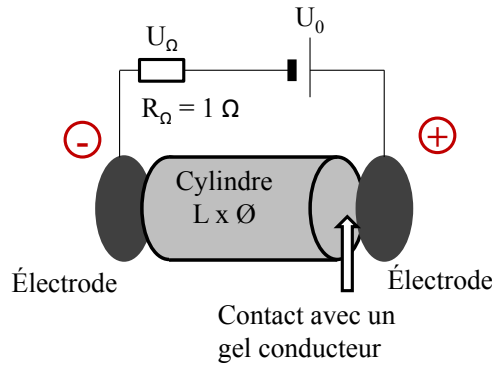


Figure 2-18 : Schémas du montage de mesure de résistivité.

Les résistivités ont été mesurées au cours du murissement des bétons à des échéances de 28, 56 et 91 jours. Afin de travailler avec des bétons saturés surface sèche, les mesures sont effectuées rapidement à leur sortie de la chambre (100% HR) après séchage de la surface des spécimens.

Les auteurs (Rupnow et al. 2011) proposent de relier les résistivités électriques aux perméabilités aux ions chlorure par le tableau 2-6. Bien que les auteurs considèrent ici la « résistivité de surface » c'est-à-dire mesurée en surface avec des électrodes en arrangement wenner, nous considérerons ces valeurs pour analyser les mesures.

Tableau 2-6 : interprétation des résistivités et des perméabilités aux ions chlorure (Rupnow et al. 2011).

	AASHTO TP95-11	ASTM 1202
High	< 12 KΩ.cm	>4000 C
Moderate	12 - 21 KΩ.cm	2000 – 4000 C
Low	21 - 37 KΩ.cm	1000 – 2000 C
Very Low	37 - 254 KΩ.cm	100 - 1000 C
Negligible	> 254 KΩ.cm	<100 C

III.3.2.4 Carbonatation des bétons

Les échantillons de béton ont été mûris 56 jours en chambre humide avant exposition. Ce temps de murissement permet de laisser le temps aux fines pouzzoloniques de réagir. Puis les échantillons ont été placés à une humidité de 50% pendant 14 jours afin de les sécher. Les bétons ont ensuite été carbonatés dans une enceinte climatique régulée à 55% d'humidité relative et à 4% CO₂. L'humidité a été fixée à 55% afin de placer l'échantillon dans la gamme d'humidité où la carbonatation est la plus sévère.

(a) Cinétique de carbonatation.

L'avancée du front de carbonatation a été mesurée par pulvérisation de phénolphtaléine sur une fracture fraîche, transversale à la direction de pénétration du CO₂. La phénolphtaléine est un indicateur coloré virant à pH=9, qui permet de visualiser et mesurer la profondeur de carbonatation.

(b) Migration des ions chlorure au sein de bétons carbonatés.

Par ailleurs, le suivi de la perméabilité aux ions chlorure au cours de la carbonatation a permis d'étudier l'impact de la carbonatation sur les propriétés de transfert des bétons mûris pendant 56 jours. Pour ce faire, les échantillons type RCPT (Ø100 x 50 mm) ont préparés après 56 jours de mûrissement. Les échantillons ont ensuite été séchés pendant 14 jours. Afin de carbonater le béton de manière uniaxiale, dans le sens de la future migration des chlorures, le contour des échantillons a été enrobé par un papier aluminium adhésif, et une face par du papier aluminium non adhésif afin d'éviter les traces de la matière adhésive sur cette face. Ceci a permis de ne laisser qu'une face exposée à l'environnement contrôlé. Ceci peut être schématisé par la figure 2-19.

La perméabilité aux ions chlorure a été mesurée après 28, 56 et 91 jours de carbonatation, équivalent à 98, 126 et 161 jours après confection.

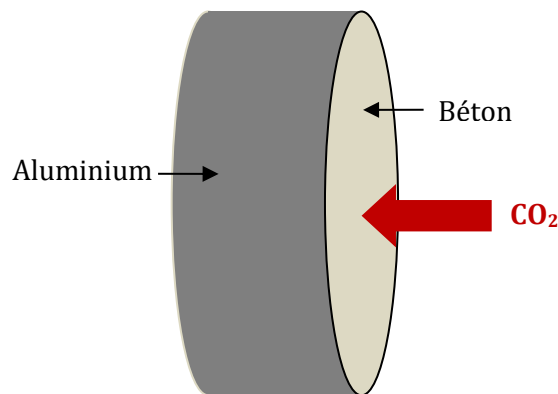


Figure 2-19 : schéma d'un échantillon préparé pour la mesure de perméabilité aux ions chlorure au cours de la carbonatation du béton.

IV. Conclusion

Cette étude porte sur l'incorporation de verre, de cendres volantes alternatives, de cendres de boues d'épuration et de sédiments en substitution du ciment. Ces matériaux peuvent être considérés a priori comme des additions cimentaires alternatives.

La mise en place d'un programme d'évaluation des additions alternatives, reposant sur les performances des bétons face à un environnement donné est la base de la démarche

Chapitre 2

Définition du projet de recherche et moyens mis en œuvre

performantielle. Le programme expérimental proposé permet de caractériser l'influence des additions considérées vis-à-vis de la corrosion des bétons armés, face à un environnement salin ou présentant un risque de carbonatation. Il met en place une démarche inspirée des instituts normatifs américains - CSA et ASTM - ainsi que des guides français (Cyr et al 2003, Pavoine et al. 2013) en prenant en compte non seulement les propriétés mécaniques, mais également des indicateurs de durabilité.

Les propriétés physico-chimiques des matériaux doivent être caractérisées dans un premier temps afin déterminer la compatibilité avec un milieu cimentaire, d'anticiper la réactivité des fines ou de prévoir effets potentiels sur les propriétés à l'état frais ou sur la passivité d'armatures. La réactivité des fines a ensuite été étudiée par différentes méthodes, notamment par l'essai Chapelle pour ce qui concerne la pouzzolanicité des additions. Ensuite, Les propriétés de transfert des bétons intégrant ces additions cimentaires alternatives ont été étudiées. Les propriétés électrochimiques d'aciers sont par la suite étudiées, tout d'abord en solution interstitielle simulée, ensuite incorporées dans des mortiers qui ont par la suite été soumis à des environnements susceptible d'entraîner une corrosion active (chlorures et dioxyde de carbone).

L'issue de ce projet devrait également permettre une meilleure compréhension des matériaux alternatifs considérés. Leur potentiel de valorisation dans des bétons soumis à la corrosion devrait en être déduit.

Références Bibliographiques

- Alonso, C. et al., 1998. Study of the Dielectric Characteristics of Cement Paste. *Materials Science Forum*, 289-292, 15–28.
- Andrade, C. et al., 1999. Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 44(24), 4313–4318.
- ASTM C109-02, 2002. Standard Test Method compressive strength of hydraulic cement mortars. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–6.
- ASTM C1202, 1997. Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete 's Ability to Resist Chloride ion Penetration. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–6.
- ASTM C39/C39M-11a, 2012. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–7.
- ASTM C876, 1999. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–6.
- Barrett E. P., L. G. Joyner, P. P. Halenda – « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, n°73, 1951, 373 – 380.
- Brunauer S., P.H. Emmett and E. Teller – « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, n°60, 1938, 309 – 319.
- CSA A3000-08, 2008. *Cementitious materials compendium*. 1–240.
- Cyr, M., 2003. *Méthodologie d'étude des déchets en vue de leur valorisation dans les matériaux de construction*. Ciments, Bétons, Plâtre Chaux, 864, 58–64.
- Dang, T.A., 2011. *Valorisation des sédiments marins bretons comme matériaux de construction*. Rennes: Mémoire de Thèse, INSA de rennes, département Génie Civil, 1-216.
- Ford, S., Shane, J. & Mason, T., 1998. Assignment of features in impedance spectra of the cement-paste/steel system. *Cement and Concrete Research*, 28(12), 1737–1751.
- Gu, P. & Beaudoin, J.J., 1998. estimation of steel corrosion rate by means of equivalent circuit fittings of impedance spectra. *Advances in cement research*, 10(2), 43–56.
- Kauffman A.H., 1997. *Understanding Electrochemical Cells*, Technical Report 17, solartron. 1-32.
- Kouřil, M., Novák, P. & Bojko, M., 2006. Limitations of the linear polarization method to determine stainless steel corrosion rate in concrete environment. *Cement and Concrete Composites*, 28(3), 220–225.
- NF EN 196-1, 2006. *Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : détermination des résistances mécaniques*. Normalisation Française, (Indice de classement : P15-471-1), 1-14.
- NF EN 480-14, 2006. *Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Méthodes d'essais - Partie 14 : détermination de l'effet sur la tendance à la corrosion de l'acier pour armature au moyen d'un essai electrochimique potentiostatique*. Normalisation Française, (Indice de classement : P18-310-14), 1–10.
- NF P 18-513, 2010. *Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons - Définitions, spécifications, critères de conformité*. Normalisation Française, (Indice de classement : NF P 18-513), 1-21.
- NT BUILD 356, 1989. *Concrete, repairing materials and protective coating: embedded steel method, chloride permeability*. North Test Method, 1-3.

Chapitre 2 Références Bibliographiques

- Pavoine, A. et al., 2013. Contexte et méthodologie d'évaluation pour l'incorporation de constituants alternatifs dans les bétons. Contexte et méthodologie d'évaluation pour l'incorporation de constituants alternatifs dans les bétons. Institut Français Des Sciences Et Technologies Des Transports, De L'aménagement Et Des Réseaux (Ifsttar), hors collection.
- US EPA, 1992. Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 1-35.
- Xie, A., 2009. Caractérisation des cendres des boues de désencrage et ses applications potentielles dans le béton. mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke département génie civil, 1-196.
- Zidol, A., 2009. Optimisation de la finesse de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires. Mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke, 1-156.
- Zidol, A., Pavoine, A. & Tagnit-Hamou, A., 2012. Effect of glass powder on concrete permeability. International Congress on Durability of Concrete, 1-15.

Chapitre 3.

Caractérisation des matériaux

Sommaire

I. Introduction.....	128
II. Propriétés physiques.....	128
II.1 Morphologie des matériaux.....	130
II.2 Granulométrie.....	130
II.3 Densité et surface Blaine.....	131
III. Composition chimique et minéralogique.....	133
III.1 Ciment GU.....	133
III.2 Additions cimentaires.....	134
III.2.1 Poudre de verre (PDV).....	137
III.2.2 Cendres volantes de papeterie (CVK).....	137
III.2.3 Cendres de boues d'épuration SSA.....	138
III.2.4 Sédiments (SED).....	140
IV. Caractéristiques des granulats.....	140
V. Conclusion.....	142
Références bibliographiques.....	144

I. Introduction

La caractérisation des propriétés physico-chimiques de matériaux cimentaires est d'une importance cruciale puisque ces propriétés impactent directement le comportement des bétons, des mortiers autant à l'état frais qu'à l'état durci, ainsi que les propriétés électrochimiques des aciers d'armatures.

Les propriétés physiques des matériaux à prendre en compte sont la morphologie, la granulométrie, la finesse ainsi que la surface spécifique. Ces caractéristiques sont souvent analysées par comparaison avec le ciment et en prenant en compte leur effet sur le comportement à l'état frais des bétons et mortiers.

La caractérisation des compositions chimiques et minéralogiques est importante afin de s'assurer de la compatibilité des fines avec le milieu cimentaire. Les éléments ou les phases pouvant être délétères, autant sur les propriétés des matrices cimentaires que sur la corrosion, sont à considérer. La réactivité des matériaux fera l'objet d'une étude plus approfondie dans le chapitre suivant.

II. Propriétés physiques

D'un point de vue macroscopique, le ciment et les additions minérales se présentent sous la forme de matériaux pulvérulents. Le ciment est de couleur grise. La poudre de verre mixte (verre non trié par couleur) apparaît blanche lorsqu'elle est broyée à une finesse similaire au ciment. Les CVK ont une teinte de couleurs allant du gris au beige. La SSA#1 étant plutôt grise, Les SSA#2 apparaissent assez humide (9 % d'eau) et prennent plutôt l'aspect d'une terre contenant des matières organiques. Les sédiments du Lyvet SED prennent une couleur ocre lorsqu'ils sont calcinés.



Figure 3-1 : Photo des matériaux cimentaires.
De gauche à droite : ciment GU, PDV, CVK, SSA#1, SED. SSA#2 non représenté ici.

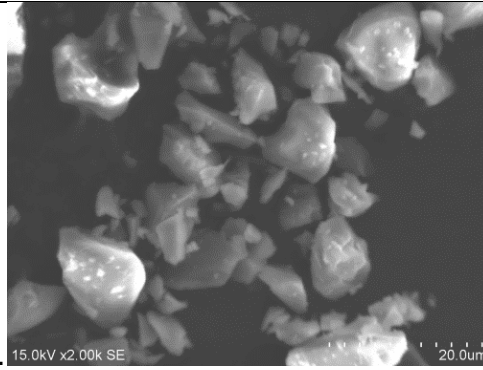
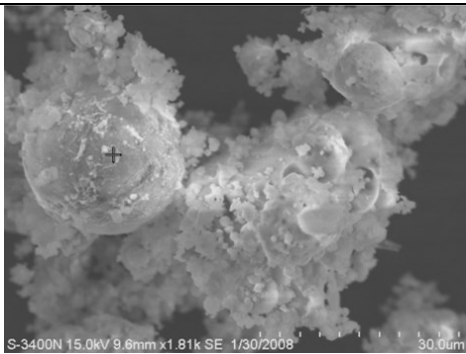
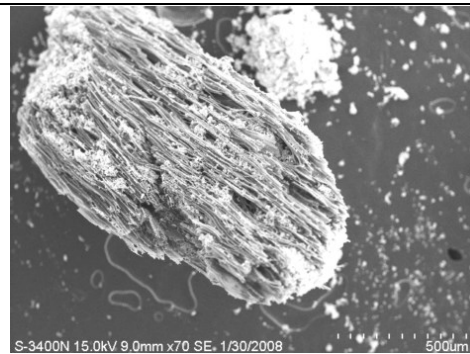


Figure 3-2 : Cliché MEB de poudre de verre.

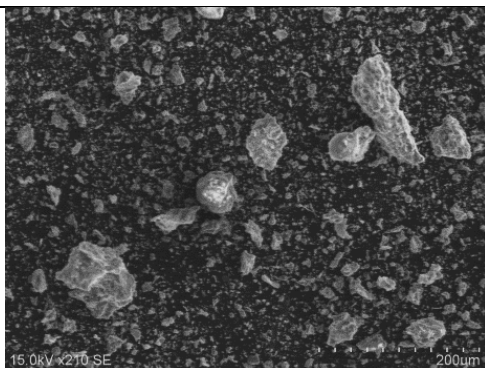


(a)

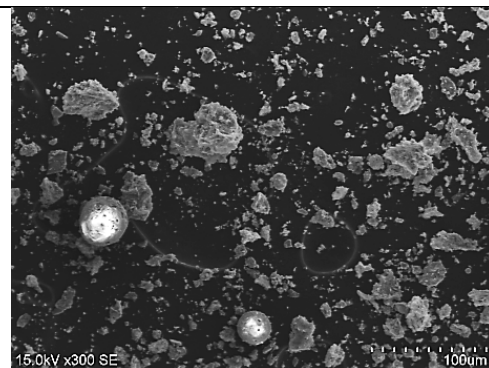


(b)

Figure 3-3 : CVK (a) particules irrégulières et sphérique (b) carbone résiduel(Xie 2009).

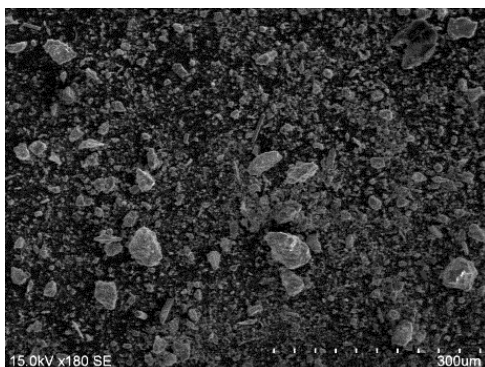


(a)

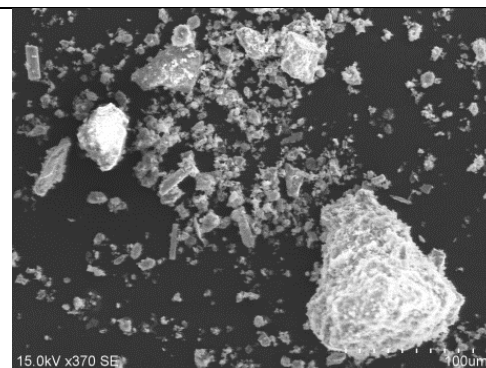


(b)

Figure 3-4 : Clichés MEB des SSA#1 (a, b).



(a)



(b)

Figure 3-5 : Clichés MEB de SED (sédiments du Lyvet).

II.1 Morphologie des matériaux

Les clichés MEB des additions sont représentatifs de la globalité de chacun des matériaux étudiés. Nous nous intéresserons ici uniquement à la morphologie des additions. Les analyses chimiques EDS locales sont détaillées en annexe B. La poudre de verre (figure 3-2) est un matériau vitreux. Il présente des particules anguleuses non poreuses et de composition chimique homogène. Les CVK (figure 3-3), les SSA (figure 3-4) et les sédiments sont des cendres issues de traitements thermiques compris entre 650 et 850 °C. Les matériaux n'ont pas atteint une température suffisante pour être vitrifiées et présenter la forme sphérique typique des cendres volantes de classe C et F (ASTM C618-03 2003) ou V et W (NF EN 197-1 2009). Même si, notamment dans les CVK et SSA, certaines particules peuvent ponctuellement entrer en fusion pendant la calcination, phénomène qui se traduit par une forme sphérique, la majorité des grains sont de forme irrégulière et présentent une certaine porosité. Cette morphologie est attribuée à une agglomération, voire un léger frittage, au cours de la calcination. Des traces de carbone résiduel ont été relevées dans les cendres volantes de papeteries, ce qui peut être problématique dans le cas d'utilisation d'entraîneur d'air dû à l'adsorption rapide de l'adjuvant sur le carbone amorphe (Paillere 2004).

II.2 Granulométrie

Les additions ont été caractérisées par granulométrie laser. La figure 3-6 présente les courbes obtenues. À partir de ces mesures, les valeurs remarquables ont été déterminées (tableau 3-1). La poudre de verre présente un diamètre moyen ($d_{0,5}$) similaire au ciment. En revanche, la granulométrie est moins étalée et la fraction fine apparaît plus importante que pour le ciment. La courbe granulométrique des CVK fait apparaître une discontinuité. Deux familles sont ainsi présentes : la première, inférieure à 2 μm représente 40% du volume de CVK. La seconde famille, 2 μm à 200 μm , constitue le reste de la cendre. Il faut toutefois rester prudent avec les volumes calculés car la précision de la granulométrie est assez faible en deçà du micron. Les SSA#1 présentent une granulométrie relativement plus grossière que le ciment. Cela peut être dû à un léger frittage des particules au cours du procédé de calcination. La granulométrie est similaire à ce qu'ont déterminé (Monzo et al. 1996), mais sont faibles que celles sur lesquelles (Tamboue 1995) avait travaillé. À l'inverse, malgré une calcination préalable, la granulométrie du SED est relativement plus faible que celle du ciment, cela est dû au fait que le matériau a été tamisé au préalable.

Tableau 3-1 : Granulométrie des additions, valeurs remarquables.

Échantillon	GU	PDV	CVK	SSA#1	SSA#2	SED
$d_{0,1}$ (μm)	23	4,8	0,1	4,4	1,2	1,8
$d_{0,5}$ (μm)	15,0	12,5	6,4	28,8	10,5	13,2
$d_{0,9}$ (μm)	32,7	24,9	63,6	73,1	44,0	43,8

La granulométrie du liant peut avoir un impact sur la demande en eau des mélanges. Une augmentation de l'étendue granulométrique, à surface spécifique identique, tend à diminuer le volume d'eau nécessaire à disperser les fines alors qu'une granulométrie serrée tend à

l'augmenter. En effet, avant de participer à la séparation et à la lubrification des grains l'eau doit remplir les vides inters granulaires. Le volume de ces vides peut diminuer avec l'utilisation d'un filler. Toutefois, l'utilisation de filler de grande surface spécifique ou de grande porosité peut limiter l'effet associé à l'empilement granulaire, à cause d'une adsorption voire d'une absorption d'eau supérieure. Il peut ainsi y avoir compétition entre la demande en eau associée à la granulométrie et la demande en eau liée à l'adsorption ou l'absorption d'eau.

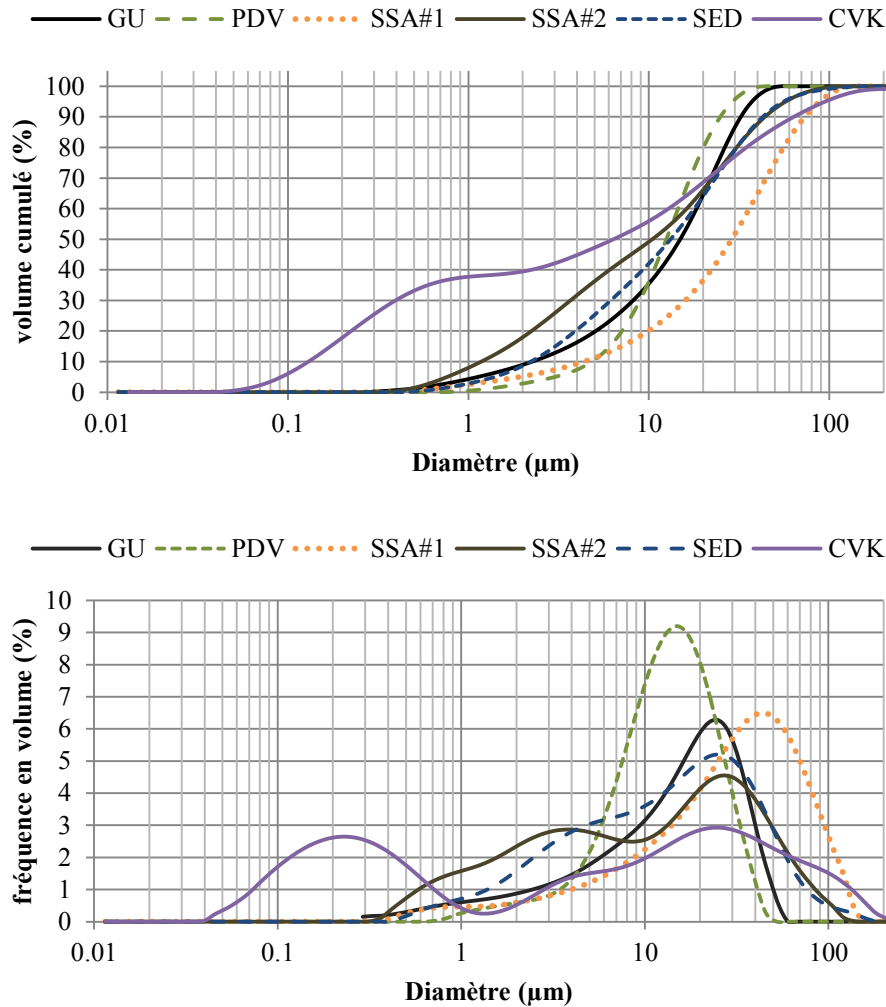


Figure 3-6 : Granulométrie des additions (a) volume cumulé (b) fréquence en volume.

II.3 Densité et surface Blaine

La densité, la surface Blaine ainsi que la surface spécifique BET des échantillons ont été mesurés, et sont récapitulées dans le tableau 3-2. Une densité de 3,15 est typique d'un ciment. Les additions minérales présentent une densité comprise entre 2,5 (poudre de verre) et 2,9 (cendres volantes de Kruger). La densité, représentant la masse volumique des matériaux, est principalement utile pour la formulation des bétons par la méthode des volumes absolus. Les additions n'impactent pas réellement la densité d'un béton puisque ce sont les granulats, dont le dosage est bien supérieur au ciment, et surtout l'air (occlus, entrainé ou contenu dans d'éventuels granulats légers) qui fait varier significativement la densité du béton. En revanche,

Chapitre 3
Caractérisation des matériaux

lors d'une substitution cimentaire massique, comme c'est le cas dans notre étude, une diminution de la densité du liant entraîne une augmentation du volume de liant.

La surface Blaine caractérise la surface spécifique des grains et est mesurée à partir de la perméabilité à l'air de l'empilement granulaire. La surface Blaine est utilisée par les cimentiers car la mesure est aisée et la surface est considérée comme représentative de la réactivité du ciment. La surface spécifique BET représente également une surface spécifique mais elle est mesurée à partir de l'adsorption d'azote. Le volume BJH est calculé à partir de la surface de l'hystérésis du cycle d'adsorption/désorption d'azote et représente le volume de mésopores.

La surface spécifique BET du ciment est de 1,25 m²/g. Sa surface Blaine de 394 m²/kg peut être considérée comme une valeur typique d'un ciment GU. Les surfaces spécifiques des additions sont globalement dans le même ordre de grandeur que celles du ciment. La surface spécifique BET de la poudre de verre est légèrement inférieure à celle du ciment. La granulométrie des matériaux étant similaire, ce résultat traduit une faible porosité du matériau, d'ailleurs confirmé par un plus faible volume mésoporeux. La poudre de verre devrait donc demander moins d'eau que le ciment. Les CVK, les SSA ainsi que les SED présentent une surface spécifique supérieure au ciment, autant en terme de surface Blaine que de surface BET. Cela est généralement attribué à la morphologie irrégulière et à la porosité ouverte des matériaux. Le volume absorbé au cours du cycle adsorption/désorption calculé par la méthode BJH est d'ailleurs relativement grand. La surface BET mesurée sur les SED et surtout les CVK peut également être corrélée à la plus faible granulométrie du matériau.

Tableau 3-2 : Densité, surface Blaine et BET et volume d'azote adsorbé des matériaux.

Échantillon	GU	PDV	CVK	SSA#1	SSA#2	SED
Densité	3,15	2,54	2,9	2,72	2,76	2.50
S. Blaine (m ² /kg)	394	440	600-800	670	1587	480
S. spécifique BET (m ² /g)	1,25	0,70	3,60	5,20	15,20	15,00
Volume BJH (cm ³ /g)	3,1	1,5	5,2	12,3	14,8	15,8

La surface spécifique des matériaux impacte généralement la rhéologie des pâtes en accroissant la demande en eau du mélange et en modifiant les interactions électrostatiques des particules en suspension lorsqu'elle est associée à une diminution de la granulométrie. On peut donc s'attendre à un faible impact de la poudre de verre sur les propriétés à l'état frais lorsqu'elle est intégrée à un béton. En revanche, les CVK et les SSA sont reconnus pour affecter l'ouvrabilité des bétons, voire nécessiter l'utilisation d'adjuvants réducteurs d'eau (Monzo et al. 1996; Xie 2009). Le même comportement est donc à prévoir pour le SED. Dans le cas de matériaux pouzzolaniques, la surface spécifique impacte également leur réactivité. Une plus grande finesse implique une meilleure réactivité, apportant de meilleures performances aux bétons. La finesse de broyage de la PDV a fait l'objet d'études détaillée par (Zidol 2009; Idir 2009). Une surface Blaine de l'ordre de 400 m²/kg permet une bonne réactivité de l'addition.

III. Composition chimique et minéralogique

III.1 Ciment GU

La composition chimique globale du ciment (tableau 3-3) est typique d'un ciment portland. Les éléments majoritaires sont le calcium, le silicium (63,8% CaO et 20,3% SiO₂) ainsi que l'aluminium et le fer (4,7% Al₂O₃ et 2,8% Fe₂O₃). La teneur en sulfates est de 3,5%, ce qui correspond à une valeur typique. La partie soluble à l'acide du ciment (tableau 3-3) est constituée d'une part, de la partie liante du ciment qui consiste en des minéraux basiques, d'autre part par les carbonates éventuels. Les résidus insolubles sont relativement faibles (2,51%) et correspondent à la partie siliceuse inerte du ciment. La composition de la partie soluble à l'acide du ciment est ainsi très proche de la composition globale, avec une grande proportion de silice soluble. Les chlorures dosés sont inférieurs à la limite fixée par la norme (NF EN 206-1 & EN 206-1 2004), ou préconisé par (ACI 318/318R 2011; ACI 222R 2001) dans le cadre de bétons armés.

L'analyse minéralogique du ciment est décrite en annexe B. Les phases principales sont l'alite et la bélite (C₃S et C₂S) qui sont les phases liantes majeures des ciments portlands. La brownmillerite (C₄AF) est également présente dans ce ciment. L'aluminate de calcium (C₃A) est difficilement distinguable par DRX car son pic principal (38,83°/2,693 Å) se superpose à un pic secondaire du gypse (38,95°/2.685 Å). Le pic à 38,78° (2,696 Å) est ainsi difficilement attribuable au C₃A. Toutefois, étant donné la teneur en aluminium de la composition chimique (4,7% Al₂O₃), il est certain que cette phase a été formée puisque cette phase constitue avec le C₄AF les phases interstitielles des clinkers, formées à partir de l'aluminium et du fer servant de fondant. Des traces d'anhydrite sont également détectées par DRX, ainsi que de la calcite, du quartz, et de la portlandite. Une analyse thermogravimétrique a permis de calculer une teneur en portlandite de 0,8% et une teneur en calcite de 3,7%. La composition de Bogue a été calculée à partir de l'analyse chimique du ciment mesurée en XRF. Elle est présentée dans le tableau 3-4. Le C₃S constituerait 56.5 % du ciment, le C₂S 15,43%, le C₃A et le C₄AF constitueraient chacun environ 8% du ciment. La composition de bogue est typique d'un ciment GU.

Tableau 3-3: Composition chimique globale (fluorescence X) et analyse chimique de la partie soluble à l'acide du ciment GU.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	SO ₃	Cl	P ₂ O ₅	RI	PAF	Total
Globale	20,25	4,81	0,24	2,75	63,03	1,85	0,19	0,91	0,01	3,49	0,05	0,14	-	2,09	100
Soluble à l'acide	17,83	4,85	0,21	2,88	63,19	1,77	0,17	0,67	0,04	3,41	0,04	nd	2,51	1,54	99,52

Tableau 3-4 : Composition de Bogue du ciment.

Bogue	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
	56,52	15,43	8,06	8,36

III.2 Additions cimentaires

Les compositions chimiques globales des différentes additions cimentaires, mesurées par fluorescence X, sont rapportées dans le tableau 3-5. Tous les échantillons sont basés sur le système SiO_2 , Al_2O_3 , CaO mais leurs teneurs varient en fonction de l'addition. La nature des éléments mineurs et leurs teneurs varient considérablement selon le matériau, et dépend directement de la nature de l'addition. La composition de la partie soluble à l'acide des additions (HNO_3 1/50^{ème}) a également été caractérisée par ICP-AES. Elle est reportée dans le tableau 3-6. La composition minéralogique des additions a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). Les analyses des spectres sont détaillées en annexe B, les résultats sont compilés dans le tableau 3-7.

Chapitre 3
Caractérisation des matériaux

Tableau 3-5 : Composition chimique globale des additions cimentaires.

	GU	PDV	CVK	SSA#1	SSA#2	SED
SiO₂	20,25	72,02	21,34	28,64	31,94	56,61
Al₂O₃	4,8	1,73	11,73	17,61	6,33	14,84
TiO₂	0,24	0,05	1,85	1,51	0,63	0,79
Fe₂O₃	2,75	0,28	1,78	4,36	5,66	6,89
CaO	63,03	11,21	46,52	20,15	24,40	13,82
MgO	1,85	0,71	2,37	2,26	1,65	2,25
Na₂O	0,19	13,15	0,74	0,58	0,24	1,42
K₂O	0,91	0,63	0,76	1,92	0,06	2,72
MnO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,28	0,00
SO₃	3,49	0,12	7,78	1,97	1,54	0,20
Cl	0,05	ND	0,78	ND	ND	ND
P₂O₅	0,14	0,01	0,54	19,50	8,87	0,42
PAF**	2,09	0,00	3,22	0,36	17,08	2,41
TOTAL	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,23

**Pertes au feu

Tableau 3-6 : Composition chimique de la partie soluble à l'acide.

	GU	PDV	CVK	SSA#1	SSA#2	SED
SiO₂ soluble	17,83	0,53	13,69	17,76	6,77	7,98
Al₂O₃	4,85	0,04	11,03	9,07	0,56	4,82
TiO₂	0,21	0,01	0,52	0,12	0,00	0,03
Fe₂O₃	2,88	0,06	1,12	0,99	0,84	2,31
CaO	63,19	0,08	38,14	18,94	22,85	12,44
MgO	1,77	0,01	1,64	1,36	0,87	0,99
Na₂O	0,17	0,24	0,45	0,30	0,05	0,45
K₂O	0,67	0,00	0,43	1,19	0,07	0,33
MnO	0,04	ND	0,09	0,04	0,03	0,02
SO₃	3,41	0,05	3,83	1,96	1,07	0,55
Cl	0,44	0,11	0,59	0,04	0,00	0,44
P₂O₅	ND	ND	ND	6,85	3,44	0,12
RI*	2,51	98,27	20,98	38,82	43,45	64,11
PAF**	1,54	0,01	6,85	2,56	19,96	5,35
TOTAL	99,52	99,41	99,35	99,96	99,97	99,93

* Résidus insolubles ; ** Pertes au feu

Chapitre 3
Caractérisation des matériaux

Tableau 3-7 : Récapitulatif des compositions minéralogiques du ciment et des additions cimentaires alternatives.

Silicates et aluminates	GU	PDV	CVK	SSA#1	SSA#2	SED
Alite - C ₃ S	+++					
Larnite (bélite) - β-C ₂ S	+++					
Brownmillerite - C ₄ AF	+					
Aluminate tricalcique - C ₃ A	-					
Phase amorphe		+++	++	++		
Quartz - SiO ₂	+		++	+++	+++	+++
Tridymite - SiO ₂				tr		
Cristobalite - SiO ₂			tr			
Feldspaths (Microcline)- KAlSi ₃ O ₈			+	+	+	
Plagioclase (Albite) - NaAlSi ₃ O ₈			+	+	+	+
Gehlénite - Ca ₂ Al ₂ SiO ₇			+			
Micacé (Muscovite) - (K, Na)(Fe, Al, Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂			+	+	+	+
Argiles			(+)	+	+	(+)
Talc - Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂				+		
Chaux et carbonates						
Chaux éteinte - CaO, H ₂ O	+		++			
Chaux vive - CaO			+++			++
Calcite - CaCO ₃	+		++		+++	++
Aragonite - CaCO ₃						+
Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂					+	
Sulfates						
Gypse - CaSO ₄ , 2H ₂ O	+					
Anhydrite - CaSO ₄	+		+			+
Fer et oxydes de fer						
wustite - FeO					+	
Hématite - Fe ₂ O ₃			+	+		+
Fer métallique - Fe		+				
Ilménite - FeTiO ₃				+		
Phosphates						
Hydroxyapatite - Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂					+	
Adrealite - Ca ₂ (HPO ₄)(SO ₄), 4H ₂ O					+	

+++ phases principales
++ phases secondaires
+ phases à l'état de traces

III.2.1 Poudre de verre (PDV)

La composition chimique globale de la PDV (tableau 3-5) montre que le matériau contient principalement du silicium (72% exprimé en SiO_2), des alcalins (13,2% Na_2O) et du calcium (11,2% exprimé en CaO). L'attaque acide du matériau a montré que la poudre de verre est très insoluble (98,27% RI). Les résidus insolubles sont constitués de la partie acide du matériau qui représente donc la quasi-totalité de la poudre de verre. Cette partie est donc acide et peut donc réagir avec la chaux par réaction pouzzolanique. Le dosage en chlorure montre une faible teneur (0,11%).

L'analyse DRX de la poudre de verre montre un halo vitreux de $2\theta=11^\circ$ à $2\theta=55^\circ$ et une faible intensité de diffraction, ce qui traduit le caractère amorphe du matériau. Des traces de fer métallique sont retrouvées dans l'échantillon. Ces traces peuvent être attribuées à l'étape de broyage mécanique du verre accomplie avec un broyeur à boulets en acier. La quantité de fer est très faible (0,28% Fe_2O_3), de sorte que ces traces ne risquent pas d'être problématiques vis-à-vis d'éventuels gonflements en cas d'oxydation du fer dans le béton.

III.2.2 Cendres volantes de papeterie (CVK)

Les cendres volantes de Kruger contiennent une grande fraction de calcium (47% CaO), ce qui représente un taux très important comparé à des cendres volantes usuelles. Leur teneur respective en silicium et en aluminium est de 21,3% et 11,7%. Le fer n'est présent qu'en faibles quantités (1,8% Fe_2O_3). La fraction soluble à l'acide est de 20,98%, la silice apparaît relativement insoluble alors que les concentrations en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO sont du même ordre de grandeur que dans la composition chimique globale.

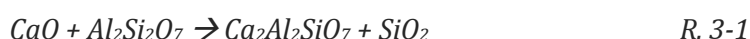
L'étude du spectre DRX a montré que le calcium se retrouve majoritairement sous forme de chaux vive (CaO), qui a pu s'hydrater et se carbonater à l'air au cours du stockage. En second lieu, le calcium est sous forme de sulfates principalement sous forme d'anhydrite (CaSO_4), avec quelques traces de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La silice peut être sous forme de quartz (SiO_2) ou sous forme d'aluminosilicates comme les feldspaths (microcline, KAlSi_3O_8), les plagioclases (albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ou les micas (muscovite, $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

Le kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la calcite (CaCO_3) entrent souvent dans la composition des papiers en tant que fillers. La chaux est bien retrouvée après calcination, et la présence de métakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) est souvent rapportée dans les cendres volantes issues de la calcination des boues de papeteries (García et al. 2008; Pera & Amrouz 1998). À haute température (typiquement 400-500°C), la kaolinite subit une déshydroxylation, associée à une perte de masse endothermique, qui déstructure le réseau cristallin. La présence d'un halo vitreux sur le diffractogramme peut donc traduire la présence de métakaolin dans les cendres.

Le métakaolin est toutefois supposé subir des transformations minéralogiques au cours de l'analyse thermique. Aux alentours de 950°C-1000°C, il devrait y avoir formation de l'alumine et de la silice amorphe (cristallisation exothermique) qui peuvent ensuite réagir et former de la mullite au-delà de 1100°C. L'analyse thermique ATD/ATG de la cendre n'a pas permis de mettre en évidence de tels phénomènes exothermiques ponctuels qui auraient pu être associés à ces changements de phase. Cela peut être analysé par le fait que ces transformations prennent place

dans un système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; or ici, le système est majoritairement basé sur le triptyque $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dans la CVK, la présence de kaolinite et de carbonates de calcium dans la boue avant calcination pourrait être traduite par la présence de gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). En effet, dans le cas de matériaux calcinés, la gehlénite peut être formée par réaction en température entre ces deux constituants (Ptáček et al. 2013). D'après les auteurs, la réaction entre la chaux et le métakaolin forme de la gehlénite et de la silice au-delà de $950\text{ }^\circ\text{C}$ (R. 3-1). Dans le cas des CVK, la présence de gehlénite laisse donc supposer que les cendres volantes peuvent avoir été portées localement à de telles températures, entraînant la formation de gehlénite par consommation de métakaolin et de chaux. Ce qui peut également expliquer l'absence de changement de phase déterminé par ATG/ATD.



Notons qu'il convient de différencier la gehlénite anhydre ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) de la gehlénite hydratée (ou stratlingite, $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.8\text{H}_2\text{O}$). On retrouve la stratlingite comme produit de l'hydratation de certains laitiers ou dans les produits de la réaction pouzzolanique du métakaolin avec la chaux (Damidot et al. 1995). La stratlingite peut aussi être présente à l'état métastable dans des systèmes cimentaires en présence de silicates de calcium hydratés. La gehlénite anhydre une phase est formée à haute température. D'après son produit de solubilité, elle serait soluble en milieu alcalin et pourrait éventuellement contribuer à la réactivité des CVK (voir chapitre 4, partie III). L'auteur (Chandra 1996) considère toutefois que cette phase ne soit liante dans les laitiers.

III.2.3 Cendres de boues d'épuration SSA

III.2.3.1 SSA#1

La composition chimique des cendres de SSA est majoritairement constituée de SiO_2 (28,6%), d' Al_2O_3 (17,6%) et de CaO (20%). La fraction de P_2O_5 est supérieure à 20%, ce qui est relativement important pour des additions cimentaires, mais cela correspond à ce que l'on peut retrouver dans la littérature (Cyr et al. 2007). La fraction soluble à l'acide est relativement faible (environ 40%), comparativement au ciment ou aux CVK. La silice soluble est assez faible, environ 50% de la silice totale. Les phosphates sont peu solubles à l'attaque acide puisque seulement 7% sont retrouvés par l'attaque acide, sur les 20% mesurés sur l'échantillon global. Les autres éléments semblent solubles à l'acide puisque les teneurs mesurées dans la composition chimique globale sont du même ordre que celles mesurées dans la fraction soluble à l'acide.

Les spectres DRX montrent que le matériau contient majoritairement de la silice cristallisée (quartz avec des traces de tridymite). On observe également des traces de micas, de feldspaths et d'hématite. Les phosphates de calcium ont été mis en évidence par microscopie électronique à balayage (annexe B), mais aucune trace d'une forme cristallisée n'est ressortie en DRX. On peut donc considérer les phosphates de calcium comme amorphes. Même si les caractéristiques chimiques et minéralogiques de ce type de matériaux sont souvent assez dispersées dans la

littérature (Cyr et al. 2007), la composition chimique et minéralogique de l'échantillon est caractéristique de ce type de matériau.

Plusieurs hypothèses peuvent être faites sur la nature de la phase amorphe retrouvée dans cette cendre : elle peut soit être constituée de silice amorphe, soit de phosphates de calcium. D'une part, des grains de silice sphériques ont été retrouvés dans les cendres par observations MEB. Ces grains ont dû passer par un état fondu et n'ont pas recristallisé au cours du refroidissement. D'autre part, aucune phase à base de phosphate n'est retrouvée par diffraction des rayons X, alors que le matériau contient plus de 20% de P_2O_5 et que des phosphates de calcium ont été caractérisés par microsonde EDS, lors des observations au MEB (annexe B). Les phosphates devraient donc être amorphes. D'après l'auteur (Benard 2005), les phosphates seraient problématiques, pour la prise et l'hydratation du ciment, uniquement sous forme d'ions orthophosphate (PO_4^{3-}). Incorporés en matrice cimentaire sous forme de phosphate de calcium, très peu solubles, les concentrations en PO_4^{3-} seraient trop faibles pour engendrer des problèmes de prise.

III.2.3.2 SSA#2

Le technosable SSA#2 contient, d'après l'analyse chimique globale, majoritairement du silicium et du calcium. Les teneurs en aluminium et en fer sont respectivement de 6,33% (exprimé en Al_2O_3) et 5,66% (exprimé en Fe_2O_3). Le silicium, l'aluminium et le fer sont relativement insolubles à l'acide. Alors que le calcium est particulièrement dissout. La présence de phosphates est caractéristique de ce type de matériaux, la teneur en phosphates est élevée si on la compare à des additions usuelles. Elle reste toutefois relativement faible pour des cendres de boues d'épuration dans lesquelles la teneur peut monter jusqu'à 25%. Il faut noter que les pertes au feu sont particulièrement importantes, ce qui peut être relié à la présence de matières organiques résiduelles et à la présence de carbonates.

Les phases principales caractérisées par DRX sont le quartz et la calcite. La teneur en carbonate a été évaluée à 18% de calcite. La présence de dolomite peut toutefois induire une erreur dans le calcul. Aucune trace de portlandite n'a été détectée par DRX. Les aluminosilicates comme de la microcline et de l'albite ont été détectée à l'état de traces. Dans cet échantillon des phosphates de calcium apparaissent sous deux formes cristallines : hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et adrealite $Ca_2(HPO_4)(SO_4) \cdot 4H_2O$. Des traces de wustite (FeO) ont été détectées, ce qui suggère que l'oxydation par voie humide ne permet pas une oxydation totale du fer.

Le traitement d'oxydation par voie humide est un traitement oxydant qui s'opère à basse température, comparativement à la calcination, et sous pression. Le traitement n'est pas suffisamment oxydant pour oxyder totalement le fer, ni pour éliminer entièrement la matière organique. L'analyse ATG/ATD suggère qu'il y aurait 11,18% de la matière constituée d'eau libre et de matière organique. Cela rend le matériau incompatible avec le ciment dans le cas d'applications structurales. La matière organique interfère souvent avec la prise et impacte négativement les propriétés mécaniques des bétons produits, même lorsque les taux d'incorporation sont faibles (Valls et al. 2004; Yagüe et al. 2005). Ceci rend le matériau inapproprié à l'utilisation dans les bétons structuraux.

III.2.4 Sédiments (SED)

L'analyse élémentaire globale de l'échantillon de sédiments (tableau 3-5) montre qu'ils sont principalement constitués de silicium (57% exprimé en SiO_2). La teneur en aluminium est d'environ 15% (exprimée en Al_2O_3). Le silicium et l'aluminium sont légèrement solubles à l'attaque acide. La teneur en calcium est de 14% exprimé en CaO . Cet élément apparaît relativement soluble à l'acide puisque sa teneur dans la fraction soluble à l'acide est de 12%.

L'analyse des spectres DRX du SED a montré que le quartz est la phase principale, avec des traces de cristobalites. Cela explique l'insolubilité du SiO_2 à l'acide. La calcite a été détectée en tant que constituant secondaire. Dans le matériau non calciné, la teneur en carbonate a été estimée à 13,5% et elle est de 5,8% dans le après calcination. Ainsi, une calcination à 650°C a décomposé une partie des carbonates et a formé de la chaux (CaO) qui également a été caractérisée par DRX. La difficulté dans la calcination de sédiments réside dans le compromis entre activation des argiles et décarbonatation des carbonates de calcium. En effet le calcaire commence à se décarbonater dès 650°C , bien que la température optimale soit 750°C . Parallèlement, les argiles sont décomposées dans une gamme allant de 550°C et 750°C . La calcination de sédiments est donc une étape délicate. La présence de silice cristallisée et de carbonates montre que la température du traitement thermique (650°C) de conserve la silice sous forme cristalline mais décompose partiellement les carbonates. Des aluminosilicates comme l'albite, et de la muscovite sont également retrouvés dans les sédiments calcinés.

La concentration en élément alcalin est relativement importante ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{équivalent}} = 3.20\%$) alors que la teneur en chlorure est faible. Le traitement de lavage a permis d'éliminer correctement les chlorures. Les alcalins détectés seraient donc plutôt inclus dans les phases minérales puisqu'on peut estimer que les sels ont été éliminés; les aluminosilicates sont d'ailleurs reconnus pour inclure des alcalins dans leurs systèmes, que ce soit dans la structure minérale, comme c'est le cas de l'albite et la microcline et dans les sites d'insertion ou dans les inter-feuillets des phyllosilicates.

IV. Caractéristiques des granulats

La granulométrie du sable utilisé pour la confection de bétons est présentée dans la figure 3-7 et celles des granulats est donnée dans la la figure 3-8. Les sables utilisés pour la fabrication de mortiers étant normalisés (NF EN 196-1 2006) ou (ASTM C109-02 2002), ils ne sont pas présentés ici.

Chapitre 3
Caractérisation des matériaux

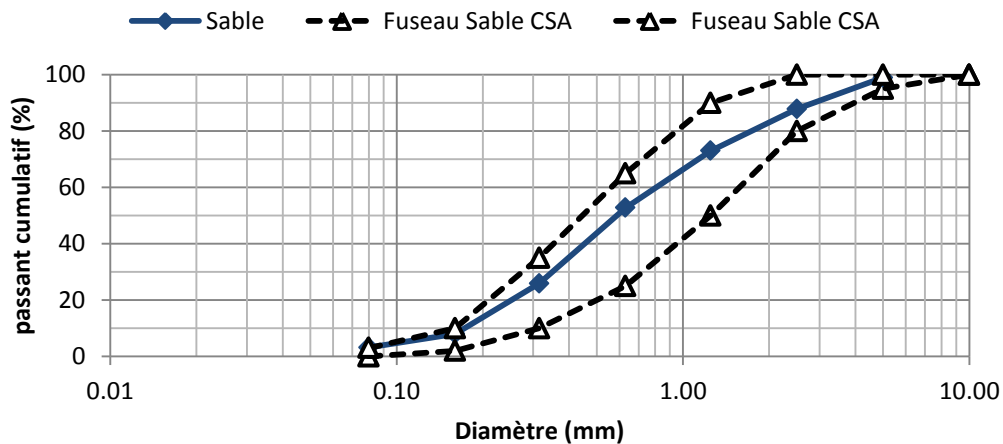


Figure 3-7 : Granulométrie du sable utilisé pour faire des bétons, comparé aux exigences de la norme CSA A23.1.

Les granulats fins ont une granulométrie comprise entre 0 et 5 mm qui est conforme aux exigences de la norme CSA A23.1. Les granulats 5-14 sont également conformes aux prescriptions de la norme. Les granulats 10-20 paraissent en dehors du fuseau des recommandations CSA A23.1 au niveau du passant à 14 mm. Toutefois, il y a uniquement prescription sur le passant à 20 mm et à 10 mm ; et non sur le passant à 14 mm. Le granulat 10-20 est donc conforme.

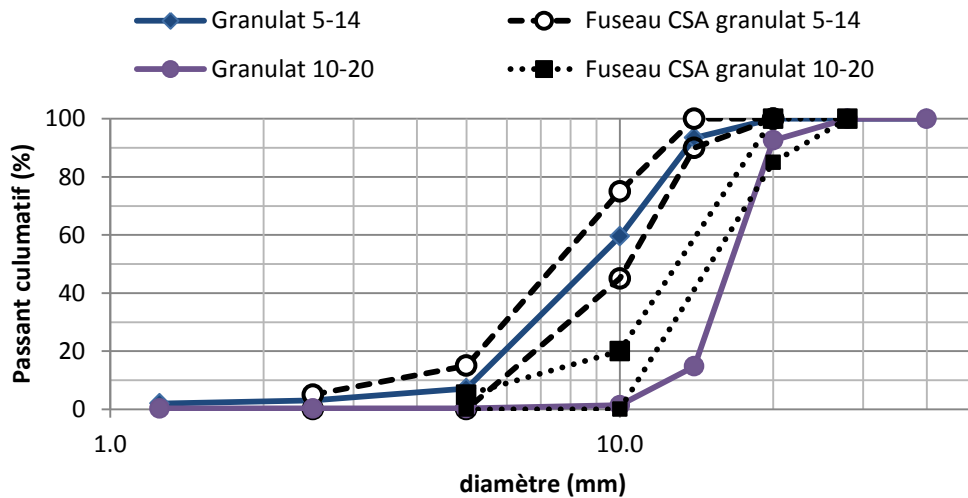


Figure 3-8 : Granulométrie des granulats utilisés pour la confection de bétons, comparée aux exigences de la norme CSA A23.1.

Les densités et l'absorption d'eau à l'état Saturé Surface Sèche (SSS) sont présentées dans le tableau 3-8. Les densités des granulats calcaires et du sable siliceux recourent les densités typiques de ces matériaux (2,7 pour le calcaire et 2,6-2,7 pour la silice). Pour cette étude, la densité des matériaux est principalement utile pour la formulation des bétons par la méthode des volumes absolus.

Tableau 3-8 : Densité SSS et absorption d'eau à l'état SSS des granulats et du sable.

	granulat 10-20	granulat 5-14	Sable 0-5mm
Densité SSS	2,76	2,74	2,66
Absorption d'eau	0,48%	0,64%	1,00%

Les granulats calcaires absorbent très peu d'eau, alors que le sable peut en absorber significativement. Ces données sont nécessaires pour la formulation de bétons car elles permettent, d'une part d'anticiper l'absorption des granulats calcaire, d'autre part de corriger la quantité d'eau dans le mélange en cas de sable trop sec ou trop humide.

V. Conclusion

Les additions sont issues de traitements thermiques, ou du moins oxydants en ce qui concerne les SSA#2. Ainsi, mis à part la SSA#2, les matières sont minérales et leur nature chimique est compatible à une utilisation dans les bétons.

Les propriétés physiques des additions cimentaires (finesse, granulométrie) sont globalement similaires au ciment. La granulométrie des PDV, CVK et SED est du même ordre de grandeur que le ciment. L'échantillon de SSA#1 est légèrement plus grossier que le ciment mais reste dans la fourchette 0-100 μ m. La finesse de la PDV est similaire à celle du ciment alors que les autres additions présentent une finesse et une surface spécifique légèrement plus grande, tout en restant dans le même ordre de grandeur. Par ailleurs, les CVK, les SSA et les SED présentent une grande porosité et une morphologie plus irrégulière pouvant amener à une grande demande en eau.

La composition élémentaire des additions est majoritairement basée sur le système SiO₂, Al₂O₃, CaO. Certaines additions contiennent des éléments qui peuvent être nocifs. La poudre de verre contient une forte proportion d'alcalins ce qui n'est pas problématique dans le cas d'une utilisation sous forme de fines (Idir 2009). Les cendres volantes de papeterie sont formées d'une grande fraction chaux vive et peuvent contenir une proportion non négligeable de sulfates. Les cendres de boues d'épuration contiennent une grande proportion de phosphates. Ces derniers peuvent être délétères pour la prise de l'hydratation du ciment s'ils mobilisent des ions de type PO₄³⁻. La cendre SSA#2 une contient une phase organique résiduelle, qui n'a pas été éliminée. De plus le matériau a montré une très mauvaise dispersion en matrice cimentaire lors d'essais préalables. Cela peut être problématique pour une utilisation dans les bétons structuraux. Une application dans le domaine des sols serait plus appropriée et nous ne traiterons pas ces matériaux vis-à-vis d'une problématique de corrosion d'armatures. Les sédiments ne contiennent pas d'éléments nocifs à des concentrations significatives. Le lavage par décantation permet ainsi d'éliminer les chlorures. La calcination des SED élimine la matière organique. Aucun sous-produit ne contient d'ions chlorure à des seuils supérieurs aux recommandations (NF EN 206-1 2004, ACI 318/318R; ACI 222R).

Chapitre 3

Caractérisation des matériaux

En termes de composition minéralogique, la poudre de verre est amorphe et homogène. Les autres matériaux (CVK, SSA, SED) sont polycristallins, polyphasiques et hétérogènes. Les phases principales diffèrent selon le matériau : Les CVK sont constituées principalement de chaux et d'anhydrite alors que les SSA#1 et SED sont constitués majoritairement de quartz. Les phases mineures de tous les matériaux sont constituées d'aluminosilicates types feldspaths, micas, plagioclases. Certains peuvent contenir des carbonates dans le cas d'une calcination à une température inférieure à 650°C. De la gehlénite est produite au cours de la calcination CVK.

L'étude des caractéristiques physico-chimiques permettent de déterminer les propriétés des matériaux. Ces informations permettent d'anticiper les comportements des matériaux en matrice cimentaire. Afin d'étudier le potentiel réactif ainsi que les interactions chimiques entre les additions et un milieu cimentaire, nous étudierons, dans le prochain chapitre, la réactivité ainsi que les aspects thermodynamiques des éventuelles réactions entre les additions et le milieu cimentaire.

Références bibliographiques

- ACI 222R. 2001. Protection Of Metals in Concrete Against Corrosion. 1-41.
- ACI 318/318R. 2011. Building Codes Requirements for Structural Concrete. 373.
- ASTM C109-02. 2002. Standard Test Methode compressive strength of hydraulic cement mortars. Annual Book of ASTM Standards: 1-6.
- ASTM C618-03. 2003. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete: 1-3.
- Cyr, Martin, Marie Coutand and Pierre Clastres. 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 37, 8, 1278-1289.
- Damidot, Denis and F.P. Glasser. 1995. Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System at 25°C by Thermodynamic Calculations. *Cement and Concrete Research* 25, 22-28.
- García, R., R. Vigil de la Villa, I. Vegas, M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas. 2008. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials* 22, (7), 1484-1490.
- He, C., Osbaeck, B. & Makovicky, E., 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, 25(8), 1691-1702.
- Idir, Rachida. 2009. Mécanisme d'acton des fines et des granulats de verre sur la réaction alcali-silice et la réacton pouzzolanique. Mémoire de thèse, Université de Sherbrooke, département génie civil, 1-304.
- Monzo, J., J. Paya and M.V. Borrachero. 1996. Use of sewage sludge ash (SSA)-cement admixtures in mortars. *Cement and Concrete* 26, (9), 1389-1398.
- NF EN 196-1. 2006. Méthodes d'essais des ciments. Partie 1 : détermination des résistances mécaniques. Normalisation Française. Indice de classement : P15-471-1.
- NF EN 197-1. 2009. Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants. Normalisation Française. Indice de classement : P 15-101-1: 1-33.
- NF EN 206-1. 2004. Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité -.
- Paillere, A M. 2004. Application of Admixtures in Concrete. Taylor & Francis Group.
- Pera, Jean and Achène Amrouz. 1998. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. *Advanced Cement Based Materials* 7, (2), 49-56.
- Ptáček, Petr, Tomáš Opravil, František Šoukal, Jaromír Havlica and Radek Holešinský. 2013. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al-Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite. *Solid State Sciences* (26), 53-58.
- Tamboue, B.T., 1995. Etude de l'utilisation dans les bétons des cendres de boues de la station d'épuration des eaux usées de la communauté urbaine de Montréal, Mémoire de Maîtrise de l'université de Sherbrooke, département génie civil.
- Valls, S., A. Yagüe, E. Vázquez and C. Mariscal. 2004. Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant. *Cement and Concrete Research* 34, (12), 2203-2208.
- Xie, Ailing. 2009. Caractérisation des cendres des boues de désencrage et ses applications potentielles dans le béton. mémoire de maitrise, université de Sherbrooke département génie civil.

Chapitre 3 Références bibliographiques

- Yagüe, A., S. Valls, E. Vázquez and F. Albareda. 2005. Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants. *Cement and Concrete Research* 35, (6), 1064–1073.
- Zidol, Ablam. 2009. Optimisation de la finesse de la poudre de verre dans les systèmes cimentaires binaires. Mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke, 1-156.

Chapitre 4.

Réactivité des additions

Sommaire

I.	Introduction.....	150
II.	Hydraulicité et pouzzolanité des additions	150
III.	Analyse thermodynamique de l'équilibre chimique des additions en solution	153
III.1	Équilibre ionique et potentiel réactif de la poudre de verre en solution.....	157
III.2	Équilibres ioniques et potentiel réactif des cendres volantes de papeterie en solution.....	160
III.3	Équilibres ioniques et potentiel réactif des cendres de boues d'épuration en solution.....	164
III.4	Équilibres ioniques et potentiel réactif des sédiments en solution	167
IV.	Réactivité des additions en pâtes de ciment.....	169
IV.1	Consommation de portlandite par les fines	170
IV.2	Microscopie électronique à balayage.....	171
IV.2.1	Poudre de verre.....	171
IV.2.2	Cendres volantes de papeterie.....	171
IV.2.3	Cendres de boue d'épuration SSA#1	172
IV.2.4	Sédiments.....	178
V.	Conclusion.....	179
	Références bibliographiques.....	181

I. Introduction

Les additions cimentaires peuvent présenter différents types de réactivité chimique. Trois types sont généralement cités : hydraulique, pouzzolanique et inerte. L'hydraulicité peut être définie comme la capacité d'un matériau à faire prise dans l'eau, c'est-à-dire que sa composition chimique suffit à former des phases liantes. Certains matériaux peuvent toutefois nécessiter une activation pour réagir (souvent par le pH, parfois par les sulfates). On parle alors de matériaux hydrauliques latents. Un matériau pouzzolanique est défini par le fait qu'il consomme la chaux pour former des hydrates liants. La chaux agit dans ce cas à la fois comme un activateur, puisque le pH permet la mise en solution de SiO_2 et Al_2O_3 , et comme un réactif puisque qu'elle est consommée pour former les phases liantes. Un matériau ne formant pas de phases liantes est souvent considéré comme inerte. Toutefois, un matériau ni hydraulique ni pouzzolanique peut présenter une réactivité modérée vis-à-vis d'autres phases ou d'autres éléments. Typiquement, les fillers calcaires sont considérés inertes même s'ils peuvent réagir avec les aluminates pour former des carbo-aluminates, même s'il n'a pas été démontré que la formation de ces phases soit responsable d'un accroissement des résistances mécaniques par effet chimique.

Dans ce chapitre, nous avons analysé la réactivité des additions qui font l'objet de cette étude. Les matériaux considérés dans cette partie sont :

- PDV : poudre de verre
- CVK : Cendres volantes de papeterie
- SSA#1 : cendres issues de boues d'épurations calcinées
- SED : sédiments calcinés

Dans un premier temps, les potentiels hydrauliques et pouzzolaniques des additions ont été étudiés. Dans un second temps, les additions ont été dispersées en solution ($L/S=20$) afin d'en mobiliser les ions ; la composition chimique des solutions a ensuite été déterminée, puis les équilibres chimiques des phases présentes dans les matériaux ainsi que ceux des principaux hydrates liants ont été analysés à partir de considérations thermodynamiques. Enfin, des pâtes de ciment ont été confectionnées et analysées par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage et analyse thermiques afin de valider les prévisions thermodynamiques.

II. Hydraulicité et pouzzolanité des additions

Le test d'hydraulicité conduit en plaçant les matériaux en solution à pH neutre et en solution avec activation alcaline (KOH, $\text{pH}=13$), n'a montré aucune prise des différentes additions. Ces additions ne présentent donc pas de propriété auto-cimentaire. Ce résultat est en accord avec la composition chimique et minéralogique des additions pour le verre, les cendres de boues d'épuration et les sédiments. Le verre est amorphe, donc potentiellement réactive, mais ne présente pas de fraction basique pour être hydraulique. La cendre de boue d'épuration (SSA#1) et les sédiments (SED) ont une nature majoritairement polycristalline dont les phases ne sont pas

Chapitre 4

Réactivité des additions

reconnues comme liantes. En revanche, les cendres de papeteries CVK auraient pu présenter des propriétés auto-cimentaires car elles contiennent une grande proportion de chaux libre, pouvant activer le métakaolin par réaction pouzzolanique, mais cela n'a pas été montré par l'expérience réalisée. Afin d'étudier les effets de concentration, une pâte de CVK de rapport E/L=0,5 a été confectionnée. Un durcissement a été noté au-delà de 28 jours. Plusieurs mécanismes peuvent permettre ce durcissement, particulièrement l'activation du métakaolin par la chaux. Nous discuterons des autres mécanismes dans la partie III.2. Un tel test permettrait donc de valider une réactivité hydraulique, à l'instar des travaux de (Houze 2013) et non pas sur une réactivité de type pouzzolanique.

La pouzzolanité des matériaux et de leurs résidus insolubles a été évaluée par l'essai Chapelle modifié (NF P18-513 2010). Les résultats sont présentés dans le tableau 4-1. Les critères qui peuvent être utilisés a priori pour évaluer la réactivité pouzzolanique d'une addition sont (i) la proportion de la fraction acide du matériau (silice et alumine), (ii) la teneur en phase amorphe, (iii) la finesse du matériau. La poudre de verre présente ainsi toutes les caractéristiques d'un matériau pouzzolanique. Les résultats montrent une excellente réactivité de la poudre de verre. Chaque gramme de PDV consomme 955 mg de chaux, ce qui traduit une bonne réactivité de la part de la poudre de verre (PDV). L'essai sur les résidus insolubles n'a pas été réalisé puisque la poudre de verre est insoluble à l'acide. La consommation de chaux mesurée par cet essai est supérieures aux mesures réalisées sur des cendres volantes de centrales thermiques (650 mg/g) et aux préconisations de la norme (NF P18-513 2010) qui a fixé une valeur minimale de 700 mg/g pour le métakaolin. L'essai chapelle permet surtout de qualifier le potentiel réactif d'une addition dans des délais moindres, comparativement à des tests sur mortiers.

Tableau 4-1 : Masse de chaux fixée par l'addition et leurs résidus insolubles à l'attaque acide au cours de l'essai Chapelle.

	Masse de chaux fixée (mg / g)		Teneur en résidus insolubles
	Échantillon brut	Résidus insolubles	
PDV	955	-	98,3%
CVK	88	416	21,0%
SSA#1	362	382	38,8%
SED	204	287	69,0%
Métakaolin (NF P18-513)	>700	-	-
Cendres volantes	~650	-	-

La cendre volante CVK à l'état brut présente une consommation de chaux très faible (88 mg/g). Cependant, elle contient initialement beaucoup de chaux (10,2 % CaO_{libre}). La valeur mesurée n'est donc pas fiable et, afin de s'affranchir de cette erreur, l'essai a été réalisé sur les résidus insolubles à l'acide. Cette fraction, qui représente 21% du matériau, se révèle être assez réactive (416 mg/g) et traduit la réactivité du métakaolin et éventuellement de la gehlénite anhydre, présents dans cette addition.

La quantité de chaux fixée par l'échantillon SSA#1 montre que le matériau présente une réactivité assez faible vis-à-vis du calcium, comparativement à la poudre de verre. Les quantités de chaux consommée par le matériau brut et par leurs résidus insolubles sont du même ordre de

Chapitre 4
Réactivité des additions

grandeur (respectivement 362 mg/g et 382 mg/g). La question qui peut alors se poser concerne la nature des produits qui consomment effectivement la chaux et des produits qui sont effectivement formés. La fraction soluble à l'acide, qui serait attribuée à des phases basiques, pourrait donc participer à la consommation de la chaux au cours de cet essai.

La littérature rapporte souvent une légère réactivité pouzzolanique de ces matériaux. (Coutand et al. 2006; Cyr, Coutand et al. 2007; Monzó et al. 1999). Cependant, le matériau brut contient des phosphates qui peuvent se présenter sous plusieurs formes minérales. Le tableau 4-2 présente trois de ces espèces minérales. Les phosphates de calcium sont très peu solubles et le sont encore moins à pH basique ainsi qu'en présence d'ions calcium en solution, condition dans lesquelles ils tendent à précipiter (Chesters et al. 2007). Par ailleurs, même lorsqu'une attaque acide (HNO₃ 1/50°) est réalisée (voir chapitre 3, caractérisation chimique de la boue d'épuration), une faible fraction seulement est dissoute. Il en reste donc également dans les résidus insolubles.

Le tableau 4-2 rapporte les solubilités des différents phosphates de calcium. La question de la consommation de calcium par les phosphates peut se poser. En effet, si les phosphates amorphes de faible rapport Ca/P (DCP-TCP) forment des phosphates de plus grand rapport Ca/P (HAP) thermodynamiquement plus stables, la réaction est accompagnée d'une consommation d'ions calcium en solution et d'ions hydroxyle. Il est donc impossible de conclure de manière certaine sur la réactivité pouzzolanique de la cendre après cet essai.

Tableau 4-2 : solubilité de différents phosphates de calcium.

Minéral (abréviation)	Structure	équilibre	Log(Ks)
Monetite (DCP)	Amorphe	$\text{CaHPO}_4 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.30
Whitlockite (TCP)	Amorphe	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ca}^{2+}$	-4,22
Hydroxyapatite (HAP)	Hexagonale	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-3,0.7

Les sédiments bruts SED fixent une quantité de chaux non nulle (204 mg/g) et les résidus insolubles en consomment 287 mg/g. La partie insoluble à l'acide représente 69% du matériau alors que les consommations de chaux des deux échantillons sont analogues. Il y aurait ainsi une participation de la fraction soluble à l'acide. Des mesures ont été réalisées sur ces sédiments non calcinés et ont montré une consommation de chaux de 131 mg/g pour le matériau brut et de 122 mg/g sur ses résidus insolubles. Le traitement thermique à 650°C a donc activé les argiles, le potentiel pouzzolanique de ces sédiments a été développé. Néanmoins, leur réactivité reste très faible ; un effet filler est plutôt à prévoir à cause de la faible réactivité de ce matériau.

Il est également nécessaire de rappeler que l'essai Chapelle ne peut que qualifier un potentiel de réactivité chimique des pouzzolanes. Cette réactivité ne peut pas être corrélée à un gain de résistance mécanique lors d'une utilisation en substitution cimentaire. Malgré tout, la PDV peut être considérée comme significativement réactive. Les autres additions peuvent être majoritairement considérées comme des fillers, même si elles sont légèrement réactives dans les conditions de l'essai Chapelle. La CVK peut contribuer à la pâte cimentaire par un effet filler. L'origine de la consommation de la chaux par les SSA#1 n'est pas claire à cause d'une éventuelle contribution des phosphates à la consommation de chaux. Dans tous les cas, elle s'avère moins réactive qu'une pouzzolane et l'effet filler serait prédominant.

III. Analyse thermodynamique de l'équilibre chimique des additions en solution

Afin de comprendre le comportement des additions en milieu aqueux et en milieu cimentaire, les matériaux ont été placés en solution pendant un mois en estimant que cette durée était suffisamment longue pour que les équilibres soient atteints. Deux milieux ont été testés un milieu de pH originellement neutre, qui a consisté en de l'eau distillée (SEI#1), et un milieu de pH = 13 obtenue avec une solution de KOH à 0,1 mol/L (SEI#2). Les solutions ont été conservées dans un milieu scellé, pour limiter une éventuelle acidification des milieux par carbonatation. Après équilibre, le pH des solutions a été mesuré et les ions mobilisés ont été quantifiés par ICP-MS. Les ions carbonates n'ont pas été analysés dans cette étude.

La solubilité des phases présentes dans les additions cimentaires est d'un grand intérêt pour qualifier la réactivité d'une addition cimentaire. L'étude des éléments effectivement mobilisés par permet de considérer dans sa globalité l'éventuelle participation de l'addition à la réactivité, sans toutefois s'astreindre à considérer uniquement la pouzzolanité à partir du système calcium-silicium.

Le tableau 4-3 présente les pH des solutions SEI#1 et SEI#2 à la fin de la période de mise en équilibre. L'effet des additions sur un pH initialement neutre peut être défini comme suit : les matériaux PDV, CVK et SED tendent à augmenter le pH de la solution dans laquelle ils sont placés en équilibre alors que la solution d'équilibre des SSA#1 a peu évolué. D'un point de vue général, une évolution du pH peut être attribuée à la dissolution partielle des phases présentes dans l'addition, plus particulièrement aux éléments Na₂O, K₂O et CaO (voir tableau 4-6). Les mécanismes seront discutés par la suite, dans les parties III.1 à III.4 du présent chapitre. Néanmoins, la gamme de pH fixée par les additions est compatible avec une utilisation en milieu cimentaire. Les solutions initialement à pH=13 sont restées dans une gamme comprise entre pH12 et pH13.

Tableau 4-3 : pH des solutions SEI#1 et SEI#2.

	PDV	CVK	SSA#1	SED
SEI#1 (H ₂ O)	11.2	12.6	9.6	11.7
SEI#2 (NaOH)	12.6	12.9	12.0	12.7

Le tableau 4-4 présente la composition chimique des solutions SEI#1, dont le pH était initialement neutre. Par la suite, les compositions chimiques seront toutes exprimées sous forme d'oxyde, même si les éléments sont en solutions et donc sous forme ioniques. Cela permet notamment de s'affranchir des différentes formes que peuvent prendre les éléments en solution.

La poudre de verre semble rendre le milieu alcalin. On peut noter une dissolution significative de SiO₂ et des alcalins et d'une légère fraction de CaO et d'Al₂O₃. Les CVK semblent saturés en chaux, les alcalins apparaissent relativement mobilisés alors que les sulfates ne le sont que très peu. L'aluminium et le silicium (exprimés sous forme d'oxydes Al₂O₃ et SiO₂) sont peu mobilisés. Les cendres de boues d'épuration SSA#1 mobilisent particulièrement les sulfates et le calcium mais une faible quantité de silicium. L'Al₂O₃ apparaît particulièrement mobilisé

Chapitre 4
Réactivité des additions

comparativement aux autres matériaux. La teneur en alcalins est de 40 ppm pour le K₂O et de 15 ppm pour le Na₂O. Les phosphates ont été détectés dans cet échantillon à une concentration de 0.17 ppm. La mobilisation du silicium et de l'aluminium des sédiments (SED) est très faible dans la solution SEI#1. Le calcium apparait mobilisé dans des proportions similaires aux cendres de boues d'épuration. La teneur en sulfate du matériau initial est faible, et ces éléments ne sont pas mobilisés significativement. Une certaine solubilisation des alcalins peut également être notée. En solution basique, la mise en solution des fractions acides (SiO₂ et Al₂O₃) est légèrement accrue, mais les concentrations en ces éléments restent faibles.

Tableau 4-4 : Ions mobilisés exprimé en oxydes (ppm) par les additions dans une solution d'eau distillée (SEI#1).

	SEI#1-PDV	SEI#1-CVK	SEI#1-SSA#1	SEI#1-SED
pH	11,2	12,6	9,6	11,7
SiO ₂	109,13	1,82	1,85	6,72
Al ₂ O ₃	5,71	6,53	12,17	2,49
CaO	18,03	788,90	396,01	233,35
Fe ₂ O ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
K ₂ O	16,66	101,00	40,56	13,42
MgO	0,72	<0,01	3,46	<0,01
MnO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na ₂ O	300,74	61,14	15,04	25,48
P ₂ O ₅	<0,01	0,33	0,17	0,22
SO ₃	6,13	4,03	611,48	3,16
Cl ⁻	175,99	2,45	0,12	6,72
Na ₂ O eq	311,70	127,59	181,08	2,49
Cl ⁻ /OH ⁻	6,53	0,004	18,06	0,51

Tableau 4-5 : Ions mobilisés exprimé en oxydes (ppm) par les additions dans une solution alcaline pH13 (SEI#2).

	SEI#2-PDV	SEI#2-CVK	SEI#2-SSA#1	SEI#2-SED#2
pH	12,6	12,9	12,0	12,7
SiO ₂	3535,22	7,47	13,91	7,39
Al ₂ O ₃	2,66	43,70	790,60	17,68
CaO	3,00	3,05	0,10	29,33
Fe ₂ O ₃	<0,01	<0,00	0,00	<0,01
K ₂ O	20,24	181,76	85,56	49,42
MgO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
MnO	<0,01	<0,00	<0,01	<0,01
Na ₂ O	3 765,02	2 817,97	2 098,00	2787,23
P ₂ O ₅	<0,01	0,42	322,00	0,64
SO ₃	5,08	30,62	367,36	35,97
Na ₂ O eq	3 778,34	2 937,56	2 154,29	2787,89

Le tableau 4-5 présente les compositions chimiques des solutions SEI#2, dont le pH a été fixé par NaOH. Le pH élevé a permis de solubiliser une quantité importante de la silice contenue dans la poudre de verre. Les autres éléments ne sont présents qu'en faible quantités. La composition de la solution SEI#2 (pH≈13) dans laquelle la cendre volante de papeterie a été placée en solution

présente une teneur légèrement supérieure en SiO₂ et Al₂O₃ comparée à la solution SEI#1. En ce qui concerne les CVK, les concentrations en SO₃ et en CaO sont très faibles si l'on tient compte de la composition chimique du matériau initial. Une forte concentration en alcalins peut en effet diminuer la quantité de chaux dissoute par effet d'ion commun. La mobilisation de l'aluminium par les cendres de boues d'épuration (SSA#1) est particulièrement grande par rapport aux autres additions (790 ppm). Les phosphates et les sulfates apparaissent également particulièrement mobilisés. Parallèlement, très peu d'ions calcium sont présents en solution (0,1 ppm).

Pour une meilleure compréhension des équilibres chimiques entre les phases minérales et les solutions, les activités des espèces ont été calculées à l'aide du logiciel PHREEQC (Parkhurst et al. 1999) à partir de la composition et du pH de la solution. Les indices de saturation des phases identifiées dans les matériaux (chapitre 3), ainsi que ceux des phases typiquement formées dans les matériaux cimentaires ont été analysés par la suite.

Les indices de saturations (SI) sont de bons indicateurs de l'évolution du système puisqu'ils traduisent le degré de saturation des minéraux. Pour rappel, l'équilibre d'une phase solide en phase aqueuse peut être défini par la réaction R. 4.1. Le produit de solubilité (Ksp) est défini par la loi d'action de masse lorsque la phase en question est à saturation (Eq. 4-1), tandis que l'indice d'activité ionique (IAP) est défini par la loi d'action de masse des espèces effectivement en solution dans le système pouvant contenir d'autres ions (Eq. 4-2). L'indice de saturation (SI) est alors défini par l'équation Eq. 4-3. Le rapport entre l'IAP et le Ksp traduit le degré de saturation de la solution.

Nous considérerons que :

- IAP=Ksp (-0,2<SI<0,2), la solution est saturée par le minéral.
- IAP<Ksp, (SI<-0,2) la solution est sous saturée et le minéral tend vers une dissolution.
- IAP>Ksp (SI>0,2) la solution est sursaturée et le minéral tend vers une précipitation.



$$K_{sp(A_x b_y)} = (a_{A^{y+}})_{eq}^x \cdot (a_{B^{x-}})_{eq}^y \quad \text{Eq. 4-1}$$

$$IAP_{(A_x b_y)} = (a_{A^{y+}})_{mes}^x \cdot (a_{B^{x-}})_{mes}^y \quad \text{Eq. 4-2}$$

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad \text{Eq. 4-3}$$

Deux points sont à noter :

1. Tout d'abord, en considérant que les phases sous saturées tendent à être dissoutes alors que les phases sursaturées tendront à précipiter, nous considérons implicitement que les réactions passent par un modèle de dissolution/précipitation, ce qui est généralement utilisé dans le cas d'études thermodynamiques sur les matériaux cimentaires (Hewlett 1998).
2. Ensuite, les aspects thermodynamiques sont pris en compte mais pas les effets cinétiques. Certaines phases peuvent être thermodynamiquement plus stables, mais par des effets cinétiques, d'autres peuvent précipiter préférentiellement et apparaître à l'état métastable dans le système. Par ailleurs, une phase peut être sous-saturée mais pas significativement mobilisée à cause d'une cinétique lente.

Les équilibres considérés sont présentés dans le tableau 4-6. Les phases de la première partie du tableau représentent celles retrouvées dans les différents matériaux initiaux. Les phases

Chapitre 4
Réactivité des additions

de la deuxième partie du tableau ont été considérées car elles sont les principales phases thermodynamiquement stables dans les systèmes cimentaires considérés dans la littérature (Atkins et al. 1991; Atkins et al. 1992; Chatterjee et al. 1984; Christomir et al. 2004; Damidot et al. 1993; Damidot et al. 1995; De Silva et al. 1993; Dow et al. 2003; Dunster et al. 1993; Fernández et al. 2010; Gartner et al. 1985; Hansen et al. 1947; Iribarne et al. 2007; Jones 1944a; Jones 1944b; Jones 1944c; Lothenbach 2010; Matschei 2007; Matschei et al. 2007; Yuan et al. 2010).

Par ailleurs, nous noterons que d'après (Damidot et al. 1995) la gehlénite hydratée (ou stratlingite, C₂ASH₈) ne peut coexister avec la portlandite et devrait se décomposer en C-S-H et/ou en hydrogrenats. Cette phase a toutefois été prise en compte dans les calculs puisqu'elle peut être formée à l'état métastable.

Tableau 4-6 : Phases initiales et équilibres ioniques associés.

Phases	log K	équation considérée	Source
Chaux vive	32.57	$\text{CaO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Portlandite	22.55	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Anhydrite	-4.35	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	lnl (Phreec)
Hémihydrate	-3.71	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0,5\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Gypse	-4.53	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Gehlénite anhydre	56.22	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$	(Blanc et al. 2007)
silice (amorphe)	-2.74	$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$	lnl (Phreec)
Quartz	-4.03	$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$	lnl (Phreec)
K-Feldspath	-0.38	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Albite	2.66	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Muscovite	13.45	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Whitlockite	-4,22	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ca}^{2+}$	lnl (Phreeqc)
Hydroxyapatite	-3,0.7	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreeqc)
Ettringite	62.46	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}_2\text{O}$	(Blanc et al. 2007)
Monosulfoaluminate	73.09	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 4\text{Ca}^{2+} + 1\text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O}$	lnl (Phreec)
Hydrogrenat C ₃ AH ₆	22.54	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	(Blanc et al. 2007)
Hydrogrenat C ₄ AH ₁₃	103.67	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O}$	(Blanc et al. 2007)
Hydrogarnet siliceux	29.87	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{AlO}_2^- + \text{HSiO}_3^- + 3\text{OH}^-$	(Lothenbach et al. 2006)
Gehlénite hydratée	-20.49	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	(Blanc et al. 2007)
CSH0,8	16.7	$(\text{CaO})_{0,8}\text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O} + 1,6\text{H}^+ + 0,4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0,8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	(Blanc et al. 2007)
CSH1,1	11.1	$(\text{CaO})_{1,1}\text{SiO}_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O} + 2,2\text{H}^+ \rightleftharpoons 1,1\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,2\text{H}_2\text{O}$	(Blanc et al. 2007)
CSH1,8	32.8	$(\text{CaO})_{1,8}\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O} + 3,6\text{H}^+ \rightleftharpoons 1,8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,6\text{H}_2\text{O}$	(Blanc et al. 2007)

En ce qui concerne les données thermodynamiques, la base de données lnl (Lawrence Livermore National Laboratory), intégrée au logiciel PHREEQS, a été utilisée. Celle-ci étant incomplète pour certaines phases cimentaires, les produits de solubilité des phases manquantes ont été ajoutés à partir de sources variables, notamment depuis THERMODEM (Blanc et al. 2007).

Les produits de solubilité des C-S-H de différents rapports C/S (0,8 - 1,1 - 1,8) y sont reportés. La solubilité du métakaolin est difficilement mesurable puisqu'on relève souvent une réactivité très variable du matériau, mais aussi parce que la mesure est souvent réalisée par une activation alcaline. Le produit de solubilité peut ainsi varier de plusieurs ordres de grandeurs dépendamment des conditions de l'essai (Gasteiger et al. 1992; White et al. 2012). La solubilité du métakaolin n'a pas été considérée. Cette espèce n'est présente que dans les cendres volantes de papeterie et nous avons estimé que sa dissolution est favorisée dans les conditions de l'essai puisqu'il y a effectivement une activation alcaline.

Le format des espèces utilisées dans les équations des réactions ne sont pas systématiquement les mêmes entre les différentes bases de données, par exemple en ce qui concerne la forme que prend le silicium en solution ($\text{SiO}_2/\text{HSiO}_3^-/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{H}_4\text{SiO}_4$). Les constantes d'équilibres ont été adaptées en tenant compte des équilibres entre ces espèces.

III.1 Équilibre ionique et potentiel réactif de la poudre de verre en solution

Les analyses chimiques des solutions dans lesquelles la poudre de verre a été placée en équilibre sont rapportées dans le tableau 4-7. La fraction d'éléments mobilisés en solution a été calculée en rapportant la concentration mesurée en solution à la quantité totale d'éléments contenus dans l'addition, calculés à partir de la composition chimique du solide mesuré par XRF (Fluorescence X).

Tableau 4-7 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par la PDV en solution SEI#1 et SEI#2.

PDV	Solution SEI#1		Solution SEI#2	
	Composition ppm	Mobilisation %	Composition ppm	Mobilisation %
pH	11,2	-	12,6	-
SiO ₂	109,13	0,30%	3535,22	9,82%
Al ₂ O ₃	5,71	0,66%	2,66	0,31%
CaO	18,03	0,32%	3,00	0,05%
Fe ₂ O ₃	<0,01	-	<0,01	-
K ₂ O	16,66	5,29%	20,24	6,43%
MgO	0,72	0,20%	<0,01	-
MnO	<0,01	-	<0,01	-
Na ₂ O	300,74	4,57%	3765,02	57,26%
P ₂ O ₅	<0,01	-	<0,01	-
SO ₃	6,13	10,13%	5,08	8,40%

La solubilité de la silice amorphe est très faible à pH neutre. Cependant, la concentration en alcalin contenue dans le verre est relativement grande. En solution initialement neutre, SEI#1, on peut s'attendre à ce que la conversion d'oxyde à hydroxyde accompagnant la dissolution du Na₂O/K₂O (R. 4.2) accroisse le pH à travers le relargage d'ions OH⁻. la concentration en ions alcalins totale est de $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = 9,3 \cdot 10^{-3}$; cela équivaut à un pH de 11,9 dans le cas où tous les alcalins seraient issus de la réaction R. 4.2 et en négligeant l'effet de la force ionique de la solution (i.e. en négligeant l'effet des activités ioniques). Ce pH théorique est très proche de celui mesuré

expérimentalement. Ainsi, la dissolution du verre entraîne la dissolution d'alcalins qui participent à l'augmentation de pH et qui contribue d'autant plus à la dissolution de la silice.



Les indices de saturation des phases dans la solution PDV-SEI#1 ont été calculés et sont présentés par la figure 4-1. Dans le calcul, le fer, le magnésium, le manganèse et les phosphates ont été négligés à cause de leur insolubilité. La silice amorphe apparaît en sous-saturation, ce qui favorise l'idée d'une dissolution graduelle de la poudre de verre. Les sulfates de calcium, la chaux vive et la portlandite sont en sous saturation à cause de la faible teneur en calcium présente dans le système. Dans un milieu cimentaire, la poudre de verre ne modifierait donc pas à la dissolution des sulfates de calcium. Les feldspaths, l'albite et la muscovite, bien qu'absents du matériau, apparaissent en légère sursaturation, le pH est trop faible pour promouvoir leur dissolution et ils pourraient donc précipiter dans les conditions de l'essai.

Il est intéressant de remarquer que les différents hydrates présentent un indice de saturation négatif. Leur formation n'est donc pas favorisée thermodynamiquement dans le système PDV-H₂O malgré une contribution à l'accroissement du pH. Cela peut être attribué à la très faible concentration en Ca²⁺ (0,32 mmol/L).

L'auteur (Idir 2011) a montré que le calcium issu de la dissolution partielle de cette addition participe à la formation de C-S-H en milieu cimentaire. La présente étude est réalisée en milieu fortement dilué (rapport liquide/solide = 20). Dans ce cas, la concentration en calcium n'est pas suffisante pour arriver à cette conclusion. Des essais complémentaires à des rapports liquides/solide plus faibles seraient nécessaires.

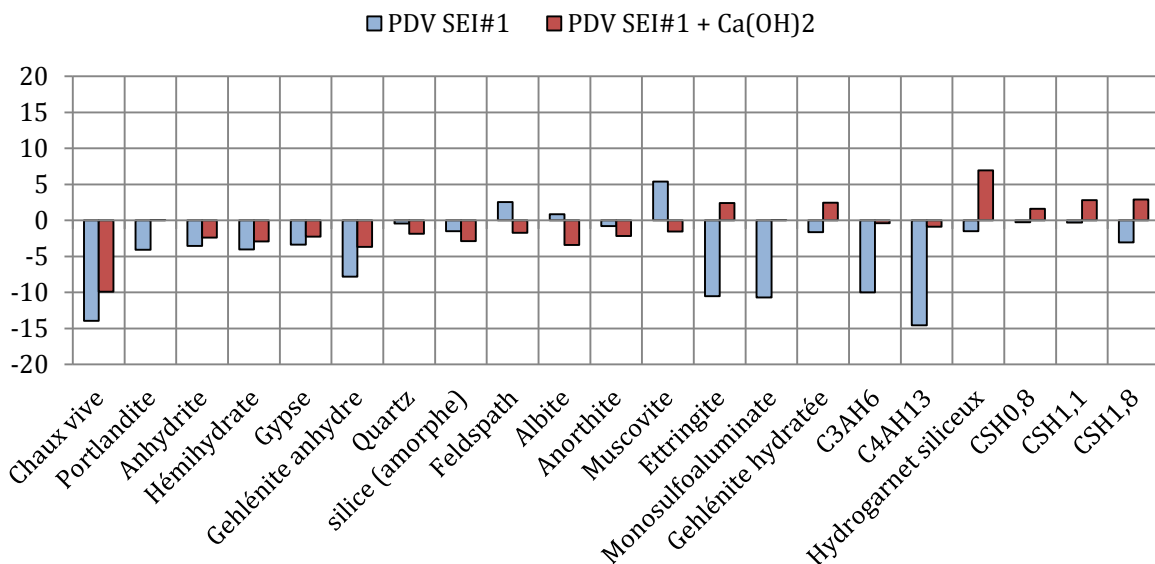


Figure 4-1. Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20 mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH)₂).

La concentration en Ca²⁺ dans une pâte de ciment est plus de l'ordre 20 mmol/L. Afin de prévoir l'évolution du système en présence de Ca²⁺, nous avons simulé une augmentation de la teneur en calcium en modélisant l'ajout de 20 mmol/L de portlandite dans le système. Les résultats du calcul montrent que la portlandite se retrouve alors en équilibre avec la solution et

Chapitre 4
Réactivité des additions

tamponnerait le pH à 12,6. L'évolution des indices de saturation des phases est présentée par la figure 4-1. La force ionique de la solution augmente l'activité des espèces en solution. Les sulfoaluminates pourraient être précipités sous forme d'ettringite, malgré la faible teneur en Al_2O_3 et SO_3 en solution. Cependant, une faible teneur en ces éléments est contenue dans la poudre de verre : 1,73% Al_2O_3 et 0,12% SO_3 (voir chapitre 3). La formation d'ettringite n'est donc pas pertinente pour ce matériau.

Dans le cas d'un ajout extérieur de portlandite, la sous-saturation de la silice amorphe augmente, ce qui est lié à l'augmentation du pH. Le quartz et les aluminosilicates (feldspaths, albite et muscovite) deviennent également sous-saturés. Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) deviennent sursaturés dans ces conditions simulées. Les aluminates de calcium (C_3AH_6 et C_4AH_{13}) ne sont pas formés en raison de la faible teneur en aluminium contenue dans la poudre de verre. La formation de gehlénite hydratée (stratlingite) serait également favorisée malgré la faible mobilisation d'aluminium dans ce système.

Même si le cas de l'ajout de portlandite est purement théorique, ce résultat montre que la formation de C-S-H par réaction pouzzolanique est thermodynamiquement favorisée par un apport de chaux extérieure, ce qui est le cas dans les systèmes cimentaires.

Les mêmes calculs ont été opérés sur la solution SEI#2, où la poudre de verre a été placée dans une solution de pH~13. Les résultats sont présentés dans la figure 4-2. Dans la solution telle qu'elle, la chaux et la portlandite sont sous-saturés. La solution n'est donc pas saturée en ions Ca^{2+} . Les ions sulfates sont également sous-saturés vis-à-vis des sulfates de calcium et des sulfoaluminates. L'addition contient très peu de sulfates et ne risque donc pas de perturber la mobilisation des sulfates permettant le gypsage de ciment.

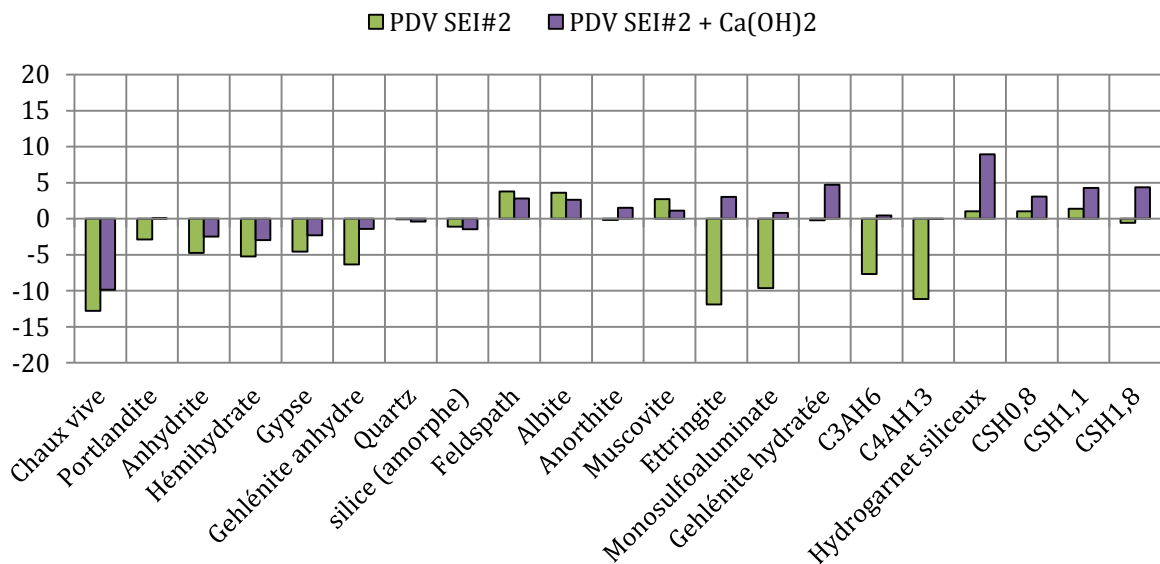


Figure 4-2. Indices de saturation des espèces avec la solution SEI#2 (NaOH, pH~13) et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux.

En solution à pH13, la silice a été particulièrement dissoute, la faible teneur en aluminium dans la solution est due à la faible teneur en Al_2O_3 dans le matériau initial. Le quartz et la silice amorphe sont ainsi très proches de la saturation. Les aluminosilicates tels que les feldspaths,

l'albite ou la muscovite apparaissent en sursaturation dans le système, dû à une forte teneur en alcalins couplée à la grande concentration en silice.

Dans les conditions de l'essai, malgré une faible teneur en calcium, les hydrates C-S-H sont légèrement sursaturés. C'est dans le cas d'un apport extérieur de calcium en solution que la formation de C-S-H est particulièrement favorisée. D'après les considérations thermodynamiques, le rapport C/S des C-S-H dépend de la concentration en Ca^{2+} disponibles en solution. Une faible teneur en Ca^{2+} entrainerait une précipitation de C-S-H de faibles rapport C/S et inversement. C'est ce qui explique les différences de solubilité entre les trois C-S-H considérés. L'hydrogrenat siliceux considéré ici, ainsi que la gehlénite hydratée peuvent également précipiter dans ces conditions.

III.2 Équilibres ioniques et potentiel réactif des cendres volantes de papeterie en solution

Les analyses des solutions dans lesquelles les cendres volantes de papeterie ont été placées en équilibre sont rapportées dans le tableau 4-8. La fraction d'éléments mobilisés en solution a été calculée en rapportant la teneur en solution à la quantité maximale d'éléments mobilisables calculés à partir de la composition chimique du solide mesuré par XRF (Fluorescence X).

Tableau 4-8 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par les CVK SEI#1 et SEI#2.

CVK	Solution SEI#1		Solution SEI#2	
	Composition ppm	Mobilisation %	Composition ppm	Mobilisation %
pH	12,6	-	12,9	-
SiO ₂	1,82	0,02%	13,91	0,097%
Al ₂ O ₃	6,53	0,11%	790,60	8,98%
CaO	788,90	3,39%	0,10	0,001%
Fe ₂ O ₃	<0,01	-	<0,01	-
K ₂ O	101,00	26,58%	85,56	8,91%
MgO	<0,01	-	<0,01	-
MnO	<0,01	-	<0,01	-
Na ₂ O	61,14	16,64%	2 2098,00	-
P ₂ O ₅	0,33	0,12%	322,00	3,30%
SO ₃	4,03	0,21%	367,36	37,30%

Le pH de la solution SEI#1 est de 12,6. Cela traduit a priori l'effet tampon de la chaux contenue dans les CVK. Mais la teneur en sulfate est très faible pour que l'équilibre soit dû aux sulfates de calcium présents dans le matériau initial (i.e. gypse/anhydrite). En effet, si l'on considère le système CaO-CaSO₄-H₂O, différents auteurs (Damidot et al. 1993; Iribarne et al. 2007; Christomir et al. 2004; Hansen et al. 1947; Jones 1944a) ont montré que dans de telles conditions, l'équilibre tend vers une concentration en Ca^{2+} de $31 < [\text{Ca}^{2+}] < 32$ mmol/L (~1700 ppm exprimé en CaO) et en SO_4^{2-} de $11 < [\text{SO}_4^{2-}] < 12$ mmol/L (~900 ppm exprimé en SO₃). Le pH serait compris entre 12,4 et 12,6. Les concentrations théoriques sont bien supérieures à celles mesurées expérimentalement. Si l'on prend aussi en compte l'effet des alcalins, le système tendrait vers une

solubilisation des sulfates et une précipitation du calcium sous forme de chaux, comme le montre la figure 4-3 (Hansen et al. 1947).

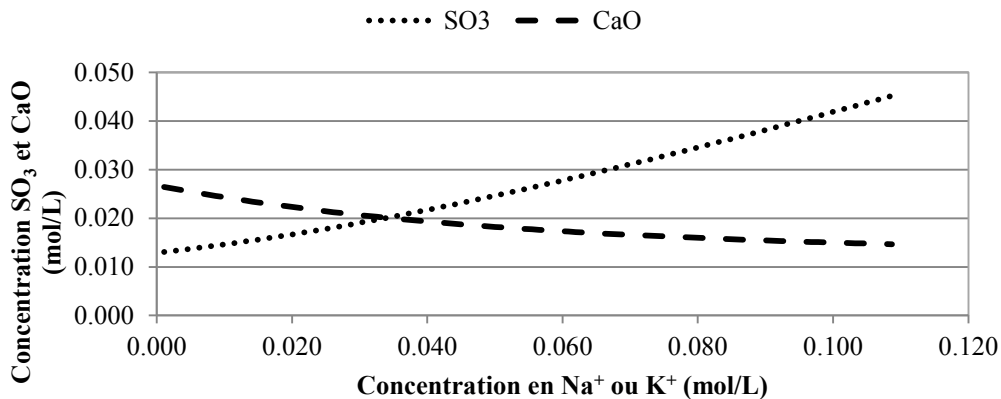


Figure 4-3 : Concentration de CaO et SO₃ en fonction de la concentration en alcalins dans le système CaO-CaSO₄-Na₂O-K₂O-H₂O (Hansen et al. 1947)

Les équilibres chimiques prenant place entre la cendre volante et la solution ne sont donc pas assimilables au simple système CaO - CaSO₄ - Na₂O - K₂O - H₂O puisque les concentrations en calcium et en sulfate mesurées en solution sont bien plus faibles que les teneurs calculées à partir des équilibres chimiques. L'effet de SiO₂ et d'Al₂O₃ n'est donc pas négligeable et il est nécessaire de prendre en compte le système CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - CaSO₄ - Na₂O - K₂O - H₂O. Les aspects thermodynamiques de ce type de systèmes ont été étudiés sous divers aspects principalement afin de comprendre les phases se formant dans les systèmes cimentaires, mais aussi l'effet de l'incorporation d'additions cimentaires (Damidot et al. 1995; Atkins et al. 1992; De Silva et al. 1993). Les indices de saturation des phases ont été calculés à partir de la composition de la solution pour laquelle le fer, le magnésium, le manganèse et le phosphore ont été négligés en raison de leur faible solubilité.

La figure 4-4 présente les indices de saturations des phases en solution SEI#1 déterminés par calcul. Il faut tout d'abord noter que la plupart des phases minérales initialement contenues dans l'addition sont en sous-saturation et que les hydrates typiquement produits dans les systèmes cimentaires sont en sursaturation. Le système est donc encore en évolution vers un équilibre thermodynamique.

La solution apparaît sous-saturée en chaux vive, mais à saturation en portlandite. C'est donc la portlandite qui fixe le pH dans les conditions de l'essai. La totalité de la chaux vive est donc passée sous forme hydratée. Cette conversion peut être problématique pour une utilisation en tant qu'addition si le processus se déroule après la prise du ciment. Des gonflements à court voire moyen terme peuvent se produire (Deng et al. 1995).

Par ailleurs, les sulfates de calcium (gypse, hémihydrate, anhydrite) présentent des indices de saturation négatifs et l'ettringite ainsi que le monosulfoaluminate de calcium apparaissent sursaturés. La mobilisation d'aluminium, qui peut être attribuée au métakaolin voire à la géhlénite anhydre, aurait rendu donc ces phases thermodynamiquement stables.

Les aluminates de calcium hydratés ainsi que les C-S-H sont tous en sursaturation. Ainsi, thermodynamiquement, le système minéral contenu dans les CVK tend à former les différentes phases cimentaires.

Chapitre 4
Réactivité des additions

A l'instar du protocole mis en place pour la poudre de verre, l'ajout de 20 mmol/L de portlandite a été simulé. Le fait que les indices de saturations n'évoluent pas traduit bien le fait que la solution est déjà à saturation en $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Le système n'évolue donc pas avec un ajout de portlandite.

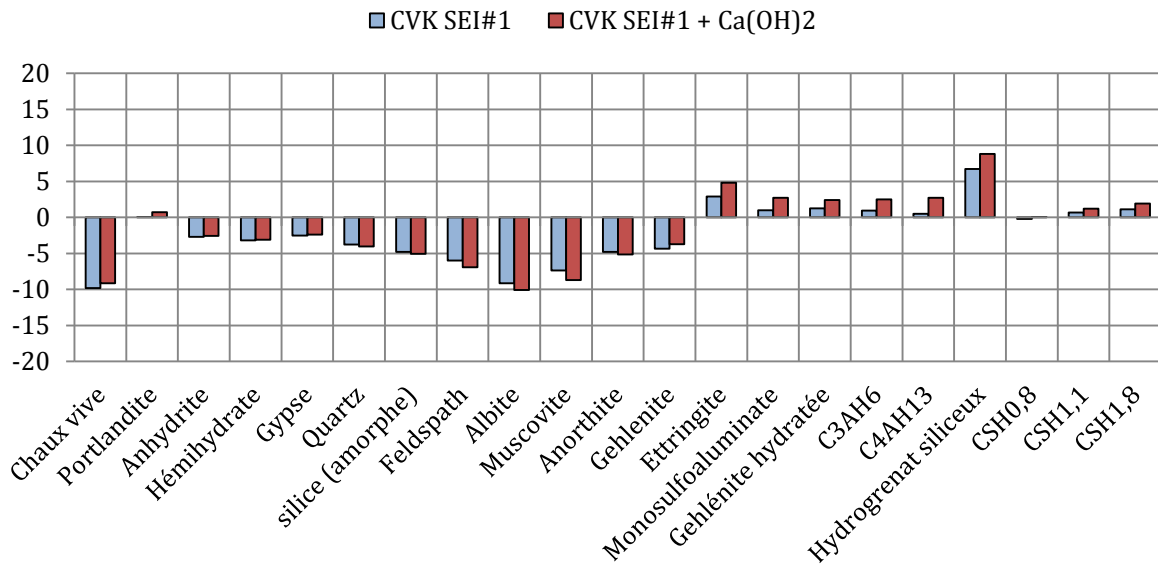


Figure 4-4. Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH)₂).

Un pH initialement alcalin rend la solution SEI#2 plus riche en aluminium (tableau 4-8). Sa dissolution est ainsi promue par le pH. Pour comprendre l'évolution des phases dans ce système, les indices de saturations ont également été calculés pour la solution SEI#2, dans laquelle l'addition a été placée dans une solution alcaline (NaOH, pH13). Les résultats sont présentés par la figure 4-5. La grande majorité des phases initiales (aluminosilicates et sulfates de calcium) sont également en sous-saturation dans les conditions de l'essai. Les phases cimentaires (C-S-H, aluminates de calcium hydratés) sont en sous-saturation. La teneur en chaux dans la solution est particulièrement faible ; parallèlement, le calcul montre que la portlandite est à saturation. Deux causes sont possibles : l'effet d'ion commun induit par la concentration importante en hydroxyde de sodium réduit considérablement la solubilisation d'ions calcium, et d'autre part, il est possible que la chaux ait été consommée pour former des hydrates.

L'ajout de 20mmol de portlandite dans le système a également été simulé et l'impact a été analysé en termes d'indices de saturation. Dans des conditions où il y aurait un apport de calcium extérieur, la formation de silicates de calcium hydratés est légèrement favorisés, mais dans une moindre mesure comparativement aux résultats obtenus sur la poudre de verre, où l'indice de saturation des C-S-H était quasiment de SI=5. Les aluminates de calcium hydratés ainsi que les sulfoaluminates de calcium hydratés deviendraient significativement sursaturés. On peut donc s'attendre à une activité significative de l'addition, ce qui rejoint les mesures réalisées par essais Chapelle.

Chapitre 4 Réactivité des additions

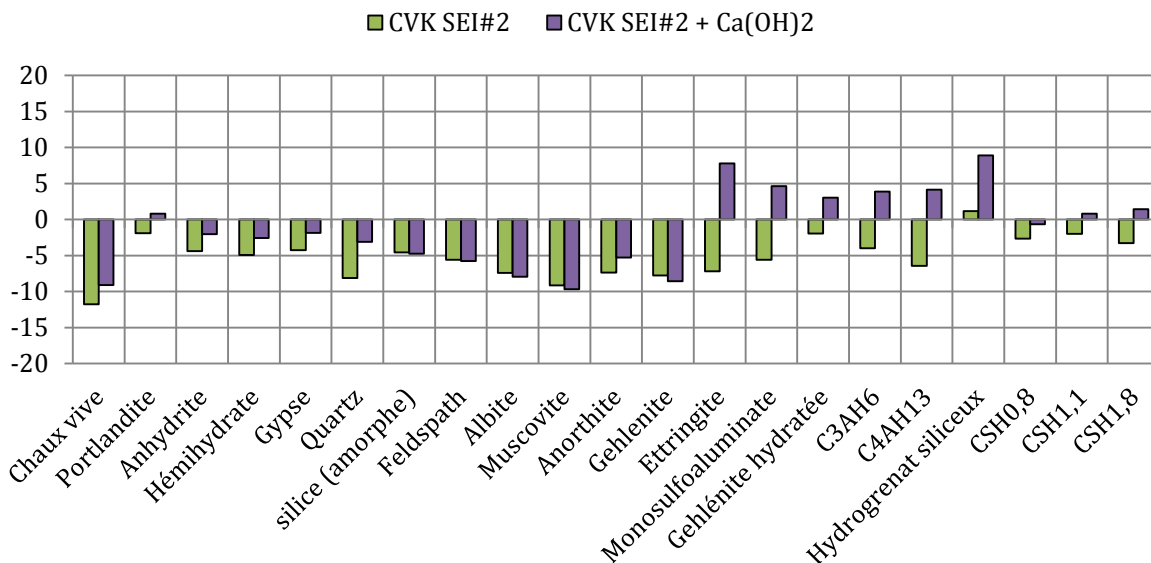


Figure 4-5 : Indices de saturation des phases dans la solution SEI#2 (NaOH-pH13, et évolution théorique de la stabilité du système dans le cas d'un ajout de chaux.

La cinétique de réaction n'a pas été prise en compte dans l'étude. Les problématiques sous-jacentes sont d'un intérêt particulier.

D'une part pour la réactivité du métakaolin, mais surtout de la géhlénite anhydre qui est souvent considérée comme moins réactive. (Chandra 1996) estime même que cette phase ne présente aucune propriété liante lorsqu'elle est présente dans les laitiers.

D'autre part, la cinétique de conversion de chaux vive en portlandite est importante car des gonflements peuvent apparaître lors d'une utilisation en substitution du ciment portland si la conversion continue après le durcissement. La cinétique dépendra principalement de la quantité de chaux vive, de la surface spécifique du matériau, ainsi que de leur accessibilité.

Enfin, toujours dans le cas d'une utilisation en substitution du ciment portland, la cinétique de mobilisation des sulfates issus du ciment est généralement importante car le gypsage du clinker est adapté, et le C₃A réagit rapidement avec les sulfates du ciment pour former les phases AFm/AFt, permettant de réguler la prise. L'ettringite peut être formée de manière différée si la mobilisation des sulfates de l'addition est trop lente et arrive après la prise. Par ailleurs, dans le cas d'utilisation en systèmes différents (types géopolymères), il faut prêter attention à la cinétique de dissolution de l'aluminium qui, si elle est trop faible, retardera la formation de l'ettringite et peut conduire à des expansions.

Les silicates et aluminosilicates présents dans le matériau initial, (la silice amorphe, le métakaolin, le quartz, le feldspath, l'albite, la muscovite) présentent un indice de saturation inférieur à zéro, ce qui traduit une tendance à la dissolution de ces espèces. Toutefois, il faut prendre en considération les questions de cinétique pour conclure sur leur solubilité réelle. La silice amorphe et le métakaolin sont reconnus pour être réactifs, mais le quartz est souvent considéré comme non réactif. Certains auteurs (Fernández et al. 2010, Dow et al 2003) suggèrent qu'il ne faut pas négliger les aluminosilicates car il est possible que les alcalins provenant des feldspaths, des plagioclases et de la muscovite soient mobilisés progressivement. Ceci pourrait expliquer le fait que seule une faible fraction des alcalins aient été solubilisés lors de nos essais.

Les hydrates sont en sursaturation, à l'exception du C_4AH_{13} et des C-S-H de faible rapport C/S. Cela montre bien que le système tend vers la formation d'un liant. Ces résultats sont en accord avec d'autres études (Dunster et al. 1993; Fernández et al. 2010) où les auteurs montrent la formation de C-S-H et de différentes formes d'hydrates contenant de l'aluminium et/ou du silicium et du calcium comme la gehlénite ($C_2AS_2H_6$), hydrogrenats (C_3AH_6), l'hydrogarnet siliceux ($C_3AS_xH_{6-x}$) lors de la réaction du métakaolin avec la chaux. Le type d'hydrate précipitant majoritairement dépendra non seulement de l'aspect thermodynamique, mais aussi de la cinétique de formation. Le système peut donc évoluer au fur et à mesure du temps.

En présence de sulfates, les aluminates C_3AH_6 et C_4AH_{13} ne sont pas favorisés face à la formation d'ettringite qui précipite préférentiellement et qui d'ailleurs présente un SI supérieur à ceux de ces aluminates. On peut se poser la question pour la formation d'hydrates comme le ($C_3AS_xH_{6-x}$) qui d'après les calculs serait assez stable.

L'étude des équilibres chimiques permet de conclure que lorsque la cendre volante est en contact avec l'eau, le pH augmente par mobilisation de la chaux vive qui tend à former de la portlandite. Dans les systèmes étudiés ici, les sulfates sont mobilisés et la mobilisation d' Al_2O_3 entraîne la formation d'ettringite. Dans le cas d'un béton, la dissolution du C_3A est rapide et permet une réactivité au jeune âge de l'aluminium avec les sulfates en solution pour former l'ettringite primaire. Enfin, nous pouvons conclure que le matériau contient toutes les phases nécessaires à la formation de silicates de calcium hydratés et d'aluminosilicates de calcium hydratés.

III.3 Équilibres ioniques et potentiel réactif des cendres de boues d'épuration en solution

Les analyses chimiques des deux solutions dans lesquelles la cendre de boue d'épuration SSA#1 a été placée en équilibre sont rapportées dans le tableau 4-9. La fraction d'éléments mobilisés en solution a été calculée en rapportant la concentration mesurée en solution à la quantité totale d'éléments contenus dans l'addition, calculés à partir de la composition chimique du solide mesuré par (Fluorescence X).

La cendre de boue d'épuration SSA#1 n'entraîne pas d'évolution significative du pH de la solution lorsqu'elle est en équilibre dans l'eau distillée. Les éléments les plus mobilisés sont le sodium, le calcium et les sulfates. Le pH neutre de la solution traduit le fait que le sodium et le calcium ne sont pas passés sous forme d'hydroxydes, mais seraient plutôt issus de la dissolution de phases minérales.

La teneur en sulfates dans le matériau initial est très faible (1,96% exprimé en SO_3), mais leur mobilisation est très importante : environ 60% des sulfates initialement dans le matériau ont été dissout. Le rapport molaire CaO/SO_3 est quasiment de 1. Puisqu'aucune trace de sulfate de calcium n'a été détectée lors de l'analyse minéralogique (DRX), on peut s'attendre à ce que les sulfates soient sous une autre forme et que leur mobilisation entraîne la formation de sulfate de calcium. Cela peut éventuellement entraîner des problèmes de prise

Le pH alcalin (SEI#2) promeut la dissolution d'aluminium et, dans une moindre mesure, celle du silicium. Les phosphates semblent également particulièrement mobilisés alors que le calcium

Chapitre 4
Réactivité des additions

n'est plus en solution. Les sulfates sont également présents dans des proportions assez importantes à pH alcalin, bien qu'ils soient moitié moins concentrés qu'à pH neutre. La présence de sulfates en solution traduit également qu'il y a un risque de formation de gypse au moment du gâchage, ce qui peut entraîner des problèmes de fausse prise.

Tableau 4-9 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par SSA#1 dans les solutions-SEI#1 et SEI#2.

SSA#1	Solution SEI#1		Solution SEI#2	
	Composition ppm	Mobilisation %	Composition ppm	Mobilisation %
pH	7,60		12,0	
SiO ₂	1,85	0,01%	13,91	0,10%
Al ₂ O ₃	12,17	0,14%	790,60	8,98%
CaO	396,01	3,93%	0,10	0,001%
Fe ₂ O ₃	<0,01	-	<0,01	-
K ₂ O	40,56	4,23%	85,56	8,91%
MgO	3,46	0,31%	<0,01	-
MnO	<0,01	-	<0,01	-
Na ₂ O	15,04	5,2%	2 2098,00	-
P ₂ O ₅	0,17	<0,01%	322,00	3,30%
SO ₃	611,48	62,08%	367,36	37,30%

La figure 4-6 présente les indices de saturation des phases considérées en solution SEI#1. On peut noter que les sulfates de calcium sont quasiment à l'équilibre, ce qui confirme le fait que les sulfates et le calcium ont été largement dissouts et qu'il y a eu formation de gypse qui tamponne la concentration en Ca²⁺ et SO₄²⁻. La solution est particulièrement sous-saturée en portlandite, ce qui est dû au fait qu'aucun hydroxyde ne soit présent dans le système.

Les aluminosilicates comme les feldspaths, l'albite et la muscovite sont en légère sursaturation en raison du faible pH.

Dans les conditions de l'essai, la withlockite apparait en sous-saturation, alors que l'hydroxyapatite serait en sur-saturation. La conversion d'une espèce à l'autre est ainsi thermodynamiquement favorisée dans ce système. La consommation d'ions Ca²⁺ et d'ions OH⁻ nécessaires à la précipitation de l'hydroxyapatite cristalline est favorisée dans le cas de cette cendre.

Les hydrates ne sont pas stables thermodynamiquement et leur formation n'est pas favorisée par l'utilisation directe de SSA#1. Le pH est trop faible pour solubiliser significativement la silice du matériau.

De la même manière que pour la poudre de verre et les cendres volantes de papeterie, nous avons cherché à étudier l'évolution du système dans le cas d'une augmentation de pH qui serait provoquée par un ajout extérieur de portlandite. Cela a été modélisé par la simulation de l'adjonction de 20 mmol/L de portlandite en solution.

Le pH final serait de 12,6 tamponné par la chaux. Parmi les phases de départ, les phosphates de calcium passent en sursaturation. Ce qui montre bien leur très faible solubilité en pH alcalin, d'autant plus en présence de calcium en solution.

Dans de telles conditions, les C-S-H pourraient être formés car ils apparaissent légèrement sursaturés. Leurs indices de saturations restent toutefois très faibles à cause de la faible concentration en silicium dissout.

Les aluminates deviennent également sursaturés. L'ettringite pourrait être formée à partir des ions sulfate et aluminium présents en solution. En présence de suffisamment de sulfates, les aluminates de calcium hydratés ne précipitent pas préférentiellement (Damidot et al. 1993). Mais de même que dans le cas des CVK, peut se poser la question de la formation de composés d'aluminosilicates de calcium hydratés ($C_3AS_xH_{6-x}$).

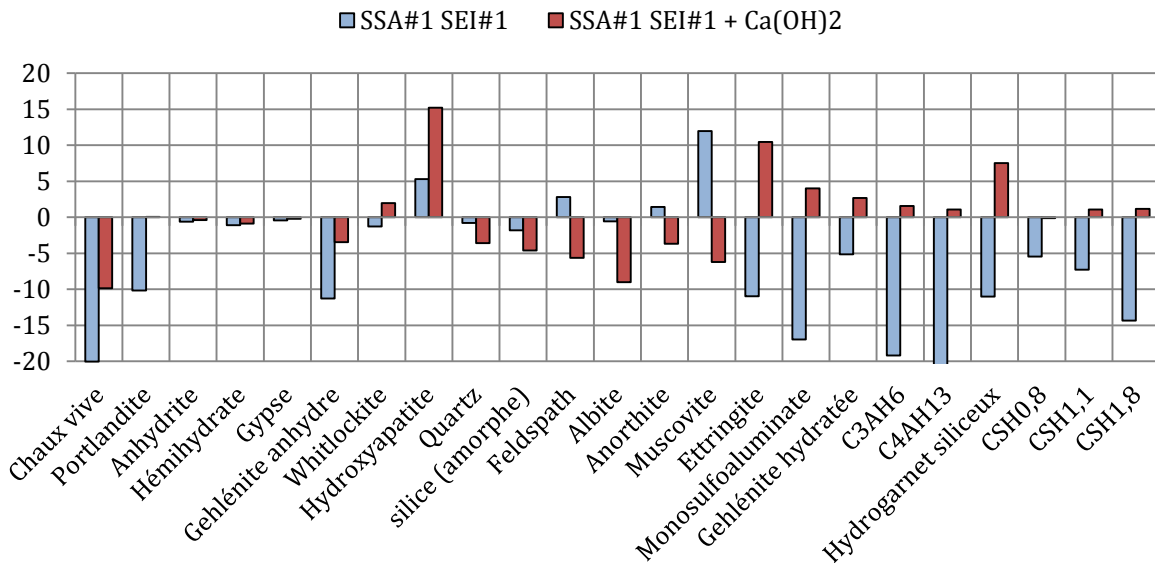


Figure 4-6. Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 SSA#1 et évolution théorique de la stabilité du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH)₂).

En solution alcaline, SEI#2, l'aluminium est les phosphates apparaissent particulièrement mobilisés. On peut s'attendre à ce qu'ils proviennent de la phase amorphe de la cendre. L'analyse des indices de saturations des phases montrent les phosphates de calcium sont significativement sursaturés. Cela est dû à leur produit de solubilité très faible, malgré la très faible teneur en calcium dans la solution, expérimentalement les phosphates sont mobilisés. Cela a été analysé comme le fait que les phosphates ne sont pas sous forme de phosphates de calcium initialement. La mobilisation de phosphore implique une potentielle réactivité de l'élément voire des problèmes de prise au moment du gâchage s'ils sont mobilisés rapidement.

En ce qui concerne les autres phases initiales du matériau, les aluminosilicates sont à saturation. Leur dissolution n'est donc pas favorisée. Malgré la présence d'aluminium en solution et dans une moindre mesure, de silicium, les hydrates sont globalement en sous-saturation et leur formation n'est pas favorisée. Ceci est dû à une faible teneur en calcium dans la solution (effet d'ion commun).

Un apport extérieur de calcium (20 mmol/L portlandite) tend à sursaturer encore plus les phosphates de calcium. Les C-S-H légèrement favorisés dans ce système puisque la cendre n'a mobilisé que peu de silicium. Ce sont les aluminates qui deviennent particulièrement favorisés. La présence de sulfates entraîne la précipitation de sulfoaluminates de calcium et on peut s'attendre

à la formation d'aluminates de calcium une fois les sulfates épuisés. Ces résultats montrent que ce seraient principalement l'aluminium et le phosphore qui pourrait être responsable la consommation de la chaux par cette cendre.

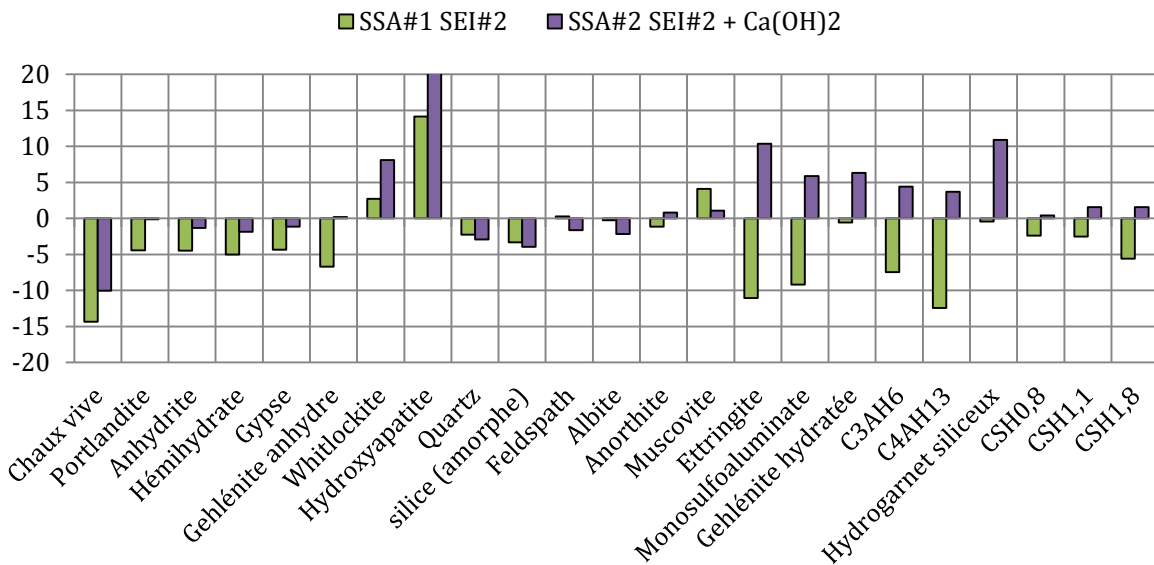


Figure 4-7. Indices de saturation des espèces avec la solution SEI#2 (NaOH, pH≈13) et évolution théorique des indices de saturation des phases dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#2+Ca(OH)₂).

III.4 Équilibres ioniques et potentiel réactif des sédiments en solution

Le tableau 4-10 présente les compositions chimiques des deux solutions dans lesquelles les sédiments du Lyvet calcinés (SED) ont été placés en équilibre. Les sédiments sont principalement constitués d'aluminosilicates et de carbonates de calcium. De faibles quantités d'aluminium et de silicium sont mobilisées en solution, même à pH alcalin. Les concentrations déterminées pour ces sédiments sont bien plus faibles que la concentration en silicium mesurée sur la poudre de verre, ou la concentration en aluminium déterminées dans le cas de la cendre de boue d'épuration SSA#1. La teneur en matière réactive est donc assez faible dans ce matériau.

Les indices de stabilité des phases en solution SEI#1 sont présentés dans la figure 4-8. La faible concentration en aluminium, silicium, calcium et sulfate rend la majorité des phases sous-saturée. La sous saturation des alumino-silicates montre, à l'instar des CVK et SSA, que les feldspaths, plagioclases et muscovite tendent à être solubilisés. Toutefois, comme discuté avec les CVK, la question de la cinétique est importante pour la réactivité pouzzolanique, d'autant plus que dans un système cimentaire, la cinétique risque d'être encore réduite par une réduction de l'accessibilité de l'addition par la formation d'hydrates.

Chapitre 4
Réactivité des additions

Tableau 4-10 : Récapitulatif de la composition chimique de la solution ionique et de la fraction d'ions effectivement mobilisés par les sédiments-SEI#1.

SED	Solution SEI#1		Solution SEI#2	
	Composition ppm	Mobilisation %	Composition ppm	Mobilisation %
pH	11,7		12,7	
SiO ₂	6,72	0,02%	7,39	0,03%
Al ₂ O ₃	2,49	0,03%	17,68	0,24%
CaO	233,35	3,38%	29,33	0,42%
Fe ₂ O ₃	<0,01	-	<0,01	-
K ₂ O	13,42	0,99%	2787	-
MgO	<0,01	-	<0,01	-
MnO	<0,01	-	<0,01	-
Na ₂ O	25,48	3,59%	49,42	6,96%
P ₂ O ₅	0,22	0,10%	0,64	0,30%
SO ₃	3,16	3,16%	35,97	35,97%

La sous-saturation des sulfates et leur faible mobilisation montre également la régulation de la prise par les sulfates ne devrait pas être perturbé par la présence de cette addition. Seule l'hydroxyapatite apparaît sursaturée en raison de la mobilisation de phosphore.

Même dans le cas d'un apport extérieur en ion calcium, la formation de phases liantes n'est pas favorisée. Des hydrogrenats siliceux peuvent éventuellement être formés, mais ce n'est pas significatif. Le pH et la cinétique de dissolution du matériau sont trop faibles pour solubiliser suffisamment de matière pouvant potentiellement réagir par la suite.

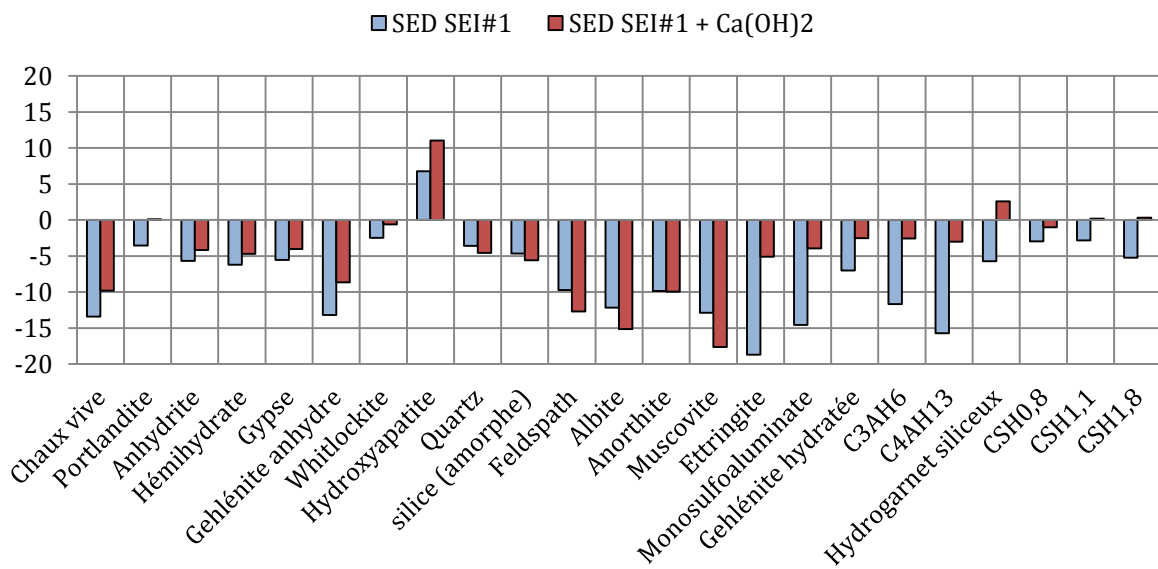


Figure 4-8 . Indices de saturation des phases avec la solution SEI#1 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH)₂).

Dans le cas d'un pH alcalin (figure 4-9), la portlandite est à saturation dans la solution SEI#2. On peut s'attendre à ce qu'une partie du calcium mobilisé passe sous forme d'hydroxyde dans les

conditions alcalines. Les sulfates de calcium sont toujours en sous saturation, de même que les aluminosilicates. L'ajout de calcium provoquerait une précipitation de sulfoaluminates de calcium hydratés (ettringite et monosulfoaluminate), ce qui rejoint les mécanismes de prise des ciments courants.

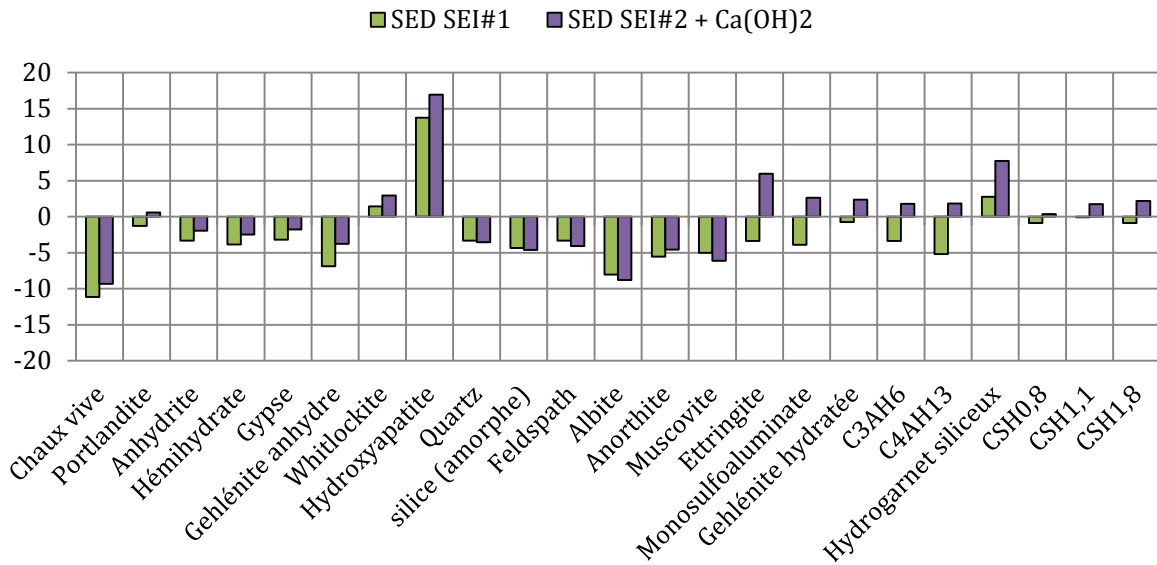


Figure 4-9. Indices de saturation des phases avec la solution SEI#2 et évolution théorique du système dans le cas d'un ajout de 20mmol/L de chaux (SEI#1+Ca(OH)₂).

Un pH alcalin mobilise plus de silicium et d'aluminium. Malgré leur faible concentration, la formation de phases liantes peut être favorisée par un ajout de calcium extérieur. Il est prévisible que des aluminates de calcium hydratés et des hydrogarnats siliceux soient formés une fois les sulfates épuisés, au dépend de la formation de C-S-H ; ce qui est attribué à une mobilisation plus important en aluminium qu'en silicium. Toutefois, les indices de sursaturations sont relativement faibles, et les teneurs en Al₂O₃ et SiO₂ sont peu importantes, ce qui traduirait une faible réactivité.

IV. Réactivité des additions en pâtes de ciment

Afin de valider les prévisions thermodynamiques mises en œuvre précédemment, différentes pâtes de ciment ont été confectionnées puis caractérisées à 28 jours. Cette échéance s'est avérée n'être pas assez longue pour déterminer l'effet des additions sur le plus long terme. Un taux de substitution a été fixé par rapport aux bétons qui seront réalisés (chapitre 5) et le rapport E/L a été fixé à 0,5. En plus, afin d'aller plus loin dans l'analyse des cendres de boues d'épurations, une pâte de ciment a été confectionnée avec un taux de substitution de 50% et le rapport E/L a été augmenté à E/L=0,6 pour une question de maniabilité. Les compositions des pâtes sont récapitulées dans le tableau 4-11.

Les pâtes ont par la suite été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), par analyse thermique (ATG-ATD) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les diffractogrammes

(DRX) ainsi que les thermogrammes (ATG-ATD) sont présentés en annexe B. Nous présenterons ici principalement les phases détectées ainsi que quelques clichés MEB.

Tableau 4-11 : Pâtes de ciment confectionnées.

P-GU0,5	100% ciment ; E/L=0,5
P-20PDV0,5	20% poudre de verre, 80%ciment ; E/L=0,5
P-20CVK0,5	20% cendre volante de papeterie, 80% ciment ; E/L=0,5
P-CVK0,5	100% cendre volante de papeterie, E/L = 0,5
P-15SSA0,5	15% boue d'épuration calcinée (SSA#1), 85% ciment, E/L=0,5
P-50SSA0,6	50% boue d'épuration calcinée (SSA#1), 50% ciment, E/L=0,6
P-16SED0,5	16% sédiment, 84% ciment, E/L=0,5

IV.1 Consommation de portlandite par les fines

L'analyse thermogravimétrique montre une diminution de la quantité de portlandite dans les pâtes avec addition (figure 4-10). Toutefois, la substitution de ciment réduit également la quantité de chaux issue de son hydratation par effet de dilution. Dans l'hypothèse d'une cinétique d'hydratation du ciment constante, l'effet de dilution a été pris en compte en calculant la teneur en chaux théorique qui serait issue de la fraction de ciment dans les pâtes contenant des additions cimentaires. Pour les CVK, nous avons également corrigé la teneur en chaux de la chaux libre initialement contenue dans l'addition. La consommation de l'addition a été estimée par différence entre la quantité de chaux mesurée et la quantité de chaux théorique. Nous conviendrons que la cinétique d'hydratation du ciment est perturbée par l'ajout de fines, même inertes, ce qui a été mis en évidence par (Lawrence 2000). Cette méthode permet toutefois de s'affranchir de l'effet de dilution.

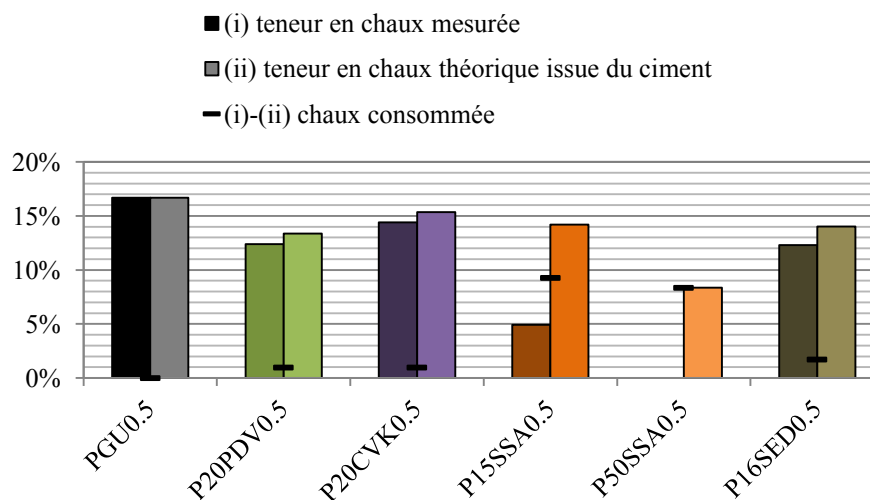


Figure 4-10 : (i) Teneur en chaux des additions mesurée par ATG-ATD ; (ii) Teneur en chaux théorique issue du ciment dans l'hypothèse d'une cinétique d'hydratation constante ; (i)-(ii) chaux consommée par l'addition. Unité : pourcent de chaux en masse de pâte.

La part de la consommation de chaux imputée aux additions PDV, CVK et SED est relativement faible à 28 jours. Il reste ainsi une grande quantité de chaux. La réactivité des cendres de boues d'épuration semble importante à 28 jours. Nous conviendrons qu'une échéance de 28 jours ne permet pas de mettre en place une réaction pouzzolanique significative, notamment dans le cas de la poudre de verre qui d'après la littérature interviendrait à partir de 28 jours (Idir 2009). Malgré tout la cendre de boue d'épuration semble consommer la chaux dès le jeune âge. Les sédiments ont une également réactivité intéressante en phase cimentaire. Alors que la cendre de papeterie et la poudre de verre n'ont que très peu réagi à cette échéance.

IV.2 Microscopie électronique à balayage

IV.2.1 Poudre de verre

La figure 4-11 présente un cliché typique de la surface polie de l'échantillon P-20PDV0,5. La pâte de ciment apparaît bien densifiée, Des grains de poudre de verre sont également retrouvés dans l'échantillon ils apparaissent en bonne cohésion avec la pâte d'hydrates. La surface de l'échantillon présente un faciès typique d'un ciment usuel : des « outer-products » forment la matrice cimentaire et des « inner-products » sont caractérisés par un halo autour des grains de ciment anhydres. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les phases cristallines de ce type de liant sont typiques d'un ciment. La poudre de verre est amorphe et les produits d'hydratation devraient ainsi être des C-S-H puisque la silice est le principal réactif de cette addition.

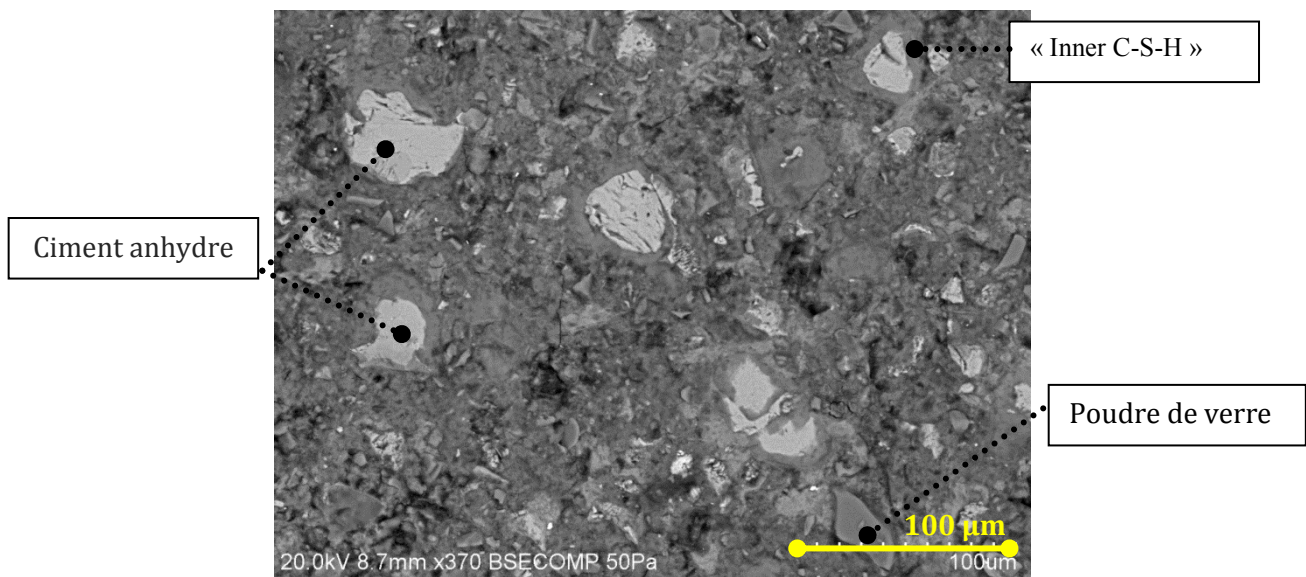


Figure 4-11 : Cliché MEB-BSE d'une surface polie de la pâte de ciment P-20-PDV-0,5.

IV.2.2 Cendres volantes de papeterie

L'analyse MEB de la pâte de ciment P20CVK0,5 montre la présence d'aluminosilicates résiduels. Ils sont sous forme de sphérolites (figure 4-12 (a)), et ou sous forme de grains de morphologie irrégulière et poreux (figure 4-12 (b)). Ces aluminosilicates n'ont pas été caractérisés par DRX, on s'attend donc à ce qu'ils soient amorphes. Les grains de ciments en cours d'hydratation sont également détectés.

Un gonflement et des fissurations sont apparus sur cette pâte au jeune âge, le faciès du gonflement peut être apparenté à un « soufflé ». Une concentration importante de cristaux de chaux de l'ordre de 100 μm a été relevée au niveau des fissures. La chaux vive présente dans le matériau brut peut donc effectivement entraîner des gonflements au jeune âge lorsque l'hydratation continue après la prise du ciment.

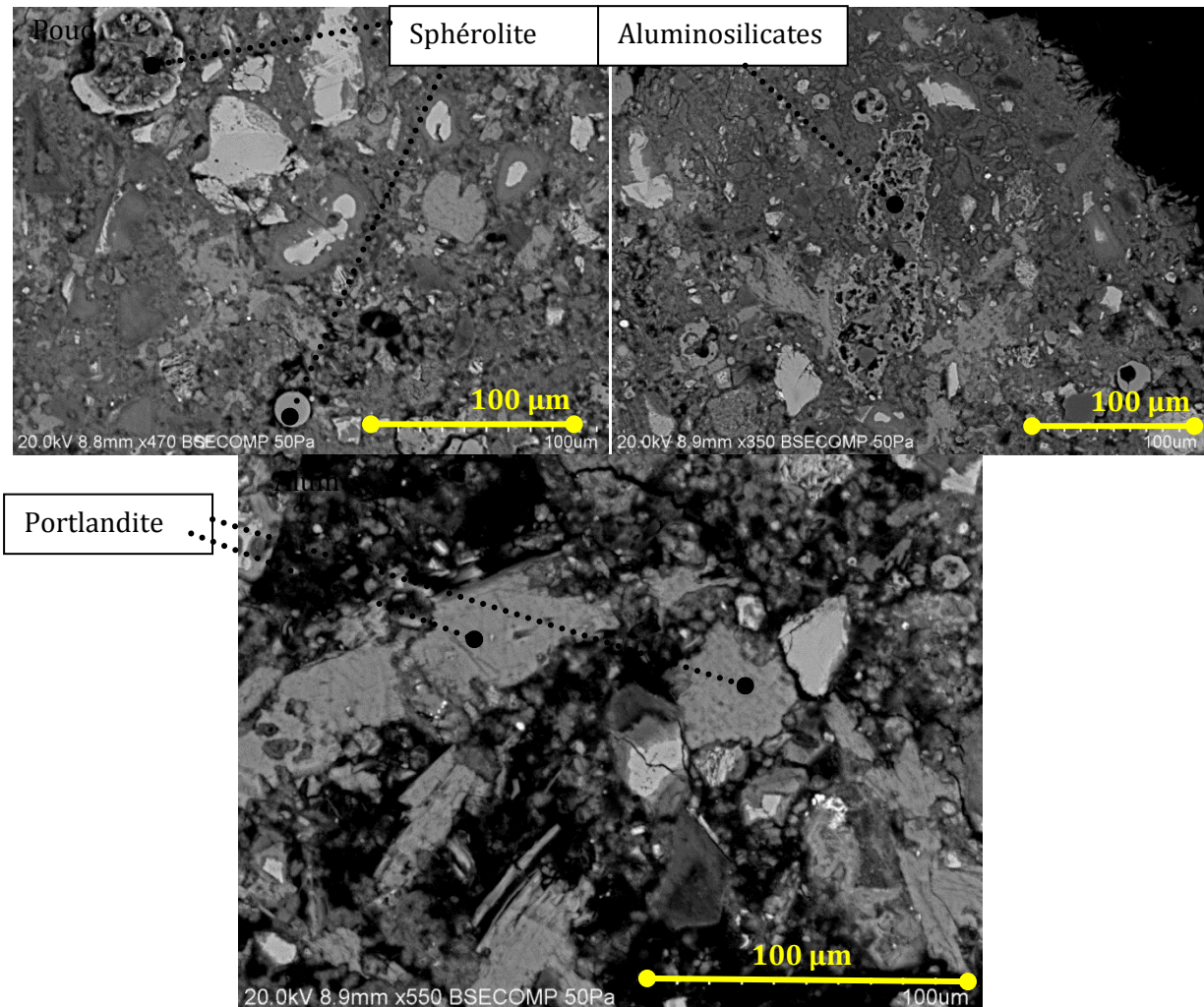


Figure 4-12 : Cliché MEB-BSE sur une surface polie de la pâte de ciment P-20-CVK-0,5.

IV.2.3 Cendres de boue d'épuration SSA#1

IV.2.3.1 Pâte de ciment - 15% SSA - E/L = 0,5

Une des questions qui s'est posée au cours de ce projet a été de définir la forme chimique et minéralogique des phosphates ainsi que leur évolution en pâte de ciment et leur impact sur la matrice cimentaire. Dans les matériaux initiaux, aucune trace de phosphate de calcium cristallin n'a été caractérisée par DRX, ils apparaissent dispersés dans le matériau initial, et d'après l'analyse thermodynamique réalisée précédemment, ils précipiteraient sous forme de phosphates de calcium quand ils sont placés dans l'eau.

Chapitre 4
Réactivité des additions

La figure 4-13 (a) présente une vue globale de la surface de l'échantillon. L'échantillon présente un faciès composé d'une pâte de ciment assez poreuse, constituée d'« outer-products », de ciment anhydre entouré d'une couche d'« inner product ». Les inclusions de quartz et d'aluminosilicates sont issues de la cendre.

Un examen plus fin a été opéré sur les hydrates définis par le cercle (figure 4-13 (b)) et une analyse EDS de surface a été pratiquée. Les résultats, figure 4-13 (c, d, e, f), montrent que le calcium est présent sur la totalité de la surface. Le silicium semble réparti sur une majeure partie de la surface, avec quelques inclusions de concentration plus importante. Il est intéressant de remarquer que le phosphore apparaît inclut avec l'aluminium dans des hydrates à base de calcium. Ainsi, les phosphates semblent réagir et former un gel amorphe dont la composition entre dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Très peu d'informations sont disponibles sur ce type de matériaux dans la littérature, et il a été difficile d'aller plus loin dans la caractérisation de la phase formée.

Chapitre 4
Réactivité des additions

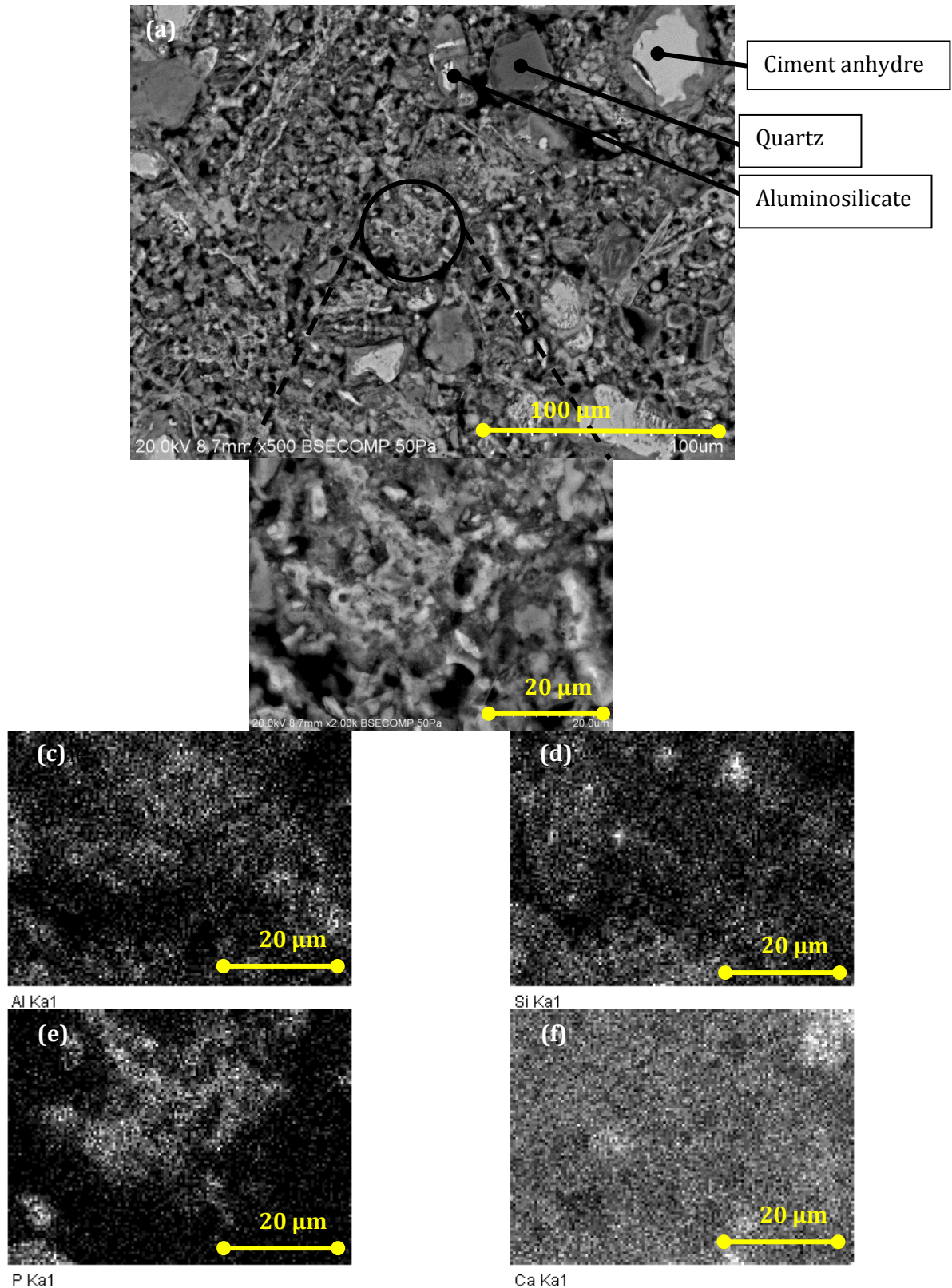


Figure 4-13 : (a) Cliché MEB-BSE de la surface de la pâte de ciment P-15SSA0,5. (b) Zoom sur une partie d'intérêt (d) analyse EDS de l'aluminium (d) analyse EDS du silicium (e) analyse EDS du phosphore (f) analyse EDS du calcium.

IV.2.3.2 Pâte de ciment - 50% SSA - E/L = 0.60

Remplacer 50% du ciment par les SSA a eu plusieurs effets. Tout d'abord, cela a permis de mieux visualiser les inclusions minérales (figure 4-14). Ces différentes inclusions sont issues de la cendre initiale et n'ont apparemment pas évoluées, ou pas encore tout du moins.

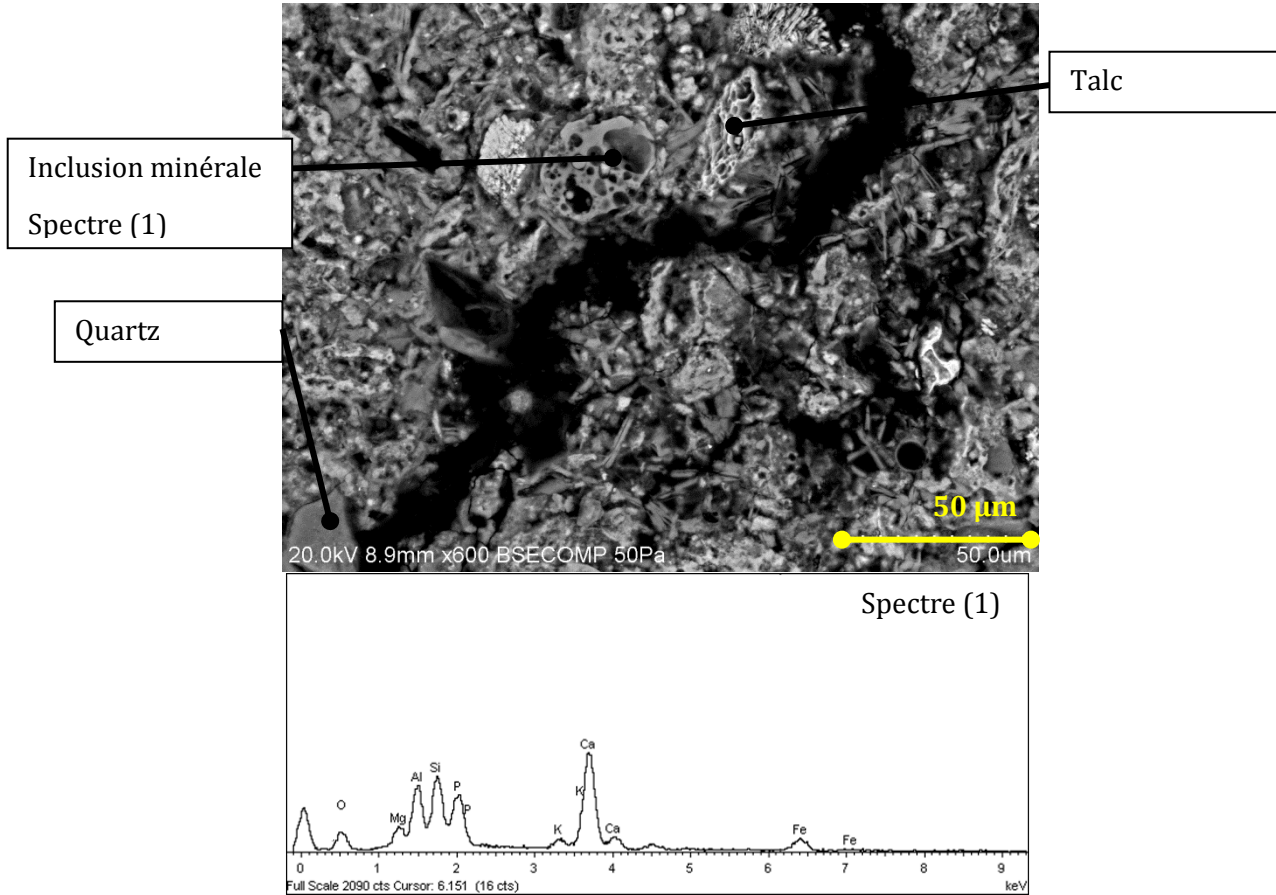


Figure 4-14 : Cliché MEB-BSE d'une surface polie de la pâte de ciment P-50SSA0,6 et spectre EDS de l'inclusion minérale.

Chapitre 4
Réactivité des additions

Ensuite, une augmentation du taux de substitution cimentaire par la cendre SSA#1 a permis de confirmer la réactivité des phosphates dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. La figure 4-15 confirme ainsi la formation d'inclusions de phosphates dans un gel de type C-A-P-H.

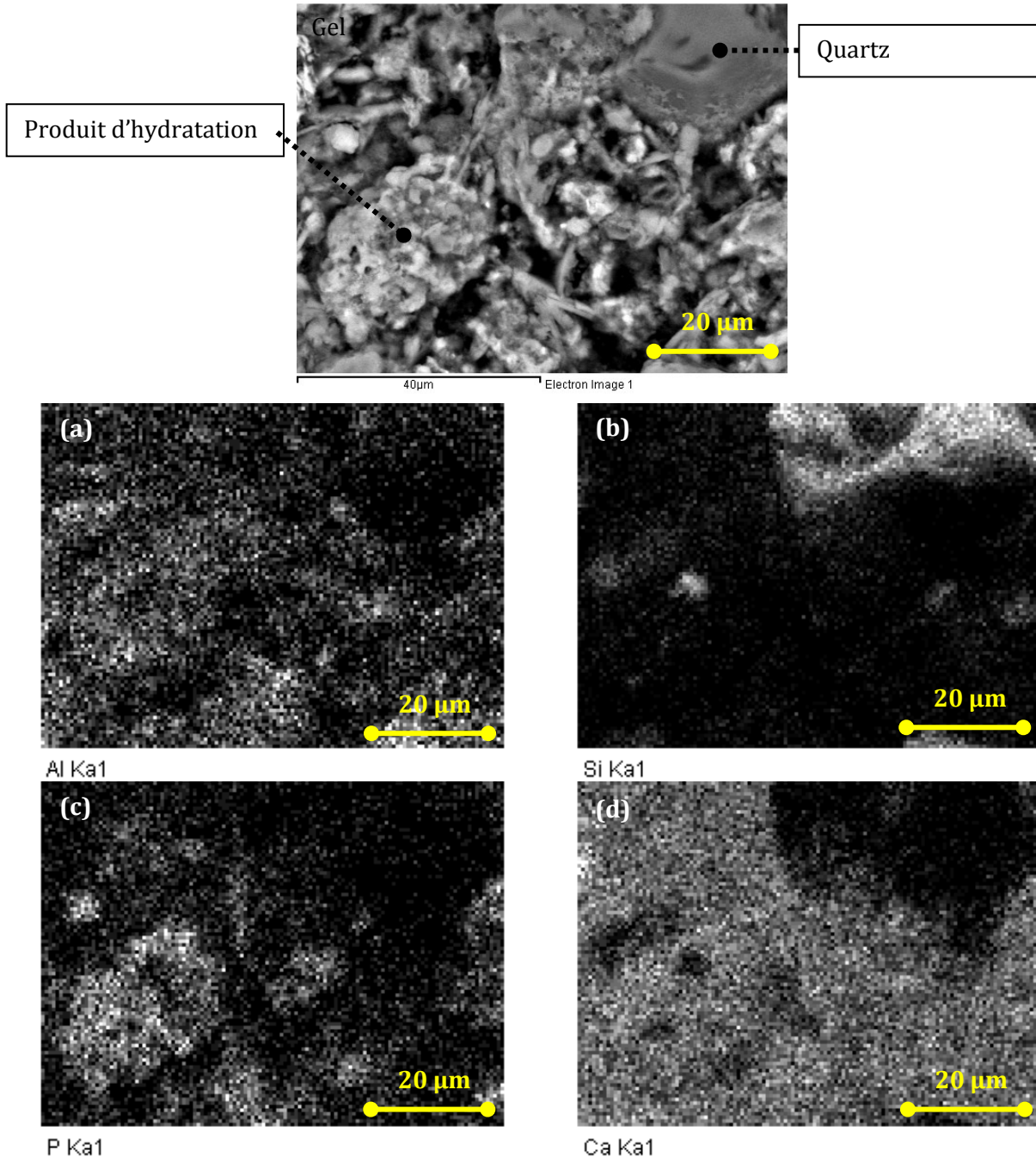


Figure 4-15 : (a) Cliché MEB-SE pris sur fracture fraîche de la pâte P-50SSA-0,6. (b) (c-d) Spectre EDS de surface associé aux éléments (b) Al_2O_3 , (c) SiO_2 , (d) P_2O_5 , (d) CaO .

Enfin, cela a permis de mettre en évidence la réactivité de l'aluminium contenue dans l'addition vis-à-vis de la chaux. Des d'aluminates de calcium hydratés carbo-hydratés (type $\text{C}_4\text{ACH}_{12}$), ont été mis en évidence par diffraction des rayons X (Annexe C) et cette phase a pu être caractérisée par microscopie (figure 4-16 (a, b)). La morphologie en plaquette est caractéristique de ces produits. La formation de ces produits est caractéristique d'une disponibilité en aluminium

et à la faible disponibilité voire à l'absence de sulfates. En termes de mécanismes de mécanismes de réaction, on peut s'attendre à ce que ces produits soient formés une fois la réserve de sulfates épuisée, à l'instar des ciments alumineux.

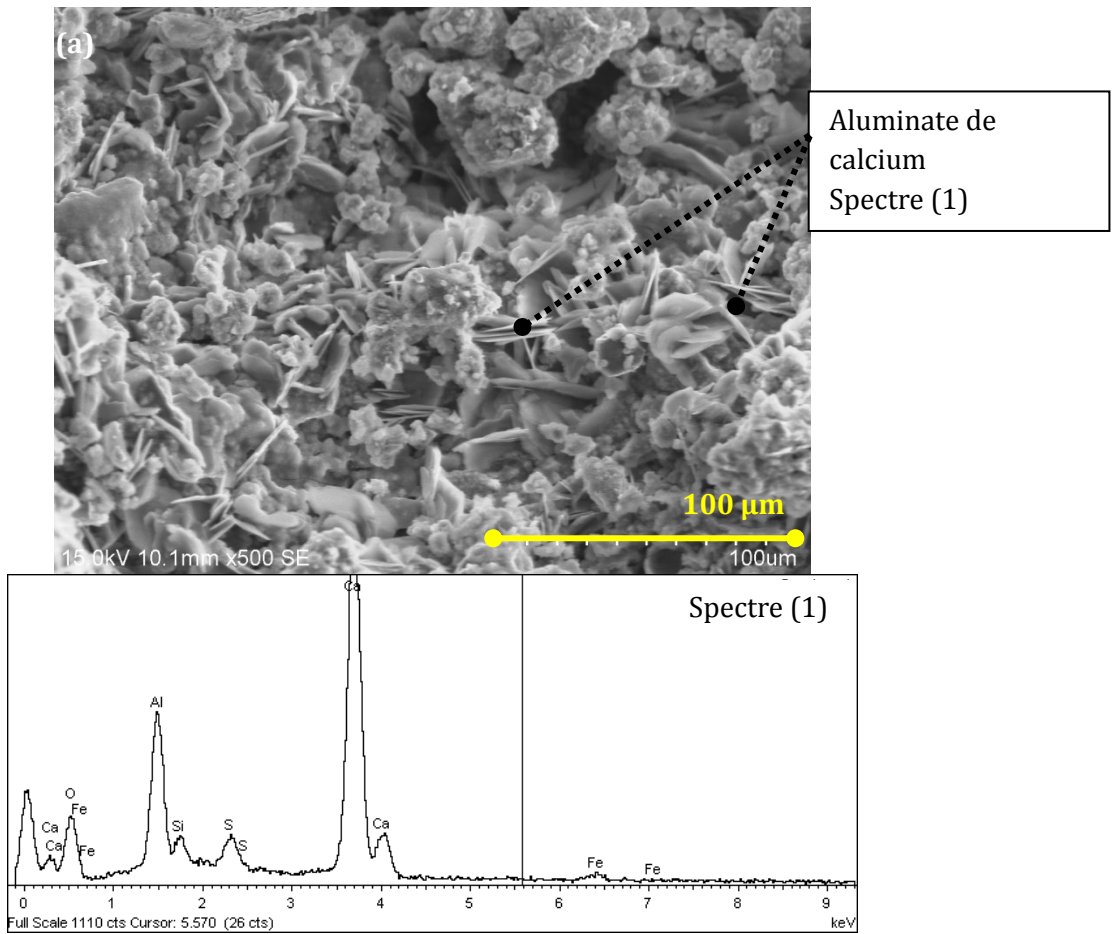


Figure 4-16 : (a) Cliché MEB-SE d'hydrogrenats pris sur fracture fraiche de la pâte P-50SSA-0,6. (b) Cliché MEB-BSE des mêmes produits d'une surface polie de la pâte de ciment P-50SSA0,6. (c) Spectre EDS associé aux cristaux.

IV.2.4 Sédiments

Les pâtes de ciment incorporant des sédiments font apparaître des C-S-H de morphologie globulaire, de la même manière que sur la pâte confectionnée avec 100% ciment (figure 4-17).

L'analyse opérée sur surface polie (figure 4-18) fait apparaître une pâte d'hydrates relativement dense, de morphologie similaire à celle du ciment, comprenant en plus des inclusions d'aluminosilicates. L'analyse par diffraction des rayons X n'a pas montré

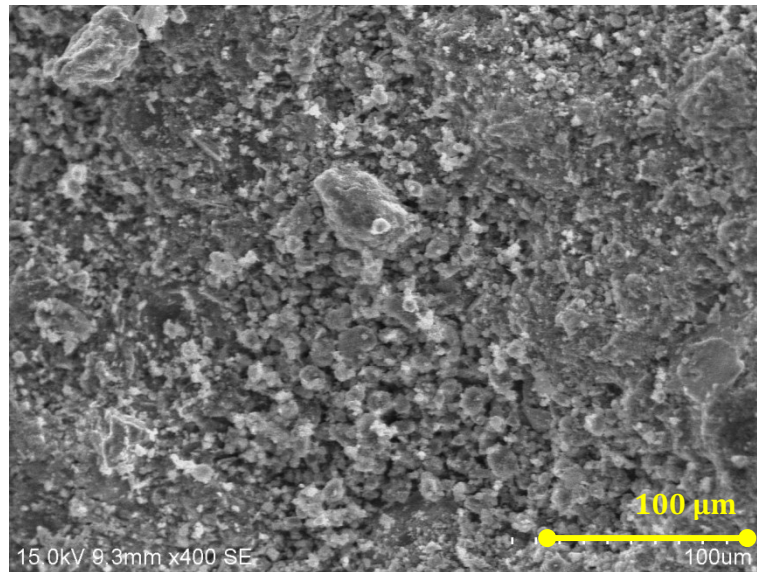


Figure 4-17 : Cliché MEB-SE représentant des C-S-H globuleux sur fracture de la pâte de ciment P-50SSA0,6.

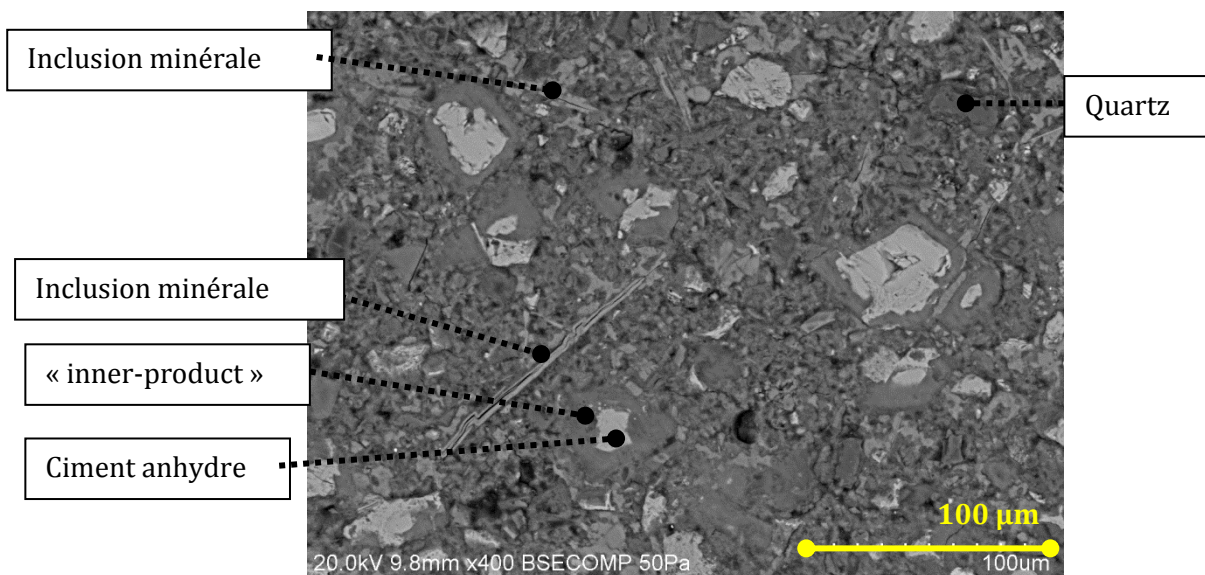


Figure 4-18 : Cliché MEB-BSE et analyse EDS de la surface de la pâte de ciment P-50SSA0,6.

V. Conclusion

Les résultats de l'essai Chapelle montrent que la réactivité pouzzolanique des différentes additions dépend de la nature du matériau et de ses propriétés physico-chimiques. La poudre de verre peut être considérée comme une pouzzolane, alors que les autres additions (CVK, SSA et SED) sont bien moins réactives et un effet filler serait prédominant. Les CVK peuvent participer à la formation d'un liant par réaction pouzzolanique. Les SSA#1 et SED apparaissent être légèrement réactifs lorsqu'ils sont testés par l'essai Chapelle.

La composition des solutions dans lesquelles les différentes additions ont été placées en équilibre, ont été analysées en considérant les aspects thermodynamiques. Ces analyses ainsi que l'étude sur pâtes ont montré différents comportements, dépendamment de la nature du matériau traité.

La poudre de verre mobilise la silice et les alcalins qu'elle contient. Les alcalins contribuent à augmenter le pH de la solution. En pH alcalin, la mobilisation de la silice est très importante, ce qui rejoint les résultats de l'essai Chapelle où la chaux serait effectivement consommée par réaction pouzzolanique avec la silice. Dans une pâte de ciment, la réactivité n'a pas été particulièrement importante à 28 jours. Ainsi, la réactivité de la poudre de verre est faible à jeune âge.

Les cendres volantes de papeterie CVK mobilisent de la chaux et fixent ainsi le pH de la solution. La dissolution d' Al_2O_3 provenant de la gehlénite ou du métakaolin permet de former de l'ettringite à partir des sulfates de calcium. La précipitation de silicates de calcium hydratés ou d'aluminosilicates de calcium hydratés est thermodynamiquement favorisée même sans ajout de chaux. Sur pâte, la consommation de chaux n'a pas été particulièrement importante à cet âge, même si thermodynamiquement, on peut s'attendre à la formation de phases liantes à partir de ces cendres. Toutefois la présence de chaux vive et de sulfate peut être délétère pour le matériau.

Les cendres de boues d'épuration SSA#1 participent très peu à un accroissement de pH en solution. Toutefois, la cendre mobilise une proportion importante d'aluminium et de phosphore lorsqu'elle est soumise à un environnement alcalin. Ces deux éléments réagissent dans les pâtes de ciment pour former une phase amorphe qui entre en bonne cohésion avec le reste du liant. Toutefois, de plus amples études seraient nécessaires pour déterminer si le phosphore peut être présent sous d'autres formes dans ce type de matériau, formes qui pourraient présenter un risque pour l'hydratation et la prise du ciment. Il a également été montré que des hydrogrenats peuvent être formés pour de grands taux de substitution. Ainsi, on peut s'attendre à ce que ces phases se forment une fois les sulfates épuisés par formation d'ettringite. La formation de gypse ainsi que la mobilisation de phosphates peut être problématique au moment du gâchage. Toutefois aucune fausse prise ou inhibition de prise n'a été notée dans les pâtes de ciment.

Les sédiments sont les moins réactifs des additions cimentaires alternatives étudiées. Ce matériau est principalement constitué de quartz et les aluminosilicates, bien que soluble d'après les considérations thermodynamiques, ne sont pas mobilisés avec une cinétique suffisamment importante.

Les questions de cinétiques de dissolution / précipitation n'ont pas été pris en compte dans cette étude. Même si les feldspaths, l'albite, la muscovite peuvent thermodynamiquement être

Chapitre 4

Réactivité des additions

solubilisés à pH alcalins, leur cinétique de dissolution limitera leur réactivité pouzzolanique. C'est ce qui explique les différentes réactivités mesurées par l'essai chapelle. La silice vitreuse de la poudre de verre est particulièrement réactive, le métakaolin des CVK l'est également. La mise en solution de la gehlénite va également jouer sur la réactivité de ces cendres volantes de papeterie, bien que ces phases ne soient pas considérées comme formant un liant. La SSA#1 contient également des aluminosilicates, qui apparaissent peu réactifs d'un point de vue cinétique, mais instables d'un point de vue thermodynamique. Toutefois sa phase amorphe apparaît assez réactive à 28 jours en pâtes de ciment.

Une telle étude relève aussi d'autres questions qui concernent notamment la durabilité vis-à-vis de la réaction alcali-granulat ou de la réaction sulfatique interne ou d'attaque sulfatique externe. Les aluminosilicates (tels que muscovite et les feldspaths) contenus dans les cendres ne sont pas thermodynamiquement stables dans un environnement simulant la solution porale d'un béton. Ils peuvent être considérés comme un réservoir supplémentaire d'alcalins et d'aluminium au sein de la matrice cimentaire. La question de la réactivité alcali-silice de la poudre de verre a été largement traitée par (Idir et al 2010). Mais la question de la mobilisation des alcalins par les cendres et des sédiments mérite d'être éclaircie en évaluant le potentiel de réactivité vis-à-vis de la réaction alkali-granulats. Par ailleurs, en ce qui concerne la réactivité vis-à-vis des sulfates, il est recommandé de limiter les réactifs (*i.e.* portlandite et aluminates) ; ce qui équivaut dans la pratique à utiliser des ciments pauvres en C_3A et à incorporer des additions cimentaires afin de consommer une partie de la portlandite. Dans le cas des additions comme les SSA, les cendres volantes de papeterie ou les sédiments, les éléments réactifs seraient toujours présents à long terme, et susceptible de réagir.

L'approche thermodynamique présentée ici est prometteuse, mais nécessiterait des études complémentaires, notamment en validant les prévisions au travers d'analyses des solutions interstitielles extraites de pâte de ciment. Il serait également intéressant d'opérer des études complémentaires sur la dissolution des additions cimentaires dans des solutions interstitielles se rapprochant de la composition de pâtes de ciment typiques (contenant des sulfates, des carbonates, de la chaux). Les essais réalisés ici ont néanmoins traduit différents types de réactivité de ces additions cimentaires alternatives dans des milieux alcalins.

La suite de ce manuscrit concerne les performances que peuvent apporter les additions à la barrière de transport que forme un enrobage de béton. Nous nous intéresserons particulièrement aux propriétés de transfert de béton vis-à-vis d'espèces agressives telles que les chlorures et le CO_2 .

Références bibliographiques

- Atkins, M. et al., 1991. Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO - Al₂O₃ - SO₃ - H₂O system. *Cement and Concrete Research*, 21, 991–998.
- Atkins, M., Glasser, F. & Kindness, A., 1992. Cement hydrate phase: solubility at 25 C. *Cement and concrete research*, 22, 241–246.
- Benezet, J. & Benhassaine, A., 1999. Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders. *Powder Technology*, 105(1-3), 167–171.
- Blanc, P. & Lassin, A., 2007. Thermoddem: a database devoted to waste minerals. BRGM (Orléans, France). <http://thermoddem.brgm.fr>.
- Chandra, Satish. 1996. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Ed. Satish Chandra. Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. William Andrew; 1 edition (January 14, 1997).
- Chatterjee, N., Johannes, W. & Leistner, H., 1984. The system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: new phase equilibria data, some calculated phase relations, and their petrological applications. ... to *Mineralogy and Petrology*, 88, 1–13.
- Chesters, S.P., Del Vigo, F. & Darton, E.G., 2007. Theoretical and practical experience of calcium phosphate inhibition in RO waters. In *IDA World Congress-Maspalomas, Gran Canaria*. 1–14.
- Christomir, C. & Moller, N., 2004. A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH- Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature. *Geochimica et cosmochimica acta*, 28(18), 3717–3739.
- Coutand, M., Cyr, M. & Clastres, P., 2006. Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *PROCEEDINGS OF THE INSTITUTION OF CIVIL ENGINEERS. CONSTRUCTION MATERIALS*, 159(4), 153–162.
- Cyr, M., Coutand, M. & Clastres, P., 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1278–1289.
- Damidot, D. & Glasser, F.P., 1995. Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System at 25°C by Thermodynamic Calculations. *Cement and Concrete Research*, 25, 22–28.
- Damidot, D. & Glasser, F.P., 1993. THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF THE CaO - Al₂O₃ - CaSO₄ - H₂O SYSTEM AT 25°C AND THE INFLUENCE OF Na₂O. *Cement and Concrete Research*, 23, 221–238.
- Dow, C. & Glasser, F.P., 2003. Alkali releases from crushed minerals and thermally activated constituents of metakaolin. *Advances in cement research*, 15(4), 137–143.
- Dunster, A., Parsonage, J. & Thomas, M., 1993. The pozzolanic reaction of metakaolinite and its effects on Portland cement hydration. *Journal of materials science*, 28, 1345–1350.
- Fernández, R. & Nebreda, B., 2010. Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. *Cement and Concrete Composites*, 32, 775–782.
- Gartner, E., Tang, F. & Weiss, S., 1985. Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfates in fresh Portland cement pastes. *Journal of the American ...*, 68(12), 667–673.
- Gasteiger, H.A., Frederick, W.J. & Streisel, R.C., 1992. Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(4), 1183–1190.

- Hansen, W. & Pressler, E., 1947. Solubility of Ca (OH)₂ and CaSO₄. 2H₂O in Dilute Alkali Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(10), 1280–1282.
- Hewlett, P.C. 1998. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. (4th Edition).
- Idir, Rachida. 2009. Mécanisme d'action des fines et des granulats de verre sur la réaction alcali-silice et la réaction pouzzolanique. Mémoire de thèse, Université de Sherbrooke, département génie civil, 1-304.
- Houze, C. 2013. Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse. Mémoire de thèse, Université Paris-Est, 1-286.
- Iribarne, J. & Anthony, E., 2007. Solubility of FBC ashes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, 1557–1562.
- Jones, F.E., 1944a. The Quaternary System CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O at 25° C. Equilibria with Crystalline Al₂O₃–3H₂O, Alumina Gel, and Solid Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 48(6), 311–356.
- Jones, F.E., 1944b. The Quinary System CaO–Al₂O₃–CaSO₄–K₂O–H₂O (1 per cent KOH) at 25° C. *The Journal of Physical Chemistry*, 48(6), 356–378.
- Jones, F.E., 1944c. The Quinary System CaO–Al₂O₃–CaSO₄–Na₂O–H₂O (1 per cent NaOH) at 25° C. *The Journal of Physical Chemistry*, 48(6), 379–394.
- Lothenbach, B. & Winnefeld, F., 2006. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), pp.209–226.
- Lothenbach, B., 2010. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Materials and Structures*, 43(10), 1413–1433.
- Matschei, T., 2007. Thermodynamics of cement hydration. , 1–222.
- Matschei, T., Lothenbach, B. & Glasser, F.P., 2007. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O. *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379–1410.
- Monzó, J. et al., 1999. Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content. *Cement and Concrete Research*, 29(1), 87–94.
- NF P 18-513, 2010. Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons - Définitions, spécifications, critères de conformité. Normalisation Française, (Indice de classement : NF P 18-513), p.21.
- Paillere, A.M., *Applications of Admixtures in Concrete*, New York: Taylor & Francis Group.
- Parkhurst, B.D.L. & Appelo, C.A.J., 1999. user 's guide to phreeqc (version 2)— a computer program for speciation , and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- De Silva, P.S. & Glasser, F.P., 1993. Phase Relations In The System CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O Relevant to metakaolin - Calcium hydroxide Hydration. *Cement and Concrete Research*, 23, 627–639.
- Vernet, C. ; Noworyta, G., 1992. Mechanisms of Limestone Fillers Reactions in the System {C~3A-CSH~2-CH-CC-H}: Competition between Calcium Monocarbo- and Monosulfo-Aluminate Hydrates Formation. 9th International congress on Chemistry of cement, New Delhi, 430-436.
- White, C.E. et al., 2012. Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization: Multiscale simulation. *AIChE Journal*, 58(7), 2241–2253.
- Yuan, T., Wang, J. & Li, Z., 2010. Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in NaOH/KOH solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 297(1), 129–137.

Chapitre 5.

Propriétés des bétons

Sommaire

I. Introduction	188
II. Formulation des bétons.....	190
II.1 Demande en plastifiant.....	190
II.2 Entrainement d'air	191
III. Résistances en compression.....	192
IV. Perméabilité aux ions chlorure	196
V. Relation perméabilité aux ions chlorure/résistance en compression.....	199
VI. Carbonatation.....	202
VI.1 Cinétique de carbonatation des bétons	204
VI.2 Perméabilité aux ions chlorure de bétons carbonatés	206
VII. Conclusions.....	209

I. Introduction

Dans un modèle de corrosion comme celui proposé par Tutti (Tutti 1982), la période d'incubation, associée au transport progressif d'espèces délétères au sein de la matrice cimentaire, constitue la période critique puisqu'elle précède le passage à un comportement électrochimique actif des armatures. Il est recommandé d'allonger cette période puisqu'une fois les aciers dépassivés, le contrôle de la vitesse de corrosion n'est plus opéré par la passivation. La durée totale de cette période est associée à la vitesse à laquelle les espèces délétères pénètrent au sein du béton. *In situ*, les ions chlorure et le dioxyde de carbone sont les espèces rencontrées les plus fréquemment dans l'environnement du béton ; c'est pourquoi nous avons cherché à évaluer les performances des bétons face à ce type d'espèces.

Les additions cimentaires qui ont été considérées dans ce chapitre sont la poudre de verre (PDV), les cendres volantes de papeterie (CVK) ainsi que les cendres de boues d'épuration (SSA). Les sédiments calcinés n'ont pas pu être évalués car le volume de matériau nécessaire a été trop important comparativement au volume de sédiments disponible pour l'étude.

Afin de travailler avec des bétons présentant des propriétés à l'état frais similaires, nous avons commencé par analyser l'influence des additions sur ces caractéristiques. Les bétons ont ainsi été formulés en adaptant la maniabilité (évaluée au cône marsh) et la teneur en air occlus avec l'utilisation d'adjuvants. Les formulations des bétons sont rappelées dans le tableau 5-1.

Ensuite, différentes propriétés macroscopiques des bétons durcis ont été évaluées. Les résistances en compression ont été mesurées, et l'impact des additions sur les résistances est discuté. Il existe différents types d'essais permettant d'évaluer les propriétés de transfert des ions chlorure et la cinétique de carbonatation. Dans le cadre de cette étude, un essai de migration d'ions chlorure a été utilisé et la résistivité électrique des bétons a été déterminée.

Les bétons ont également été carbonatés dans des conditions accélérées ; la cinétique a été suivie par le suivi de l'avancée du front révélé par la phénolphthaléine. Parallèlement, l'évolution des propriétés de transfert aux ions chlorure a été évaluée au cours de l'avancée du front de carbonatation.

*Chapitre 5 :
Propriétés des bétons*

Tableau 5-1 : Formulations des bétons.

	TEM 0,4	TEM 0,55	20 PDV 0,4	20 PDV 0,55	20 CVK 0,4	20 CVK 0,55	15 SSA 0,4	15 SSA 0,55
Dosage en liant*	400 kg/m ³	350 kg/m ³	400 kg/m ³	350 kg/m ³	400 kg/m ³	350 kg/m ³	400 kg/m ³	350 kg/m ³
Eau/Liant*	0.4	0.55	0.4	0.55	0.4	0.55	0.4	0.55
Addition/Liant	-	-	20%	20%	20%	20%	15%	15%
Eau	160 kg	193 kg	160 kg	193 kg	160 kg	193 kg	160 kg	193 kg
Sable 0-5 mm	841 kg/m ³	825 kg/m ³	801 kg/m ³	787 kg/m ³	830 kg	791 kg	829 kg	793 kg
Granulat 5-14 mm	856 kg/m ³	856 kg/m ³	856 kg/m ³	856 kg/m ³	856 kg	856 kg	856 kg	856 kg
Granulat 10-20 mm	214 kg/m ³	214 kg/m ³	214 kg/m ³	214 kg/m ³	214 kg	214 kg	214 kg	214 kg
AEA** (Airex-L)	1.34%	1.50%	1.61%	1.53%	4.28%	2.75%	7.06%	1.83%
SP*** (Plastol 5000)	0.13%	0.01%	0.15%	0.01%	0.22%	0.07%	0.27%	0.09%

Affaissement (Objectif : 180 mm)	195 mm	175 mm	205 mm	175 mm	212 mm	192 mm	190 mm	185 mm
Air	7.4%	6.0%	6.5%	6.0%	7.2%	8.0%	7.6%	7.2%
Densité	2.33	2.23	2.35	2.23	2.27	2.18	2.31	2.23

* liant = ciment + addition

** Agent Entraîneur d'Air, teneur en masse d'extrait sec par masse de ciment

*** Superplastifiant, teneur en masse d'extrait sec en masse de ciment

II. Formulation des bétons

L'utilisation d'adjuvants est usuelle dans les bétons, même les plus courants, afin d'adapter leur comportement à l'état frais ou durci (temps de prise, ouvrabilité, rhéologie, air occlus...). Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé avec un superplastifiant de type polycarboxylate et avec un entraîneur d'air. L'adjuvantation des bétons est complexe lorsque plusieurs adjuvants de différentes natures sont utilisés. Chacun influe individuellement sur les propriétés à l'état frais mais ils interagissent également entre eux. Typiquement, les entraîneurs d'air et les superplastifiants de type polycarboxylates interagissent entre eux de sorte l'un modifie la propriété pour laquelle l'autre est utilisé.

Par ailleurs, les propriétés des additions impactent directement l'effet de l'adjuvant à incorporer ; typiquement, la demande en eau d'une addition nécessitera un dosage en plastifiant adapté. Mais la physico-chimie des interactions liant/adjuvant a également son importance.

La quantité d'adjuvants à intégrer au mélange a été déterminée en cherchant à formuler des bétons présentant un affaissement et une teneur en air occlus dans la même gamme, avec comme base la bibliographie et l'étude de la demande en eau des additions en mortier (annexe C). Pour rappel, dans la procédure de malaxage (annexe A), l'agent entraîneur d'air (AEA) est ajouté aux granulats (exempts de liant) après l'introduction d'une première moitié d'eau. Ainsi l'AEA est dispersé dans un mélange granulats/eau pendant 45 s puis le ciment est ajouté. Le plastifiant, dispersé dans la seconde moitié d'eau qui est ajoutée au mélange 30 secondes après l'introduction du ciment. Ce protocole permet de limiter les risques d'une mauvaise dispersion des adjuvants et de limiter les risques de réaction du plastifiant avec les aluminates du ciment puisque ces derniers auraient déjà réagi en grande partie au premier moment du gâchage.

II.1 Demande en plastifiant

La demande en plastifiant (figure 5-1) dépend à la fois du rapport E/L et des additions minérales utilisées (liant = ciment + addition). Dans un béton courant sans additions minérales, un rapport E/L de 0,55 peut être considéré comme un rapport permettant d'obtenir une maniabilité correcte puisque la quantité d'eau est suffisante pour disperser les fines. L'adjuvant est surtout utile pour parvenir à une meilleure défloculation. Diminuer le rapport E/L augmente la concentration de fines en suspension et nécessite l'utilisation d'un plastifiant qui, par un processus d'adsorption sur la surface des fines, permet leur défloculation et apporte une bonne maniabilité à la pâte.

La diminution du rapport eau/liant nécessite généralement une demande accrue en plastifiant ; cela se confirme avec l'incorporation d'additions alternatives, toutefois, ces fines peuvent modifier la quantité de plastifiant requise pour obtenir un même affaissement. Pour un rapport E/L de 0,55, la poudre de verre n'apporte pas de modification significative de la quantité de plastifiant requise comparativement à un ciment, alors que la demande en plastifiant est légèrement supérieure quand le rapport E/L diminue. On peut s'attendre à ce que les processus

d'adsorption des polymères sur la poudre de verre différent de ceux du ciment, mais ce n'est pas significatif sur les dosages considérés.

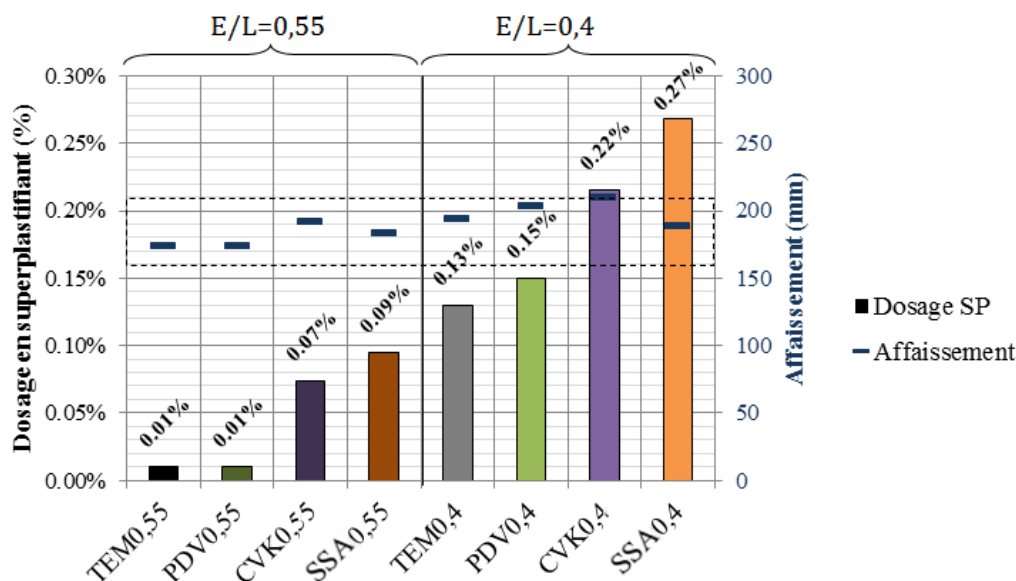


Figure 5-1 : Dosage en plastifiant (barres) et affaissement (tirets) des bétons à l'état frais. Les pointillés délimitent la plage d'affaissement visée – classe de consistance S4 (NF EN 206-1 2004).

Les cendres volantes de papeterie (CVK) ainsi que les cendres de boues d'épuration (SSA) accroissent la demande en plastifiant par rapport à un liant uniquement composé de ciment. Ce comportement rejoint celui observé sur mortiers (annexe D) où ces matériaux présentaient une demande en eau accrue. Par ailleurs, la diminution du rapport E/L rend nécessaire une adjuvantation plus importante pour ces deux matériaux. À la différence des résultats obtenus sur mortiers, on peut remarquer que l'incorporation de 15% de cendres de boues d'épuration, nécessite une quantité de plastifiant plus importante qu'un taux de substitution de 20% de cendres volantes de papeterie. L'accroissement de la demande en eau associée à l'utilisation de ces fines peut ainsi être contrecarré par l'usage de plastifiants à des dosages ajustés.

Nous noterons également ici que l'affaissement est un indice de la maniabilité du béton mais que la rhéologie des bétons ne peut pas être directement caractérisée par cet essai. Cela a été particulièrement le cas lorsque le rapport eau/liant des bétons incorporant 15% de cendre de boues d'épurations : l'affaissement au cône d'Abrams entre dans la classe recherchée alors que les bétons ont présenté une maniabilité extrêmement difficile à cause d'une grande viscosité.

II.2 Demande en entraineur d'air

La quantité d'air occlus dans les bétons à l'état frais est présentée dans la figure 5-2. Les bétons incorporant de la poudre de verre semblent se comporter d'une manière analogue à la référence dont le liant est constitué uniquement de ciment. Pour les rapports E/L testés, le dosage en AEA de ces bétons est du même ordre de grandeur que celui nécessaire pour le béton témoin, pour les deux rapports E/L testés. La substitution de 20% de ciment par les cendres volantes de papeterie CVK entraîne un accroissement du dosage en AEA pour les deux rapports

E/L testés. La présence de charbon dans la cendre peut en être en partie responsable puisque les entraîneurs d'air (polymères surfactants) s'adsorbent de manière préférentielle sur cette matière. Si l'on considère la cendre de boue d'épuration, une augmentation du dosage en AEA est nécessaire, surtout pour un rapport E/L de 0,4.

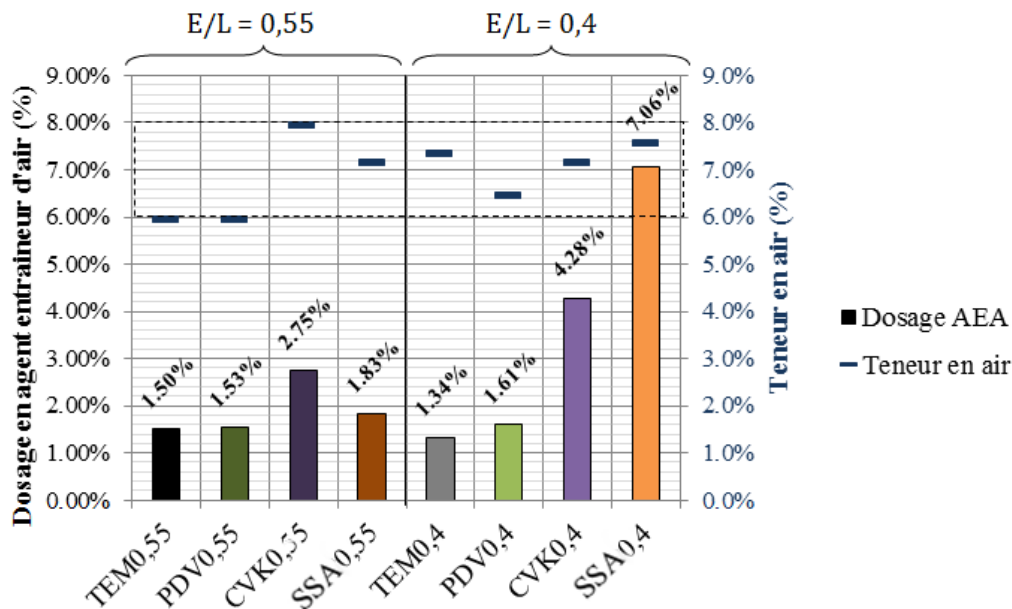


Figure 5-2 : Dosage en agent entraîneur d'air (barres) et quantité d'air occlus (tirets) des bétons à l'état frais. Les pointillés délimitent la plage d'air occlus visée, recommandée pour une tenue au gel-dégel (NF EN 206-1 2004).

Il est également possible que la finesse, la morphologie voire la nature chimique des fines impactent l'entraînement d'air. Dans les bétons autoplaçants, il est reconnu qu'une grande finesse implique une demande en plastifiant accrue, ce qui amène à une réduction des sites disponible sur les fines pour l'entraîneur d'air (Khayat et al 2003). D'après le même auteur, une grande surface spécifique tends également à augmenter la viscosité des pâtes ce qui diminue la stabilité de l'air entraîné. La modification de la nature chimique des fines peut également faire varier les charges de surface, et modifier la quantité de sites disponible pour l'adsorption des polymères. On peut considérer que ces processus se produisent également dans les bétons incorporant ces additions cimentaires.

En conclusion, nous pouvons noter que l'utilisation de poudre de verre n'influe pas significativement les paramètres de formulation des bétons testés, en termes de demande en eau, en plastifiant (type polycarboxylate), ou en agent entraîneur d'air. En revanche, les cendres volantes de papeterie et les cendres de boues d'épuration nécessitent des dosages plus conséquents en adjuvants.

III. Résistances en compression

L'évolution des résistances en compression des bétons sont présentées par la figure 5-3. D'un point de vue général, les résistances en compression à long terme sont plutôt gouvernées

*Chapitre 5 :
Propriétés des bétons*

par le rapport E/L. Cette tendance usuelle pour les liants hydrauliques (Aïtcin 1998; Hewlett 1998) est également vérifiée avec les liants considérés dans cette étude. Au cours de leur hydratation, les résistances des bétons incorporant des additions évoluent typiquement comme un ciment portland. Ce développement se caractérise par un accroissement important à court terme - entre 1 et 28 jours. Par la suite, entre 28 et 91 jours, un ralentissement du gain en résistances mécaniques.

Chacune des additions cimentaires modifie toutefois l'évolution des résistances des bétons de manière spécifique. Globalement, la substitution du ciment par une addition entraîne une diminution des résistances à jeune âge (1-7 jours), ainsi les bétons témoins présentent les propriétés mécaniques les plus importantes. L'incorporation de la poudre de verre permet de retrouver les propriétés mécaniques proches de celle d'un béton témoin au-delà de 56 jours de murissement. Le développement des résistances en compression des bétons CVK semblent être plus lent que celui des autres bétons considérés ici pour les deux rapports E/L testés. À plus long terme (91 jours), ces bétons présentent des résistances mécaniques proches de celles des bétons témoins. Le comportement des SSA semble différer des deux autres additions dans le sens où le gain en résistance apparaît important au entre 1 et 7 jours, alors que l'évolution est moins marquée entre 28 et 91 jours, notamment pour le béton de rapport E/L = 0,4.

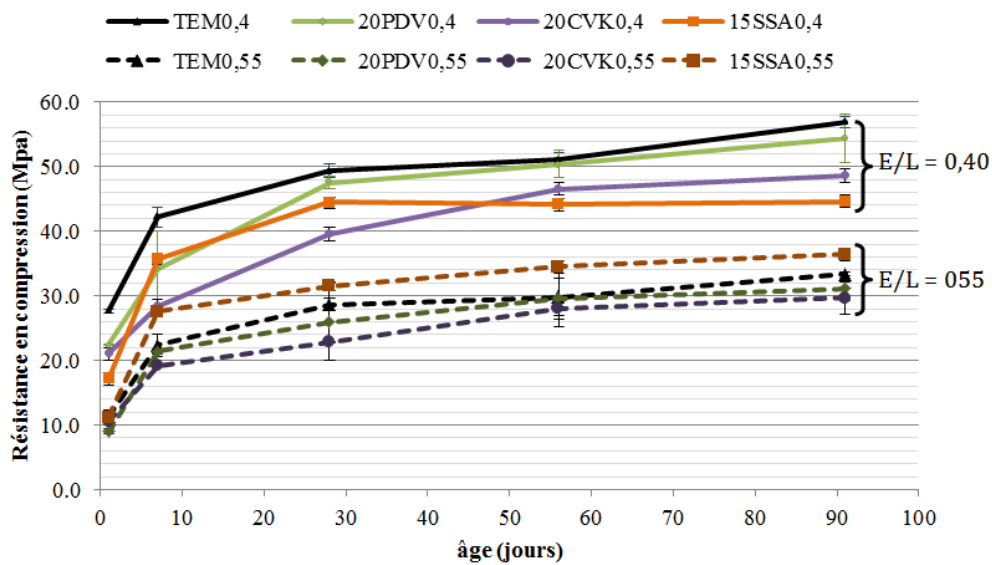


Figure 5-3 : Évolution des résistances en compression des bétons, muris à 100% HR.

Afin d'analyser de manière plus détaillée le comportement des différents bétons, nous avons cherché à attribuer la contribution des fines aux résistances mécaniques par le calcul de leurs indices d'activités (I). Cet indice peut être défini comme le rapport entre la résistance en compression (f_{c_i}) du béton incorporant l'addition et la résistance en compression ($f_{c_{ref}}$) de la référence dont le liant est composé de ciment uniquement (eq. 5-1). Les erreurs relatives associées au calcul de l'indice d'activité ont été définies comme le cumul des erreurs relatives associées aux mesures de résistances en compression (déterminées à partir de l'écart-type de trois mesures), ce qui se traduit par la relation (eq. 5-2). Typiquement, ce type de relation dérive de l'équation précédente (eq. 5-1).

*Chapitre 5 :
Propriétés des bétons*

$$I = \frac{f'c_i}{f'c_{ref}} \quad \text{Eq. 5-1}$$

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta f'c_i}{f'c_i} + \frac{\Delta f'c_{ref}}{f'c_{ref}} \quad \text{Eq. 5-2}$$

Dans ces équations :

$\Delta I/I$: est l'erreur relative sur l'indice d'activité. Rapport entre l'erreur sur l'indice d'activité (ΔI) et l'indice d'activité calculé (I).

$\Delta f'c/f'c$: est l'erreur relative sur les mesures de résistance en compression. Rapport entre l'écart-type sur trois mesures de résistance en compression ($\Delta f'c$) et la résistance en compression moyenne ($f'c$).

Dans le cas d'une addition inerte, l'indice d'activité (I_0) peut être calculée à partir de la relation de Bolomey, comme décrit par (Lawrence 2000) (eq. 5-3). I_0 est l'activité de l'addition inerte, p est le taux de substitution, E est la masse d'eau de gâchage et C_0 est la masse de ciment. Le terme V , qui représente la masse d'eau équivalente au volume d'air occlus, a été négligé.

$$I_0 = 1 - P \frac{1}{1 - 0,5 \frac{E + V}{C_0}} \quad \text{Eq. 5-3}$$

Dans les systèmes considérés, un taux de substitution de 20% mène à un indice d'activité respectivement égal à 75% et 72% pour les rapports E/L de 0,4 et 0,55 ; dans le cas de taux de substitution égal à 15%, l'indice d'activité serait respectivement de 81% et 79% pour des rapports E/L de 0,4 et 0,55 pour des additions inertes. Ainsi, c'est principalement le taux de substitution qui modifie l'activité de référence. Ces indices ont été ajustés à 75% et 80 % pour des taux de substitution respectifs de 20% et 15%. Ainsi, lorsque les indices d'activité des additions sont inférieurs à ceux d'une fine inerte, on peut considérer que l'addition a un effet négatif.

La figure 5-3 présente les indices d'activité des additions minérales à différentes échéances. On peut remarquer que les erreurs associées aux indices d'activité peuvent être conséquents, cause de la cumulation des erreurs. À titre d'exemple, les béton 20PDV0,4 et 20PDV 0,55 à 28 jours présenteraient une erreur de :

$$\Delta I(\text{PDV}0,4) = \left(\frac{\Delta f'c_i}{f'c_i} + \frac{\Delta f'c_{ref}}{f'c_{ref}} \right) \cdot I = \left(\frac{0,9 \text{ MPa}}{47,5 \text{ MPa}} + \frac{1,1 \text{ MPa}}{49,4 \text{ MPa}} \right) \times 96\% = \pm 4\%$$

$$\Delta I(\text{PDV}0,55) = \left(\frac{\Delta f'c_i}{f'c_i} + \frac{\Delta f'c_{ref}}{f'c_{ref}} \right) \cdot I = \left(\frac{5,9 \text{ MPa}}{26,0 \text{ MPa}} + \frac{1,0 \text{ MPa}}{28,7 \text{ MPa}} \right) \times 91\% = \pm 24\%$$

Des conclusions directes sur l'activité des fines peuvent difficilement être tirées avec certitude. Néanmoins, l'indice d'activité de la poudre de verre est d'environ 80% à 1 jour pour les deux rapports E/L testés. À plus long terme, les indices d'activité semblent augmenter et, pour les deux rapports E/L testés, ils semblent être compris entre 95 et 100% entre 28 et 91 jours. Cette augmentation de l'indice d'activité à long terme peut être attribuée à la réactivité pouzzolanique de l'addition minérale.

*Chapitre 5 :
Propriétés des bétons*

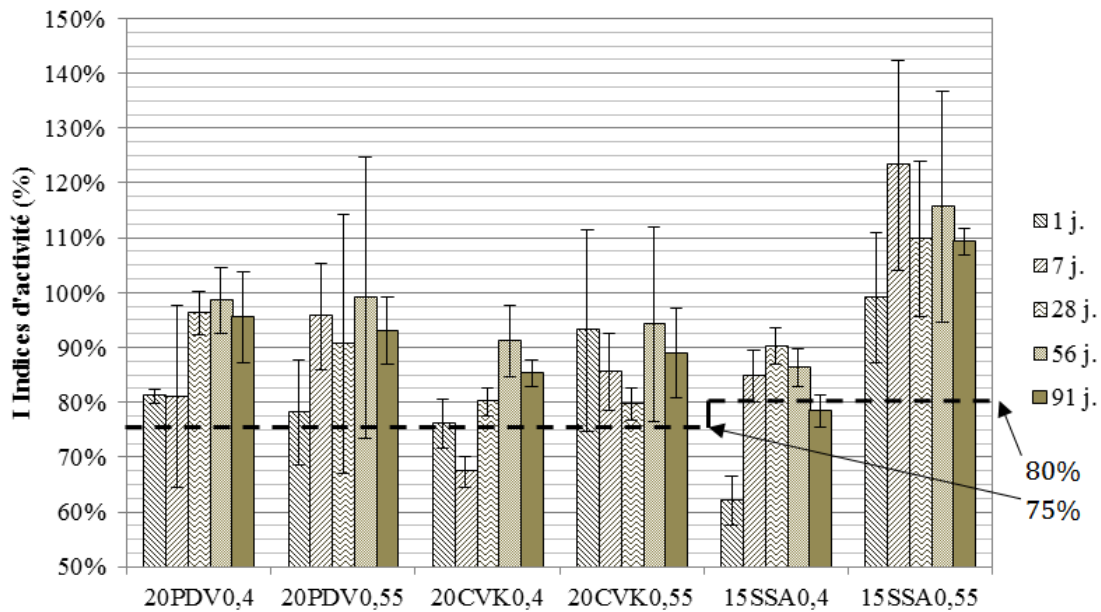


Figure 5-4 : Évolution indices d'activité des bétons, muris à 100% HR.

Les résistances en compression des bétons intégrant des CVK sont faibles comparativement aux bétons témoins. Les indices d'activité des bétons 20CVK0,4 ($E/L = 0,4$) sont compris entre 65% et 80 % entre 1 et 28 jours. Ceux des bétons de $E/L = 0,55$ sont un peu plus importants, mais semblent même diminuer entre 1 et 28 jours. Ces résultats suggèrent un effet négatif de cette cendre sur le développement des résistances en compressions au jeune âge. À plus long terme 56 et 91 jours, les indices d'activité de cette addition sont compris entre 85 et 95%. Les résistances en compression se rapprochent donc de celles du témoin. Ainsi, cette cendre volante de papeterie apparaît apporter des résistances à long terme.

La substitution de ciment par les CVK modifie plusieurs paramètres dont les effets s'opposent. D'une part, la cendre contient du métakaolin qui est reconnu pour accélérer l'hydratation des silicates par consommation de la chaux issue de l'hydratation du C_3S/C_2S . Par ailleurs, l'utilisation de plastifiant à haut dosage, comme c'est le cas pour les bétons incorporant les CVK, est supposée apporter une meilleure dispersion des fines et permettre une hydratation plus précoce des silicates du ciment au jeune âge. D'autre part, la présence de chaux dans les CVK entraîne la mobilisation d'ions Ca^{2+} et OH^- en solution (chapitre 4), d'autant que le processus d'hydratation de la chaux vive en chaux éteinte passe également par une sursaturation de la solution en ions Ca^{2+} , ce qui tend à limiter la dissolution des silicates et donc leur hydratation (Hewlett 1998).

Un autre point important de ce processus est l'augmentation du volume du produit de la réaction d'hydratation du CaO en $Ca(OH)_2$. La croissance de ces cristaux de chaux peut provoquer des contraintes internes et engendrer des gonflements ainsi que la fissuration de la pâte lorsqu'ils se développent après la prise du ciment. L'analyse des pâtes (chapitre 4) a montré que des cristaux de chaux de l'ordre de $100 \mu m$ étaient présents dans des pâtes de 28 jours et ont engendré un gonflement. En ce qui concerne les spécimens de béton étudiés ici, aucun gonflement ou fissuration n'a été détectés visuellement, que ce soit au démoulage ou au moment de leur préparation préalable à l'essai, ce qui peut être dû à un effet de dilution.

En ce qui concerne l'utilisation des cendres de boues d'épuration, l'effet du rapport E/L semble prédominant. Dans les bétons testés, le rapport E/L de 0,4 présente une résistance en compression très faible à 1 jour, échéance à laquelle l'addition aurait un indice d'activité de 62%, ce qui traduirait un effet négatif de la cendre sur les résistances mécaniques. L'hydratation du béton suit une allure typique d'un ciment portland entre 1 et 28 jours, et l'indice d'activité à 28 jours est de 90%, ce qui traduirait une participation de l'addition aux résistances mécaniques. L'évolution entre 28 et 91 jours des résistances mécaniques sont quasi inexistantes, ce qui engendre une chute progressive de l'indice d'activité de l'addition.

Pour un rapport E/L = 0,55, les résistances en compression dépassent celles du témoin dès le jeune âge, ce qui se traduit par des indices d'activité importants. L'évolution des résistances mécaniques entre 7 et 91 jours sont moins marquées que celles du ciment, et la différence entre le témoin et le béton 15SSA0,55 sont de 3 MPa à 91 jours. Différents facteurs peuvent expliquer ce comportement. Il a été montré dans le chapitre 4 que la cendre présente une consommation de chaux importante à 28 jours, et que la formation d'hydrogènes (aluminates de calcium hydratés) et de phosphates/aluminates de calcium hydratés est favorisée dans ce système. On donc s'attendre à ce que le plus grand rapport E/L favorise la formation de ces produits.

Un dernier point concerne l'éventuelle absorption d'eau par la porosité de l'addition minérale pendant le gâchage. En effet, la quantité d'eau considérée dans les rapports E/L est l'eau de gâchage mesurée au moment de la confection et est uniquement corrigée de l'absorption d'eau par les granulats. La poudre de verre ne devrait pas absorber d'eau puisque les particules sont non poreuses. Mais les matériaux comme les CVK et les SSA absorbent une quantité d'eau qui peut être significative. On s'attend à une diminution du rapport E/L réel avec de l'incorporation de tels produits. Cela est toutefois délicat à quantifier. La méthode utilisée pour les granulats (ASTM C128 2004; ASTM C127 2004) est difficilement transposable à des matériaux de cette finesse. De plus, la demande en eau accrue de ces matériaux ne peut pas être en ne peut pas être imputée en totalité à une absorption d'eau (annexe D); d'autres processus en sont également responsable, comme des effets de surface de morphologie ou de finesse. L'absorption d'eau par des fines poreuses peut ainsi modifier le rapport eau/liant effectif mais l'importance de ce processus est difficilement quantifiable.

Dans tous les cas, les sous-produits modifient les résistances mécaniques dans une moindre mesure comparativement au rapport eau sur liant. Nous allons par la suite analyser l'impact de la substitution cimentaire sur les propriétés de transfert de chlorures des bétons.

IV. Résistance à la pénétration d'ions chlorure

L'essai mis en place consiste en une migration d'ions chlorure au sein d'un échantillon de béton, sous champ électrique. La charge de courant (en coulombs) passée au cours de l'essai de 6h traduit la facilité qu'ont les ions à migrer dans le béton (ASTM C1202 1997). Par abus de langage, nous parlerons de « perméabilité » aux ions chlorure.

Chapitre 5 :
Propriétés des bétons

Il convient de noter que plusieurs processus se produisent simultanément dans ce type d'essai. (Andrade 1993) les discute de manière détaillée. Tout d'abord, le processus de migration peut être défini comme la mise en mouvement des ions par une force dérivant d'un potentiel électrique. Ensuite, un processus de diffusion peut être mis en place suite à un gradient de concentration des espèces ioniques. D'après le même auteur, la diffusion peut être négligée lorsque le champ électrique est assez grand (de l'ordre de 2 V/cm). Tout phénomène de convection, qui peut être défini comme le transport des ions engendré par la pénétration d'une eau saline dans un béton sec, peut être négligé puisque les bétons sont saturés au préalable.

Par ailleurs, la migration (de même que la diffusion) fait intervenir la totalité des ions présents dans la solution porale (OH^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , ...), et pas seulement les Cl^- . La mobilité des ions hydroxyle (OH^-) est bien supérieure à celle des autres espèces en solution, et leur concentration est de l'ordre de 10^{-1} mol/L (pour un pH = 13). La contribution de ces ions au transport du courant, qui peut être définie par le nombre de transférence t_j , défini par l'équation (eq. 5-4) est donc importante. Dans l'hypothèse où la solution porale des différents bétons conserve une grande force ionique, et les pH du même ordre de grandeur, la migration peut être considérée constante entre les bétons.

$$t_j = \frac{i_j}{i_{\text{tot}}} = \frac{z_j \cdot c_j \lambda_j}{i_{\text{tot}}} \quad \text{Eq. 5-4}$$

- i_j : courant transporté par l'espèce
- i_{tot} : courant total
- Z_j : charge électrique de l'ion
- C_j : concentration ionique
- λ_j : mobilité ionique

Un autre paramètre qui n'est pas pris en compte est la chaleur dégagée par effet joule au cours de l'essai. Une augmentation de température induit une augmentation de la mobilité des espèces ioniques et donc une augmentation de l'intensité induisant un effet joule supplémentaire. Ainsi, moins les bétons résistent à la pénétration d'espèces ioniques plus l'essai risque d'exacerber leur grande perméabilité. Les bétons dont la charge passée au cours de l'essai est supérieure à 4000 C seront considérés comme très perméables. Nous considérerons que des nuances entre des bétons de ce type ne sont pas significatives.

En prenant en compte de ces incertitudes, cet essai sera considéré comme un indice de durabilité vis à vis du transfert d'espèces ioniques dans un béton saturé.

L'évolution des perméabilités aux ions chlorure des bétons au cours de leur hydratation est présentée dans la figure 5-5 (a, b). D'une manière globale, en considérant les bétons CVK à part, tous les bétons de même rapport E/L (TEM, PDV et SSA) présentent des perméabilités aux ions chlorure du même ordre de grandeur au jeune âge. De l'ordre de 4000 C pour les rapports E/L = 0,55 et de l'ordre de 3000 C pour les rapports E/L = 0,4.

Les bétons témoins semblent présenter une perméabilité relativement stable entre 56 et 91 jours. Les ciments à forte teneur en C_3S s'hydratent souvent rapidement et l'évolution de la microstructure au-delà de 28 jours est peu marquée, ce qui se traduit par une faible évolution des propriétés de transfert au-delà de cette échéance. Les bétons de rapport E/L 0,4 présentent une perméabilité aux ions chlorure inférieure d'environ 1000 C par rapport à celle des bétons de

*Chapitre 5 :
Propriétés des bétons*

rapport $E/L=0,55$. Limiter le rapport E/L permet donc de diminuer la perméabilité aux ions chlorure des bétons composés de ciment portland, mais dans une moindre mesure que par l'utilisation d'une pouzzolane.

La substitution de ciment par de la poudre de verre permet de réduire significativement la perméabilité aux ions chlorure à long terme. À 28 jours, les bétons formulés avec la PDV présentent des perméabilités du même ordre de grandeur que leurs homologues sans addition. C'est entre 28 et 56 jours que la perméabilité diminue significativement, ce qui est attribué à la pouzzolanicité de l'addition (Shayan et al. 2004). Par ailleurs, l'effet du rapport E/L semble moins marqué à long terme, ce qui se traduit par des perméabilités proches pour $E/L=0,4$ et $E/L=0,55$.

L'utilisation de CVK rend les bétons au jeune âge plus susceptibles aux environnements contenant des chlorures. L'effet de dilution peut être important au jeune âge, mais c'est également l'ajout de chaux contenue dans les cendres qui, comme il a été discuté à propos ses résistances en compression, peut ralentir l'hydratation du ciment par mobilisation d'ions Ca^{2+} (Lecoq 1993), et favoriser la pénétration des chlorures. La réactivité apparaît toutefois significative à long terme ; elle se traduit par une diminution significative de la perméabilité entre 28 et 91 jours. L'addition semble donc réagir sur le long terme où les perméabilités se rapprochent de celles du témoin, mais n'améliorent pas la pénétration des chlorures comme le feraient des cendres volantes normalisées.

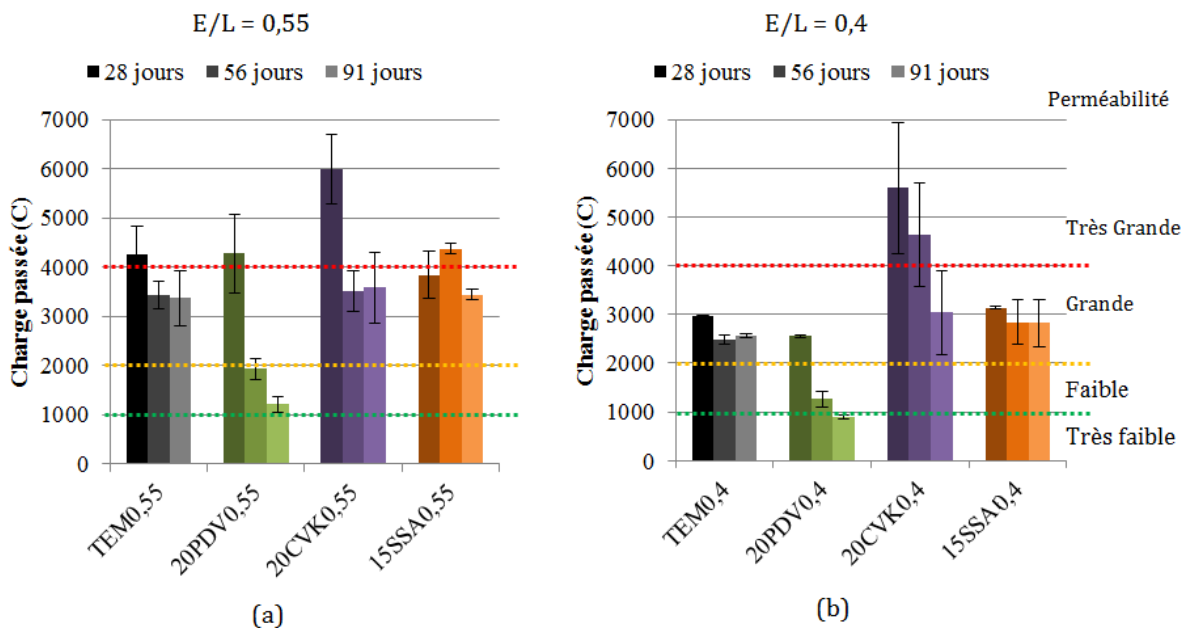


Figure 5-5 : Perméabilité aux ions chlorure des bétons muris 28, 56 et 91 jours. (a) bétons de rapports $E/L = 0,55$ (b) bétons de rapport $E/L = 0,4$.

En ce qui concerne les bétons qui incorporent 15% de cendres de boues d'épuration, les perméabilités aux ions chlorure évoluent peu entre 28 et 91 jours, ce qui tend à montrer que la microstructure évolue peu à partir de 28 jours. Cela rejoint les résultats précédents où il semble que la réactivité de cette cendre apparaisse au jeune âge et soit moins significative à plus long terme. Le rapport E/L a toutefois son importance puisqu'à long terme (91 jours) diminuer le rapport E/L de 0,55 à 0,4 permet d'améliorer la capacité à résister à la pénétration des ions chlorure en passant une charge de 3400 à 2800 coulombs. L'incorporation de SSA ne modifie pas

significativement les propriétés de transfert des chlorures lorsqu'ils substituent 15% du ciment. Les bétons testés restent dans la même plage que leurs ceux de même E/L confectionnés avec du ciment uniquement.

V. Relation perméabilité aux ions chlorure/résistance en compression

Il est généralement admis que les performances mécaniques d'un béton ne peut pas être directement couplées à sa durabilité, notamment ceux dont le liant incorpore des additions minérales (Basheer, 2001). S'intéresser à la relation entre la perméabilité aux ions chlorure et les résistances en compression des bétons (figure 5-6) peut en revanche apporter une vue globale sur l'hydratation et sur l'évolution des propriétés mécaniques et de transfert.

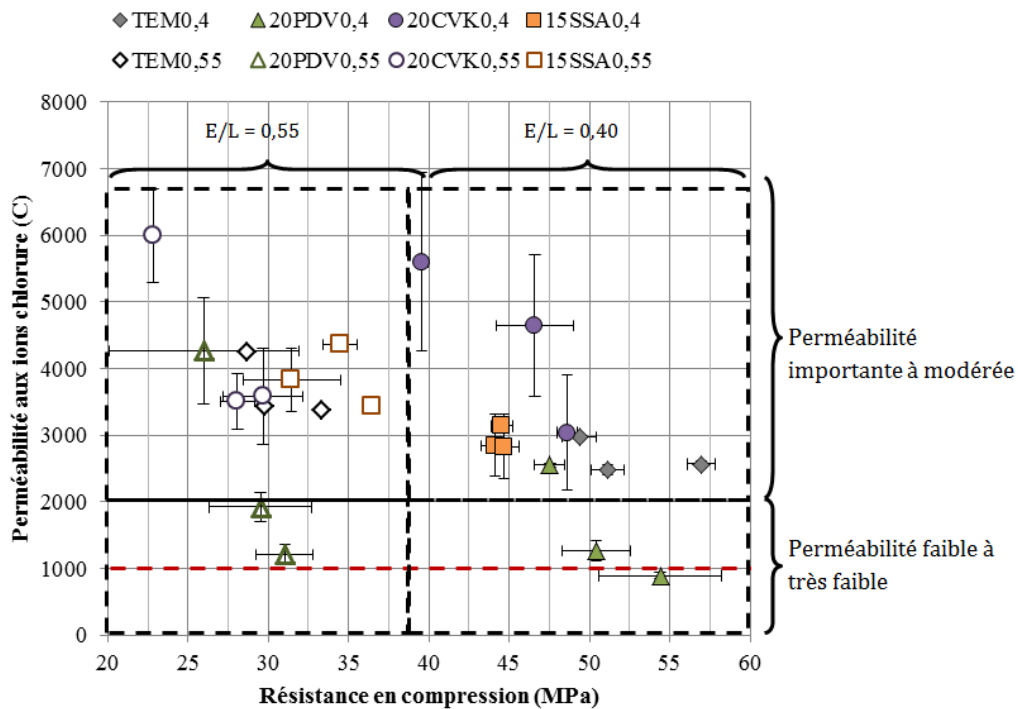


Figure 5-6 : Relation entre la perméabilité aux ions chlorure et les résistances mécaniques. Marqueurs pleins : E/L 0,4 ; marqueurs vides : E/L = 0,55. L'absence de barre d'incertitude indique une erreur inférieure à la taille du point.

Ainsi, les bétons testés présentent différents comportements. Les bétons témoins prennent quelques MPa entre 28 et 58 jours (6 MPa pour E/L = 0,55 et 8 pour E/L = 0,4) ; mais ne gagnent que très peu en termes de transfert d'ions Cl⁻. Sur ces mêmes échéances Les bétons incorporant des cendres de boue d'épuration évoluent peu (0,55) voire pas (E/L=0,4), que ce soit en termes de résistances mécaniques ou en termes de perméabilité aux ions chlorure. La réactivité de l'addition (chapitre 4) est toutefois non négligeable lorsqu'elle est mesurée sur pâte au jeune âge (28 jours). Ici, il apparait que la réactivité à long terme n'est pas importante, et que la cendre serait donc plutôt réactive à court terme.

Le comportement des CVK, diffère avec un retard notable dans le développement des résistances en compression et des propriétés de transfert. Ces propriétés rejoignent celles d'un béton témoin à long terme (91 jours).

Ce type de représentation (figure 5-6) montre également que les résistances sont principalement déterminées par le rapport eau/liant, mais que dans le cas des pouzzolanes, les propriétés de transfert ne sont aucunement liées aux propriétés mécaniques. La diminution importante de la résistance au transfert d'ions chlorure associé à l'utilisation de la poudre de verre traduit la participation de l'addition à la durabilité du mélange, alors que les résistances mécaniques restent dans la même gamme. Ainsi, que l'on utilise une fine inerte ou réactive, il est les résistances en compression des bétons sont à adapter avec les paramètres de formulation (dosage en liant, E/L, granulats), alors que la capacité à résister à la pénétration d'ions chlorure est directement liée à la réactivité de l'addition.

VI. Résistivité électrique des bétons

La résistivité ρ est la propriété intrinsèque d'un matériau à s'opposer au passage d'un courant. En termes électriques, elle est définie à partir de la résistance électrique (rapport entre la tension appliquée (U) et l'intensité résultante (I)), de d'un facteur géométrique (k) dépendant de la surface (S) et de la longueur (L) du matériau stimulé. Dans le cas d'un spécimen de géométrie clairement définie (cylindrique ou parrallélépipédique), la résistivité se traduit ainsi par la relation eq. 5-5 :

$$\rho = R \cdot k = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{L} \quad \text{Eq. 5-5}$$

En ce qui concerne la relation entre les propriétés de transport et la résistivité électrique, la loi d'Archie propose un modèle de résistivité de sols qui peut être adapté aux bétons (Andrade et al. 2010). Ainsi, la résistivité (ρ) d'un béton est liée, par la relation (eq. 5-6), à la résistivité de la solution interstitielle (ρ_o), à la tortuosité du réseau poreux (τ) et au volume saturée en eau (ϕ) de la porosité (ε) du matériau. Pour un béton saturé en eau, $\phi = \varepsilon$, et pour un béton sous saturé, $\phi < \varepsilon$.

$$\rho = a \cdot \rho_o \cdot \phi^{-\tau} \quad \text{Eq. 5-6}$$

La solution interstitielle d'un béton est particulièrement riche en ions et notamment en OH⁻ qui sont les principaux porteurs de charge d'une solution alcaline (dû à leur grande mobilité et leur grande concentration). La résistivité ρ_o (~10-100 $\Omega \cdot \text{cm}$) est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la résistivité ρ (~10-1 000 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}$) du béton (Andrade et al. 2010). Ainsi, dans un tel modèle, ce sont principalement le volume poreux (ε), le degré de saturation en eau (ϕ) et la tortuosité du réseau poreux (τ) qui participent à la résistivité d'un béton. La résistivité d'un béton est un indicateur de ses propriétés de transport

Par ailleurs, les auteurs (Andrade et al. 2010) ont proposé un modèle reliant le coefficient de diffusion des ions chlorure au à la résistivité électrique des bétons. Cette relation est basée

*Chapitre 5 :
Propriétés des bétons*

sur une des lois d'Einstein qui relie le mouvement des charges électriques à la conductivité du milieu (eq. 5-7). L'évolution du coefficient de diffusion effectif D_e varierait donc linéairement avec la conductivité électrique du milieu σ ($\sigma = 1/\rho$). Le coefficient de proportionnalité K_{Cl} est un facteur dépendant entre autre de la concentration en chlorure du milieu extérieur. D'après les mêmes auteurs, K_{Cl} peut prendre la valeur de $K_{Cl} = 20 \cdot 10^{-5}$ pour des concentrations comprises entre 0,5 et 1 mol/L.

$$D_e = K_{Cl}/\rho = K_{Cl} \cdot \sigma \quad \text{Eq. 5-7}$$

Les mesures de résistivité ont consisté à mesurer la résistance d'un spécimen saturé surface sèche et de géométrie connue, comme schématisé par la figure 2-18. Deux électrodes ont été placées à l'extrémité de l'échantillon (*e.g.* un cylindre). Le contact est assuré par un gel conducteur. Les électrodes sont soumises à une tension (U_0) et l'intensité est mesurée à partir de la tension aux bornes de la résistance R_Ω . Dix mesures à dix tensions U_0 différentes sont réalisées. Les résistivités sont calculées par la relation (eq. 2-15).

$$\rho = \frac{U_b \cdot R_\Omega}{U_\Omega} \cdot \frac{S_b}{L_b} \quad \text{Eq. 5-8}$$

Les résistivités électriques ont été calculées à partir des mesures de résistances qui ont été corrigées de la résistance de polarisation estimée à 1 k Ω . La figure 7-7 présente la résistivité des bétons.

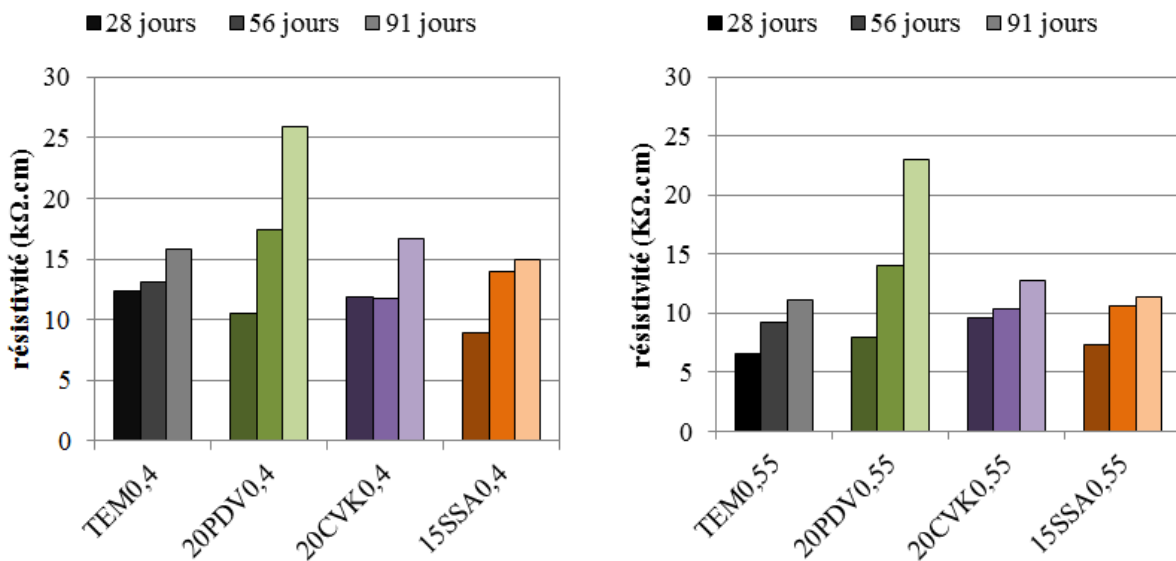


Figure 5-7 : résistivité électrique des bétons.

D'une manière générale, les résistivités rejoignent les tendances déterminées par l'essai de migration d'ions chlorure (ASTM C1202 1997). La diminution du rapport E/L permet d'améliorer les propriétés de transfert des différents bétons.

Les bétons témoins présentent une évolution peu marquée entre 28 et 91 jours. Entre ces deux échéances, leur résistivité passe de 12 k Ω .cm à 15,2 k Ω .cm pour un rapport E/L = 0,4 et de 8 à 11 k Ω .cm pour un rapport E/L = 0,55. L'utilisation de poudre de verre permet d'améliorer

significativement la résistivité des bétons. Pour les deux rapports E/L testés, la résistivité à 91 jours atteint 26 k Ω .cm (E/L=0,4) et 23 k Ω .cm (E/L=0,55).

Le comportement des bétons formulés avec les cendres CVK et les cendres SSA présentent un comportement très similaire à celui du témoin et les résistivités à long terme sont du même ordre : 15-16 k Ω .cm pour un rapport E/L=0,4 et 12-14 k Ω .cm pour un rapport E/L=0,55.

La relation entre la perméabilité aux ions chlorure et la résistivité électrique des bétons (figure 5-8) montre une certaine corrélation entre ces deux grandeurs. Les deux méthodes étant traduisent donc correctement les capacités qu'ont les espèces ioniques à migrer au sein du béton.

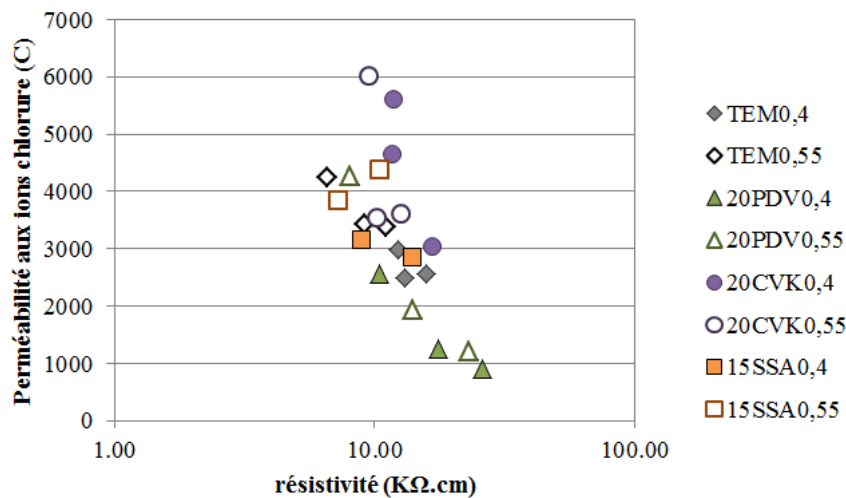


Figure 5-8 : relation entre la résistivité des bétons et les perméabilités aux ions chlorure.

Notons que l'axe des abscisses représentant les résistivités est représenté à l'échelle logarithmique. La relation logarithmique entre perméabilité aux ions chlorure et résistivité traduit aussi le fait que les bétons de bonne qualité vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure pourraient être mieux qualifiés par résistivité. En effet, les bétons dont la perméabilité aux ions chlorure est comprise entre 100 à 1000 C présentent une grande gamme de résistivité, allant de 40 à 250 K Ω .cm ; ainsi pour une faible amélioration de la perméabilité aux ions chlorure, la variation de la résistivité varie sur une gamme très large. Il convient de vérifier la reproductibilité, les erreurs et les biais de mesures de résistivité sur cette gamme avant de conclure sur une meilleure discrimination des bétons.

VII. Carbonatation

La carbonatation des bétons est un phénomène qui fait intervenir d'une part un processus physique de diffusion d'espèces dans un milieu gazeux ou aqueux, principalement le $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ et le $\text{CO}_{2(\text{gaz})}/\text{CO}_{3^{2-}(\text{aq})}$, d'autre part la réaction chimique de ces espèces ; *in fine* il est observé une formation de carbonates par consommation d'ions Ca^{2+} issus des hydrates ainsi qu'une chute du pH de la solution interstitielle associé à l'absence de chaux.

Chapitre 5 : *Propriétés des bétons*

Dans un milieu naturel ce processus peut s'avérer particulièrement lent puisque la cinétique dépend du type de béton, mais surtout des conditions environnementales, non maîtrisées (concentration en CO₂, humidité, température).

Dans cette étude, la carbonatation a été réalisée dans des conditions accélérées de 55% d'humidité relative (HR), 4%CO₂, 25°C. Dans ces conditions, on peut considérer que la concentration en dioxyde de carbone est suffisamment importante pour que le processus soit observable dans un temps raisonnable. Une gamme de taux d'humidité allant de 50% à 65% est reconnue pour être des plus délétères en ce qui a trait à la cinétique de carbonatation. Il peut être vu comme un compromis permettant d'obtenir un état hydrique suffisamment élevé pour permettre la dissolution du CO₂ et la précipitation du Ca²⁺ issu de la chaux. L'humidité relative est également suffisamment faible pour que le processus de diffusion soit opéré en phase gazeuse, donc avec une cinétique accrue.

Les bétons ont été muris 56 jours avant le début de l'essai afin de laisser le temps au ciment de s'hydrater et aux fines le temps de réagir. Pour les bétons témoins ainsi que les bétons formulés avec les CVK et les SSA, cela a pu être montré par l'évolution des résistances en compression ainsi que les perméabilités aux ions chlorure ; pour les bétons formulés avec la PDV, la réaction pouzzolanique n'est toutefois pas achevée puisqu'entre 56 et 91 jours une amélioration de la résistance à la pénétration des ions chlorure a pu être notée. Nous estimerons toutefois que la poudre de verre eu un effet significatif sur l'enrobage qui peut être caractérisé dès 56 jours.

À 56 jours, les bétons ont été séchés 14 jours à 50%HR, 25°C. Cela a permis d'évaporer une partie de l'eau porale et de s'approcher de l'état hydrique recherché. Puis les bétons ont été placés en enceinte de carbonatation. Nous estimons ici que l'humidité relative fixée permet d'obtenir un état hydrique similaire entre les différents bétons.

La cinétique de carbonatation, qui sera présentée dans un premier temps, a été opérée de manière radiale sur les cylindres 10x20mm. Une coupe transversale a permis de déterminer la profondeur de carbonatation par pulvérisation de phénolphthaléine.

Dans un second temps, nous avons cherché à déterminer l'évolution des propriétés de transfert des ions chlorure au cours de la carbonatation. Pour ce faire, des spécimens ont été préparés aux mêmes dimensions (Ø10x50 mm) que ceux utilisés dans un essai de perméabilité aux ions chlorure à 56 jours. Les spécimens ont ensuite été séchés de la même manière que pour la mesure de cinétique de carbonatation. Puis une face ainsi que le pourtour du spécimen ont été recouverts par un adhésif d'aluminium, laissant une face en contact de l'environnement (voir chapitre 2, partie III.3.2.4). Nous estimerons ainsi que la carbonatation a été réalisée de manière uni-axiale.

Notons qu'il s'est révélé impossible de mesurer une profondeur de carbonatation dans les bétons soumis à l'essai de perméabilité aux ions chlorure par le biais d'un test à la phénolphthaléine. D'une part, il est certain que l'essai de migration impacte des ions Ca²⁺, ce qui a certainement impacté la distribution de la portlandite dans la matrice cimentaire. L'essai de migration entraînerait une déstructuration du matériau, à l'instar de ce qui a pu être montré dans la littérature (Sánchez et al. 2008). C'est pourquoi les mesures de la cinétique de

carbonatation et celle de l'impact de la carbonatation sur la pénétration des ions chlorure ont été opérés sur des spécimens différents.

VII.1 Cinétique de carbonatation des bétons

La cinétique de carbonatation des bétons est souvent associée à un processus de diffusion qui est lié à la loi de Fick, d'après laquelle le flux de matière associé à la diffusion est proportionnel au gradient de concentration de cette matière. Ce qui, en une dimension se traduit par l'équation (eq. 5-9). Il est reconnu que la cinétique de carbonatation suit une loi selon laquelle la profondeur de carbonatation est proportionnelle à la racine carrée du temps (eq. 5-10) (Parrott et al. 1989; Papadakis et al. 1991; Thiery et al. 2007). Le coefficient de proportionnalité (eq. 5-11 et eq. 5-12) dépend à la fois du coefficient de diffusion du CO₂ dans le milieu (D_{CO_2}), de la concentration en CO₂ ($[CO_2]_0$), et de la teneur initiale en constituants se carbonatant, comme la chaux et les C-S-H. notons ici que dans le terme D_{CO_2} , interviennent différents paramètres (état hydrique du béton, porosité, température). Il faut noter que dans le cas des bétons considérés dans cette étude, seules les conditions environnementales contrôlées restent constantes ; la microstructure des bétons, leurs propriétés de transport, la teneur en portlandite diffèrent.

$$J_{CO_2} = -D_{CO_2} \frac{\partial [CO_2]}{\partial x} \quad \text{Eq. 5-9}$$

$$P_c = K\sqrt{t} \quad \text{Eq. 5-10}$$

(Thiery et al. 2007)

$$K = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2]_0}{n_{Ca(OH)_2}^i}} \quad \text{Eq. 5-11}$$

(Papadakis et al. 1989)

$$K = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2]_0}{n_{Ca(OH)_2}^i + n_{C-S-H}^i}} \quad \text{Eq. 5-12}$$

L'évolution temporelle de la profondeur de carbonatation des bétons incorporant des additions cimentaires alternatives est présentée dans la figure 5-9. Nos résultats rejoignent les études précédemment citées avec une proportionnalité en racine du temps de la cinétique de carbonatation. Le rapport E/L ainsi que les additions cimentaires alternatives influent sur la cinétique de carbonatation.

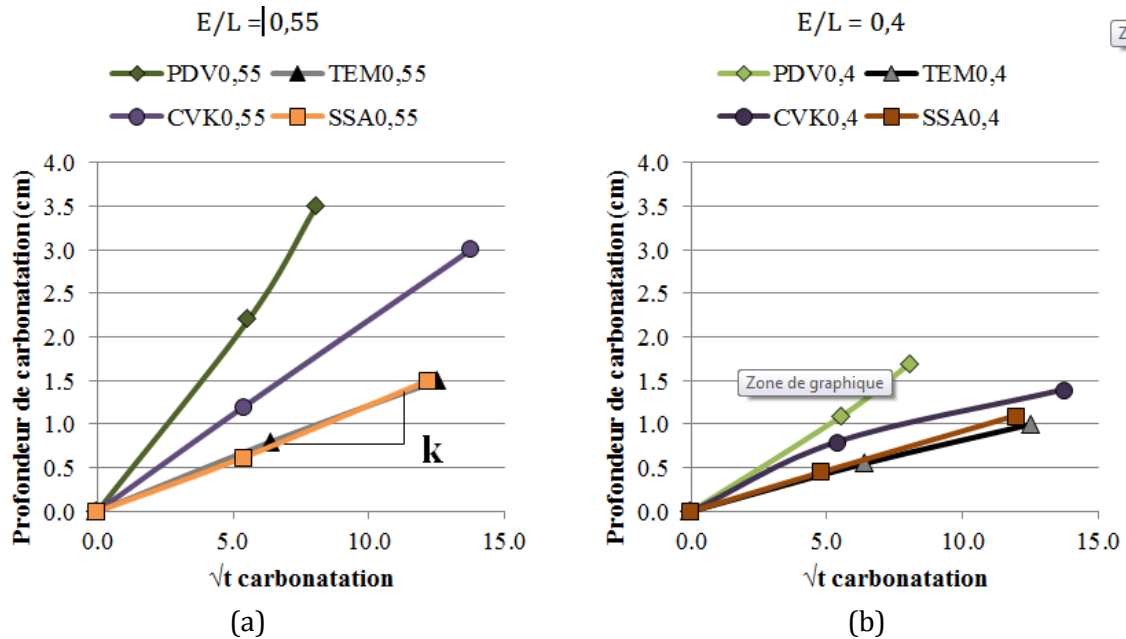


Figure 5-9 : Cinétique de carbonatation des bétons dans les conditions 55%HR - 4%CO₂. (a) E/L = 0,55 (b) E/L = 0,4.

Le calcul du coefficient Kc a été réalisé sur chaque point expérimental à partir de la relation eq. 5-10, et les vitesses ont été moyennées. Ce mode de calcul maximise l'erreur mesurée comparativement à une régression linéaire, et cette méthode est employée sur site (Parrott et al. 1989). Les valeurs déterminées sur chaque béton sont présentées par la figure 5-10.

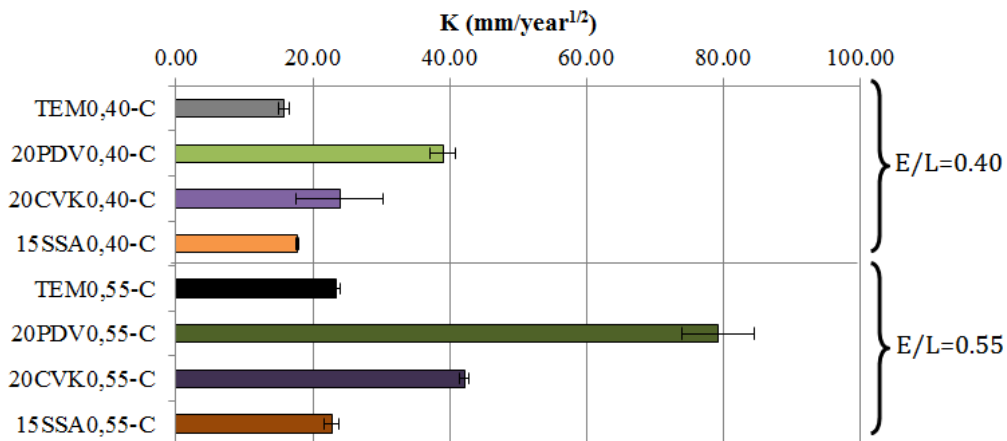


Figure 5-10 : Cinétique de carbonatation des bétons : coefficient de proportionnalité (K) entre la profondeur de carbonatation et la racine carrée du temps.

Comparée au témoin, la poudre de verre induit une forte augmentation de la cinétique de carbonatation du béton. La consommation de portlandite par réaction pouzzolanique et rend les bétons plus susceptibles à la carbonatation (Papadakis 2000). Le rapport E/L est important pour la carbonatation des bétons puisque l'augmentation de la cinétique est deux fois plus importante à E/L = 0,55 qu'à 0,4. Il est reconnu que l'utilisation de pouzzolanes consomme la chaux, ce qui dans un modèle tel que présenté dans l'équation (eq. 5-11), tend inéluctablement à augmenter la cinétique de carbonatation. Toutefois, il n'est pas certain que ce phénomène soit le seul à entrer en compte puisque la diffusion du CO₂ peut également varier entre les différents bétons. Il est noté par certains auteurs (Sanjuán et al. 2003; Hewlett 1998) que des conditions accélérées,

peuvent ne pas représenter le comportement des bétons en milieu naturel. Notamment lorsque les liants pouzzolaniques sont considérés. Il serait nécessaire, pour confirmer ces résultats, de vérifier sur site ce comportement puisque les conditions environnementales diffèrent significativement.

La substitution du ciment par les cendres volantes de papeterie tend à augmenter légèrement la cinétique de carbonatation des bétons par rapport au témoin. Cet effet est plus marqué avec un rapport E/L = 0,55. Plusieurs mécanismes peuvent être responsables de ce comportement. Tout d'abord, le réseau poreux peut n'être pas suffisamment densifié et segmenté par l'hydratation du ciment amenant à des propriétés de transfert importantes. Ensuite, la réaction du métakaolin peut consommer la chaux et, à l'instar du comportement des ciments pouzzolaniques, accélérer le processus de carbonatation.

Substituer 15% du ciment par les SSA n'impacte pas significativement la cinétique de carbonatation des bétons. Pour les deux rapports E/L, la variation de la cinétique de carbonatation, comparée au témoin est négligeable. La substitution du ciment par une addition chimiquement inerte peut entraîner une diminution de la teneur en chaux par effet de dilution du ciment. Dans le cas des cendres de boues d'épuration, la réactivité, quoique faible, de l'addition n'apparaît pas déterminante vis-à-vis du processus de carbonatation.

VII.2 Perméabilité aux ions chlorure des bétons carbonatés

Outre la chute de pH associé à la consommation de la portlandite la carbonatation entraîne également une évolution significative de la microstructure des bétons. L'évolution des propriétés de transfert des bétons a été évaluée au cours de la carbonatation des bétons. Au vu des différences significatives qui existent entre les cinétiques de carbonatation des divers bétons, il a été délicat de travailler à la fois à un degré de murissement équivalent et à une profondeur de carbonatation équivalente. Il a été choisi de considérer des bétons de même âge, et d'évaluer la perméabilité aux ions chlorure au cours de la carbonatation.

Il est généralement considéré que la précipitation de carbonates entraîne un raffermissement de la porosité totale, phénomène associé à la précipitation de calcite de volume molaire plus important que la portlandite. (Dias 2000) a également montré une diminution de la sorptivité de bétons de rapports E/L 0,5. D'autres auteurs (Ngala et al 1997) ont montré que parallèlement la porosité capillaire peut augmenter avec la carbonatation, ce qui est généralement associé à la décalcification des C-S-H. d'après ces auteurs (Ngala et al 1997), la carbonatation entraînerait une augmentation du coefficient de diffusion des ions chlorure, mais surtout, au cours du processus de diffusion ce seraient les interactions avec les C-S-H des pâtes seraient moins importantes.

La précipitation d'ions carbonates changent significativement la chimie de la solution interstitielle (Huet 2005), ce qui peut faire évoluer le transport de courant par les espèces ioniques en solution porale. Ainsi, la carbonatation entraîne une évolution de plusieurs paramètres dont les effets sur les propriétés de transfert des ions chlorure s'opposent. Dans la suite des travaux, nous considérons que les solutions contenues dans les cellules (NaCl 0,05N et NaOH 0,3N) suffisent à la migration ionique et au transport du courant.

Chapitre 5 :
Propriétés des bétons

La figure 5-11 présente l'évolution des perméabilités aux ions chlorure des bétons, dépendamment du traitement qui leur a été appliqué, *i.e.* mûrissement de 1 à 91 jours ou mûrissement de 1 à 56 jours puis carbonatation.

Les bétons témoins ainsi que ceux dans lesquels des CVK et des SSA ont partiellement remplacés le ciment présentent un comportement similaire. Pour un rapport eau/liant faible ($E/L = 0,4$), on peut observer une différence significative de l'évolution des perméabilités aux ions chlorure des bétons carbonatés comparativement à celles des bétons muris à 100% HR. Le béton témoin, confectionné au ciment portland, passe ainsi de 2500 C (mûrissement) à moins de 1000 C (carbonatation), et les bétons aux additions CVK et aux SSA passent de 3000 C (mûrissement) à moins de 2000 C. Le transfert des ions chlorures semble donc significativement améliorée pour ces bétons, ce qui rejoint certaine études de la littérature (Dias 2000; Ihekweba et al. 1996).

Pour un rapport E/L plus grand (0,55), il n'est pas possible de conclure à une évolution significative des propriétés de transport. D'une part certains essais présentent des variabilités importantes (20CVK0,55 et 15SSA0,5). D'autre part, les charges passées sont relativement grandes (de l'ordre de 4000 C) et il n'est pas possible de discriminer un comportement différent entre un béton muri et un béton en cours de carbonatation à de telles valeurs. On peut s'attendre à une compétition l'effet de la précipitation de carbonates dans le réseau poreux et la décalcification des C-S-H.

En ce qui concerne les bétons dans lesquels la poudre de verre substitue une fraction du ciment, la carbonatation progressive entraîne une amélioration des propriétés de transfert faces aux chlorures, quel que soit le rapport E/L. Ce comportement est par ailleurs plus marqué que lorsque les bétons sont muris à 100% HR. Ainsi, lorsqu'ils subissent un traitement de carbonatation à partir de 56 jours, les bétons semblent encore moins perméable aux ions chlorure que lorsqu'ils sont mûris.

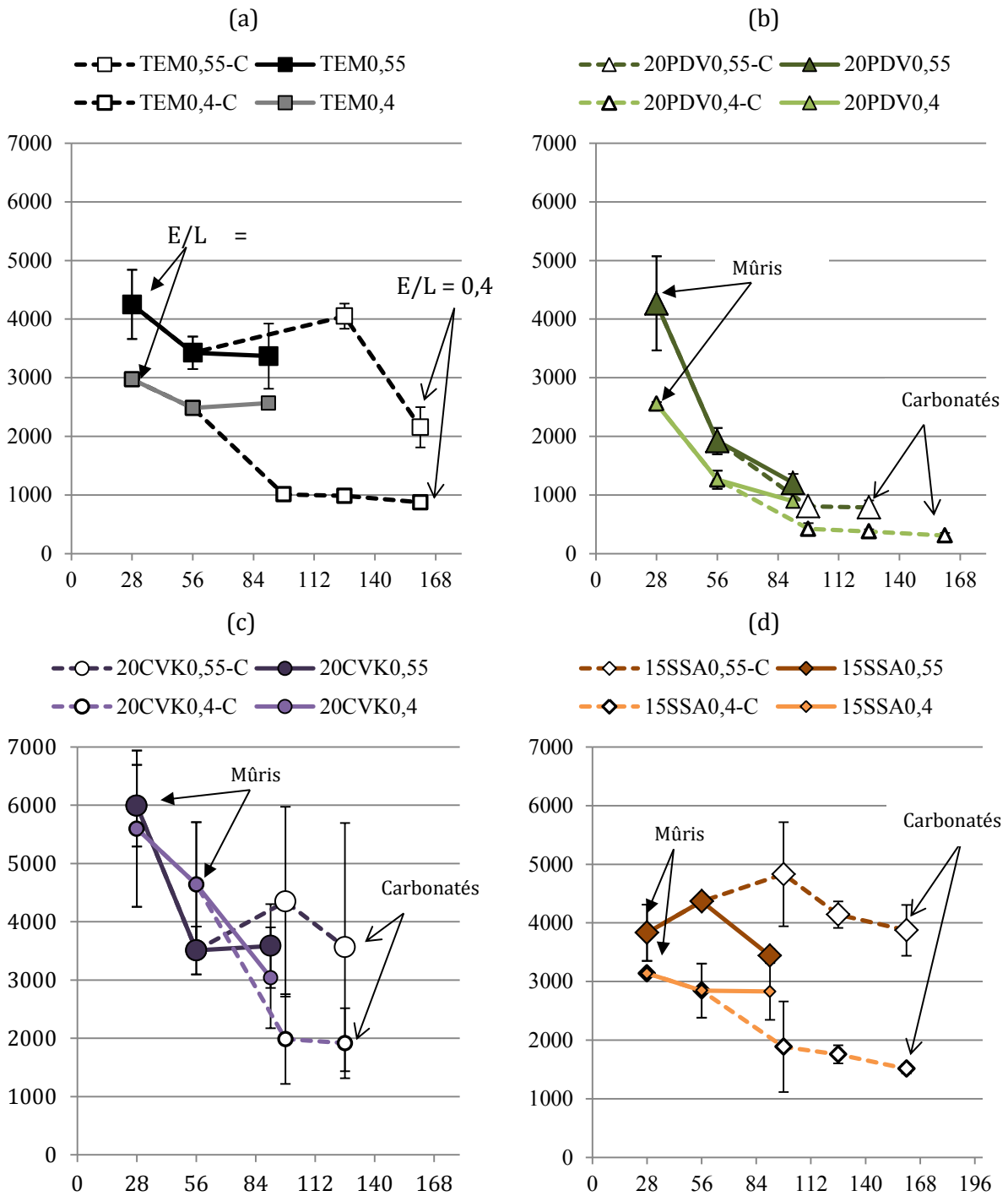


Figure 5-11 : Évolution de la perméabilité aux ions chlorure : dépendance du traitement.
Marqueurs pleins : murissement 100% HR ; marqueurs vides : carbonatation 55% HR, 4%CO₂ à partir de 56 jours.

Il est toutefois nécessaire de prendre en compte le fait que les bétons n'ont pas le même degré de carbonatation à une même échéance. En effet, les mesures sont réalisées aux mêmes échéances, mais à une même échéance, les différents bétons présentent une profondeur de carbonatation qui diffère significativement. L'évolution de la résistance à la pénétration des ions chlorure avec la profondeur de carbonatation est présentée dans la figure 5-12.

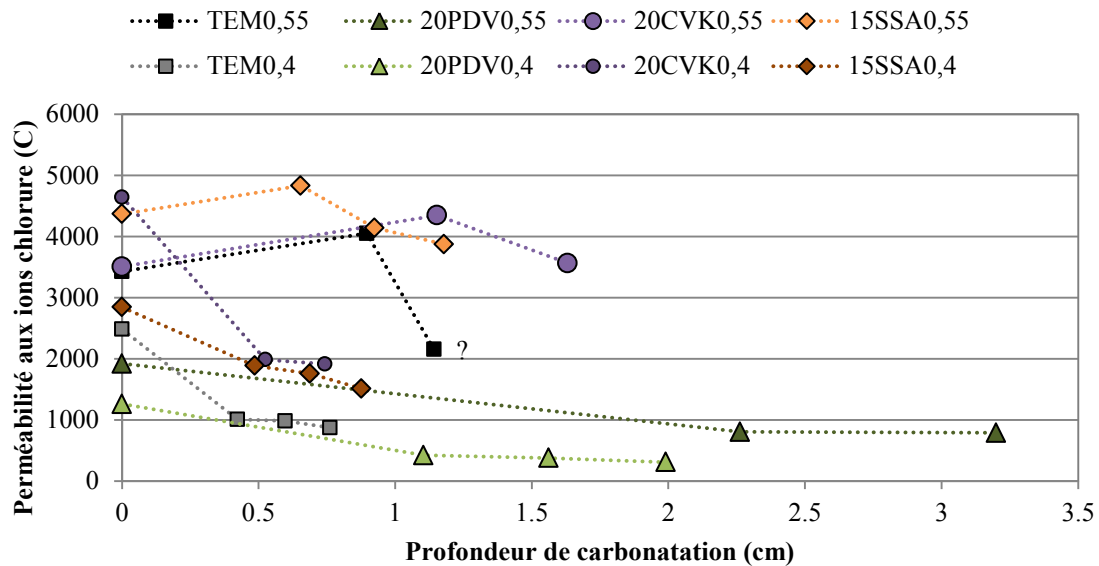


Figure 5-12 : Relation entre la perméabilité aux ions chlorure et la profondeur de carbonatation.

Ces résultats tendent à montrer que, dans le cas de l'utilisation d'un ciment GU ou de filler peu réactifs (CVK, SSA), un grand rapport E/L rend les bétons susceptibles à la carbonatation et, malgré des profondeurs de carbonatation plus importantes, la résistance des bétons à la pénétration des chlorures reste faible. Il convient donc de diminuer le rapport E/L pour que la cinétique de carbonatation soit limitée et que la carbonatation permette une amélioration des propriétés de transport ionique. La poudre de verre présente, pour un même temps de vieillissement, des profondeurs de carbonatation plus importantes que les autres types de bétons. Malgré tout, ces grands niveaux de carbonatation entraînent une limitation de la pénétration des ions chlorure. Ces différences de comportements entre les divers bétons exacerbent la variabilité de l'effet de la carbonatation de la matrice cimentaire vis-à-vis de la pénétration d'ions chlorure. Il est possible que l'évolution de la microstructure associée à un faible rapport E/L ou à l'incorporation d'une pouzzolane limite le transfert d'ions chlorure après carbonatation de la matrice cimentaire, ce que ne permettrait que la microstructure de bétons de grand rapports E/L composés de ciment ou incorporant de fillers moins réactifs que la poudre de verre.

VIII. Conclusions

Il a été montré dans ce chapitre que pour formuler des bétons avec des additions cimentaires de grande finesse (*i.e.* CVK et SSA), il est nécessaire d'augmenter significativement

Chapitre 5 :
Propriétés des bétons

de dosage en superplastifiant. Parallèlement, il est également nécessaire d'augmenter le dosage en entraîneur d'air avec ces additions. La poudre de verre ne nécessite pas de dosage différent d'un ciment pour les bétons testés.

La problématique de la quantification de l'absorption d'eau par les additions de grande porosité n'a pas pu être traitée exhaustivement. Il est certain que la demande en eau est en partie associée à ce phénomène. Mais une partie est également liée à d'autres processus qui peuvent faire intervenir les charges surfaciques, la finesse, la morphologie.

Les résistances en compression des bétons sont principalement influencées par le rapport eau/liant. Les fines impactent toutefois le développement et l'évolution des résistances mécaniques au cours du murissement des bétons. Les indices de performance des bétons atteignent, à long terme, 95% pour les bétons incorporant 20% de poudre de verre, alors qu'ils sont d'environ 80% au jeune âge. Cela est attribué à la réactivité pouzzolanique de l'addition. Les bétons incorporant les CVK présentent un gain en résistances mécaniques ralenti de 2 à 91 jours, mais les bétons atteignent des indices d'activité compris entre 85 et 90% à 91 jours. Les cendres de boues d'épurations semblent se comporter différemment. Leur contribution à jusqu'à 28 jours est assez importante, mais le développement des résistances mécaniques à long terme est faible entre 28 et 91 jours. Une différence majeure a été notée entre les deux rapports E/L testés. Un rapport E/L de 0,55 permettrait de meilleurs indices d'activité qu'un rapport E/L = 0,4. Cette tendance n'est pas comprise à ce jour.

L'évolution des résistances mécaniques n'est pas corrélée à l'évolution des propriétés de transfert des chlorures entre 28 et 91 jours. Les perméabilités aux ions chlorure des bétons témoins, mesurées selon la norme ASTM 1202, évoluent peu entre 28 et 91 jours. Le même comportement est remarqué pour les bétons incorporant des cendres de boues d'épuration, SSA. La substitution cimentaire à hauteur de 15% n'implique pas d'évolution particulière comparativement au béton témoin. La résistance à la pénétration des chlorures des bétons aux CVK est très faible à 28 jours ; un murissement permet d'améliorer significativement ces propriétés de transfert et obtenir une perméabilité aux ions chlorure similaire à celle du ciment ; indépendamment du rapport E/L. L'utilisation de 20% de poudre de verre en substitution du ciment diminue significativement la perméabilité aux ions chlorure des bétons.

Ces comportements ont également pu être mis en évidence par les mesures de résistivité électriques. Nous avons trouvé une bonne corrélation entre les valeurs de perméabilité aux ions chlorure et les valeurs de résistivité.

La carbonatation accélérée des bétons a montré que, dans les conditions environnementales imposées, la substitution de 20% du ciment par la poudre de verre augmente significativement la cinétique de carbonatation, pour les deux rapports E/L testés. Les cendres volantes de papeteries augmentent légèrement la cinétique de carbonatation, notamment pour un rapport E/L de 0,55. Les cendres de boues d'épuration ne modifient pas la cinétique de carbonatation, indépendamment du rapport E/L.

L'évolution des propriétés de transfert au cours de la carbonatation peut engendrer deux comportements distincts. Pour les bétons de grand rapport E/L (E/L = 0,55) composés de ciment ou d'un filler, la carbonatation n'a pas eu d'effet significatif sur la migration d'ions chlorure. Les bétons de faible rapport E/L ou incorporant de la poudre de verre de rapport E/L =

Chapitre 5 :
Propriétés des bétons

0,4 et 0,55 présentent une amélioration significative résistance à la pénétration des chlorures lorsqu'ils ont été soumis à une carbonatation. La microstructure des bétons muris peut être un élément clé de l'impact de leur carbonatation sur leurs propriétés de transfert face aux ions chlorure.

Les additions cimentaires peuvent influencer les propriétés transfert de l'enrobage, face à la pénétration des chlorures ou du dioxyde de carbone. Dans un modèle de Tutti (Tutti 1982) elles présentent donc une certaine influence sur la période d'incubation. Par la suite, nous allons traiter l'effet des additions sur la corrosion des armatures d'une part dans une matrice cimentaire saine, qui constitue l'environnement de l'acier pendant la période d'incubation, et d'autre part dans le cas où la matrice cimentaire serait contaminée par les chlorures ou par carbonatation.

Références bibliographiques

- Aİtcin, P.-C., 1998. High-performance concrete, Taylor & Francis.
- Andrade, C., 1993. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. *Cement and Concrete Research*, 23, pp.724–742.
- Andrade, C. & Andrea, R., 2010. Electrical resistivity as microstructural parameter for modelling of service life of reinforced concrete structures. 2nd International Symposium on Service Life Design for Infrastructure, Delft, Netherlands, (October), pp.379–388.
- Andrade, C. & Renata, A., 2010. Concrete Mixture Design Based on Electrical Resistivity.
- ASTM C1202, 1997. Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete 's Ability to Resist Chloride ion Penetration. *Annual Book of ASTM Standards*, pp.1–6.
- ASTM C127, 2004. 01. Standard test method for density, relative density (specific gravity) and absorption of fine aggregate. *Annual book of ASTM standards*, pp.1–6.
- ASTM C128, 2004. Standard test method for density, relative density (specific gravity) and absorption of fine aggregate. *Annual book of ASTM standards*, (August), pp.1–6.
- Basheer, L., Kropp, J. & Cleland, D., 2001. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and building materials*, 15(2–3), pp.93–103.
- Dias, W., 2000. Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research*, 30(8), pp.1255–1261.
- Hewlett, P.C., 1998. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Edition),
- Huet, B., 2005. Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté . Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport. INSA Lyon.
- Ihekwa, N., Hope, B. & Hansson, C., 1996. Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete. *Cement and concrete Research*, 26(7), pp.1095–1107.
- Khayat, K.H. & Assaad, J., 2003. Air-Void Stability in Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal*.
- Lawrence, P., 2000. Sur l'activité des cendres volantes et des additions chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires. Mémoire de thèse Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- NF EN 206-1, 2004. NF EN 206-1 - Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité. Normalisation Française, (incide de classement P18-325-1).
- Ngala, V.T. & Page, C.L., 1997. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 27(7), pp.995–1007.
- Papadakis, V., Vayenas, C. & Fardis, M., 1991. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*, 46(516), pp.1333–1338.
- Papadakis, V.G., 2000. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 27(2), pp.1633–299.
- Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. & Fardis, M.N., 1989. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *AIChE Journal*, 35(10), pp.1639–1650.
- Parrott, L. & Killoh, D., 1989. Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete. *Cement and concrete research*, (11).

- Sánchez, I. et al., 2008. Microstructural modifications in Portland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 38(7), pp.1015–1025.
- Sanjuán, M. a., Andrade, C. & Cheyrezy, M., 2003. Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. *Advances in Cement Research*, 15(4), pp.171–180.
- Thiery, M. et al., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*, 37(7), pp.1047–1058.
- Tutti, K., 1982. Corrosion of steel in concrete. CBI Research Report no. 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden.

Chapitre 6.

Propriétés électrochimiques des aciers au contact des additions

Sommaire

I. Introduction.....	218
I.1 Quelques précisions à propos des essais de corrosion	219
II. Comportement des aciers en solutions interstitielles simulées	221
III. Comportement des aciers dans les mortiers armés	228
IV. Contamination aux chlorures.....	233
V. Enrobage carbonaté	238
VI. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	239
VI.1 Résistivité des enrobages	242
VI.2 Analyse des spectres d'impédance	244
VII. Conclusion.....	248
Références Bibliographiques.....	249

I. Introduction

Une des questions fondamentale de cette étude est de savoir si les additions cimentaires peuvent promouvoir ou à l'inverse, déstabiliser la passivité des aciers dans une matrice cimentaire. Un acier au carbone est dans un état passif dans un environnement particulièrement oxydant, dans lequel se forme une couche d'oxy-hydroxydes de fer qui limite la dissolution ultérieure de fer. C'est le cas dans une matrice cimentaire où le pH élevé favorise la passivation. Cette couche peut être déstabilisée et brisée localement, mais tant que l'environnement de l'acier permet un renouvellement de la couche d'oxyde, le film se répare. Lorsque l'environnement contient des espèces agressives, où qu'il y a une baisse du pH et/ou des espèces agressives, la dissolution du fer devient plus rapide que la formation d'oxy-hydroxydes passivant et l'acier passe dans un état de corrosion active. La passivité d'un acier peut ainsi être vue comme un processus dynamique où la couche de passivation de l'acier serait en perpétuel renouvellement, et ce renouvellement ne serait plus accompli en présence de chlorures ou lorsque le pH diminue.

Dans les bétons, les environnements agressifs sont souvent associés aux chlorures ou à une chute de pH dans l'environnement de l'acier, mais peuvent également apparaître lorsqu'il y a un manque d'oxygène et/ou une concentration en anions importante (Cl^- , SO_4^{2-}).

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au comportement des aciers dans différents environnements liés à l'incorporation d'additions cimentaires. Dans un premier temps, la stabilité des aciers vis-à-vis des additions a été évaluée en solutions dans lesquelles les additions ont été placées en équilibre à deux pH initiaux : pH neutre et pH=13, respectivement notés SEI#1 et SEI#2. La composition chimique de ces solutions a été analysée dans le chapitre 4. Nous nous intéresserons au comportement électrochimique d'un acier au carbone dans ces différents environnements.

Dans un second temps, le comportement électrochimique des aciers a été évalué en matrice cimentaire. Des mortiers « armés » ont été confectionnés. Les éprouvettes sont cylindriques et consistent en un acier de diamètre 6 mm enrobé d'un mortier d'un mortier normalisés (NF 196-1) dont le ciment portland a été substitué partiellement par une addition cimentaire. L'épaisseur d'enrobage étant de 1,2 cm. L'évolution des propriétés électrochimiques ont été suivies au cours du murissement du mortier entre 2 jours et 91 jours. Une fois muris, les mortiers ont été contaminés soit par des chlorures, soit par carbonatation. La contamination aux chlorures a été réalisée par des cycles d'immersion séchage dans une solution de NaCl à 30g/L. la carbonatation a été réalisée en enceinte régulée à 55%HR/4%CO₂ jusqu'à ce que l'environnement de l'acier présente un pH inférieur à 9, mis en évidence par pulvérisation de phénolphtaléine. Les différents spécimens sont récapitulés dans le tableau 6-1.

Avant de s'intéresser aux résultats tirés de ces deux études, nous allons donner, en complément de ce qui a été présenté dans le chapitre 3 sur les techniques expérimentales, un récapitulatif des différents essais qui ont été utilisés pour évaluer les propriétés électrochimiques des aciers.

Tableau 6-1 : récapitulatif, références et descriptions des différents mortiers et contaminations.

Référence	Description
TEM	100% ciment (témoin)
20PDV	20% poudre de verre
20CVK	20% cendre volante de la papeterie Kruger Kruger
15SSA	15% cendre de boue d'épuration
16SED	16% sédiment du lyvet calcinés
TEM-Cl#1	TEM contaminé aux chlorures - 20 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
TEM-Cl#2	TEM contaminé aux chlorures - 28 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
20PDV-Cl#1	20PDV contaminé aux chlorures - 20 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
20PDV-Cl#2	20PDV contaminé aux chlorures - 28 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
20CVK-Cl#1	20CVK contaminé aux chlorures - 20 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
20CVK-Cl#2	20CVK contaminé aux chlorures - 28 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
15SSA-Cl#1	15SSA contaminé aux chlorures - 20 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
15SSA-Cl#2	15SSA contaminé aux chlorures - 28 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
16SED-Cl#1	16SED contaminé aux chlorures - 20 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
16SED-Cl#2	16SED contaminé aux chlorures - 28 cycles immersion/séchage NaCl 30g/L
TEM-C	TEM carbonaté
20PDV-C	20PDV carbonaté
20CVK-C	20CVK carbonaté
15SSA-C	15SSA carbonaté
16SED-C	16SED carbonaté

I.1 Quelques précisions à propos des essais de corrosion

Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer le comportement des aciers. La cellule électrochimique est constituée de trois électrodes (électrode de travail/référence/contre-électrode). L'électrode de travail est l'acier à tester ; son potentiel est mesuré (potentiel libre) ou fixé (polarisation) par rapport à l'électrode de référence (SCE : électrode au calomel saturé) ; l'intensité est mesurée entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Les essais sont opérés en solution. Soit un acier et les autres électrodes sont directement immergés dans la solution à tester, soit le mortier armé est placé en solution conductrice avec les autres électrodes de manière à assurer une saturation de l'enrobage.

La mesure du potentiel de corrosion de l'acier (ou potentiel libre, potentiel mixte ou encore potentiel en circuit ouvert) constitue une indication de l'état électrochimique de l'acier où les réactions anodiques et cathodiques sont à l'équilibre thermodynamique. La figure 6-1 montre un exemple d'évolution de potentiel au cours du temps. La valeur du potentiel peut évoluer en début d'essai à cause d'une évolution des équilibres qui peut être par exemple due à une passivation progressive de l'acier (immersion d'un acier en solution alcaline, hydratation du mortier au jeune âge), à une évolution de la teneur en oxygène (immersion d'un mortier non saturé). Nous nous intéresserons par la suite uniquement aux valeurs de potentiel libre à l'équilibre.

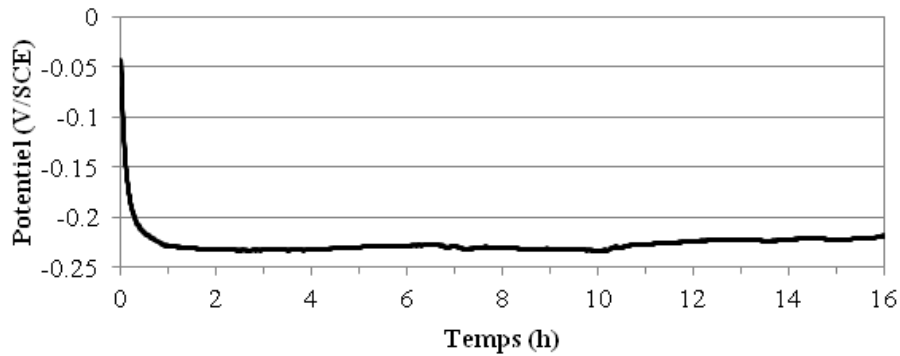


Figure 6-1 : Exemple d'évolution du potentiel en fonction du temps. Cas d'un acier enrobé d'un mortier.

Les intensités de corrosions (I_{corr}) ont été calculées à partir des mesures de résistances de polarisation (R_p). Les résistances de polarisation sont déterminées en polarisant les aciers entre plus et moins 0,25 mV/ E_{corr} , comme le montre la figure 6-2. Il est nécessaire d'atteindre un état de potentiel libre stable avant le début de la mesure pour éviter une évolution du potentiel de corrosion au cours des cycles de polarisation. La résistance de polarisation R_p est définie comme la pente à la droite de polarisation $\Delta U/\Delta I$. Dans le cas des mesures sur mortiers, les valeurs de résistances de polarisation mesurées sont également corrigées de la chute ohmique, associée à la résistance de l'enrobage R_e mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. La résistance de polarisation est ainsi calculée selon l'équation (Eq. 6-1). Dans le cas d'essais en solution, la chute ohmique a été négligée.

L'intensité de corrosion est ensuite calculée avec l'équation (Eq. 6-2), où β est un coefficient issu des droites de Tafel. Les valeurs de β ont été prises à 0,027 V pour un acier actif et de 0,056 V pour un acier passif. Par la suite, les intensités de corrosion ont ensuite été calculées à partir des mesures de résistances de polarisation.

$$R_p = \frac{\Delta U}{\Delta I} - R_e = \frac{dU/dt}{dI/dt} - R_e \quad \text{Eq. 6-1}$$

$$I_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad \text{Eq. 6-2}$$

Il convient de préciser que le coefficient β est issu des coefficients de transferts de charges anodiques et cathodiques. Les valeurs de 27 mV et 56 mV sont généralement utilisées pour des aciers respectivement passifs et actifs (Guangling 2000; Alonso et al. 1988). Toutefois, elles peuvent évoluer d'un système à l'autre. L'erreur associée peut atteindre un facteur 2, ce qui est faible comparé à une évolution d'un facteur 10 à 100 entre des systèmes en corrosion active ou passive.

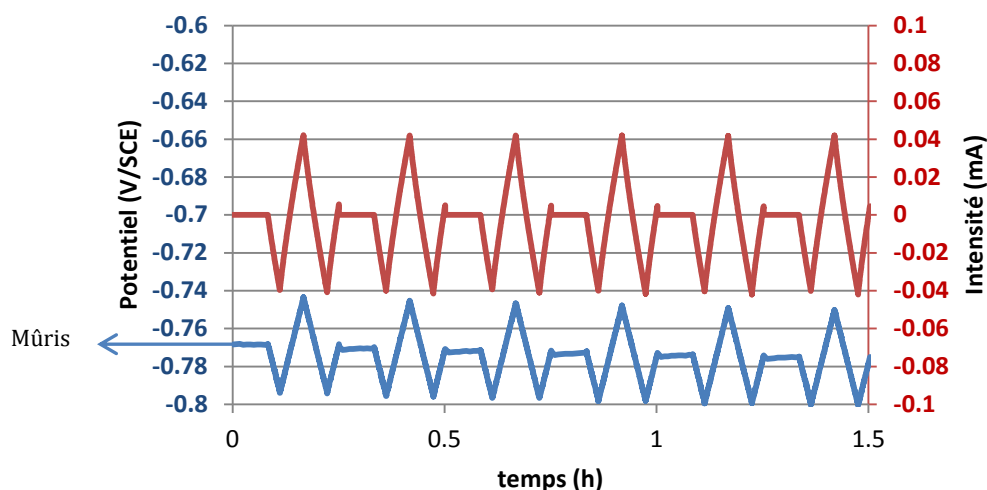


Figure 6-2 : Exemple de polarisation entre $-0,25$ et $+0,25$ mV/ E_{corr} .

Les essais de polarisation linéaire ainsi que les essais potentiostatiques permettent d'évaluer la stabilité de la passivité en perturbant l'acier par l'application d'une surtension ($+0,26$ V/SCE). La polarisation linéaire consiste à polariser l'acier entre $-$ et $+$ $1,2$ mV/SCE (par rapport à la référence) et à suivre l'évolution de l'intensité. L'essai potentiostatique consiste à polariser l'acier à $+0,256$ mV/SCE et à suivre l'intensité. Dans les deux cas, l'acier est fortement perturbé et sa réponse en intensité peut traduire son état passif/actif ainsi que la stabilité de la passivité. Alors que l'essai potentiostatique est réalisé à potentiel constant, la polarisation dynamique scanne toute une gamme de potentiels.

Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique a permis d'étudier les différents mécanismes de corrosion dans les différents systèmes étudiés. Cet essai sera présenté dans la partie qui lui est consacrée.

II. Comportement des aciers en solutions interstitielles simulées

Dans le chapitre 4, la mise en équilibre des additions cimentaires alternatives dans des solutions aqueuses de pH initialement neutre (SEI#1) ou alcalin (SEI#2) a eu pour but de simuler la mobilisation des ions en matrice cimentaire et d'analyser l'effet intrinsèque des additions sur une solution porale simulée. Nous cherchons ici à analyser le comportement des aciers face à ces environnements.

Les potentiels des aciers immergés en solution SEI#1 et SEI#2 sont présentés dans la figure 6-3, avec comme références les gammes de potentiels préconisés par (ASTM C876 1999) Les pH des différentes solutions sont également spécifiés.

Les solutions SEI#1 présentent des pH qui varient dans une gamme allant de 7 (solution témoin) à 12,6 (cendre volante de papeterie). Malgré la différence d'alcalinité des milieux, les potentiels des aciers varient assez peu : entre $-0,4$ V/SCE pour la référence et $-0,58$ V/SCE pour la solution associée aux cendres de boues d'épuration. Les pH des solutions SEI#1 associées à la

poudre de verre (PDV), aux cendres volantes de papeterie (CVK) et aux sédiments (SED) sont relativement grands ($11,2 < \text{pH} < 12,6$). Toutefois, les aciers présentent un potentiel compris entre -0,5 V/SCE et -0,6 V/SCE ce qui se situe dans une gamme où un risque de corrosion est important.

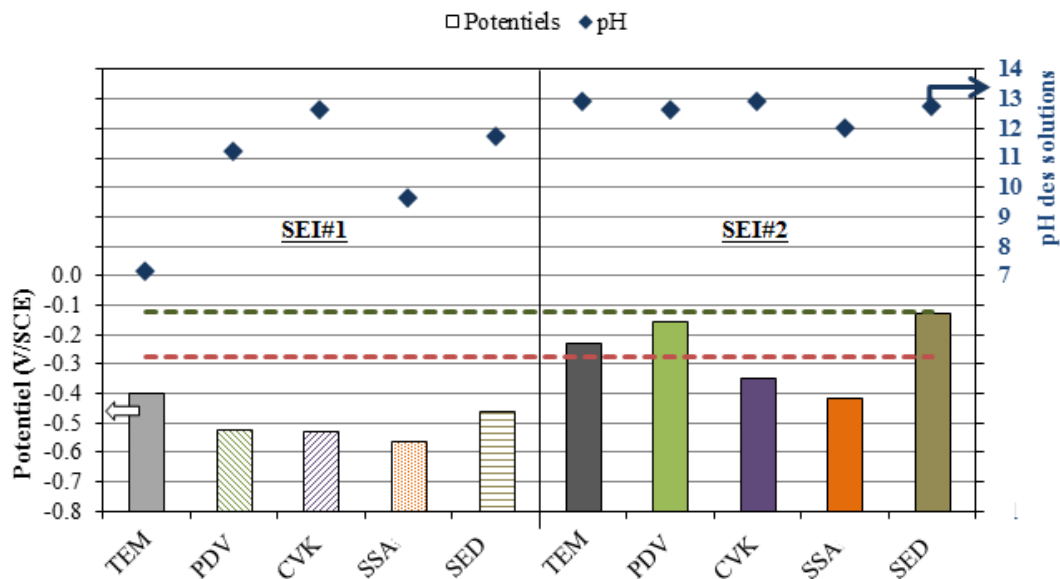


Figure 6-3 : pH des solutions SEI#1 et SEI#2, et potentiel des aciers immergés en solution SEI#1 et SEI#2. Les lignes pointillées représentent les valeurs de potentiels, spécifiés par l'ASTM C876, associées au risque de corrosion : faible pour $E > -0,125$ V/SCE ; incertain pour $-0,125 < E < -0,275$ V/SCE ; grand pour $E < -0,275$ V/SCE.

Les solutions SEI#2 sont alcalines ($12 < \text{pH} < 13$). Les potentiels des aciers prennent toutefois des valeurs assez différentes.

Dans la solution témoin ainsi que dans les solutions associées à la PDV et aux SED, les potentiels de corrosion sont compris entre -0,1 V/SCE et -0,25 V/SCE, gamme traduisant une passivité de l'acier. Dans les solutions associées aux CVK et aux SSA, les aciers présentent des potentiels libres inférieurs à 0,3, correspondant à un risque de corrosion.

Les résistances de polarisation des aciers ont été mesurées dans les différents systèmes considérés. Les valeurs n'ont pas été corrigées de la chute ohmique la résistivité de la solution est de l'ordre de la dizaine d'ohm, alors que les résistances de polarisation mesurées sont de l'ordre du kohm. La chute ohmique en solution a ainsi été négligée.

Les intensités de corrosion (I_{corr}) sont présentées dans la figure 6-4. D'après l'auteur (Broomfield 1996), une intensité de corrosion inférieure à $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ correspond à un état passif et équivaut, dans l'hypothèse d'une corrosion uniforme, à une perte d'épaisseur de l'acier inférieure à environ $1 \mu\text{m}/\text{an}$. Au-delà de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le processus de corrosion devient important et la perte de section de l'armature devient supérieure à $10 \mu\text{m}/\text{an}$.

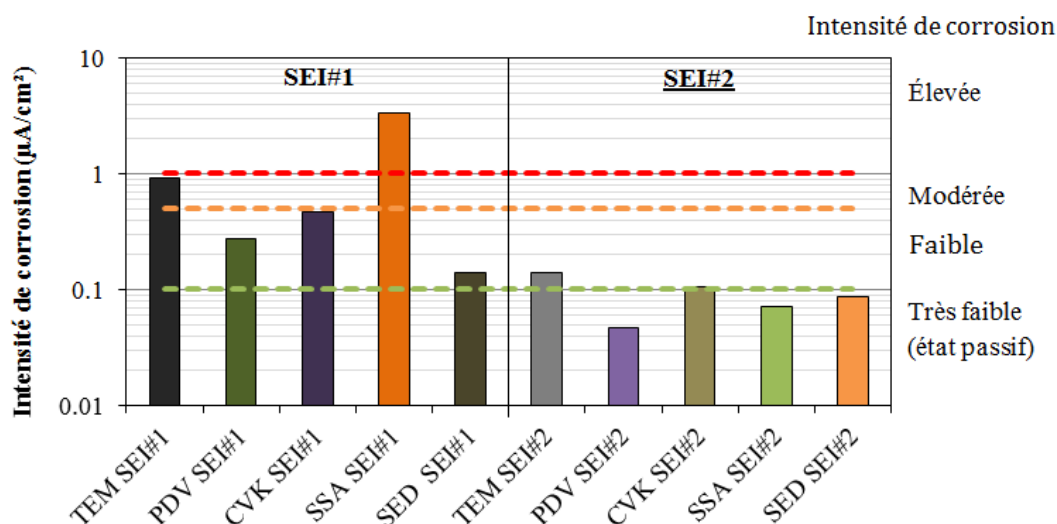


Figure 6-4 : Intensité de corrosion des aciers en solution. Les lignes pointillées correspondent aux plages d'intensité de référence (Broomfield 1996).

En solution SEI#1, le milieu correspondant aux SED permet à l'acier de limiter la cinétique de corrosion de manière conséquente puisque l'intensité de corrosion est de l'ordre de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. On peut également noter une intensité de corrosion des aciers assez faible dans les environnements PDV-SEI#1 et CVK-SEI#1, entre $0,1$ et $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui traduit une cinétique corrosion assez faible. Les environnements correspondant aux SSA et au témoin (eau distillée) présentent des intensités de corrosion importantes, supérieures ou égales à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Dans les milieux SEI#2, les aciers présentent des intensités de corrosion de l'ordre de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ces courants de corrosion sont faibles et correspondent à un état passif. Ainsi, malgré des valeurs de potentiels libres situés dans une zone à risque, les intensités de corrosion sont faibles.

Les essais potentiostatiques permettent de s'assurer de la stabilité de la passivité de l'acier vis-à-vis d'une polarisation extérieure relativement importante (proche du potentiel d'oxydation de l'eau). Polariser l'acier à $260 \text{ mV}/\text{SCE}$ peut être vu comme la mise en place d'une cellule de corrosion où l'acier constituerait l'anode et la contre électrode la cathode. La figure 6-5 présente les courbes d'intensité potentiostatique typiques de deux environnements, l'un passivant, l'autre non. Ces résultats sont issus des essais en solution où la poudre de verre a été placée en équilibre dans les solutions SEI#1 et SEI#2. Le fait d'imposer brusquement un potentiel de $260 \text{ mV}/\text{SCE}$ à t_0 détruit la passivation de l'acier et provoque la dissolution du fer, ce qui se traduit par une intensité relativement grande à $t=0$ (figure 6-5 (b)).

On observe, pour l'acier placé dans la solution SEI#1 une légère relaxation aux premiers instants jusqu'à une intensité de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. C'est un comportement qui, dans le domaine électrique, correspond à celui d'un condensateur. Par la suite (figure 6-5 (a)), l'intensité augmente tout au long de l'essai, jusqu'à un maxima de $9 \text{ mA}/\text{cm}^2$, après quoi une diminution peut être observée. Ce comportement traduit le comportement actif de l'acier. Après la perturbation initiale, les réactions d'oxydation du fer se mettent en place pour atteindre à un état de corrosion active permanent. L'intensité relevée est tout d'abord due à la dissolution du Fe en Fe^{2+} , éventuellement

à l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} . La cinétique de corrosion tout au long de l'essai dépend de plusieurs paramètres comme la cinétique de réaction ou le recouvrement de la surface par des oxydes.

La relaxation initiale de l'intensité mesurée sur l'acier en solution SEI#2 est plus rapide que celle mesurée dans la SEI#1, de plus elle atteint une intensité quasi nulle, inférieure à $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cela traduit la repassivation très rapide de l'acier. Des sauts d'intensité peuvent être remarqués tout au long de l'essai. Cela a été attribué à un certain bruit dans la mesure.

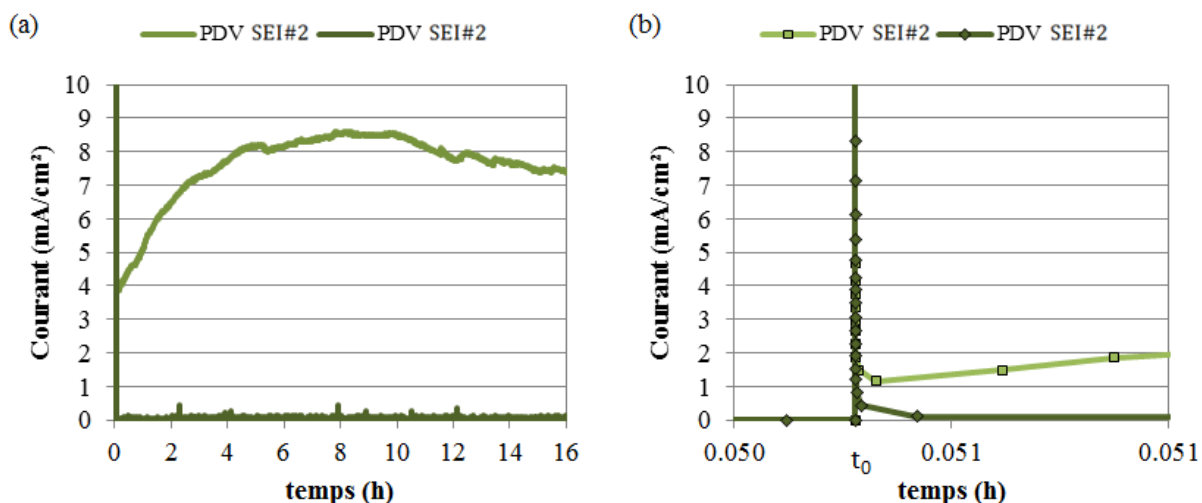


Figure 6-5 : Évolution de l'intensité des aciers, polarisés à 260 mV/SCE, immergés en solution SEI#1 et SEI#2 (a) suivie de l'intensité sur une durée de 16h (b) évolution aux premiers instants.

La figure 6-6 présente les résultats des essais potentiostatiques obtenus dans les différentes solutions. En ce qui concerne les solutions SEI#1, à l'exception de la solution associée aux sédiments (SED), tous les aciers apparaissent actifs en solution. Après l'essai, les aciers immergés dans les solutions associées aux CVK et à la PDV ont présenté des traces de piqûres qui traduisent une dépassivation locale. Ainsi, malgré un environnement alcalin, les aciers ne sont pas stables et la repassivation post dépassivation est localement inhibée. Par ailleurs, l'acier est apparu stable dans l'environnement SEI#1 associé aux sédiments, où le pH de l'ordre de 11. Ainsi le pH à lui seul ne peut pas être un paramètre assurant une passivation de l'acier. Il est nécessaire de vérifier expérimentalement la stabilité de l'acier.

Vis-à-vis des solutions témoin et associées aux SSA, les aciers ont présenté un mode de corrosion généralisée dans l'environnement SEI#1, ce qui traduit une faible activité générale de la surface de l'acier.

En solution SEI#2 tous les aciers sont stables. Cet environnement apporte une alcalinité suffisante pour la formation d'une couche de passivation stable. Dans de telles conditions, les différentes additions testées n'ont pas d'impact significatif sur la stabilité de la passivation.

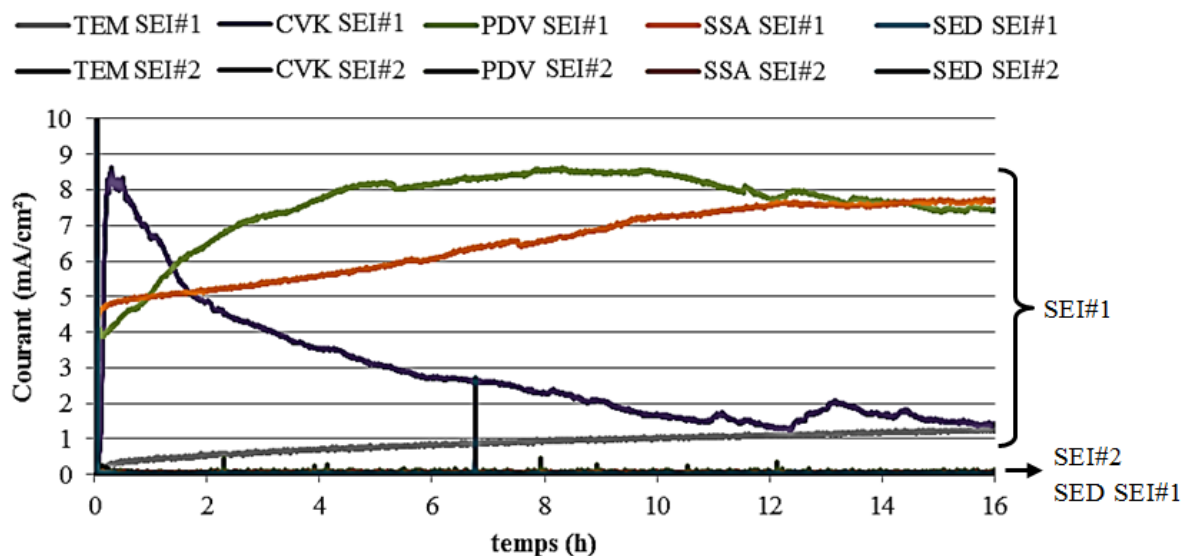


Figure 6-6 : Évolution de l'intensité des aciers en solution, polarisés à 260 mV/SCE.

Afin d'étudier plus en détail le comportement de l'acier au cours d'un balayage en potentiel (et non plus à potentiel fixe), les mesures de polarisation dynamique cyclique ont été réalisées sur les aciers en solution. La figure 6-7 présente le comportement d'un acier au carbone vis-à-vis des solutions avec la poudre de verre. En solution SEI#1, un petit plateau de passivation apparaît sur la courbe de polarisation entre -0,8 et -0,1 V. ce plateau peut être attribué au pH relativement grand de la solution SEI#1. Au-delà de $E = -0,1$ V, l'intensité augmente graduellement jusqu'à environ 1mA, traduisant l'activité d'une corrosion active. À un pH de 11,2, le potentiel théorique à partir duquel il y a dégagement d'oxygène est de 0,8 V/SCE. L'augmentation de l'intensité peut donc être attribuée à l'initiation de la corrosion, et le potentiel de piqûre de l'acier dans cet environnement est de $E_p = -0,1$ V/SCE. Le scan inverse (cathodique) coupe la courbe de montée (anodique) à $E_p = 0,6$ V/SCE, potentiel qui correspond au potentiel de repassivation. Cette non-réversibilité est caractéristique d'une activité de corrosion.

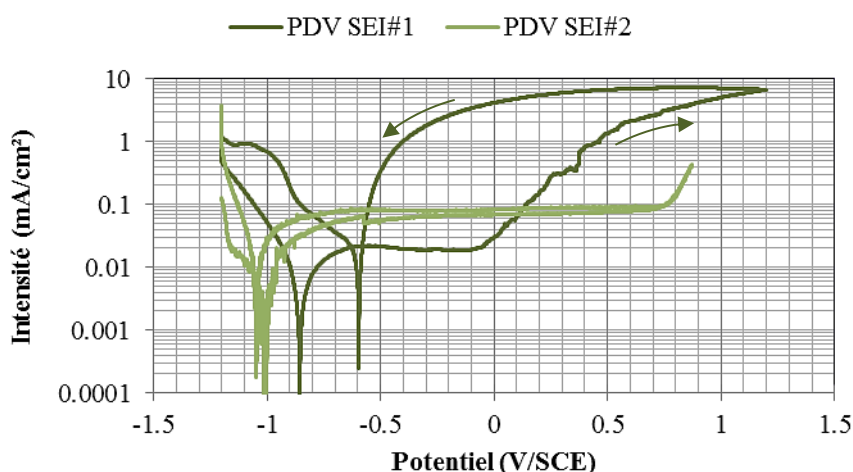


Figure 6-7 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2.

L'acier en solution PDV-SEI#2 est passif sur la plage allant de -0,67 V/SCE à 0,6 V/SCE. Le caractère passif est caractérisé par un plateau où l'intensité reste faible. Au-delà +0,7 V, c'est

l'oxydation de l'eau qui prend place accompagné d'un dégagement de dioxygène. L'évolution de l'intensité avec le potentiel apparait réversible, ce qui est caractéristique d'une passivation de l'acier.

La figure 6-8 présente la courbe de polarisation d'un acier au carbone vis-à-vis des solutions associées aux cendres volantes de papeterie. De même que pour la poudre de verre, un comportement hystérétique apparait en solution SEI#1. L'acier apparait stable jusqu'à un potentiel de $E=0,6$ mV/SCE, suite à quoi l'intensité augmente. L'oxydation de l'eau peut également prendre place à de tels potentiels. Toutefois, l'hystérésis qui apparait sur la polarisation cathodique traduit une rupture de la passivation. Des traces de piqûres après l'essai ont confirmé une rupture locale de la passivité. Le potentiel de piqûre serait ainsi de $0,6$ V/SCE et le potentiel de repassivation peut être estimé à $-0,7$ V/SCE.

En solution SEI#2, l'acier apparait passif sur un domaine allant de $-0,9$ V/SCE à $0,6$ V/SCE, ce qui est typique d'un acier passivé dans un pH alcalin.

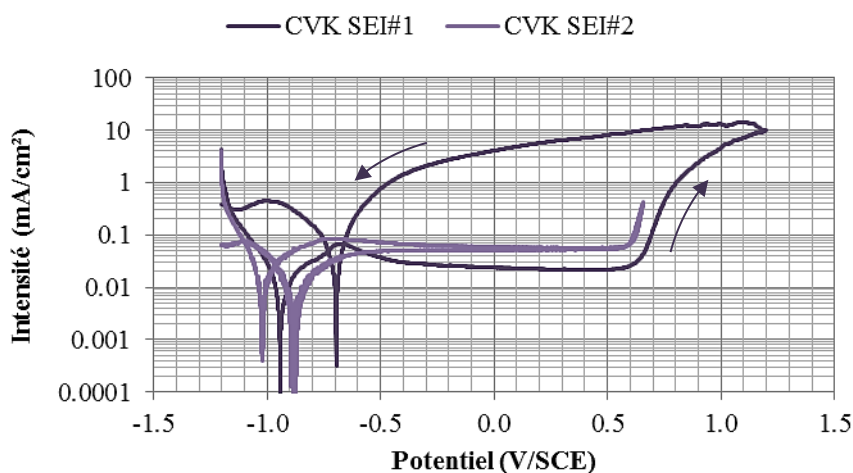


Figure 6-8 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2 associées aux cendres volantes de papeterie.

La figure 6-9 présente les courbes de polarisation des aciers vis-à-vis des solutions dans lesquelles les cendres de boues d'épurations (SSA) ont été placées en équilibre. En SEI#1, l'acier est actif. Le pH de la solution est trop faible pour permettre une passivation de l'acier. Ce matériau ne promeut donc pas la passivation des aciers. En solution SEI#2, l'acier est passif sur la gamme $-0,9$ - $+0,6$ V/SCE. Les SSA ne dégradent donc pas la passivité de l'acier dans ces conditions.

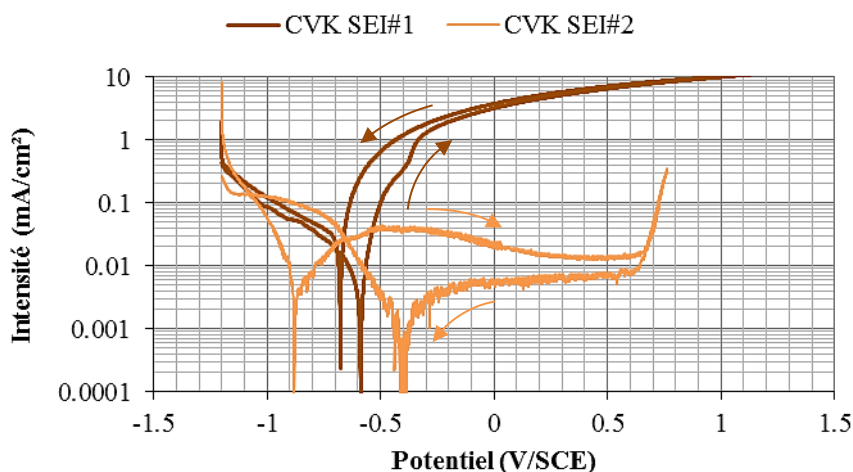


Figure 6-9 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2 associée aux cendres de boues d'épurations.

La figure 6-10 présente les courbes de polarisation des aciers dans les solutions associées aux sédiments. Malgré le bruit qui apparaît pour l'essai en solution SEI#2, on peut noter une passivité pour les deux spécimens, ce qui confirme les résultats obtenus avec l'essai potentiostatique. En solution, la mobilisation d'ions provenant des sédiments permet de passiver les aciers même en l'absence d'un apport extérieur d'ions hydroxydes.

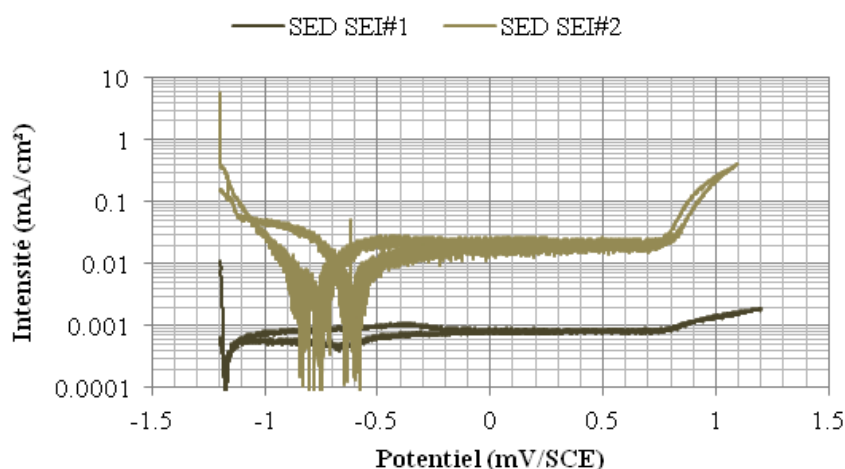


Figure 6-10 : Courbes de polarisation des aciers dans les solutions SEI#1 et SEI#2 associée aux sédiments.

En conclusion, certaines additions peuvent favoriser la passivité des aciers, même sans que le pH soit accru par l'ajout extérieur d'un hydroxyde (*i.e.* en SEI#1). La poudre de verre permet, lorsqu'elle est placée en équilibre dans l'eau, d'accroître le pH en relarguant les ions OH^- associés à la dissolution du Na_2O contenu dans le verre. L'acier acquiert ainsi certaine passivité mais qui n'est que partielle puisque susceptibles aux piqûres. Les CVK tamponnent le pH à 12,6, mais cela n'apparaît pas suffisant pour que l'acier développe une passivité suffisamment importante pour résister aux piqûres. Les sédiments présentent un comportement similaire et permettent au milieu testé de passiver correctement l'acier testé. En revanche, en SEI#1, les cendres de boues

d'épuration n'entraînent pas d'évolution significative du pH pour entraîner une passivation de l'acier dans le milieu testé.

En solution interstitielle simulée les additions ne semblent pas présenter de risque intrinsèque lorsqu'elles sont dans un environnement simulant une solution interstitielle d'un béton (SEI#2). L'alcalinité du milieu permet à l'acier de développer un comportement passif où la dissolution du fer est inhibée et limite la corrosion.

Afin de s'assurer de ces résultats, il convient de caractériser le comportement électrochimique des aciers dans des matrices cimentaires dans lesquelles les additions auront substitué une fraction du ciment Portland.

III. Comportement des aciers dans les mortiers armés

Les différentes propriétés des aciers ont été testées au cours du murissement de leur enrobage de mortier. Comme le montre la figure 6-11 les potentiels libres présentent une variabilité assez importante. À 2 jours, les potentiels sont relativement élevés, ainsi la croissance d'une couche de passivation n'est pas inhibée par les additions. À plus long terme, les aciers incorporés dans les systèmes tels que les mortiers témoins (TEM), ainsi que ceux incorporant la poudre de verre (PDV) ou les cendres volantes de papeterie (CVK) présentent des potentiels plus faibles, alors que ceux enrobés d'un mortier incorporant des SSA et des SED sont toujours relativement élevés. Une diminution de l'oxygène entraîne généralement une diminution du potentiel libre dans les matériaux cimentaires.

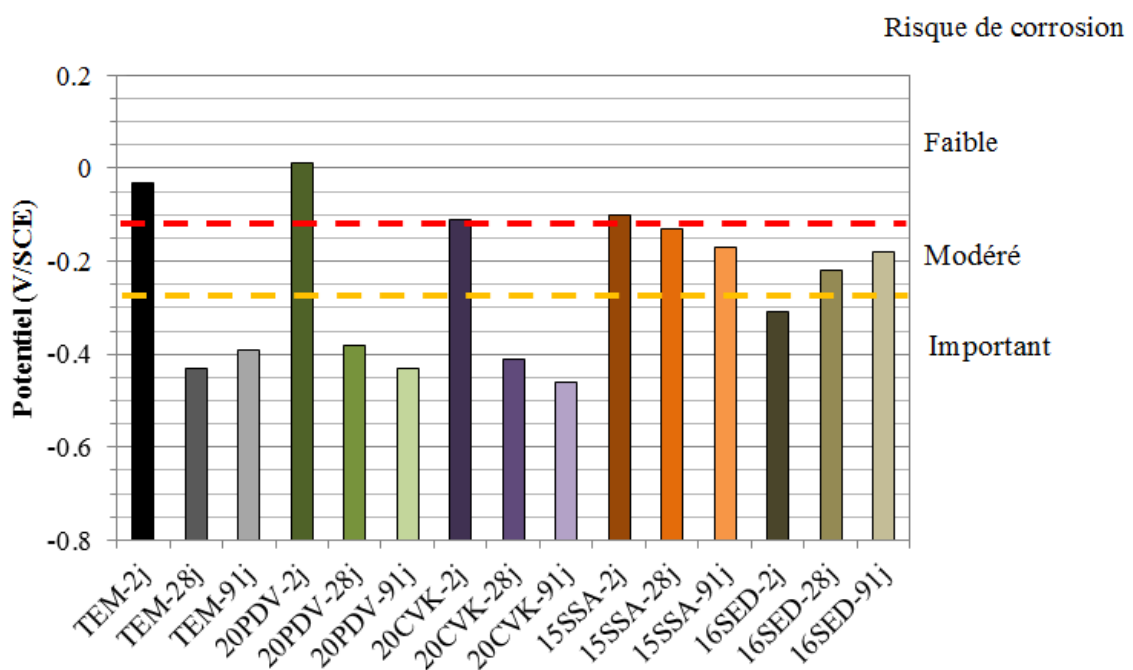


Figure 6-11 : Potentiels libres des aciers en mortiers armés. Les lignes pointillées représentent les valeurs de potentiels, spécifiées par l'ASTM C876, associées au risque de corrosion.

Par la suite les intensités de corrosion ont été calculées à partir des résistances de polarisation (Eq. 6-1 et Eq. 6-2). Elles sont présentées sur la figure 6-12. Les recommandations de (Broomfield 1996), reliant le courant de corrosion mesuré à l'état de corrosion de l'acier au sein du béton, sont également précisées sur la figure.

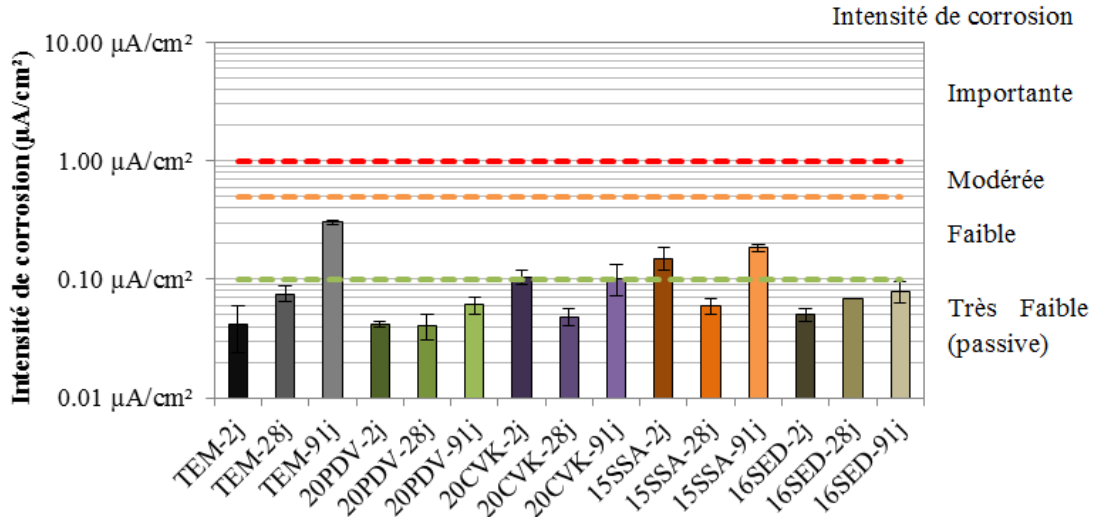


Figure 6-12 : Intensité de corrosion des aciers en mortiers armés.

Tous les aciers considérés restent dans une gamme de corrosion faible ou très faible. Les intensités associées aux aciers enrobés des mortiers 20PDV, 20CVK et 16SED sont inférieure à 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Les aciers incorporés dans le mortier témoin montrent une augmentation de l'intensité de corrosion. À 91 jours les intensités de corrosion apparaissent supérieures à 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. les intensités de corrosion des aciers dans les mortiers 15SSA sont également dans cet ordre de grandeur. Toutefois, les gammes d'intensité restent raisonnables vis-à-vis d'un risque de corrosion puisque les intensités de corrosion restent faibles.

Les essais potentiostatiques, (polarisation de l'acier +0,26 V/SCE et suivi de l'intensité pendant 16h) ont d'ailleurs montré la stabilité des aciers face à une surtension. La figure 6-13 présente le cas des échantillons témoins, les autres échantillons présentent les mêmes comportements.

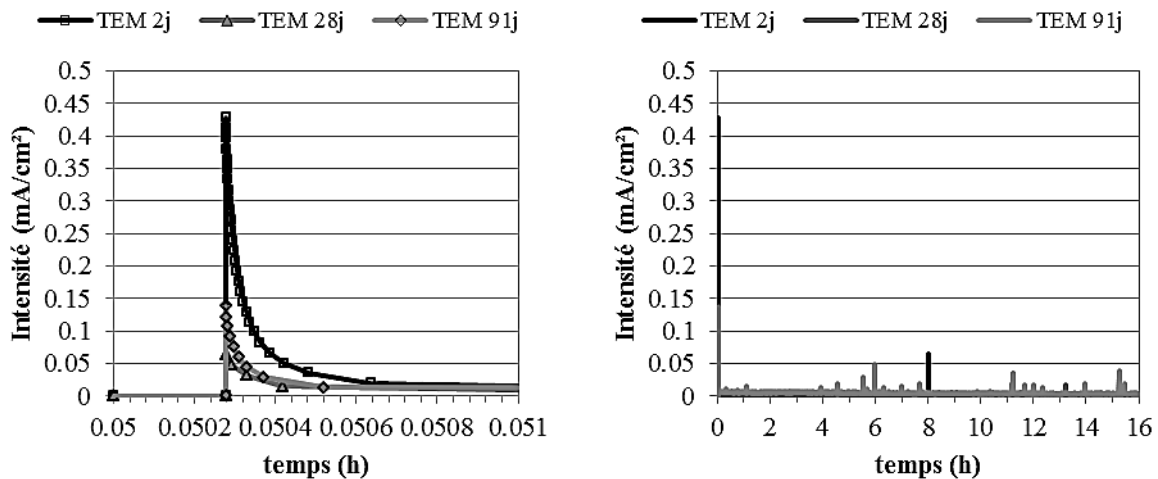


Figure 6-13 : Essai potentiostatique : intensité résultante d'une polarisation de l'acier à 26mV/SCE dans les mortiers témoins.

La polarisation de l'acier entraîne une dissolution du fer entraînant une augmentation de l'intensité (figure 6-13 (a)). La repassivation est ensuite très rapide (de l'ordre de la seconde) et la densité de courant devient quasi-nulle. Au cours des 16 h d'essai, des piqûres peuvent apparaître, entraînant une augmentation de l'intensité mesurée, mais la repassivation de l'acier quasi-instantanée permet de conserver une intensité très faible.

En ce qui concerne les courbes de polarisation dynamique (figure 6-14 et figure 6-15), tous les échantillons présentent un palier passif entre -0,4 et 0,7 V/SCE pour. Au-delà de 0,7 V/SCE, l'oxydation de l'eau prend place, aucune piqûre n'apparaît sur le domaine de passivité.

Certains pics peuvent apparaître dans la région -0,4 à -0,8V/SCE. Un pic majeur apparaît pour la grande majorité des aciers à un potentiel de -0,6 V/SCE. D'après la littérature (Andrade et al. 2001), ce pic correspondrait à l'oxydation du fer et des oxydes ferreux. Un faible pic apparaît dans certains échantillons à -0,4 V/SCE, qui pourrait être associé à la formation de magnétite Fe_3O_4 à partir de l'oxydation partielle de d'oxy-hydroxydes ferreux (Andrade et al. 2001).

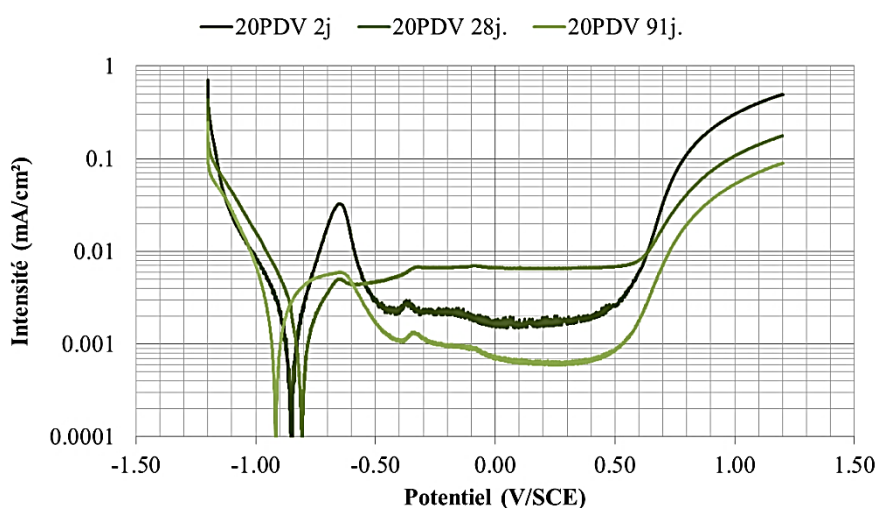


Figure 6-14 : Polarisation dynamique des aciers au cours de l'hydratation un enrobage de poudre de verre.

Finalement, les aciers sont stables dans les mortiers incorporant les différentes additions cimentaires évaluées au cours de cette étude. Les matériaux ne contiennent pas d'éléments nocifs qui déstabilisent les aciers lorsqu'ils sont incorporés en milieu cimentaire.

Il reste toutefois la question d'un éventuel effet des additions cimentaires sur le comportement des aciers lorsque le milieu devient contaminé par des chlorures ou par carbonatation. Les cinétiques de carbonatation ou de pénétration des ions chlorure ont été traitées dans le chapitre précédent (chapitre 5). Les deux parties qui suivent portent sur le comportement électrochimique des aciers une fois l'environnement de l'acier contaminé par des chlorures ou par carbonatation.

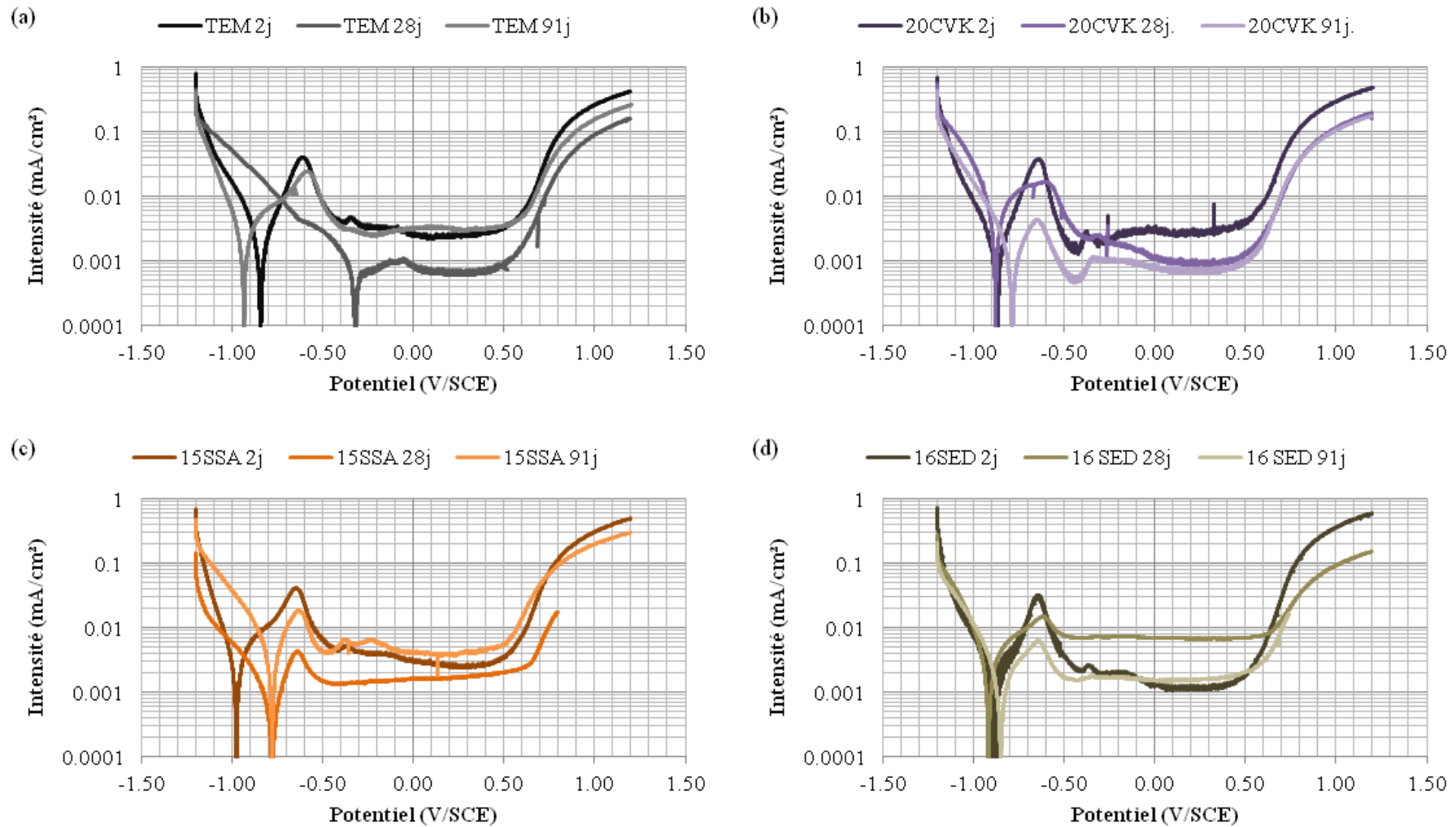


Figure 6-15 : Polarisation dynamique des aciers au cours de l'hydratation des différents mortiers enrobages (a) témoin 100% ciment, (b) 20% cendres volantes de papeterie, (c) 15% cendres de boues d'épuration, (d) 16% sédiments calcinés.

Chapitre 6

Propriétés électrochimiques des aciers au contact des additions

IV. Contamination aux chlorures

La contamination a été opérée par cycles d'immersion/séchage (5 jours immergés, 2 jours à l'air) dans une solution de NaCl de 30 g/L. Les mortiers armés présentent 1,2 cm d'épaisseur d'enrobage, les tests ont été effectués après 20 cycles et 28 cycles (équivalent à 20 et 28 semaines). Ces deux échéances seront notées Cl#1 et Cl#2. Par ailleurs, au vu de la faible épaisseur d'enrobage, le voisinage de l'acier est contaminé par les chlorures.

Les valeurs de potentiels libres des aciers (figure 6-15) sont situées dans une zone où le risque de corrosion est grand (ou incertain pour l'acier TEM-Cl#1).

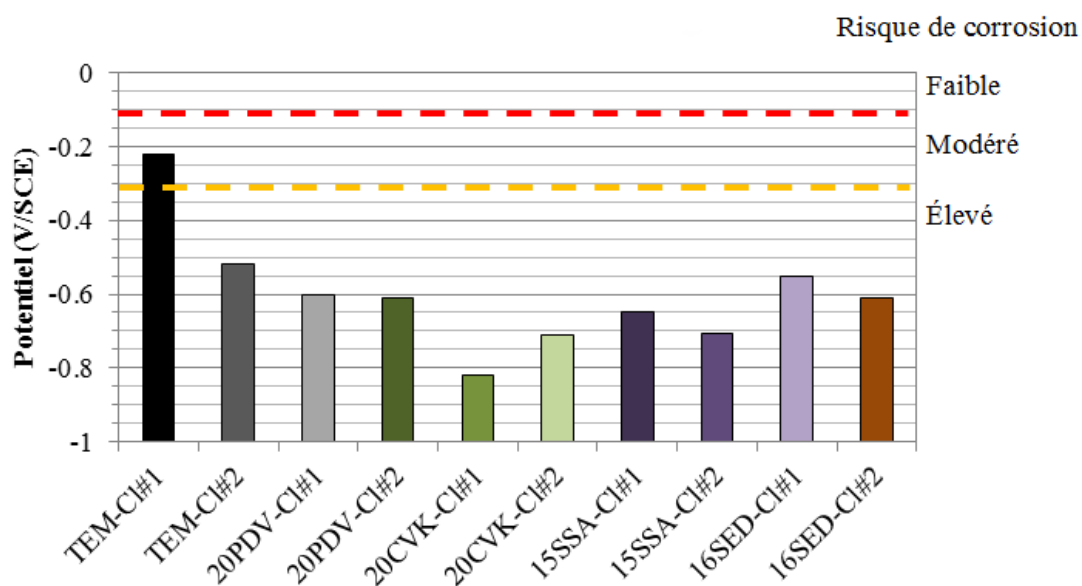


Figure 6-16 : Potentiel libre des aciers en mortiers contaminés aux chlorures.

Les intensités de corrosion (I_{corr}) ont été calculées à partir des mesures de résistances de polarisation, corrigées de la chute ohmique. Les valeurs de I_{corr} (figure 6-17) : sont situées dans une gamme assez large comprise entre 0,2 et 11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à des intensités de corrosion faible à grandes selon les critères de (Broomfield et al. 1996)

L'échantillon témoin semble présenter un I_{corr} légèrement inférieur aux autres spécimens. Et les spécimens intégrant des sédiments (SED) semblent sujets à une cinétique de corrosion accrue. On peut toutefois considérer que, mis à part l'acier incorporé dans SED-Cl#2, les aciers présentent des I_{corr} du même ordre de grandeur.

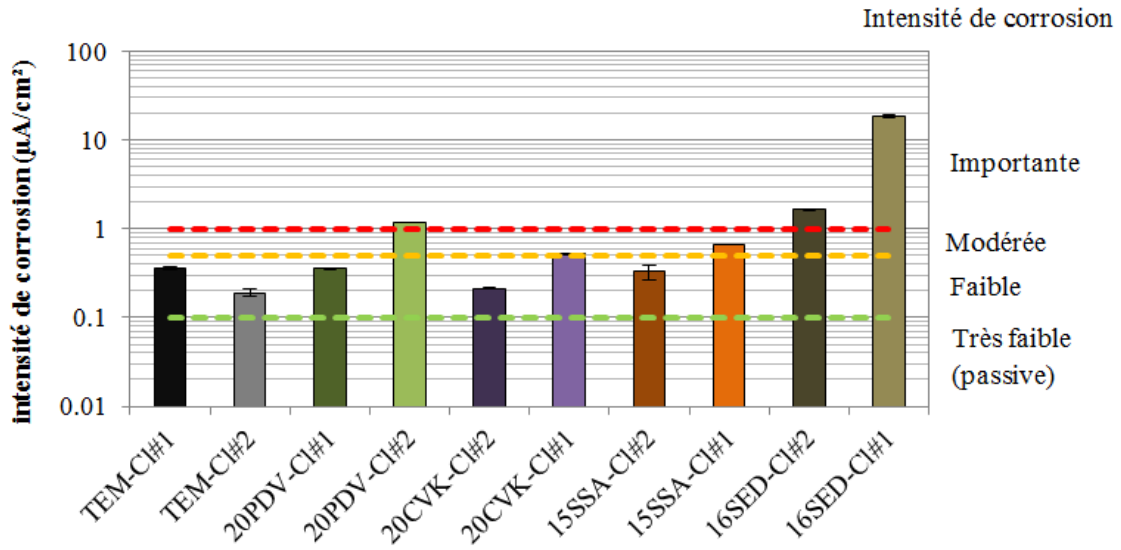


Figure 6-17 : Intensités de corrosion mesurées en mortiers contaminés aux chlorures.

Les essais potentiostatiques (figure 6-18) traduisent un comportement actif des aciers en milieu cimentaire contaminé par les chlorures. La polarisation des aciers à un potentiel de 260 mV/SCE provoque la dissolution active du fer, les aciers sont dépassivés et l'intensité débitée est ainsi comprise entre 0,1 et 0,5 mA/cm².

Dans un tel essai, l'intensité n'est pas corrigée de la résistivité liée à l'enrobage. Ainsi le courant dépend à la fois de la surtension par rapport au potentiel de corrosion, de l'oxygène disponible ou encore de la résistivité de l'enrobage.

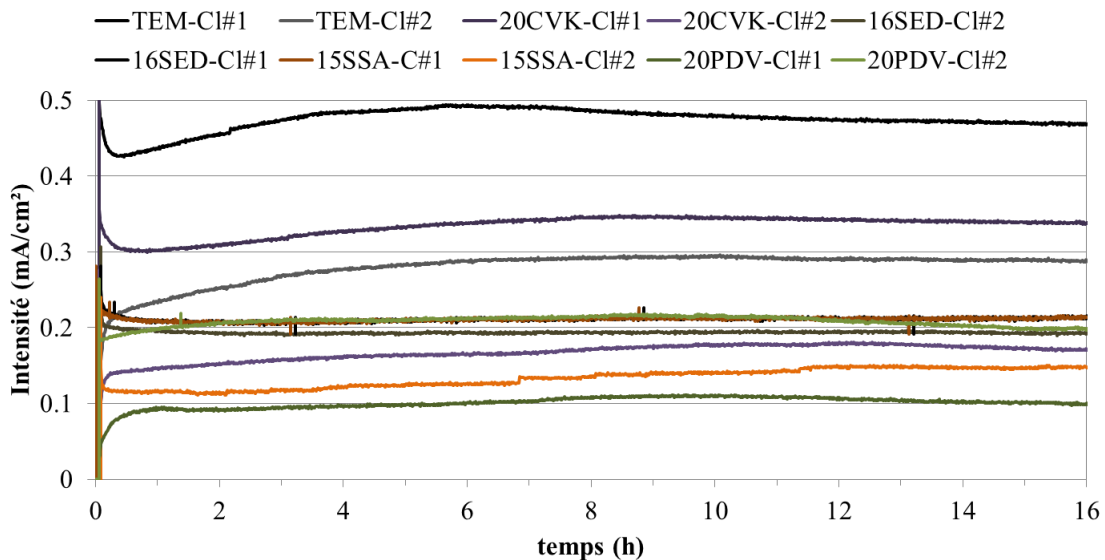


Figure 6-18 : Évolution dans le temps de l'intensité résultante d'une polarisation des aciers (0,256V/SCE). Enrobage contaminé par les chlorures.

Les courbes de polarisation dynamique des aciers enrobés d'un mortier témoin (figure 6-19) présentent deux types de corrosion active. Le spécimen TEM-CI#1 serait sujet à une corrosion par piqures. Le pic présent entre -0,8 V/SCE et 0,3 V/SCE traduit la croissance d'une couche passive. Le potentiel de corrosion est de -0,3 V/SCE au-delà duquel l'intensité augmente significativement

signe d'une corrosion active. L'acier est ainsi susceptible aux piqûres. L'intensité mesurée sur le spécimen TEM-Cl#2 est croissante entre -0,9 V/SCE et 1,2 V/SCE. La dissolution de l'acier n'est donc pas inhibée.

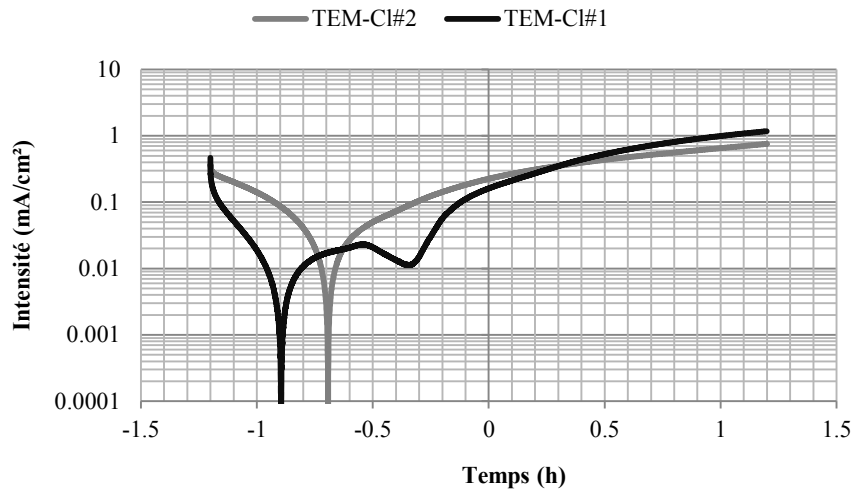


Figure 6-19 : Courbes de polarisation des aciers dans un enrobage contaminé par les chlorures.

Les courbes de polarisations des autres spécimens (figure 6-20) montrent deux types de comportements. À l'exception des spécimens 20PDV-Cl#2 et 20CVK-Cl#2, les aciers présentent un palier passif entre leur potentiel de corrosion jusqu'à leur potentiel de piqûre, compris entre -0,1 et -0,3 V/SCE. Le décrochage dans l'évolution de l'intensité pour des potentiels supérieurs au potentiel de piqûre est associé à la dissolution du fer. Ainsi, seuls les aciers des mortiers armés 20PDV-Cl#2 et 20CVK-Cl#2, qui ne présentent pas de palier passifs, se corrodent d'une manière généralisée. La majorité des aciers présentent un mode de corrosion par piqûres, typique de la corrosion des aciers passifs exposés aux chlorures.

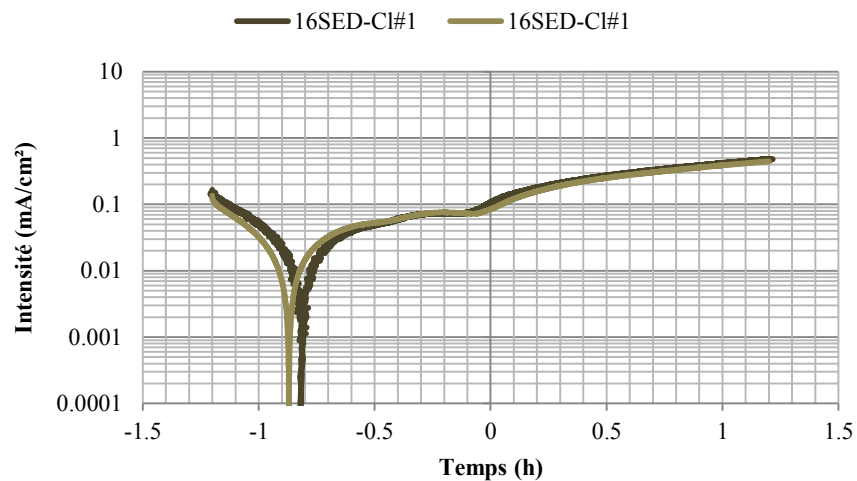
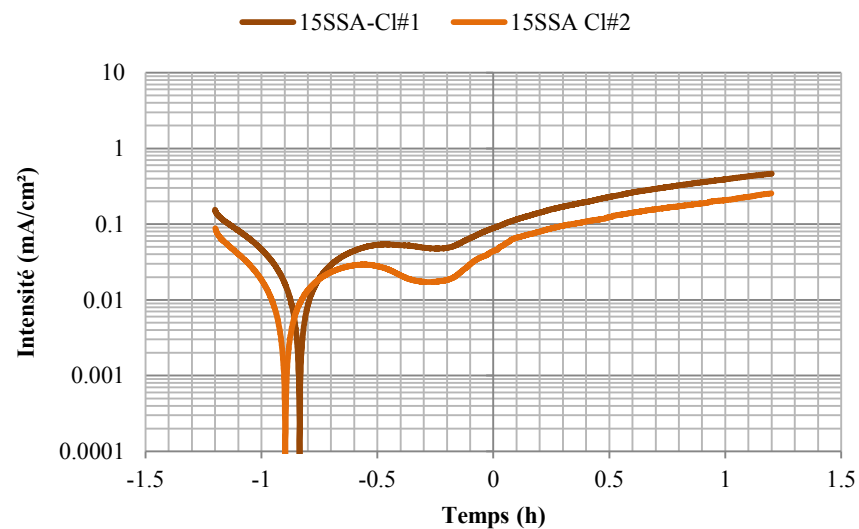
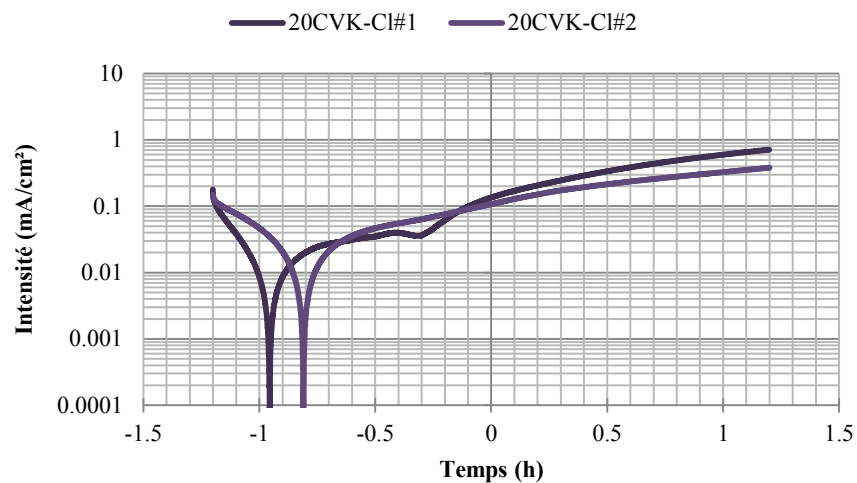
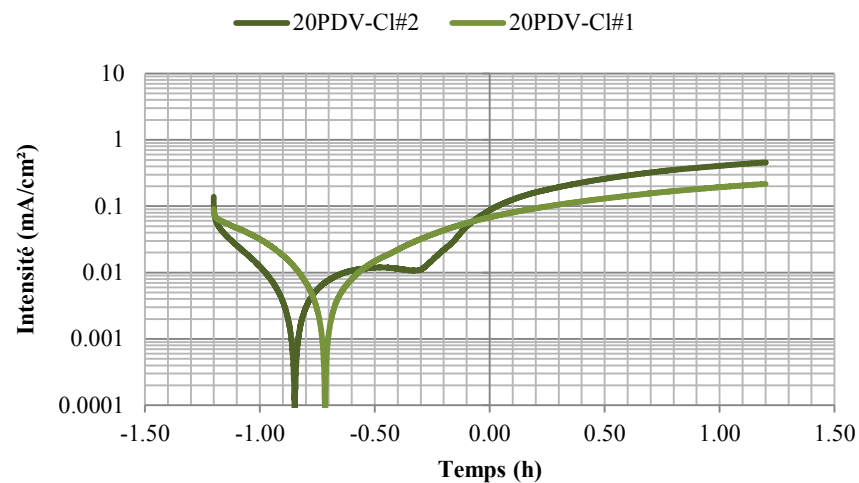


Figure 6-20 : Courbes de polarisation des aciers dans différents enrobage contaminé par les chlorures.

Chapitre 6
Propriétés électrochimiques des aciers au contact des additions

V. Enrobage carbonaté

Dans un enrobage carbonaté, les aciers présentent des potentiels particulièrement bas et des valeurs d'intensités de corrosion (I_{corr}) importantes (figure 6-21). Les aciers sont ainsi dépassivés dans ces différents systèmes. Les aciers dans les trois échantillons TEM-C, 20PDV-C et CVK-C présentent des intensités de corrosion très importantes, bien supérieures aux échantillons 15SSA-C et SED-C.

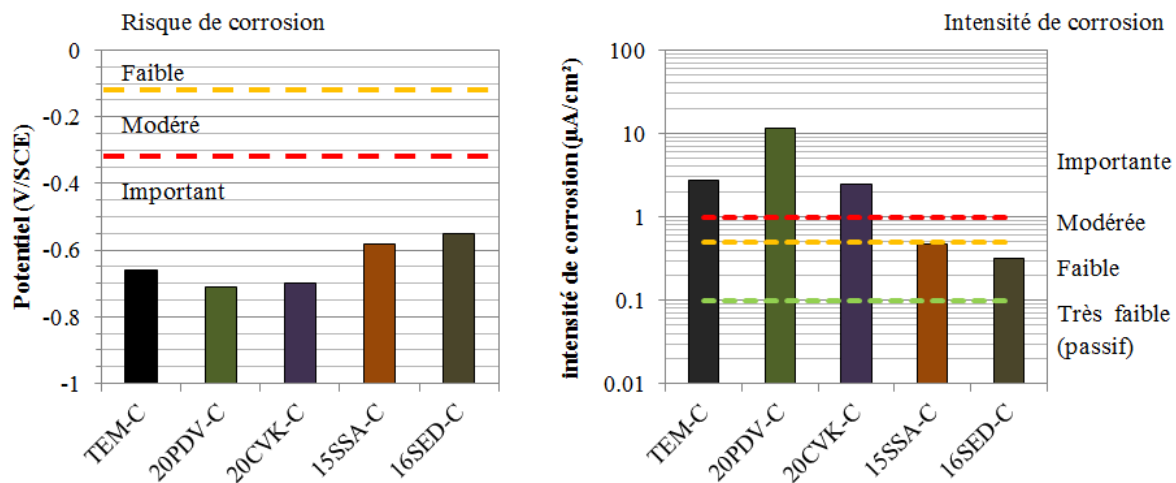


Figure 6-21 : Potentiels (a) et intensité de corrosion (b) des aciers en mortier carbonaté.

La figure 6-22 présente l'évolution de l'intensité au cours de l'essai potentiostatique. La dépassivation des aciers entraîne une dissolution du fer tout au long de l'essai. Toutefois, les intensités sont comprises entre 0 et 0,1 mA/cm², ce qui est relativement faible comparativement aux milieux chlorurés, mais supérieur aux aciers enrobés d'un mortier sain. La résistivité de l'enrobage a un rôle supplémentaire dans le contrôle de l'intensité dans les milieux carbonatés.

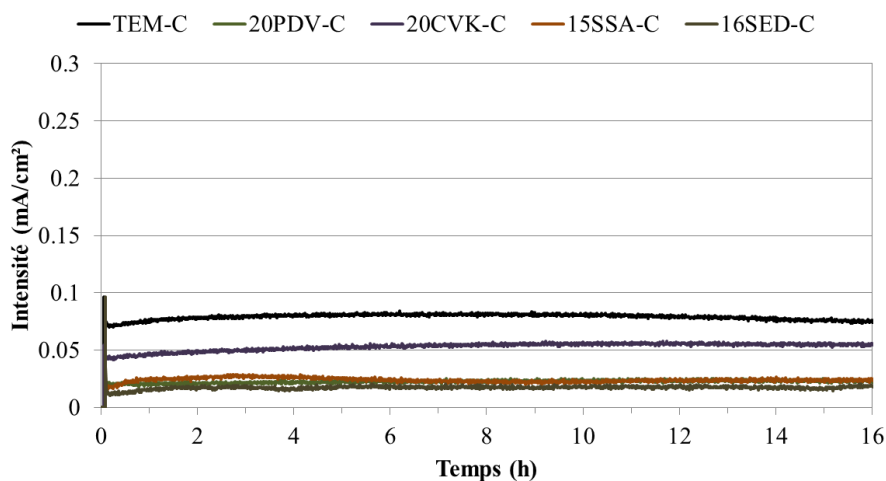


Figure 6-22 : Évolution dans le temps de l'intensité résultante d'une polarisation (0,256mV/SCE) des aciers dans un enrobage carbonaté.

Les courbes de polarisation (figure 6-23) présentent des allures typiques d'aciers dépassivés, ce qui se traduit par l'absence de palier passif, ou d'ailleurs par l'absence de pics d'intensité aux environs de -0,7 V/SCE traduisant la formation d'une couche d'oxydes passivant. Les branches anodiques montrent ainsi une augmentation régulière de l'intensité avec le potentiel traduisant une dissolution du fer non-inhibée.

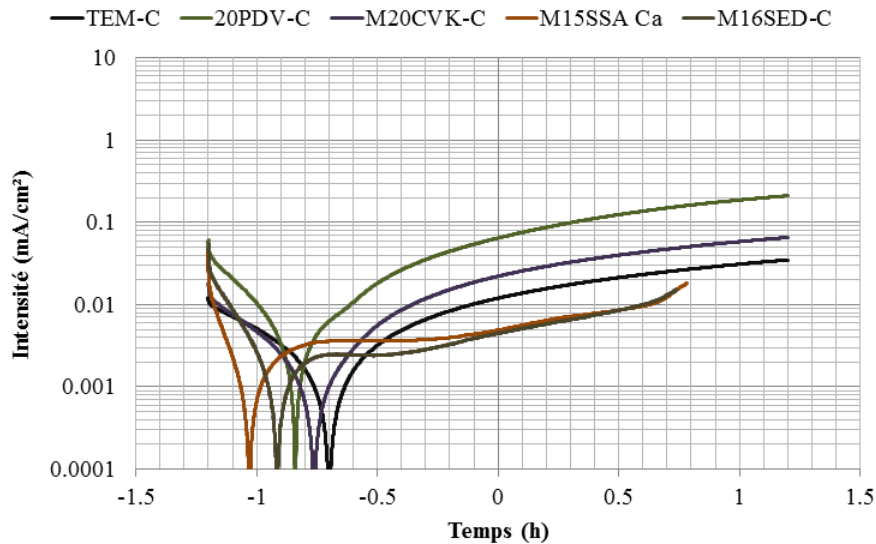


Figure 6-23 : Courbes de polarisation des aciers dont l'enrobage est carbonaté.

Nous avons donc mis en évidence le fait que les additions n'ont pas d'effet significatif sur la passivation des aciers en milieu cimentaire. C'est surtout le type de contamination qui influe sur le comportement électrochimique des aciers, et non pas le type d'addition cimentaire. Ainsi, dans le cadre de cette étude, les additions cimentaires impactent principalement la cinétique de pénétration des chlorures et la cinétique de carbonatation (*i.e.* l'enrobage). Comparativement à un témoin, les additions n'entraînent pas de différences significatives sur la corrosion des aciers dans les trois milieux testés : sain, contaminé aux chlorures, carbonaté.

Nous allons par la suite chercher à déterminer les mécanismes de contrôle de la corrosion des différents systèmes étudiés précédemment. Le contrôle de la corrosion par la passivité de l'acier est reconnu dans les milieux cimentaires sains. On peut se demander ce qu'il en est dans les différents milieux cimentaires contaminés. La spectroscopie d'impédance électrochimique peut apporter des éléments de réponse.

VI. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à caractériser l'impédance d'un système électrode/béton/contre-électrode. Une impédance électrique peut être vue comme équivalente à une résistance électrique dans le cas d'un signal électrique alternatif (AC). Mais à la différence d'une résistance en courant continu (DC), l'impédance tient non seulement compte des effets résistifs ($|Z|$) mais aussi d'éventuels effets capacitifs ou inductifs, induisant un déphasage

(θ) entre le potentiel et le courant. On cherche ainsi à obtenir la réponse du système face à un signal électrique sur une gamme de fréquence allant typiquement du mHz au MHz.

L'impédance peut être schématisée par la figure 6-24, et est définie, à l'instar de la loi d'Ohm, comme le rapport entre le potentiel et l'intensité (eq. 6-3).

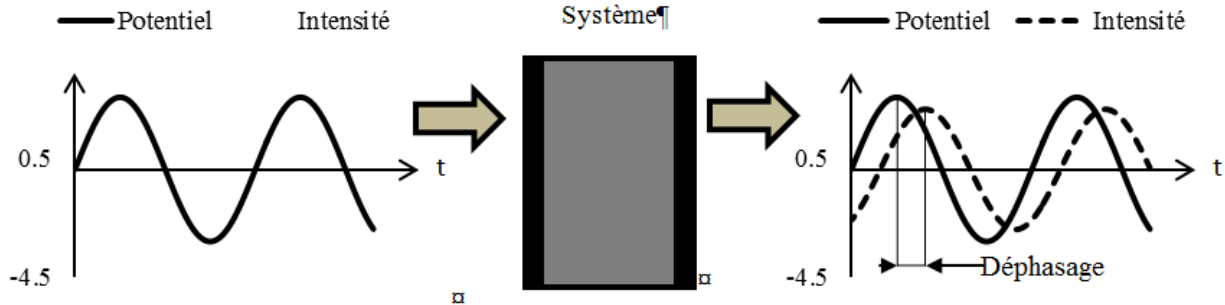


Figure 6-24 : vue schématique de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Re(Z(\omega)) + j.Im(Z(\omega)) = |Z(\omega)|e^{j\theta(\omega)} \quad \text{Eq. 6-3}$$

Dans le cas d'un système armature/béton/contre-électrode, comme c'est le cas des mortiers armés considérés dans cette étude, les relations $|Z|(\omega)$ et $\theta(\omega)$ sont typiquement représentées par la figure 6-25.

Basses fréquences 10^{-3} à 10^0 Hz	10^{-1} à 10^2 Hz	Hautes fréquences 10^6 Hz
Réactions électrochimiques $R_p \approx 0,1 \text{ K}\Omega - 10 \text{ K}\Omega^*$ $C \approx 10^{-4} \text{ F}$ *dépend si l'acier est passif/actif	Interface acier/béton $C \approx 10^{-7} - 10^{-4} \text{ F}$ couche passive (passif) ou oxydes métalliques ayant diffusés (actif)	Matrice cimentaire $1 < \rho_e < 100 \text{ K}\Omega.\text{cm}$ $C \approx 10^{-9} - 10^{-11} \text{ F}$

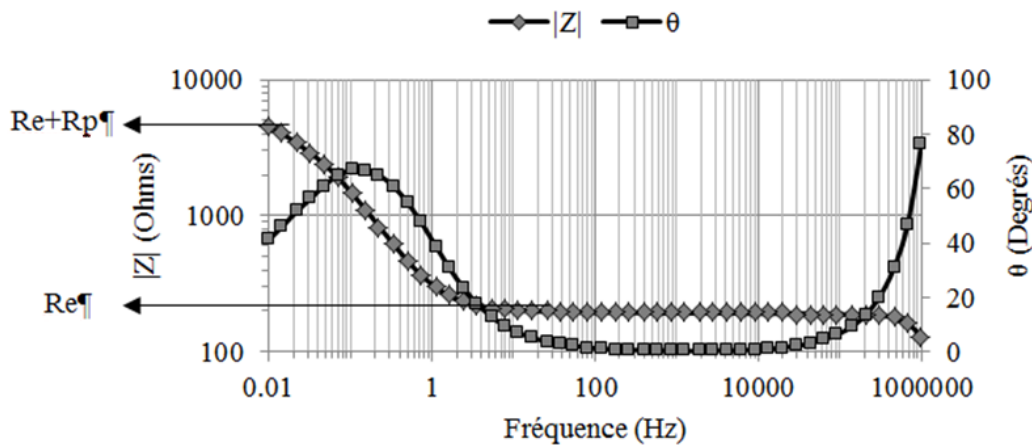


Figure 6-25 : Diagramme de bode, évolution de $|Z|$ et θ en fréquence.

La résistance $|Z|$ et la phase (θ) sont stables sur un domaine allant de 50 Hz à 100 kHz. C'est sur ce domaine qu'il convient de mesurer la résistance de l'enrobage.

À haute fréquence (0,1-1 MHz), la phase est non nulle et $|Z|$ n'est pas constant. Les propriétés diélectriques de la matrice cimentaire ressortent dans cette gamme de fréquence. Les mécanismes précis attribués aux effets capacitifs de cette gamme de fréquence ne sont pas bien compris. Selon les auteurs (Andrade et al. 1999; Alonso et al. 1998) les propriétés diélectriques proviendraient à la fois d'une contribution des phases solides et de la solution interstitielle.

Quand la fréquence tend vers zéro, autrement dit quand on se rapproche d'un comportement en courant continu, la phase évolue (n'est plus nulle) et $|Z|$ augmente. Ce phénomène est attribué à l'interface béton/armature. L'augmentation de la résistance est due à la résistance de polarisation et le déphasage (évolution de θ) est attribué à la double couche (type double couche d'Helmholtz) associée à l'interface électrode/électrolyte.

Une autre manière de représenter des spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à utiliser le plan complexe (ou diagramme de Nyquist). Cette représentation permet de mieux visualiser les deux boucles capacitives hautes et basses fréquences (figure 6-26).

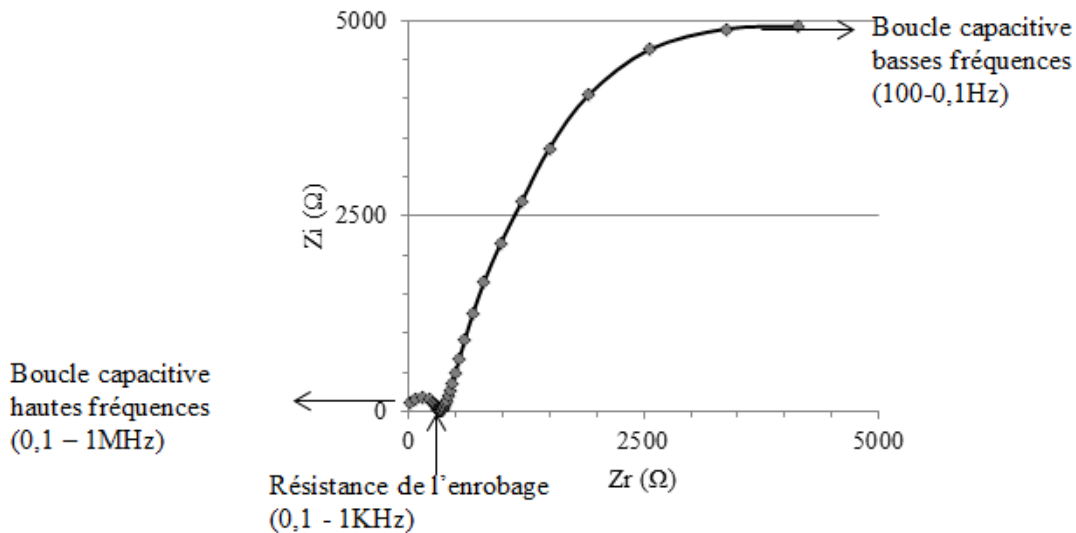


Figure 6-26 : Diagramme de Nyquist, boucles capacitives dans le plan complexe.

On modélise souvent le système armature/béton par deux boucles capacitives constituées d'une capacité et une résistance en parallèle (figure 6-27 (1)). La première représente le béton (en termes de résistivité et de propriétés diélectriques), la seconde représente l'interface béton/armature (résistance de polarisation et double couche) (Guangling 2000b).

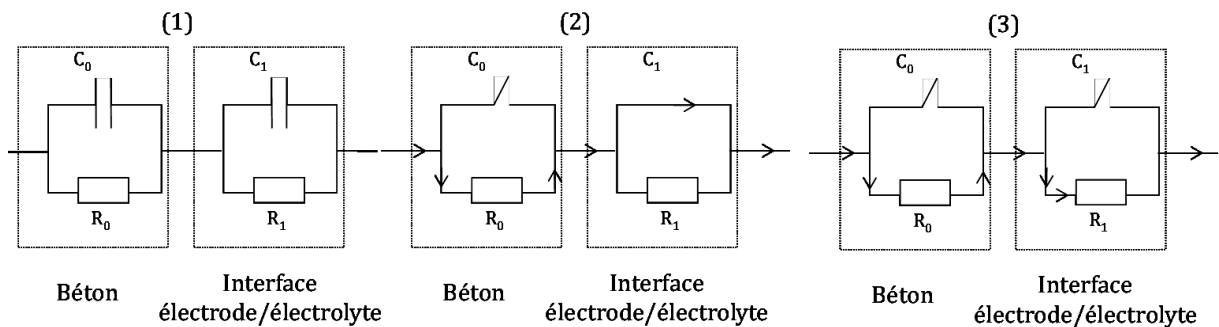


Figure 6-27 : Schémas électrique d'un système béton/armature. (1) cas général, (2) cas d'une fréquence comprise entre 50 Hz et 100 KHz, (3) cas d'un courant continu.

Dans la gamme de fréquence comprise entre 50 Hz-100 kHz, la capacité C_0 agit comme un interrupteur ouvert, et la capacité C_1 agit comme un fil qui court-circuite la résistance de polarisation. La mesure traduit donc uniquement la résistance du béton (figure 6-27 (2)).

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer les résistivités électriques des enrobages des armatures sur la gamme des fréquences intermédiaires. Ces résistivités vont être présentées dans un premier temps. Puis nous étudierons les comportements des systèmes mortiers/armatures dans les basses fréquences, associées aux réactions électrochimiques, oxydation du fer, passivation de l'acier ou réduction de l'oxygène.

VI.1 Résistivité des enrobages

En spectroscopie d'impédance électrochimique l'impédance réelle de l'enrobage (i.e. la résistance) est mesurée sur la gamme de fréquence intermédiaire. Dans le cadre d'une géométrie cylindrique, résistance et résistivité sont reliées par la relation (eq. 6-4), dans l'hypothèse d'un matériau homogène et continu.

$$R = \rho \frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}}\right) \quad \text{Eq. 6-4}$$

La figure 6-28 présente l'évolution des résistivités des différents mortiers obtenues au cours du murissement. Un accroissement de la résistivité peut être noté au cours de l'hydratation des mortiers. Au jeune âge (2 jours), les mortiers incorporant des additions présentent une résistivité plus faible que le témoin. Entre 28 et 91 jours les mortiers incorporant de la poudre de verre continuent à développer une résistivité très importante. Pour les autres types de liants, l'accroissement de cette propriété de transfert est moins marqué. À 91 jours, les liants avec additions SED, SSA et CVK présentent de meilleures résistivités légèrement accrues par rapport au témoin, mais ce n'est pas significatif.

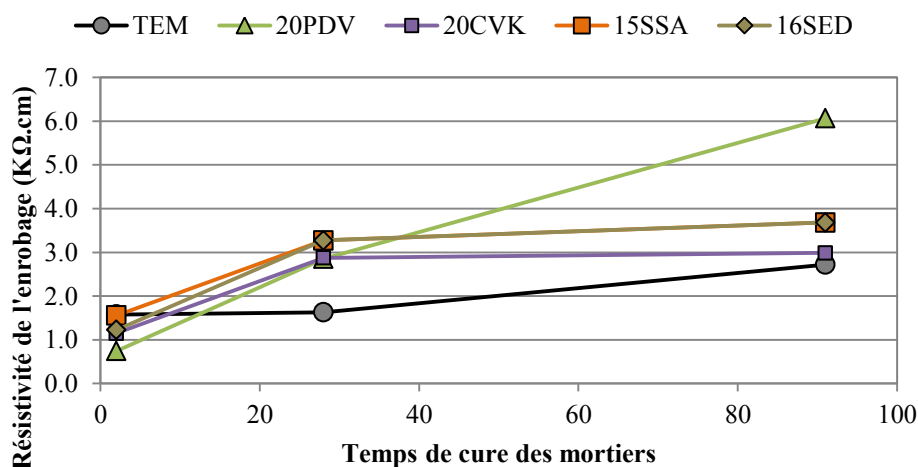


Figure 6-28 : Évolution de la résistivité des mortiers d'enrobage au cours de leur murissement.

Nous avons également cherché à corrélérer la résistivité des mortiers avec les résistivités qui avaient été mesurées sur les bétons présentées dans le chapitre 5 (figure 6-29). Notons que les

bétons ont été formulés avec deux rapports eau/liant ($E/L=0,4$ et $E/L=0,55$), alors que les mortiers ont été confectionnés à rapport E/L fixe (0,5). Nous avons donc associé la résistivité des mortiers à celle des bétons ayant le même liant et le même âge, quels que soient leur rapport E/L . les résistivités des bétons évoluent entre 5 et 25 $k\Omega.cm$ alors que celles des mortiers évoluent entre 1 et 75 et 25 $k\Omega.cm$. Toutefois ces grandeurs évoluent de la même manière. Cela montre que les deux méthodes sont relativement fiables. Les différences peuvent provenir du type de matériau (mortier vs. béton), du mode de murissement puisque la cure des bétons a été opérée à 100% HR alors que celles des mortiers a été opérée en sacs plastiques scellés, ou de l'invalidité de certaines hypothèses menant à l'équation (eq. 6-4).

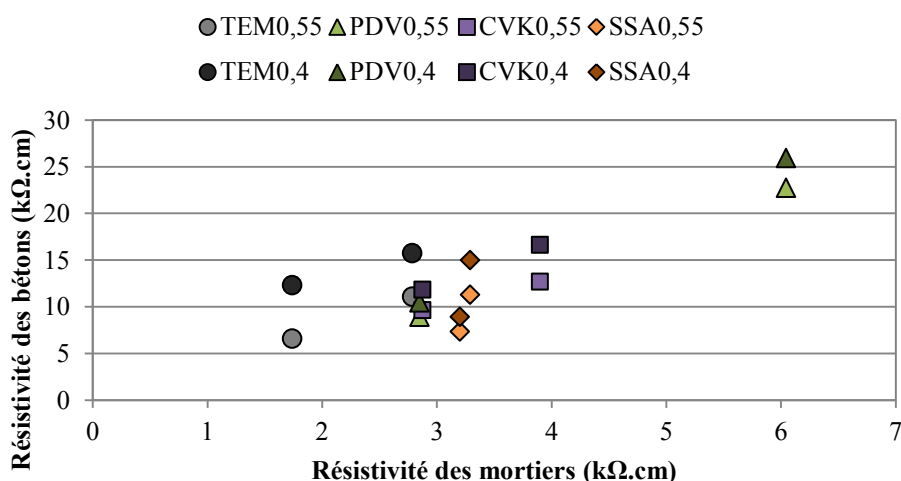


Figure 6-29 : Relation entre la résistivité des bétons (chapitre 5) et la résistivité des mortiers.

La contamination par les chlorures peut entraîner une diminution de la résistivité de l'enrobage (figure 6-30-noter l'échelle logarithmique de la résistivité). Dans un enrobage saturé en solution interstitielle, les chlorures constituent des ions supplémentaires pour le transport du courant, toutefois ce sont principalement les ions hydroxydes qui transportent le courant, on peut s'attendre à ce que la diminution de la résistivité soit surtout liée à une dégradation de l'enrobage par fissuration.

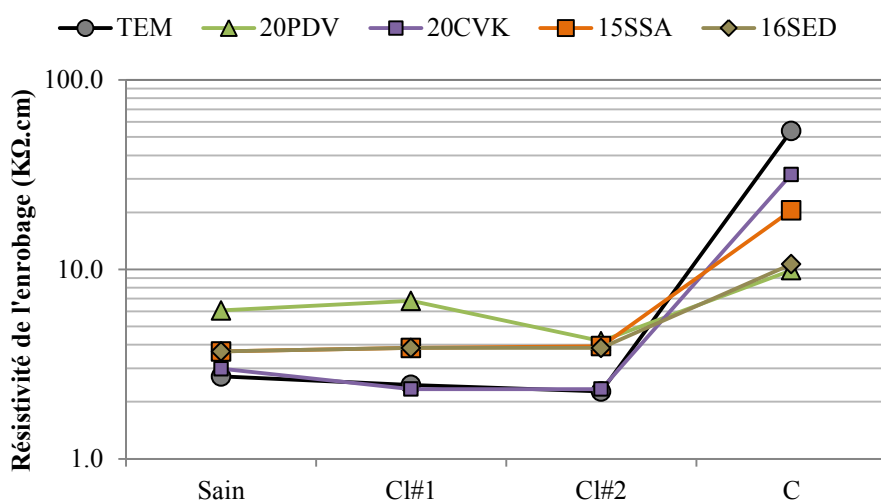


Figure 6-30 : évolution des résistivités des enrobages sains (91 jours) contaminés par des chlorures ou carbonatés.

La carbonatation entraîne un accroissement important de la résistivité des enrobages. Alors que le murissement et la contamination par les chlorures peuvent faire évoluer les résistivités d'un facteur 2, la carbonatation accroît la résistivité d'un facteur 10. Ainsi, dans ces systèmes, il y a une nette amélioration de cette propriété de transfert avec la carbonatation. Les deux principales raisons, comme discuté dans le chapitre 5, sont d'une part, une diminution de la teneur en ions hydroxydes, ions très mobiles et donc principaux porteurs de charges. D'autre part, la carbonatation qui peut diminuer la porosité par précipitation des carbonates.

VI.2 Analyse des spectres d'impédance

Avant d'analyser les spectres d'impédance, nous allons commencer par quelques rappels sur les processus de corrosion. Une cellule de corrosion peut être schématisée par la figure 6-31. L'intensité induite par la différence de potentiel entre les sites anodiques et les sites cathodiques peut être limité par :

- R_a : résistance associée à la cinétique de la réaction anodique : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- R_{con} : la résistance électrique du béton.
- R_c : résistance associée à la cinétique de la réaction cathodique : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
- R_{st} : la résistance électrique de l'acier (négligeable).

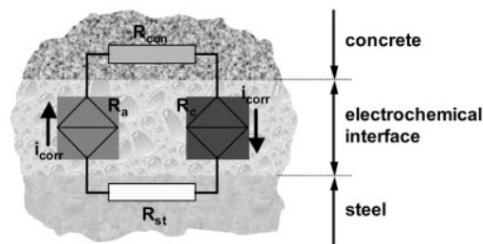


Figure 6-31 : Schémas de la cellule électrochimique correspondant aux processus individuels de la corrosion d'une armature (Gulikers 2005).

Dans un tel système, en considérant la loi d'Ohm, le courant de corrosion I_{corr} est parfois écrit par la relation (Eq. 6-5) (Gulikers 2005).

$$I_{corr} = \frac{U_{cell}}{R_{cell}} = \frac{E_a - E_c}{R_a + R_{con} + R_c (+ R_{st})} \quad \text{Eq. 6-5}$$

Le courant de corrosion peut être limité par n'importe quel terme (R_a , R_{con} , R_c). On parle de contrôle faradique lorsque les réactions anodiques et/ou cathodiques limitent la cinétique de corrosion. Le contrôle diffusionnel se produit lorsque la diffusion d'un réactif limite le processus de corrosion. Un contrôle ohmique traduit un contrôle par la résistivité de l'enrobage. La cinétique de corrosion peut également être sous contrôles mixtes où plusieurs de ces processus interviennent. Nous allons ici chercher à déterminer sous quel type de contrôle sont nos différents systèmes à partir de l'analyse des spectres d'impédance.

Un spectre typique d'impédance d'un système mortier sain-armature est présenté dans la figure 6-32. Comme il a déjà été montré, la branche haute fréquence est associée aux propriétés diélectriques du mortier. La branche basse fréquence présente une boucle capacitive qui est

associée à une capacité double couche et à une résistance de transfert de charge (résistance à la dissolution du fer et/ou résistance associée à la cinétique réduction de l'oxygène) qui serait de l'ordre d'une dizaine de kilohm.

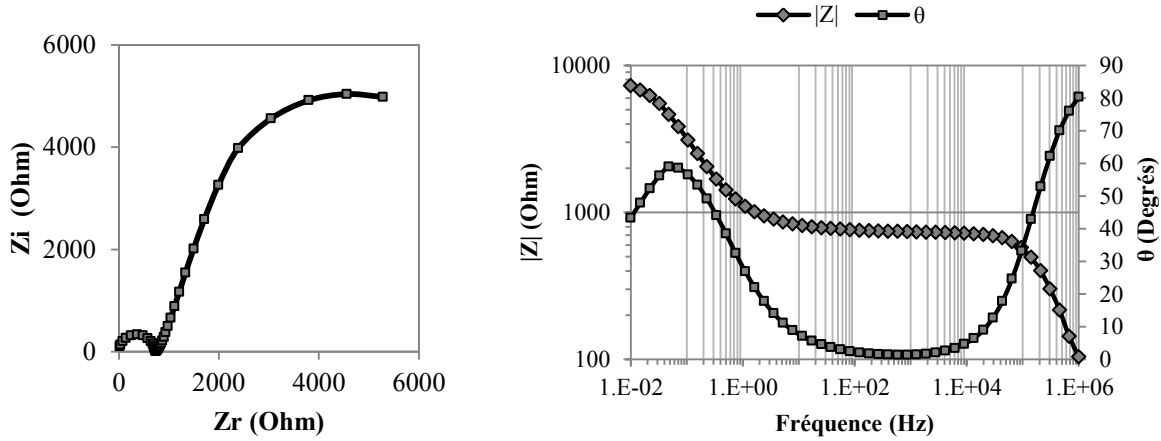


Figure 6-32 : Spectres d'impédances (a) Nyquist, (b) Bode d'une armature dans un mortier sain (spécimen 20PDV à 91 jours).

Dans ce type de système, la corrosion apparaît être majoritairement sous contrôle faradique. La dissolution du fer est ainsi limitée ce qui, en terme d'impédance, est associé à une grande résistance de transfert de charge. Cela rejoint les différentes mesures réalisées sur mortiers qui ont montré que les aciers étaient passifs dans les mortiers sains et que c'est cette passivation qui limite la corrosion à des intensités de corrosion.

La figure 6-30 présente un spectre d'impédance typique d'un acier d'armature dont l'enrobage est contaminé par les chlorures. La branche basse fréquence du diagramme de Nyquist apparaît ici être une droite. Ce type de comportement est associé à un contrôle diffusionnel (Hope et al. 1986).

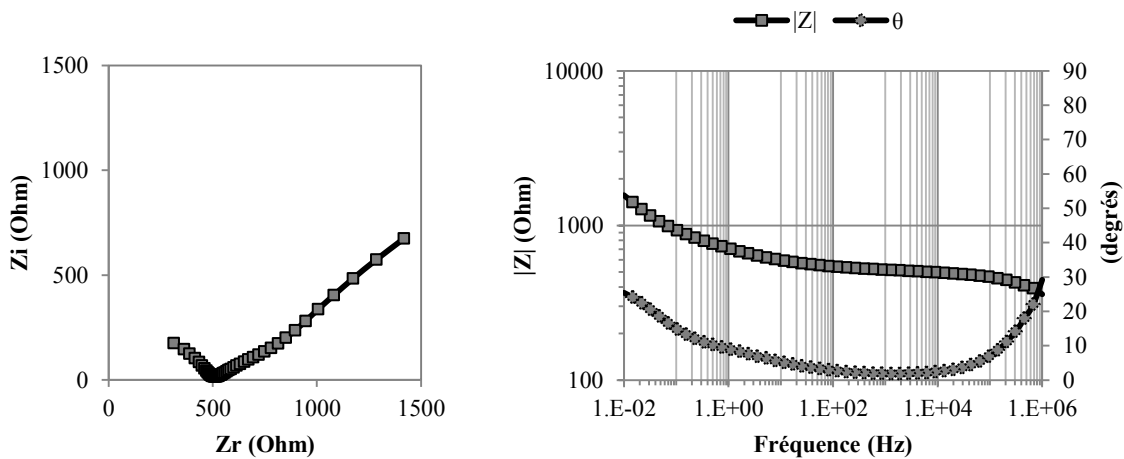


Figure 6-33 : Spectres d'impédances (a) Nyquist, (b) Bode d'une armature dans un mortier contaminé par les chlorures (spécimen 20PDV à 91 jours).

Dans ce type de système, la cinétique de corrosion n'est plus limitée par la réaction anodique puisque la dissolution du fer n'est plus inhibée. Le contrôle de la cinétique de corrosion intervient

au niveau de la réaction cathodique. C'est la réaction de réduction de l'oxygène associée à la disponibilité en oxygène (i.e. la diffusion de l'oxygène) qui limitent la cinétique de corrosion.

La figure 6-34 présente un spectre d'impédance typique d'un acier enrobé d'un mortier carbonaté. Sur le diagramme de Nyquist, la branche haute fréquence présente une boucle capacitive très importante associée à une grande résistivité de l'enrobage. La branche basse fréquence est droite, mais est particulièrement faible, ce qui traduirait un léger impact des processus diffusionnel.

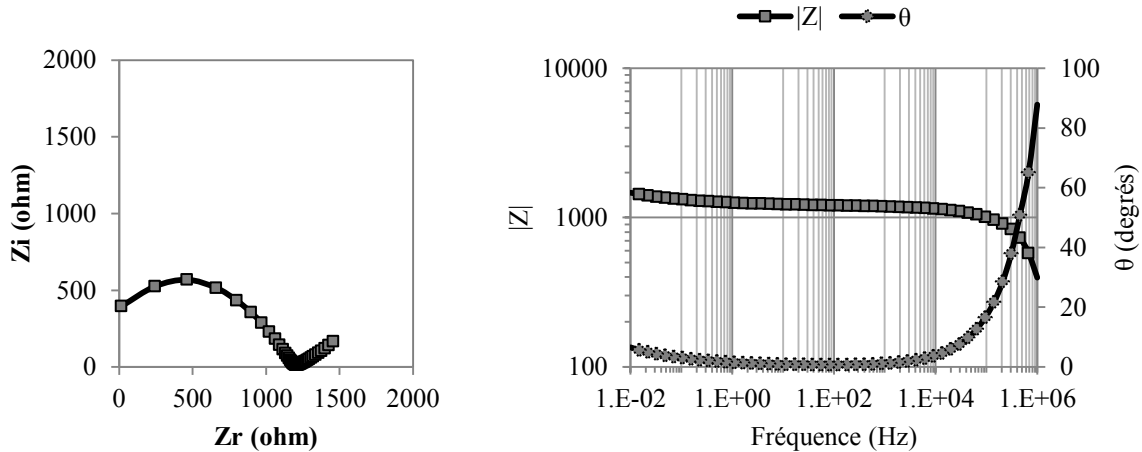


Figure 6-34 : Spectres d'impédances (a) Nyquist, (b) Bode d'une armature dans un mortier carbonaté (spécimen 20PDV à 91 jours).

On peut également noter sur le diagramme de Bode que le module de l'impédance ($|Z|$) ne varie pas significativement entre 10^{-2} Hz et 10^{+4} Hz. Ce type de système est ainsi principalement sous contrôle ohmique : c'est la résistivité électrique de l'enrobage qui limite principalement la cinétique de corrosion.

Tableau 6-2 : résumé des modes de contrôles de la corrosion principaux.

Contrôle	Faradique	Diffusionnel	ohmique
milieu	Milieu sain	Contamination par les chlorures	Contamination par carbonatation
Schémas électrique			
Légende :	Re : résistance de l'enrobage Rt : résistance de transfert de charge		Co : capacité de l'enrobage Cdl : capacité double couche W : impédance de diffusion
Contrôle de corrosion	$R_t \gg R_e$ Contrôle par le transfert de charge anodique	W, R_t Contrôle par diffusion et transfert de charge cathodique	$R_e > R_t$ Contrôle par la résistivité de l'enrobage

Trois principaux types de contrôles de corrosion ont été mis en évidence dans les différents types d'enrobages (sains, contaminés aux chlorures et contaminés par carbonatation). Le tableau 6-2 récapitule les modes de contrôle et précise les schémas électriques équivalents des différents systèmes.

Les ordres de grandeur des capacités et résistances associées aux branches faradiques (basses fréquences) des différents circuits ont été déterminés par ajustement des spectres aux modèles électriques. Tous les ajustements ne permettent pas d'obtenir des résultats de grande précision, avec des erreurs pouvant atteindre 50%. Nous allons ainsi discuter par la suite en termes d'ordres de grandeur. Les valeurs typiques sont récapitulées dans le tableau 6-3.

Les mortiers sains présentent un contrôle faradique où la résistance de transfert de charge (la passivité de l'acier) limite la cinétique de corrosion. En raisonnant en termes d'ordres de grandeur, les résistances des enrobages sont comprises entre de 10^2 et $10^3 \Omega$, ce qui équivaudrait à une résistivité comprise entre 10^0 et $10^1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$. Quant aux résistances de transfert de charge elles sont comprises entre 10^4 et $10^5 \Omega$. Il y a ainsi un à deux ordres de grandeur entre R_e et R_t .

Dans les mortiers chlorurés, la corrosion est sous contrôle diffusionnel où la réaction cathodique, liée à la diffusion de l'oxygène, détermine la cinétique de corrosion. Les résistances électriques des enrobages du même ordre de grandeur que ceux des mortiers sains - comprises entre 10^2 et $10^3 \Omega$. Les résistances de transfert de charge diminuent d'un facteur 100 en passant d'un état actif à passif.

Tableau 6-3 : ordres de grandeur des différents composants des circuits électriques équivalents.

milieu	Milieu sain	Contamination par les chlorures	Contamination par carbonatation
R_e	$10^2 < R_e < 10^3 \Omega$	$10^2 < R_e < 10^3 \Omega$	$10^3 < R_e < 10^4 \Omega$
R_t	$10^4 < R_t < 10^5 \Omega$	$10^2 < R_t < 10^3 \Omega$	$10^2 < R_t < 10^3 \Omega$
Cdl	$\sim 10^{-3} \text{ F}$	$10^{-3} - 10^{-2} \text{ F}$	$10^{-3} - 10^{-2} \text{ F}$
W	-	$10^{-3} - 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^{0,5}$	$10^{-3} - 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^{0,5}$

En mortier carbonaté, la résistivité de l'enrobage contrôle la cinétique de corrosion. Les résistances électriques de l'enrobage sont comprises entre 10^3 et $10^4 \Omega$ et les résistances de transfert de charge est similaires à celle des mortiers contaminés aux chlorures : 10^2 à $10^3 \Omega$. Ainsi, l'acier est actif mais l'enrobage n'atteint pas le même ordre de grandeur que la résistance de polarisation de l'acier dans un environnement sain. Autrement dit, dans les systèmes étudiés, la résistivité de l'enrobage peut permettre de limiter la cinétique de corrosion, mais dans une moindre mesure que la passivité de l'acier.

Il a d'ailleurs été montré que dans certaines situations, le courant de corrosion d'un acier dépassivé est inversement proportionnel à la résistivité de l'enrobage (Alonso et al. 1988). Dans ce cas, c'est que l'intensité de corrosion est sous contrôle ohmique. Toutefois, ce type de relation, entre l'intensité de corrosion et la résistivité de l'enrobage, ne sont pas systématiquement aussi simple (Gulikers 2005). En effet, un contrôle ohmique suppose que c'est le transport d'ions depuis la cathode vers l'anode qui limite la cinétique de corrosion. Ce processus est concevable dans le cas de macrocellules où les pôles anodiques et cathodiques sont séparés à l'échelle

macroscopique. Ce type de corrosion peut être rencontré typiquement lors de couplage galvaniques ou de réparation. Nos essais sont également sous forme de macrocellules puisque la contre-électrode est placée au niveau de la surface de l'enrobage. Toutefois dans le cas de microcellules, où les cellules de corrosion seraient de l'ordre du micron, la résistivité de l'enrobage n'aurait plus autant d'importance. D'après (Gulikers 2005) dans le cas de microcellules, la résistivité du milieu à l'échelle de l'interface acier/béton serait d'une plus grande importance que celle de l'enrobage global puisque c'est à cette échelle que le transport prendrait place.

VII. Conclusion

Les additions cimentaires qui ont été étudiées ne semblent pas avoir d'effets significatifs sur la passivation des armatures. Les mesures en solution et en mortier ont montré que les additions ne déstabilisent pas la passivation des aciers. La composition chimique des additions n'est donc pas préjudiciable pour la passivité des aciers au carbone.

Dans les mortiers, les additions cimentaires ne modifient pas directement le comportement des aciers en milieu sain ou contaminé. Les additions modifient plutôt l'enrobage et c'est plutôt le type de contamination qui détermine les mécanismes de corrosion.

Nous avons mis en évidence que la corrosion en milieu sain est en majorité sous contrôle faradique. C'est la passivité de l'acier qui limite la cinétique de corrosion. En milieu chloruré, c'est plutôt la réduction de l'oxygène qui est limitante, notamment par la nécessité de diffusion l'oxygène au sein de la matrice cimentaire saturée en eau. En milieu carbonaté c'est principalement la résistivité de l'enrobage qui limite la corrosion.

Il apparait toutefois qu'une fois l'enrobage contaminé, les intensités de corrosion sont importantes par rapport à un milieu sain. Dans les conditions de nos essais, bien que les cinétiques de corrosion soient limitées par certains processus de transfert d'espèces au sein de la matrice cimentaire (résistivité électrique ou diffusion de l'oxygène en solution porale), la corrosion est bien plus importante que lorsque l'acier est passif. L'enrobage joue donc un rôle dans les processus de corrosion, mais dans une moindre mesure que la passivité des aciers.

Notons que les différentes mesures électrochimiques ont été effectuées dans des conditions particulières : une épaisseur d'enrobage de 1,2 cm, sur des mortiers armés saturés en eau. Dans ces conditions, la présence d'ajouts cimentaires n'a pas d'effet déterminant sur les modes de contrôle de la corrosion. Malgré un accroissement de la résistivité de l'enrobage par les additions - notamment par la poudre de verre - les spécimens contaminés aux chlorures sont sous contrôle diffusionnel et non ohmique. On peut se demander quel serait l'effet d'une saturation partielle des matériaux sur les modes de contrôle de la corrosion.

On peut également se demander si le contrôle de la corrosion par l'enrobage prendrait une place plus importante dans le cas d'épaisseurs d'enrobages plus conséquentes. Nous avons ainsi mis en place un essai de corrosion accéléré afin de chercher à déterminer la contribution globale de l'enrobage vis-à-vis du risque de corrosion.

Références Bibliographiques

- Alonso, C. and C. Andrade. 1988. Corrosion of steel reinforcement in carbonated mortar containing chlorides. *Advances in Cement Research* 1, Nr. 3 (1. July): 155–163. doi:10.1680/1988.1.3.155, .
- Alonso, C., C. Andrade, M. Keddám, X.R. Nóvoa and Hisasi Takenouti. 1998. Study of the Dielectric Characteristics of Cement Paste. *Materials Science Forum* 289-292: 15–28. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.289-292.15, .
- Andrade, C., V.M. M Blanco, A. Collazo, M. Keddám, X.R. Nóvoa, H. Takenouti and X R No. 1999. Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 44, Nr. 24: 4313–4318. doi:10.1016/S0013-4686(99)00147-4, .
- Andrade, C., M. Keddám, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C.M. Rangel and H. Takenouti. 2001. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochimica Acta* 46, Nr. 24–25: 3905–3912. doi:10.1016/S0013-4686(01)00678-8, .
- ASTM C876. 1999. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. *Annual Book of ASTM Standards*: 1–6.
- Broomfield, JP. 1996. *Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair*. ed. Taylor & Francis, pp. 240.
- Guangling, Song. 2000. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites* 22, Nr. 6 (December): 407–415. doi:10.1016/S0958-9465(00)00040-8, .
- Gulikers, J. 2005. Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement. *Materials and Corrosion* 56, Nr. 6 (June): 393–403. doi:10.1002/maco.200403841, .
- Hope, BB, JA Page and AKC Ip. 1986. Corrosion rates of steel in concrete. *Cement and Concrete Research* 16, Nr. c: 771–781.

Chapitre 7.

Corrosion accéléré de bétons armés

Sommaire

I.	Introduction	254
II.	Essai de corrosion accéléré.....	254
II.1	Principe général de l'essai.....	254
II.2	Matériaux et méthodes.....	256
III.	Résultats expérimentaux	257
IV.	Modèle électrique.....	263
V.	Conclusions.....	267

I. Introduction

Considéré dans sa globalité, le processus de corrosion des armatures des bétons armés peut être directement relié aux propriétés de l'enrobage. C'est d'abord lui qui confère à l'acier un environnement qui, a priori, passive les aciers. Ensuite, la cinétique de pénétration des espèces agressives telles que les chlorures ou le dioxyde de carbone dépend directement des propriétés de transfert de l'enrobage. Enfin la cinétique de corrosion des aciers dépassivés est contrôlée par certaines propriétés de transfert de l'enrobage, notamment par la résistivité de l'enrobage et/ou contrôle de la diffusion de l'oxygène nécessaire au processus de corrosion.

Un essai de corrosion accéléré, sous forme d'un essai de migration de chlorures sous champ électrique a été mis en place. Nous allons chercher à évaluer la contribution de l'enrobage sur le processus global de corrosion. C'est-à-dire étudier d'une manière globale la pénétration des ions chlorure, la phase de corrosion active et la détérioration du béton armé. Ces travaux sont la suite de ceux réalisés par les auteurs (Pavoine et al. 2014).

II. Essai de corrosion accéléré

II.1 Principe général de l'essai

L'essai de corrosion accélérée mis en place consiste en une migration d'ions chlorure au sein d'un béton armé, accélérée par l'application d'un champ électrique. Le principe reprend typiquement celui d'un essai de migration d'ions chlorure comme celui normalisé par NT Build (NT BUILD 356 1989).

La figure 7-1 schématise la géométrie de l'essai. Les bétons testés sont coulés sous forme de quatre murs formant un bassin. Ceci permet de tester simultanément quatre bétons différents (B_1 à B_4). Chacun des bétons est armé de neuf armatures, à raison de trois armatures placées à trois épaisseurs d'enrobage différentes : 20 mm, 35 mm et 50 mm. Les armatures sont espacées de 100 mm les unes des autres.

Les armatures consistent en des aciers au carbone non nervurés de diamètre 8 mm. Ils ont été polis, dégraissés à l'acétone puis partiellement recouverts d'une résine époxy de manière à conserver une surface active constante de $25,1 \text{ cm}^2$ ($\varnothing 8 \times 100 \text{ mm}$).

La contre-électrode consiste en un grillage métallique dont la surface est supérieure à celle des anodes d'un facteur 10. Cela permet d'éviter une limitation de la densité de courant par la contre-électrode. Un grillage d'acier galvanisé a été utilisé par les Pavoine et al. (Pavoine et al. 2014). Pour notre étude, un grillage en acier inox a été utilisé afin d'éviter des problèmes associés à une éventuelle dissolution du zinc.

Le bassin, formé par les quatre murs de bétons, contient 195L d'une solution de chlorure de sodium de concentration en NaCl de 5% en masse.

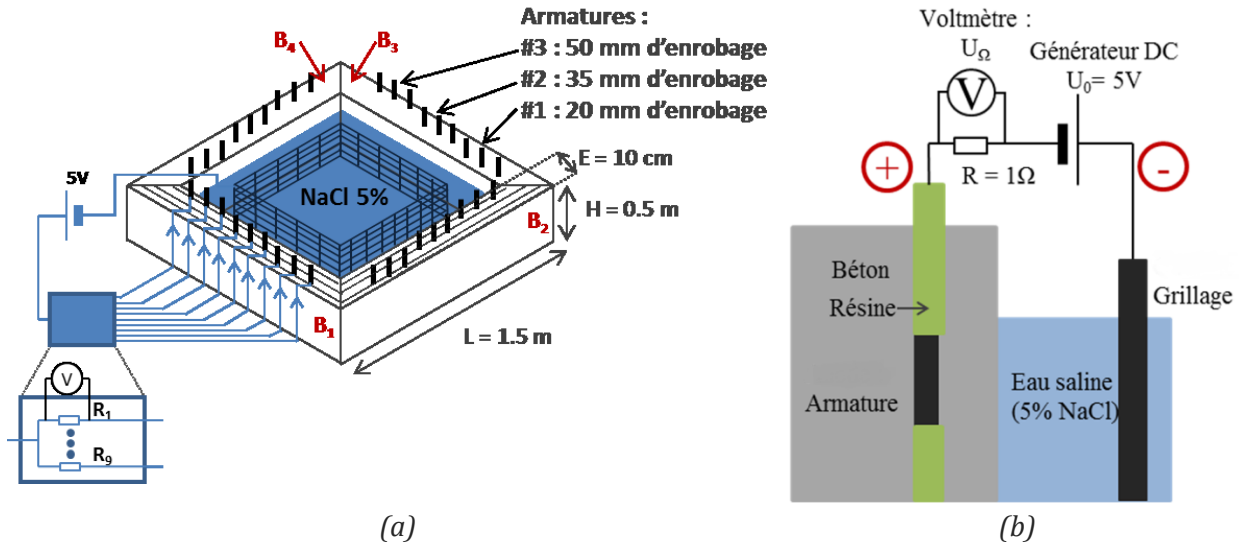


Figure 7-1 : schémas de l'essai de corrosion accélérée type lollipop ou NT Build (NT BUILD 356 1989) (a)vue globale (b) vue en coupe (c) photo après essai.

La migration des ions résulte de l'application d'une différence de potentiel (U_0) de 5V, appliquée entre chacune des armatures et la contre électrode. L'intensité parcourant chacune des armatures est mesurée par l'intermédiaire de la tension U_Ω , mesurée aux bornes d'une résistance de 1Ω placée en série dans le circuit (eq. 7-1).

$$I = \frac{U_\Omega}{R_\Omega} \quad \text{Eq. 7-1}$$

Au niveau des électrodes, le passage d'un courant de type électrique à un courant porté par les charges ioniques est issu de processus électrochimiques. Les électrodes (armature et contre-électrode) sont ainsi le siège de réactions d'oxydoréduction. Au niveau de la borne négative (grillage), la mise en place des réactions (r. 7-1) et (r. 7-2) entraîne la formation d'ions hydroxydes, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

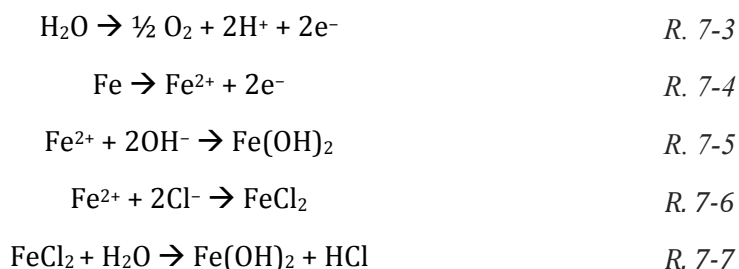


Au niveau des armatures, différentes réactions d'oxydation peuvent être considérées. Dans la gamme de tension considérée, l'eau est en dehors de son domaine de stabilité. L'eau s'oxyde donc selon la réaction (r. 7-3) et entraîne la formation d'oxygène.

L'armature tend également à s'oxyder selon l'équation (r. 7-4). Dans un pH alcalin, en l'absence de chlorures, on peut considérer que les ions ferreux réagissent rapidement avec les ions hydroxydes (r. 7-5), et contribuent à la formation d'une couche passive. Dans un pH non alcalin, on peut s'attendre à ce que cette réaction entraîne la formation d'une grande quantité d'oxydes. En présence de chlorures, les processus de corrosion ne sont pas précisément compris. D'après (Neville 1995), le fer pourrait réagir avec les ions Cl^- selon les équations (r. 7-6 et r. 1-7). Dans tous les cas, on peut considérer que la dissolution du fer n'est plus inhibée et qu'il y a effectivement corrosion active. Une des difficultés de cet essai provient de la variété de réactions possibles au niveau des armatures, et il est délicat de déterminer quelle(s) réaction(s) est (sont) majoritaire(s).

Chapitre 7

Corrosion accélérée de bétons armés



II.2 Matériaux et méthodes

Nous allons considérer ici les travaux réalisés par (Pavoine et al. 2014) ainsi que les travaux réalisés par la suite. Les formulations des bétons sont les mêmes que celles considérées dans le chapitre 5, propriétés des bétons (chapitre 5, tableau 5-1). Nous considérerons dans ce chapitre les bétons témoins ainsi que les bétons incorporant de la poudre de verre. De plus, nous chercherons à étudier à la fois l'effet de l'addition, et l'effet d'une carbonatation. Les références des bétons sont données par le tableau 7-1.

Tableau 7-1 : références et formulation des bétons.

Référence		Description
Non Carbonatés	TEM0,40	Liant : ciment portland ; E/L : 0,4
	TEM0,55	Liant : ciment portland ; E/L = 0,55
	20PDV0,40	Liant : 20% PDV ; E/L : 0,4
	20PDV0,55	Liant : 20% PDV ; E/L 0,55
Carbonatés	TEM0,40-C	Liant : ciment portland ; E/L : 0,4 ; béton carbonaté
	TEM0,55-C	Liant : ciment portland ; E/L : 0,55 ; béton carbonaté
	20PDV0,40-C	Liant : 20% PDV ; E/L : 0,4 ; béton carbonaté
	20PDV0,55-C	Liant : 20% PDV ; E/L 0,55 ; béton carbonaté

Les bétons ont été muris de deux manières différentes. Les auteurs (Pavoine et al. 2014) avaient confectionnés des bétons non-carbonatés qui seront indicés d'une lettre A dans la suite du document. Les bétons avaient été démoulés à 48h puis muris pendant 6 semaines (42 jours) en chambre humide. La 7^{ème} semaine les connections électriques avaient été mises en place et le bassin avait été mis en eau la 8^{ème} semaine avec de l'eau douce afin de saturer les bétons. A 56 jours l'eau douce est remplacée par la solution saline et le système mis sous tension électrique.

Les travaux réalisés dans cette étude ont cherché à comparer le comportement de bétons carbonatés et non carbonatés. Deux bassins ont ainsi été préparés, l'un avec des bétons carbonatés, l'autre avec des bétons non carbonatés. Pour ce faire, deux bassins identiques ont été coulés. Ils ont ensuite été démontés après le démoulage de manière à ce que chaque mur soit isolé. Les murs ont été muris 56 jours en chambre humide (100%HR). Ils ont ensuite été placés en atmosphère régulée à 50% d'humidité pendant 30 jours afin de les amener à un état hydrique stable. Les quatre murs d'une des piscines ont ensuite été placés en chambre de carbonatation (55% HR - 4% CO₂) pendant que ceux de la seconde piscine sont restés en

atmosphère contrôlée à 50% HR. L'objectif étant de conserver un degré d'hydratation similaire entre les deux bétons. Les bétons ont été carbonatés pendant 7 mois. La figure 7-2 montre la profondeur de carbonatation des bétons. les trois niveaux d'armature du béton PDV0,55-C sont carbonatées, les premiers niveaux des bétons PDV0,40-C et TEM0,55-C sont carbonatés, alors que la carbonatation du béton TEM0,40-C n'est pas suffisante pour atteindre le premier niveau d'armature.

Les bétons ont ensuite été laissés à 65%HR pendant 8 mois afin que la corrosion des armatures soit significative. Les bassins ont ensuite été reformés 15 jours avant l'essai. Des joints de silicone ont été apposés au niveau de chaque interface afin d'étanchéifier le système et la connectique électrique a été installée. Les bassins ont été mis en eau (eau douce) 1 semaine avant essai afin de saturer les bétons en eau et de vérifier l'absence de fuites. Enfin, l'eau a été remplacée par une solution saline 5% NaCl en masse et le système a été placé sous tension (t_0).

Les bétons ont été confectionnés avec différents rapports E/L et des liants de différentes natures. Il s'est avéré difficile de travailler avec des profondeurs de carbonatation équivalentes. Typiquement, carbonater un TEM0,40 à une profondeur de 50 mm nécessiterait une carbonatation de l'ordre de plusieurs années Il a été choisi de travailler avec des bétons ayant été muris et vieillis par carbonatation pendant une même durée. Le choix de conserver les murs non carbonatés à 50%HR provient de la réactivité pouzzolanique de la poudre de verre qui continue à réagir de manière significative tant que l'eau est disponible. Nous avons donc cherché à conserver tous les bétons dans des conditions hydriques similaires.

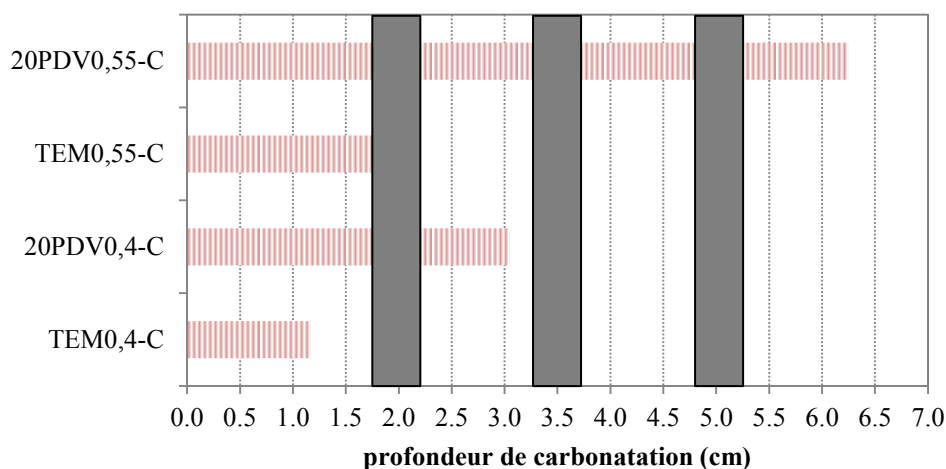


Figure 7-2 : Profondeurs de carbonatation des bétons.

III. Résultats expérimentaux

L'application d'une tension électrique au système entraîne la migration des anions vers les armatures. En se basant sur le modèle de Tutti, trois périodes distinctes peuvent être théoriquement considérées : une période d'initiation au cours de laquelle les chlorures pénètrent l'enrobage, une période de corrosion active où la dissolution du fer n'est plus inhibée

et une période de dégradation de l'enrobage, conséquence de la formation d'oxy-hydroxyde de fer.

La période d'initiation se traduit par une intensité stable dans le temps (figure 7-3). Elle peut être légèrement décroissante dans le cas où il y a croissance d'une couche d'oxydes de fer sur l'armature, augmentant la résistance électrique. Le temps d'initiation de la corrosion, défini comme le moment où l'acier passe dans un mode de corrosion actif, est difficilement décelable en tant que tel. Nous détectons en réalité une augmentation de l'intensité qui est associée à la fissuration progressive de l'enrobage causée par les produits de corrosion. Ainsi, le « temps d'initiation », noté t_{ci} sur la figure 7-3, correspond plutôt à un « temps de dégradation de l'enrobage » regroupant à la fois la phase de migration d'ions chlorure et la phase de corrosion active des aciers précédant la fissuration de l'enrobage. Les essais ont été stoppés après 500 h à cause de fuites importantes des bassins dues à la fissuration de certains murs.

La résistivité de l'enrobage joue ici un rôle essentiel dans le contrôle de la migration des ions au sein du béton, puis une fois l'acier dépassivé, seule la résistivité de l'enrobage limite l'intensité mesurée. La diffusion d'oxygène ne peut en effet pas contrôler la corrosion puisqu'il est formé au niveau de l'armature par oxydation de l'eau. La passivation de l'acier devrait aussi jouer un rôle dans la dégradation de l'enrobage au cours de l'essai puisque si la passivation est brisée, la dissolution du fer n'est plus inhibée et l'oxydation de l'armature entrainerait une rapide détérioration de l'enrobage, toutefois, il est difficile de savoir dans quelle mesure et dans quel délai cette dégradation aurait lieu.

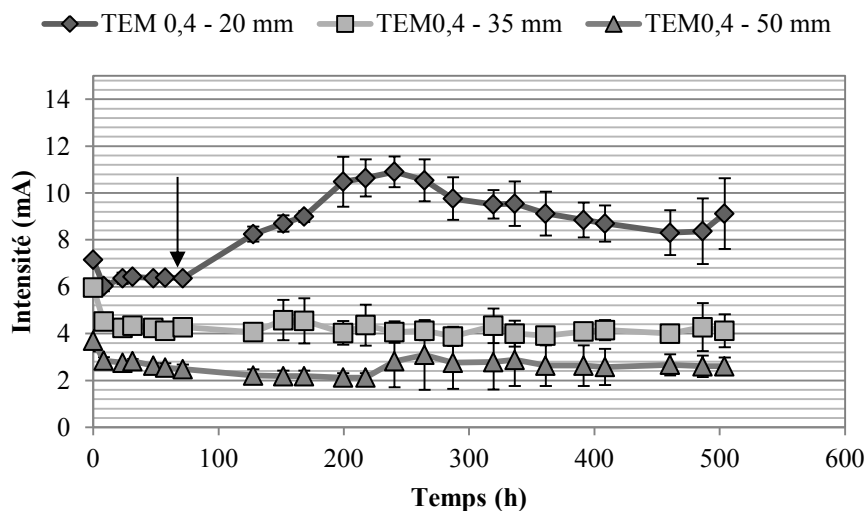


Figure 7-3 : Exemple d'évolution de l'intensité au cours du temps pour trois épaisseurs d'enrobage.

Nous avons cherché à comparer les mesures effectuées par Pavoine et al. à celle acquises dans cette étude. Les résultats sont présentés par les figure 7-4, figure 7-5 (cette étude) et par la figure 7-6 (Pavoine et al. 2014). Certaines disparités peuvent être notées quant au comportement des bétons. Notamment le TEM0,55, PDV0,55 et le PDV0,40. L'intensité mesurée sur les bétons réalisés dans cette étude augmente rapidement pour les épaisseurs d'enrobage de 20 mm, alors qu'une période d'initiation est observée sur les résultats de (Pavoine et al. 2014). Il

est possible que le mode de conservation des spécimens à 50% HR ait entraîné une carbonatation atmosphérique des bétons. Ce mode de conservation n'a peut-être pas été le choix le plus judicieux pour ces bétons de rapport E/L=0,55 avec et sans poudre de verre, qui ont pu se carbonater. Le béton TEM0,40 se comporte globalement de la même manière, malgré des périodes d'initiations plus courtes dans cette étude, pour les trois niveaux d'armatures.

Les figures 7-4 et 7-5 et présentent l'évolution temporelle de l'intensité mesurée dans les différents systèmes considérés. L'une des difficultés dans la détermination des temps d'initiation est d'estimer si l'évolution de l'intensité est significative. Typiquement Les temps d'initiation ont été déterminés et sont présentés dans le tableau 7-2. Les disparités qui peuvent être notées sont attribuées au mode de conservation des bétons.

En ce qui concerne les bétons non carbonatés, les témoins TEM 0,55 présentent une période d'initiation particulièrement courte. De plus, une fois l'enrobage fissuré, les intensités mesurées sont particulièrement importantes. Dans les bétons TEM0,4 non carbonatés, seules la première rangée d'armature, d'épaisseur d'enrobage de 20 mm, a présenté des traces de corrosion. Ainsi, les temps d'initiation de la corrosion seraient supérieurs à 500h lorsque l'épaisseur d'enrobage est supérieure à 35 mm.

Le béton armé 20PDV0,55 tend à se corroder rapidement à une épaisseur d'enrobage de 20 mm. Une épaisseur d'enrobage plus conséquente limite l'intensité de corrosion d'une manière importante. Un comportement assez similaire peut être noté pour l'échantillon 20PDV0,4 où la première rangée d'armature présente des intensités assez élevées comparativement à celles enrobées de 35 mm et 50 mm.

Tableau 7-2 : Temps d'initiation de la corrosion (en heure), dépendamment de l'épaisseur d'enrobage. Les valeurs entre parenthèses proviennent de Pavoine et al. (Pavoine et al. 2014).

Enrobage	20 mm	35 mm	50 mm
TEM0,55	0h (50h)	110h (>240h)	290h (>240h)
TEM0,4	70h (72h)	170h (321h)	>500h (>520h)
PDV0,55	10h (80h)	> 500h (>240h)	> 500 (>240h)
PDV0,4	10h (176h)	> 500h (>561h)	> 500h (>561h)
PDV0,4C	0h	>500h	>500h
TEM0,4C	0h	110h	320h
PDV0,55C	0h	0h	70h
TEM0,55C	0h	0h	0h

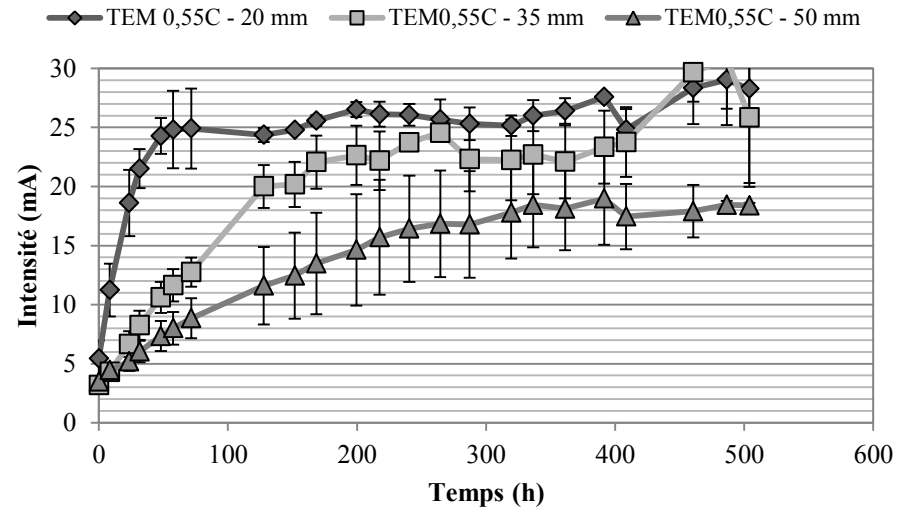
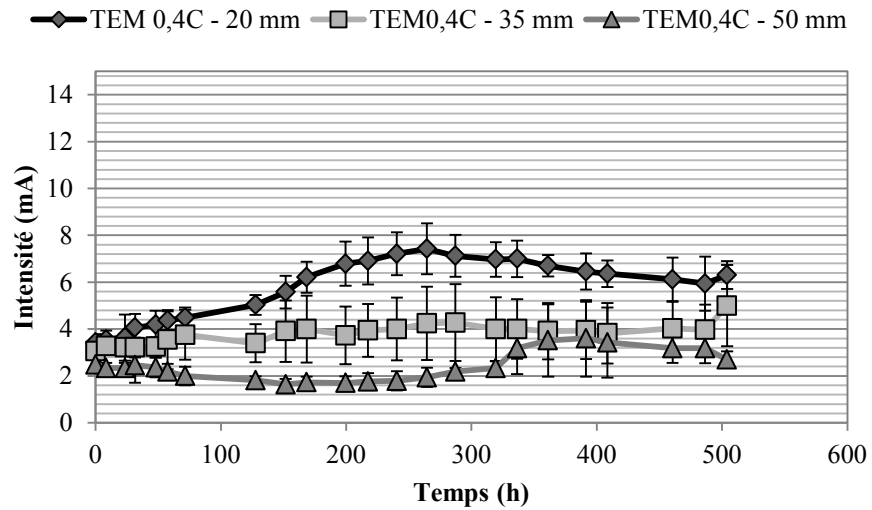
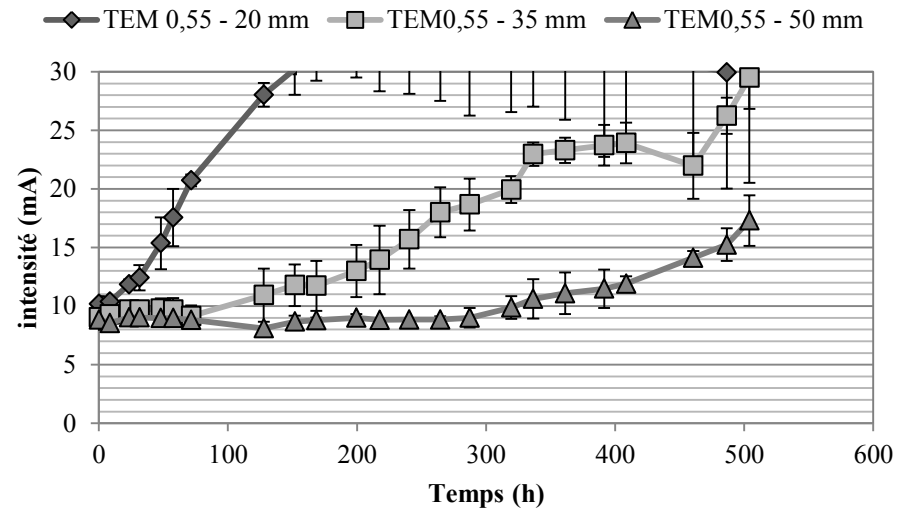
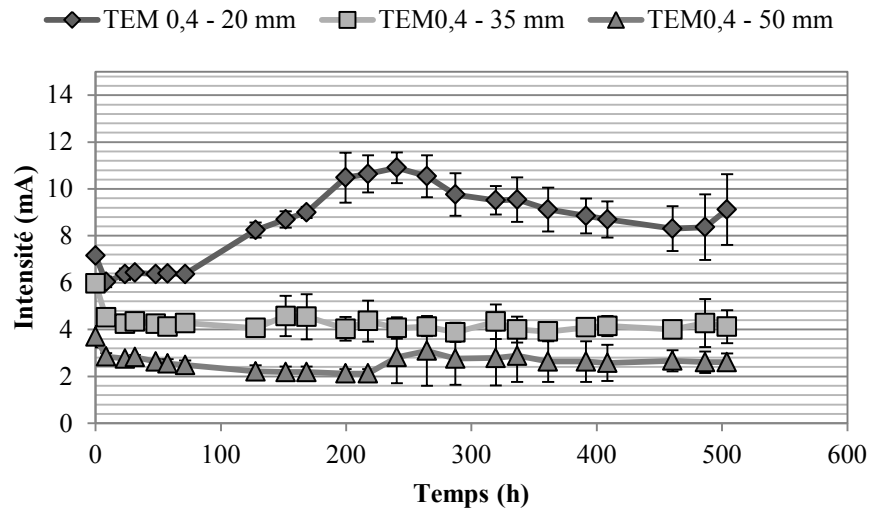


Figure 7-4 : évolution de l'intensité traversant les bétons témoins (avec et sans carbonatation accélérée).

Chapitre 7
Corrosion accéléré de bétons armés

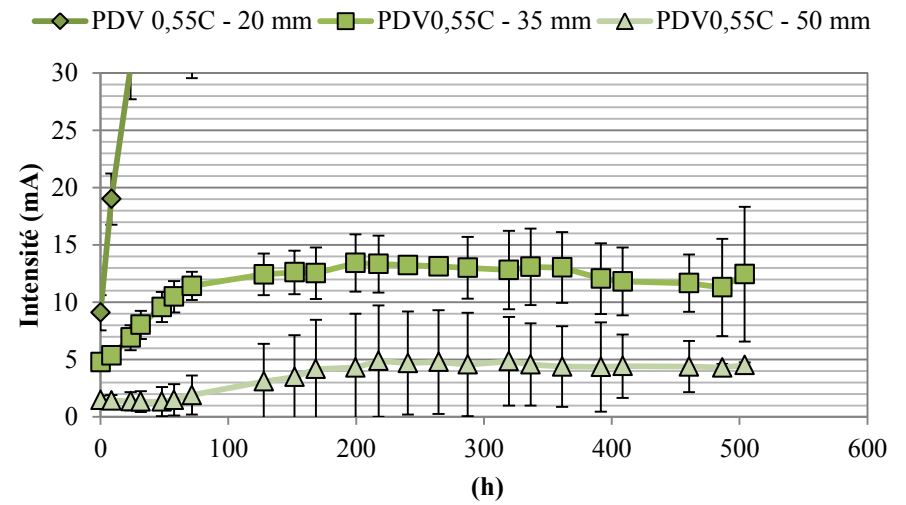
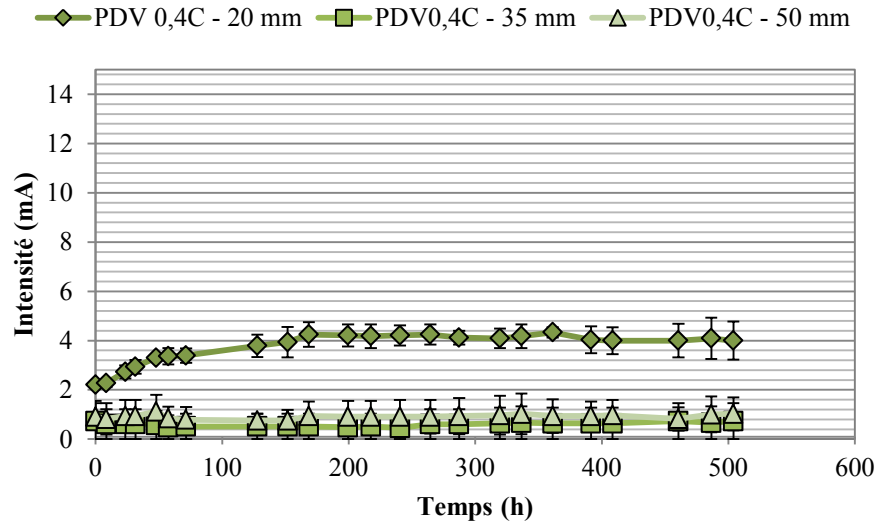
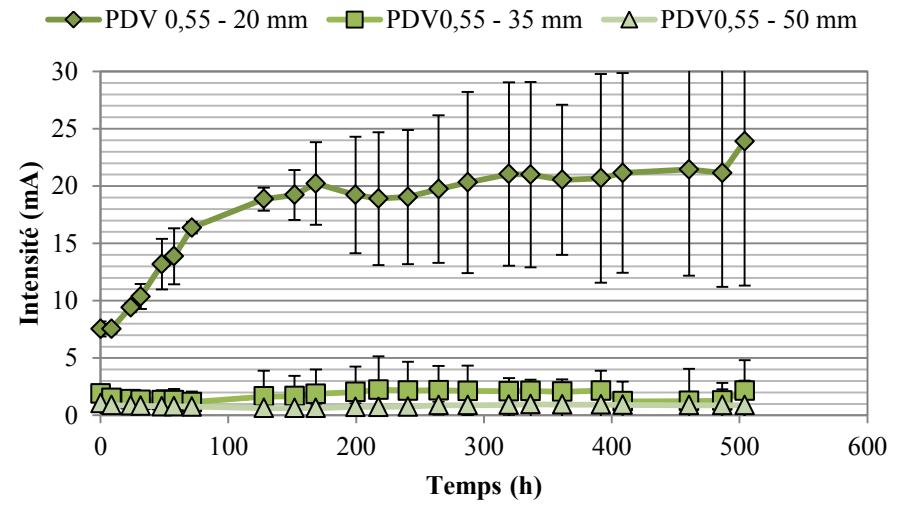
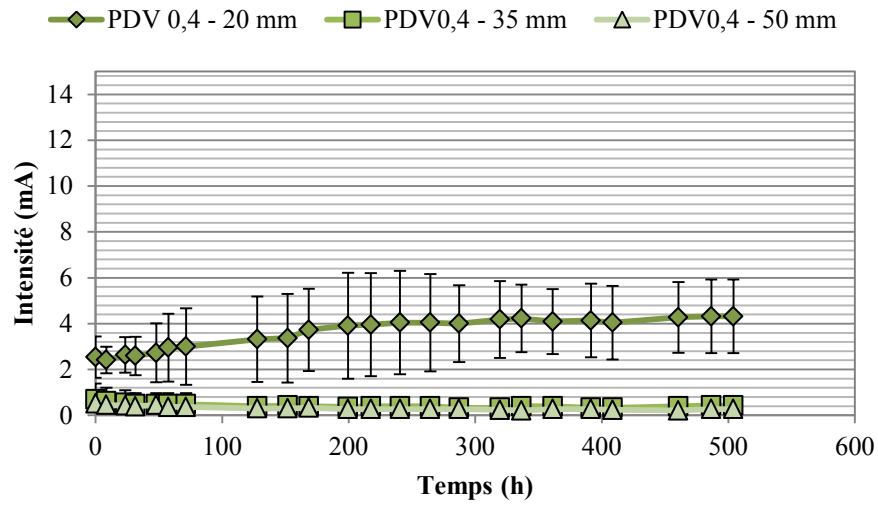


Figure 7-5 : évolution de l'intensité traversant les bétons formulés avec la poudre de verre (avec et sans carbonatation accélérée).

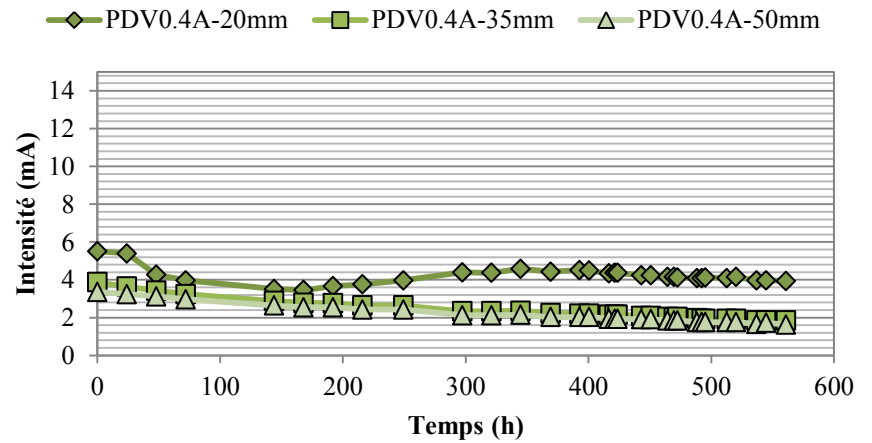
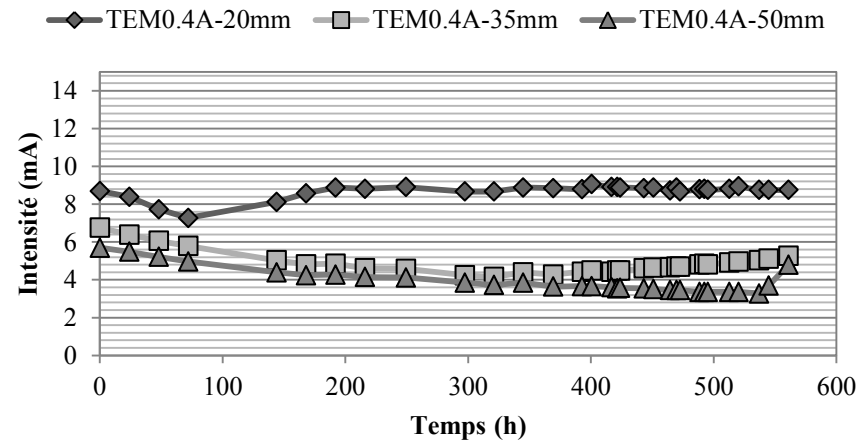
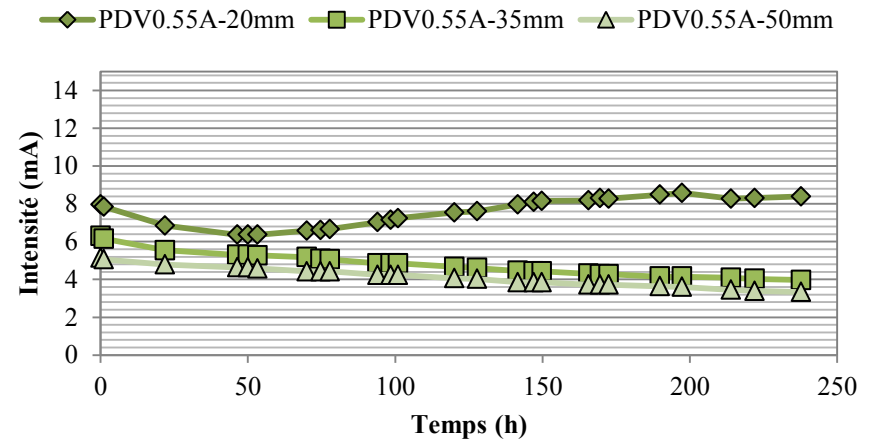
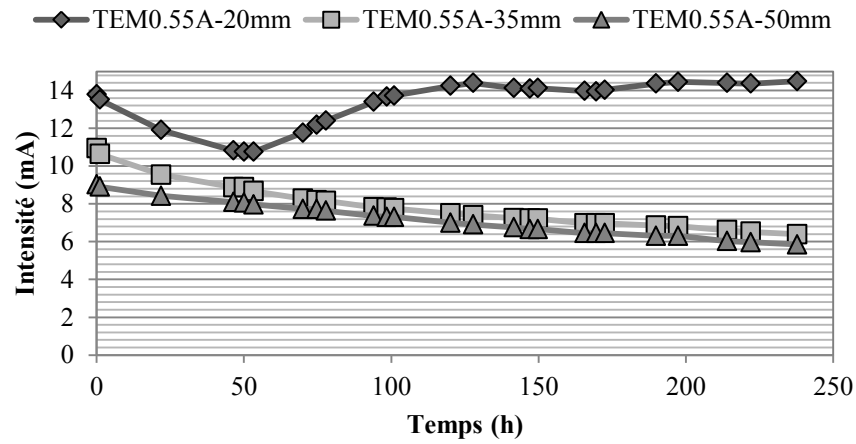


Figure 7-6 : évolution de l'intensité au cours de l'essai de corrosion accélérée (Pavoine et al. 2014).

Les mesures effectuées sur les bétons carbonatés montrent certaines évolutions par rapport aux bétons non carbonatés. Il convient de considérer ici que plusieurs paramètres évoluent lorsque l'on considère les bétons carbonatés. D'une part, tous les bétons ne sont pas carbonatés aux mêmes niveaux ainsi, certaines armatures sont dans une zone où le pH est inférieur à 9 (figure 7-2). D'autre part, la carbonatation fait évoluer les propriétés de transfert ionique et de transport du courant de l'enrobage par une modification de la structure poreuse du matériau mais aussi de la solution porale.

Les bétons TEM0,55C présentent une augmentation rapide de l'intensité pour les trois niveaux d'armature. Il y a donc fissuration de l'enrobage. Cela pourrait être analysé comme une dissolution non-inhibée du fer, mais le front de carbonatation aurait seulement atteint la première rangée d'armature (20 mm d'enrobage). La migration des ions chlorure sous champ électrique serait donc plus importante dans ce type de béton. L'intensité mesurée en début d'essai serait de l'ordre de 4-6 mA, contre 7-10 mA pour son homologue non carbonaté. Une diminution de l'intensité, équivalente à une augmentation de la résistivité du système, n'est pas forcément synonyme de meilleures propriétés de transfert puisque la résistivité de l'enrobage est à la fois issue liée aux propriétés de transfert et à la conductivité de la solution porale. Les deux paramètres étant antagonistes, il est délicat de conclure de manière certaine sur l'origine de la détérioration rapide des armatures de différentes épaisseurs d'enrobages.

Le béton 20PDV0,55C présente un comportement assez similaire à celles du béton TEM0,55C, avec toutefois des intensités inférieures pour des épaisseurs d'enrobage de 35 et 50 mm. De plus, les trois niveaux d'armatures sont dans un environnement carbonaté, donc dans un état de corrosion active. La dissolution non-inhibée du fer entraînerait donc une fissuration progressive de l'enrobage, ce qui explique des intensités de corrosion supérieures à un béton 20PDV non carbonaté. Les intensités des armatures situées à 20, 35 et 50 mm atteignent respectivement 40, 14 et 5 mA. L'épaisseur d'enrobage de ce type de béton est d'une grande importance dans les conditions de l'essai.

Le béton TEM0,4C présente un comportement assez similaire au spécimen non carbonaté, les intensités sont globalement du même ordre de grandeur. La carbonatation n'a pas atteint les profondeurs des armatures. Ainsi, une carbonatation superficielle de l'enrobage influe peut sur les résultats de l'essai.

Le béton 20PDV0,4C présente également un comportement similaire à son homologue non carbonaté. Le premier niveau d'armature serait dans une zone carbonatée. Ainsi malgré une dissolution du fer non-inhibée, l'intensité est principalement contrôlée par l'enrobage. Les autres niveaux d'armature (35 et 50 mm d'enrobage) présentent également un taux de corrosion similaire au béton carbonaté.

IV. Modèle électrique

Nous avons cherché à interpréter les mesures réalisées par une approche du système en des termes électriques. Sous un champ électrique constant, il est possible de considérer que l'intensité traversant le circuit dépend de la résistivité globale du système.

Comme cela a été décrit dans le chapitre 6 (chapitre 6, partie VI : Spectroscopie d'impédances électrochimiques), d'un point de vue électrique, un système béton/armature réagit, face à un courant alternatif, comme une combinaison de boucles capacitives. Ainsi, le circuit global du système peut être schématisé par la figure 7-7 (Dhouibi et al. 2002; Guangling 2000a).

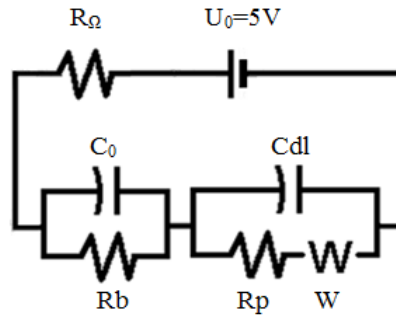


Figure 7-7 : Schémas électrique du système et exemple de circuit équivalent d'un béton armé dans le cas de l'essai de corrosion accélérée.

Dans le cas d'un courant continu, les effets capacitifs peuvent être négligés une fois le système à l'équilibre. Il est possible de considérer que l'équilibre est atteint après une période inférieure à quelques minutes. Typiquement, en estimant une capacité C_{dl} de 10^{-4} F et une résistance de polarisation de $10^2 \Omega$, le temps de charge associée serait de $\tau = 100$ s, l'équilibre serait donc établi en 5 min si l'on considère que 3τ sont nécessaires. Par ailleurs, la production d'oxygène à l'anode (R. 7.3) ne rend plus nécessaire sa diffusion. C'est pourquoi l'impédance de diffusion peut être négligée. Ainsi sous champ électrique constant, les bétons armés peuvent être assimilés à une série de résistances électriques.

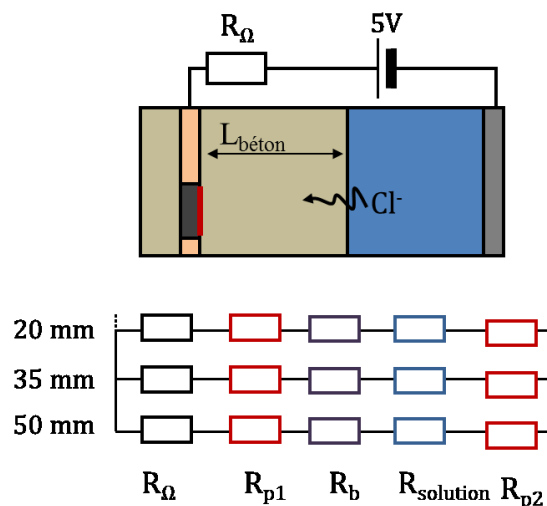


Figure 7-8 : schéma électrique du montage de la piscine. R_{Ω} est la résistance de 1Ω , R_{p1} est la résistance due à l'oxydation du fer, R_b est la résistance du béton et R_{sol} est la résistance de la solution de NaCl.

Les bétons armés sont composés de trois rangées d'armatures à trois épaisseurs d'enrobage. Chaque béton peut ainsi être schématisé par la figure 7-8, où R_{Ω} est la résistance de 1Ω en série dans le circuit. R_{p1} serait une résistance due issue d'une résistance de transfert de

charge et/ou à d'éventuels oxydes de fer à l'interface acier/béton. R_b serait la résistance électrique des bétons associée aux trois épaisseurs d'enrobage.

La résistivité de la solution $R_{solution}$ est négligeable face aux autres éléments. Nous considérerons également que la résistance associée à R_{p2} est négligeable en raison de la très grande surface de la contre électrode (le grillage). À tout moment, la résistivité globale du système repose donc sur trois éléments qui sont R_{p1} , R_b et R_Ω . R_Ω est connu, R_b peut être mesuré aisément sur des cylindres. L'inconnue principale est R_{p1} et il est délicat de déterminer à quel processus cette grandeur peut être associée : une résistance due à la formation d'oxydes de fer au cours de l'essai, résistances associée à des processus électrochimique tels que l'oxydation de l'eau, la résistance de polarisation de l'acier.

À $t=0$, on peut estimer que les chlorures n'ont pas encore pénétré l'enrobage. Considérant que la résistance de l'enrobage est liée à sa résistivité par $R = k \cdot \rho$, où k est un facteur géométrique proportionnel à l'épaisseur d'enrobage (L) et inversement proportionnel à la surface (S) de béton traversée par le courant.

Dans l'hypothèse où le facteur géométrique est $K = L/S$, l'évolution théorique de la résistivité du système avec l'épaisseur de l'enrobage est linéaire. La pente (a) dépendante de la résistivité du système (eq. 7-3) et de la surface. L'ordonnée à l'origine (b) serait issue des résistances supplémentaires en série dans le circuit, qui peuvent être considérée comme identique quelles que soient les épaisseurs d'enrobages (eq. 7-4).

$$R_{tot} = aL + b \tag{Eq. 7-2}$$

$$a = \frac{\rho}{S} \tag{Eq. 7-3}$$

$$b = R_{supp} \tag{Eq. 7-4}$$

La figure 7-9 présente l'évolution de la résistivité avec l'épaisseur d'enrobage des essais réalisés par (Pavoine et al. 2014). La relation linéaire est donc en adéquation avec le modèle théorique proposé.

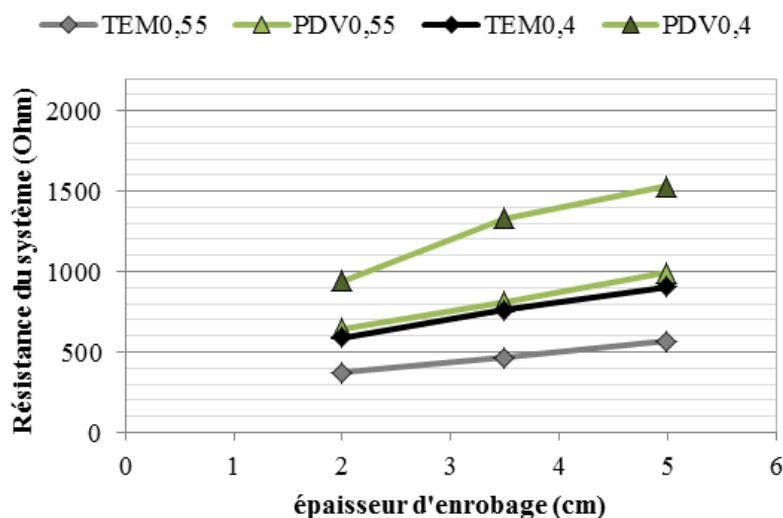


Figure 7-9 : Relation entre la résistance électrique du système et l'épaisseur d'enrobage. Adapté de (Pavoine et al. 2014).

Les différentes valeurs des coefficients directeurs ($a = \rho/S$) ont été calculées pour chacun des bétons. La difficulté est de connaître la surface de béton effectivement traversée par le courant. Dans l'hypothèse d'une densité de courant uniforme et de direction normale aux murs, la surface de béton peut être associée à l'espacement entre chaque armature et à la hauteur d'armature ($l = 100 \text{ mm}$; $h = 100 \text{ mm}$).

Dans cette première approche, nous avons calculé ρ_i à partir de l'équation (Eq. 7-2). Parallèlement, la résistivité (ρ) des bétons mesurée sur cylindres (100x200 mm), présenté au chapitre 6. Ces résultats sont présentés dans le tableau 7-3.

La résistivité des bétons calculée à partir des mesures de l'essai de corrosion accéléré donne des valeurs de résistivité du même ordre de grandeur que celles mesurées sur cylindre, avec toutefois certaines disparités. La principale incertitude dans le calcul de résistivité effectué à partir de l'essai de corrosion accélérée concerne le facteur géométrique lié à la géométrie du béton effectivement traversé par le courant. La géométrie et l'homogénéité de la densité de courant et des champs électriques ne sont pas parfaitement définies. Il est réaliste de penser que le facteur géométrique ne puisse pas être assimilé au simple rapport L/S .

Toutefois, les mesures réalisées par les deux méthodes montrent une même tendance. La diminution du rapport E/L et surtout la substitution partielle du ciment par la poudre de verre permet de augmenter significativement la résistivité de l'enrobage qui, en début d'essai, est liée à la mobilité des ions dans le réseau poreux des bétons. De plus, malgré la simplicité de ce modèle basé sur la résistivité des bétons, il est possible de caractériser les propriétés de transfert des bétons en complément du temps de dégradation « tcl » considéré au préalable.

Tableau 7-3 : Comparaison des résistivités calculées avec l'essai de migration et celles mesurées sur cylindre.

béton	(a)	ρ_i (a*S)	ρ	ρ/ρ_i
TEM0,55A	65.7 Ω/cm	6.6 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	9.4 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	1.43
PDV0,55A	118.3 Ω/cm	11.8 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	14.9 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	1.26
TEM0,40A	104.4 Ω/cm	10.4 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	15.5 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	1.49
PDV0,40A	196.1 Ω/cm	19.6 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	17.5 $\text{K}\Omega.\text{cm}$	0.89

En ce qui concerne les bétons réalisés au cours de notre étude, les bétons témoins non carbonatés (TEM0,40 et TEM0,55) présentent effectivement une linéarité entre la résistance électrique du système et l'épaisseur d'enrobage. Les résultats sont similaires à ceux obtenus par Pavoine et al. (Pavoine et al. 2014). En revanche, les résultats obtenus sur les bétons carbonatés et ceux incorporant de la poudre de verre s'avèrent impossible à traiter de cette manière. La linéarité n'est pas claire et les ordonnées à l'origine seraient nulles voire négative. Une aberration si l'on considère qu'elles traduisent des résistances électriques. L'origine a été attribuée à la conservation des bétons qui ont pu dégrader les propriétés de l'enrobage par carbonatation atmosphérique des bétons conservés à l'ambiante.

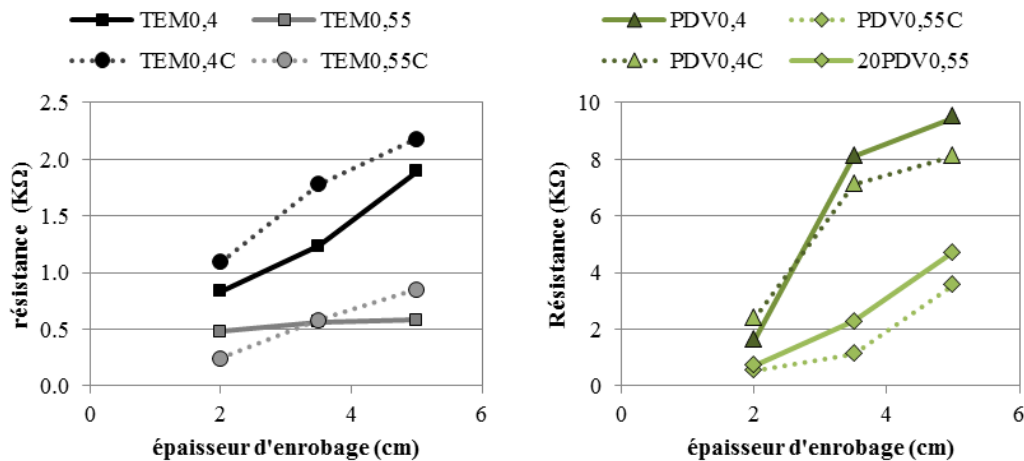


Figure 7-10 : Relation entre la résistance électrique du système et l'épaisseur d'enrobage.

V. Conclusions et perspectives

Dans les conditions de l'essai, l'enrobage consiste à la fois en une barrière au transport des ions chlorure et sa résistivité électrique constitue un processus limitant la cinétique de corrosion des aciers actifs. La fissuration de l'enrobage est détectée par une augmentation de l'intensité associée une augmentation du transport ioniques dans des fissures saturées en solution.

Ainsi, les paramètres tels que le temps associé à la pénétration des ions chlorure, la cinétique de corrosion à l'état actif, ou encore la résistance mécanique du béton face aux contraintes issues de la corrosion des armatures interviennent de manière simultanée dans la durée de dégradation de l'enrobage mesuré. Cela rend délicat l'interprétation des résultats puisqu'il devient difficile d'attribuer la corrosion à un seul des paramètres.

Cet essai présente toutefois l'avantage d'analyser le processus de corrosion dans sa globalité dans le sens où c'est la fissuration de l'enrobage, induite par la formation d'oxydes de fer, qui est considérée. La diminution du rapport E/L ainsi que l'utilisation de poudre verre augmente alors le temps de vie des bétons armés en limitant l'intensité mesurée, associée au transport d'ions. Dans des conditions carbonatées, la dissolution du fer n'est plus inhibée au début de l'essai. L'apport d'ions chlorure par migration au sein des bétons, n'est donc plus nécessaire pour initier la corrosion et il n'y a plus de période d'initiation. Cela se traduit par une corrosion active dès le début d'essai.

Dans la mesure où l'intensité mesurée au cours du temps est liée à la résistivité du système, une analyse de l'essai par un modèle électrique simplifié a été proposée. Les résultats montrent une certaine cohérence dans les résistances électriques calculées sur la base du modèle avec les mesures effectuées sur cylindre. Cependant, quelques interrogations subsistent. Tout d'abord, l'importance de chacune des réactions électrochimiques prenant place au niveau des armatures n'est pas clairement définie, notamment en ce qui concerne l'oxydation de l'eau et la dissolution du fer. Ensuite, La fissuration de l'enrobage au niveau d'une des armatures pourrait perturber le

courant dans les autres armatures, dont l'enrobage n'est pas encore dégradé. Enfin, la question de l'homogénéité de la distribution des champs électriques et des densités de courants dans le bassin peut se poser.

En ce qui concerne les perspectives, l'analyse de l'évolution de certains paramètres complémentaires, associés à la corrosion, peut permettre d'éliminer des incertitudes. Des mesures de grandeurs électrochimiques peuvent être réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce qui pourrait apporter des éléments de réponse sur les processus faradiques prenant place au niveau des armatures et sur l'apport de l'enrobage sur le processus de corrosion induit dans ce type d'essai. Des capteurs d'ions chlorure pourraient permettre de suivre l'évolution de la pénétration des chlorures et ainsi déterminer la migration apparente de ces ions. Des capteurs acoustiques pourraient également permettre de déterminer précisément le moment où les bétons commencent à fissurer.

Références bibliographiques

- Dhouibi, L., Triki, E. & Raharinaivo, A., 2002. The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 24(1), pp.35–43.
- Guangling, S., 2000. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(11), pp.1723–1730.
- Neville, A., 1995. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, 28(2), pp.63–70.
- NT BUILD 356, 1989. Concrete, repairing materials and protective coating: embedded steel method, chloride permeability. North Test Method, p.3.
- Pavoine, A. et al., 2014. Impact of Alternative Cementitious Material on Mechanical and Transfer Properties of Concrete. *ACI Materials ...*, 111(3), pp.251–262.

Conclusion

De nombreux sous-produits peuvent faire l'objet d'une valorisation dans le domaine de la construction. Les sous-produits de nature minérale présentent généralement des propriétés physico-chimiques compatibles avec une valorisation en tant que constituants dans des bétons.

Des sous-produits de différentes natures ont été étudiés dans un objectif de substitution cimentaire : de la poudre de verre, des cendres volantes issues de papeteries, des cendres issues de boues d'épurations, et des sédiments traités et calcinés. Les caractérisations des propriétés physico-chimiques des matériaux ont fait apparaître une nature minérale, amorphe en ce qui concerne le verre, amorphe et polycristalline pour les autres additions.

La réactivité des additions est de type pouzzolanique dans le sens où certaines phases du matériau réagissent avec la chaux pour former des hydrates. La pouzzolanité des différentes additions varie significativement à la fois en termes de réactivité, associée à la quantité de chaux consommée et d'hydrates formés, en termes de cinétique de réaction, mais aussi dans la nature des hydrates formés. La poudre de verre est principalement siliceuse et tend à former des C-S-H amorphes. La réaction de la poudre de verre serait effective au-delà de 28 jours de cure. Les cendres volantes de papeterie présentent des légères propriétés pouzzolaniques où le métakaolin serait réactif. D'un point de vue réactionnel, la présence de chaux libre permet à cette cendre de réagir d'elle-même en présence d'eau. En tant qu'addition cimentaire la présence de chaux peut produire des gonflements pathologiques qu'il conviendrait d'analyser. Les cendres de boues d'épuration présentent une réactivité légèrement pouzzolanique. Lors de l'utilisation de ce matériau en matrice cimentaire, les phosphates et l'aluminium réagiraient en consommant de la chaux pour former des gels type C-A-P-H. la silice ne serait ainsi pas l'élément réactif de cette cendre. Les sédiments présentent une faible activité pouzzolanique. Leur calcination promeut le potentiel réactif du matériau par activation des argiles. Le matériau reste toutefois faiblement réactif car il est majoritairement composé de quartz. La calcination est une étape primordiale pour ce type de matériau. Il convient de trouver un compromis entre décarbonatation du calcaire et activation des argiles. Il serait recommandé de diminuer la température à 550°C afin de limiter la formation de chaux libre.

Les analyses thermodynamiques des additions en système cimentaire ont montré que les alcalins présents dans les aluminosilicates seraient solubles. Or ces éléments sont responsables de pathologies en présence granulats réactifs. La teneur en alcalin de certaines additions peuvent être importantes. Il serait important, de vérifier la réactivité de ces éléments vis-à-vis de réactions alcali-granulat.

Les bétons formulés avec les additions cimentaires ont montré le rapport E/L est le principal paramètre déterminant les résistances en compression à long terme. L'utilisation d'une addition cimentaire modifie surtout l'évolution des résistances en compression. Typiquement, un effet de dilution est à prévoir au jeune âge, et la réactivité se traduit à plus long terme. La poudre de verre montre des indices d'activité proches compris entre 90 et 100% dès 28 jours. Les cendres volantes de papeterie ont ralenti le développement des résistances en compression au jeune âge et mais les ont développées à plus long terme. La cendre de boue d'épuration semble faire peu évoluer les caractéristiques des bétons au-delà de 28 jours.

La résistance à la pénétration d'ions chlorure est grandement promue par l'utilisation de poudre de verre. Cela apparaît à la fois par mesures de résistivité et par migration d'ions chlorure. Les deux types de cendres considérées dans cette étude ont montré que les propriétés de transfert ioniques rejoignent celles d'un ciment portland à long terme. Ces types de bétons ne seraient donc pas recommandables dans des environnements salins.

La poudre de verre accroît significativement la cinétique de carbonatation des bétons. Dans les matériaux pouzzolaniques, ce type de comportement est généralement attribué à la consommation de portlandite. La diffusion du gaz pourrait toutefois être responsable. C'est ce qu'il conviendrait de vérifier. Les cendres volantes de boues d'épuration ainsi que les cendres volantes de papeterie peuvent également accélérer la cinétique de carbonatation comparativement à un ciment portland, mais cette augmentation est plus faible qu'avec la poudre de verre. Par ailleurs, diminuer le rapport E/L peut être un moyen simple pour limiter la carbonatation des bétons et ainsi adapter la durée de vie du béton à son application.

Il a été montré que la carbonatation des bétons n'a pas un effet clairement défini sur les propriétés de transfert des ions chlorure. Les bétons présentant de bonnes propriétés de transfert, comme ceux de faible rapport E/L ou incorporant de la poudre de verre, présentent de meilleures propriétés de transfert par carbonatation. Cependant, les autres bétons, n'ont pas présentés d'évolution claire. D'autres études seraient nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes de transfert ioniques dans les bétons carbonatés.

Le comportement d'aciers au carbone vis-à-vis des additions cimentaires ne présente pas de risques vis-à-vis de la corrosion. L'étude en solution a montré que le pH à lui seul n'est pas un indicateur de la passivation des armatures. Seuls des essais électrochimiques peuvent permettre de déterminer la stabilité de la passivité de l'acier. Toutefois, même dans le cas où les additions ne favorisent pas d'elles même la formation d'un environnement permettant la passivation des aciers, les additions sont pas délétères et n'induisent pas de corrosion dans les taux de substitution testés.

Dans les milieux contaminés, les aciers se comportent de la même manière dans les liants incorporant les additions que dans un ciment portland. Toutefois, le contrôle de la corrosion dans des milieux contaminés par les chlorures ou par carbonatation semble opéré par les propriétés de l'enrobage, alors que c'est la passivité de l'acier – au travers de la résistance de polarisation – qui contrôle la cinétique de corrosion d'un acier en milieu sain. Ainsi, dans un enrobage contaminé au Cl⁻ et saturé en eau, la diffusion de l'oxygène serait le processus limitant la dissolution du fer, alors que les aciers en enrobage carbonaté et saturé en eau seraient sous contrôle ohmique, où la migration des ions hydroxydes limiterait la corrosion.

Un essai de corrosion accélérée a été mis en place afin d'étudier de manière globale le processus de corrosion. Dans ce type d'essai, un bassin est formé de bétons armés et une migration d'ions chlorure est mise en place entre chacune des armatures et une contre électrode située au niveau du parement. La migration sous champ électrique des ions chlorure est ainsi maîtrisée par la résistivité de l'enrobage et une fois la corrosion active, on peut considérer que l'enrobage limite le transport du courant.

La carbonatation des bétons incorporant la poudre de verre tend à rendre les armatures plus susceptibles à la corrosion pour un grand rapport eau/liant (E/L=0,55). Ainsi, malgré une

Conclusion

grande résistivité électrique de l'enrobage, la densité de courant associée aux armatures enrobées d'un béton carbonaté est suffisante pour entraîner la corrosion des armatures et dégrader l'enrobage.

La limite de ce type d'essai réside d'une part dans le couplage de tous les processus de corrosion. On peut en effet se demander ce qui limite la cinétique de corrosion des armatures enrobées d'un béton sains, ou si la résistivité de l'enrobage limite effectivement la cinétique de corrosion dans les systèmes où les aciers sont actifs. Il est en effet impossible de découpler les divers les différents aspects associés à la corrosion des armatures.

Pour une utilisation de ce type d'additions cimentaires, de plus ample études seraient nécessaires. Typiquement, il conviendrait de vérifier la variabilité des sous-produits, ainsi que la robustesse des systèmes cimentaires, dépendamment de la variabilité des sous-produits. La composition du verre varie peu et la granulométrie peut être adaptée par broyage. Mais les matériaux calcinés peuvent présenter une certaine variabilité, en termes de finesse ou de composition chimique/minéralogique. Il serait important de vérifier l'importance de la variabilité des sous-produits sur les propriétés des bétons, que ce soit à l'état frais ou à l'état durci. Il serait, par ailleurs, intéressant d'investiguer des liants ternaires où des additions traditionnelles, type cendres volantes, laitiers, fumées de silice, seraient couplées ces additions alternatives. Il serait également important de s'assurer de la stabilité dimensionnelle des bétons. Les problématiques de retraits de séchages ou de retraits endogène sont assez usuelles dans les bétons, de même que les problématiques de gonflements pathologiques (alcali-granulat, attaque sulfatique).

Pour finir, la méthodologie mise en place dans cette étude a permis de caractériser l'impact de certaines additions cimentaires alternatives dans une problématique de corrosion dans les bétons armés. Cette méthodologie dérive des guides qui existent en Europe et en Amérique du Nord. Un point qui n'a pas été traité dans nos travaux concerne le domaine d'emploi de ces sous-produits et des matériaux cimentaires. Nous avons ici traité du cas de bétons « standards », face à un environnement présentant un risque de corrosion. De nombreux autres types de produits à base de ciment peuvent également être considérés pour une utilisation de ces additions. Des analyses cycle de vie pourraient permettre de définir les choix stratégiques en comparant les couts environnementaux et financiers et ainsi déterminer des solutions pour la valorisation de ces matériaux.

Chapitre 7
Corrosion accéléré de bétons armés

Annexe A. Procédures de malaxage

Protocole de fabrication des mortiers

Proportion des matériaux	
<i>NF-EN 196-1:</i> Ciment/Sable/Eau 3 / 1 / 0,5	<i>ASTM :</i> Ciment/Sable/Eau 2,75 / 1 / 0,485
<i>Note : Le sable normalisé NF-EN 196-1 et ASTM ne présente pas la même granulométrie</i>	

Procédure identique pour les deux normes :

- (1) **t<0** : Introduire l'eau dans le malaxeur.
- (2) **t=0** : Vitesse 1, introduire le ciment dans le malaxeur en 30s.
- (3) **t=30s** : Vitesse 1, introduire le sable en 30s.
- (4) **t=1 min** : Vitesse 2 pendant 30s
- (5) **t=1min30** : arrêter le malaxage 1min30 – racler les bords pour remettre la matière à l'intérieur, puis couvrir
- (6) **t=3min** : Vitesse 2, malaxer 1min.
- (7) **t>4min** : Essais à l'état frais ou échantillonnage

Protocole de fabrication des bétons

- (1) **t < 0** : Laver et rincer le malaxeur
- (2) **t < 0** : Introduire le sable dans le malaxeur ; calculer sa teneur en eau, et ajuster la quantité de sable et d'eau en conséquence.
- (3) **T =-2 min 30** : introduire les granulats dans le malaxeur, malaxer 30s.
- (4) **t =-2 min** : introduire la 1^{ère} moitié de l'eau, malaxer 1min
- (5) **t =-1 min** : introduire l'agent entraîneur d'air, malaxer 1min
- (6) **t=0** : introduire le ciment, malaxer 30s (boucher le malaxeur pour éviter toute perte de ciment)
- (7) **t = 30s** : introduire la 2^{nde} moitié de l'eau, contenant un éventuel plastifiant.
- (8) **t = 3 min** : stopper le malaxeur, éventuellement racler les bords
- (9) **t = 5 min** : reprendre le malaxage
- (10) **t = 8 min** : arrêter le malaxage
- (11) **t > 8 min** : Mesures à l'état frais (affaissement, air entraîné, masse volumique et température) puis échantillonnage

Annexe B. Caractérisation des additions

Dans cette partie, les propriétés physico-chimiques des matériaux sont analysées à partir de différentes techniques (DRX-ATG/ATD-MEB/EDS). Les phases du ciment sont typiques d'un ciment GU. Le verre étant amorphe, on ne retrouve pas d'oxydes cristallins. En revanche, les cendres volantes alternatives, les cendres issues de boues d'épuration, ainsi que les sédiments sont des matériaux polycristallins. On y retrouve des phases assez typiques comme le quartz et ses polymorphes, la calcite et ses polymorphes, la chaux vive ou éteinte, des sulfates de calcium. On retrouve également dans ces matériaux des silicates un peu plus exotiques : de la gehlénite, de la muscovite, palygorskite, clinochlore, de l'albite, de la microcline, de l'augite, du glaucophane ou de la riébeckite. Toutes ces phases sont des aluminosilicates, incluant éventuellement des alcalins ou alcalino-terreux dans la structure cristalline.

La gehlénite ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) fait partie du groupe des sorosilicates. On la retrouve typiquement dans les laitiers ainsi que dans certains laitiers. Les sorosilicates sont caractérisés par des groupements isolés formés de tétraèdres SiO_4^{4-} reliés par les sommets. Dans les cendres de papeteries, cette phase proviendrait de la réaction du métakaolin avec la chaux.

La muscovite, la palygorskite et le clinochlore sont des phyllosilicate, caractérisés par une structure atomique organisée en feuillet. La muscovite et le glaucophane sont de la famille des micas, la palygorskite et le clinochlore sont des argiles de la famille des chlorites.

L'albite et la microcline font partie groupe des tectosilicates. Ces silicates sont caractérisés par un arrangement atomique tridimensionnel. Ces deux minéraux sont de la famille des feldspaths. L'albite fait partie du sous-groupe de plagioclases.

L'augite, le glaucophane et la riébeckite font partie du sous-groupe des inosilicates, caractérisé par un ordre microstructural 1D sous forme de chaîne basée sur les tétraèdres SiO_4^{4-} .

La portlandite est difficilement caractérisable. Le pic principal de la portlandite est à 40.11° (2.610 \AA), mais le signal est perdu dans les raies de diffraction des phases principales. Les raies secondaires à 20.92° (4.932 \AA), à 55.54° (1.921 \AA) et à 63.84° (1.693 \AA) peuvent traduire sa présence, mais elles sont toutes trois associées à d'autres phases. L'épaule de la raie à 55.54° (1.921 \AA) pourrait également lui être associée. De la même manière, la calcite est difficilement distinguable par son pic principal ($34.31, 3.035 \text{ \AA}$) qui est superposé à un pic secondaire du C_3S et du C_2S , l'épaule du pic à 34.28° (3.037 \AA) peut éventuellement lui être attribué. Les pics secondaires de la calcite sont également superposés à d'autres phases présentes.

La diffraction des rayons X n'est pas suffisante pour analyser pleinement la calcite, et dans une moindre mesure la chaux. L'analyse thermogravimétrique a permis de compléter l'analyse (figure B-2). Les pertes de masses à 426.3° et à 780°C sont respectivement attribuées à la déshydroxylation de la portlandite et à la décarbonatation de la calcite. Le ciment contient ainsi 0.8% de portlandite et 3.7% de calcite.

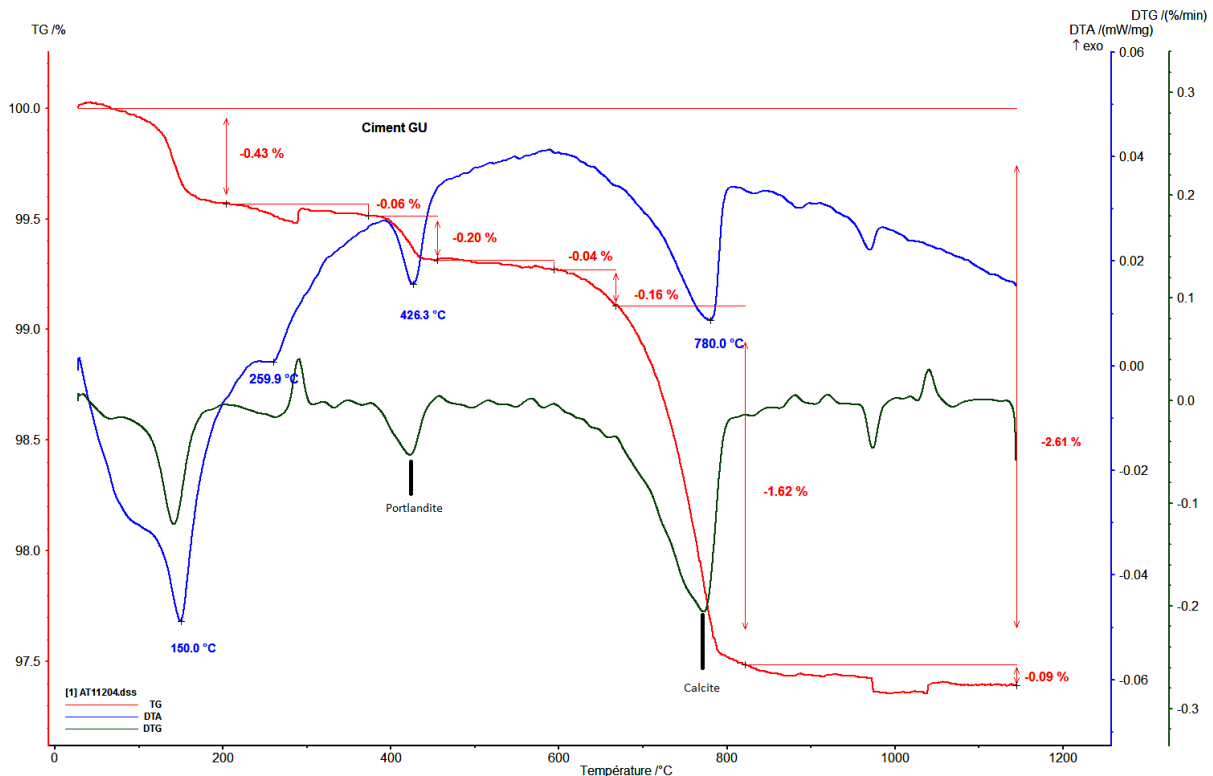


Figure B-2 : Analyse ATG/ATD du ciment GU.

II. Poudre de verre (PDV)

Le diffractogramme de la poudre de verre présente un halo vitreux, et l'intensité maximale du signal est très faible : 293 coup (figure B-3). Ces deux caractéristiques sont typiques de la réponse d'un matériau amorphe à une DRX. Le pic principal du fer métallique est détecté à 46.45° . Perdus dans le bruit de fond, ses pics secondaires ne sont toutefois pas détectés.

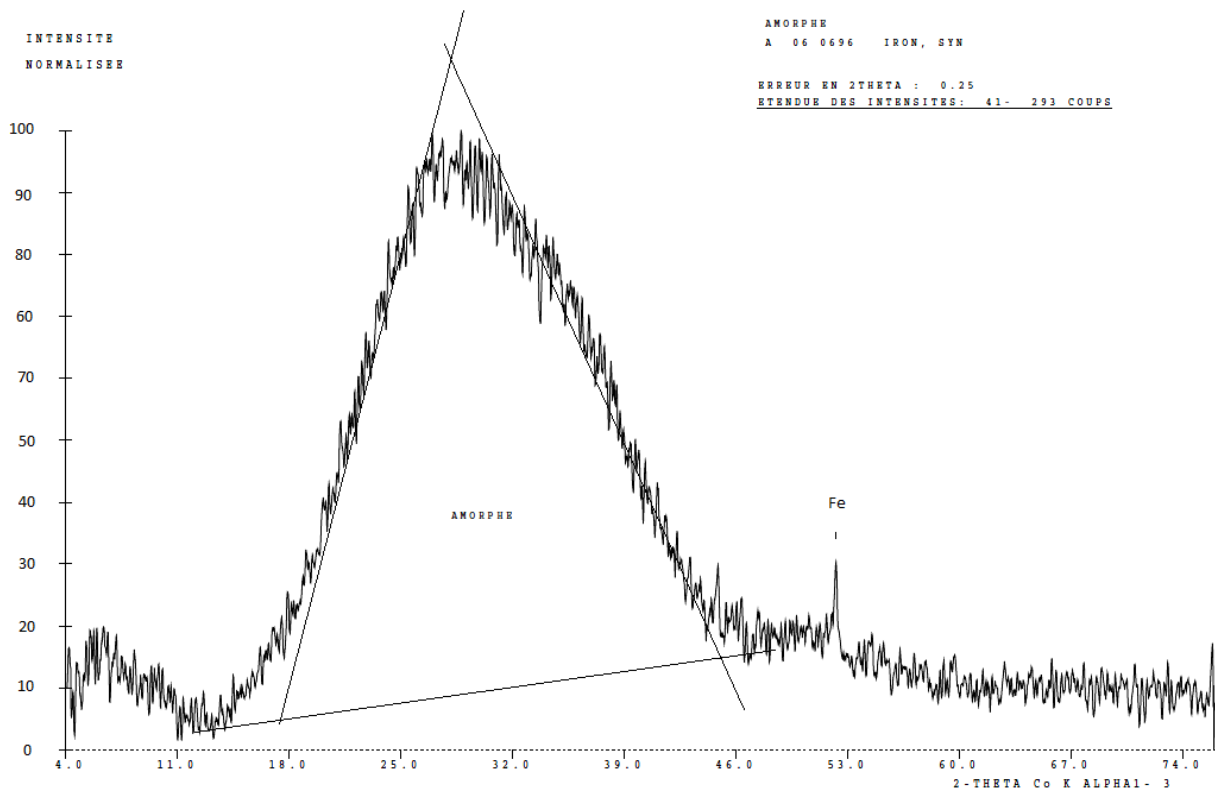


Figure B-3 : Spectre DRX de la poudre de verre.
Matériau typiquement amorphe.

L'analyse ATG du verre n'a pas été réalisée puisque son comportement en température est bien connu. Pas de pertes de masse sont à prévoir en température puisque le matériau est un oxyde vitreux, non hydraté, non carbonaté. On observerait simplement une transition vitreuse (palier de température), un pic, exothermique, de recristallisation aux alentours de 1000°C et un pic endothermique de fusion au-delà de 1400°C .

L'analyse par microscopie électronique à balayage de la PDV a fait d'études détaillée par (Zidol 2009; Idir 2009), La poudre de verre est un matériau broyé, et présente des particules anguleuses, non poreuses et de composition chimique homogène. Un exemple est exposé par la figure B-4.

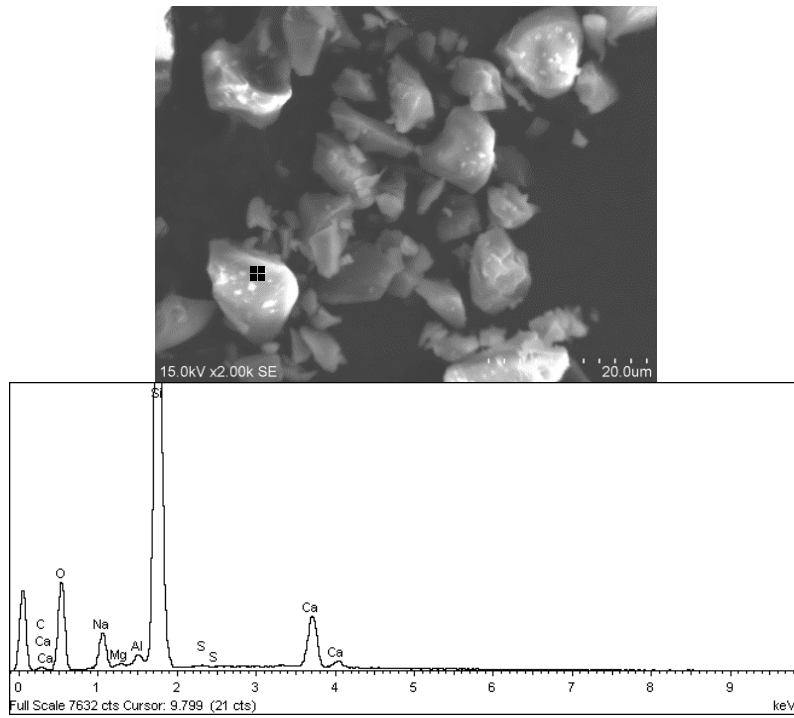


Figure B-4 : Cliché MEB de poudre de verre et spectre EDS associé.

III. Cendres volantes de papeterie (CVK)

La figure B-5 présente le spectre DRX des cendres volantes de papeterie. Une phase amorphe est présente, caractérisée par la présence d'un halo vitreux entre 35° et 45°, et par le faible nombre de coups maximal (740 coups). La présence de chaux vive est traduite par le pic principal à 43.72° (2.404 Å) et ses pics secondaires à 37.66° (2.773 Å) et 63.54° (1.700 Å) sont également importants. La chaux vive est ainsi le constituant majeur de la cendre volante CVK. La mise en évidence de portlandite n'a pas pu être obtenue par DRX à cause de sa faible teneur et du fait qu'aucun pic ne peut lui être attribué directement (superposition à d'autres phases). Sa présence a toutefois été mise en évidence par ATG et sa teneur atteint 4.34% (figure B-6). La portlandite se formerait par l'hydratation de la chaux vive au cours du stockage.

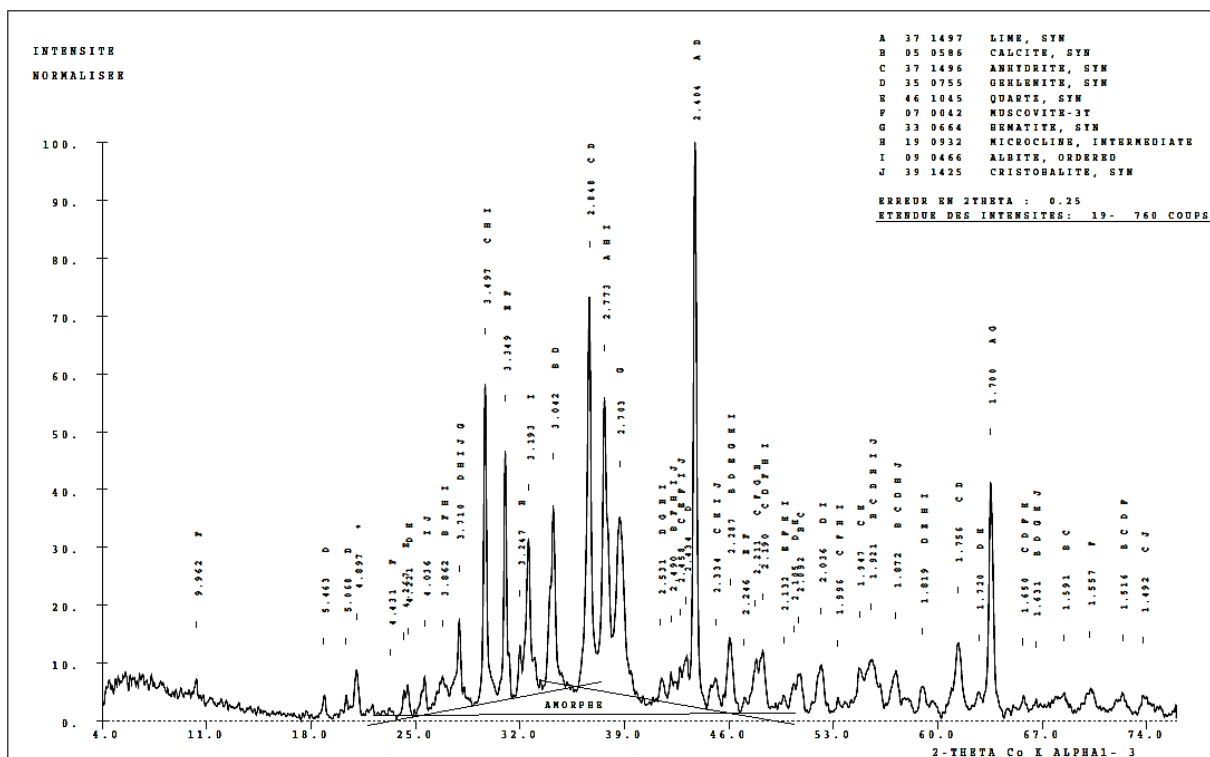


Figure B-5 : Spectre DRX des cendres volantes CVK.

La phase principale est la chaux et calcite, les phases secondaires la gehlénite, l'anhydrite et le quartz, les phases mineures ou traces de plagioclases, de feldspaths, d'hématite, de micacés, de portlandite, de cristobalite.

La calcite est caractérisée par un pic majeur à 34.22° (3.042 Å) qui est superposé à gehlénite et une raie secondaire à 50.66° (2.092 Å), angle auquel l'anhydrite peut également participer au signal. Il est cependant certain que la calcite participe à la diffraction de ces deux raies puisque (i) l'intensité du signal est trop importante pour qu'il provienne uniquement des autres phases, (ii) la calcite a été caractérisée par ATG et la teneur en carbonate de calcium atteindrait 8,2% en masse. Les autres raies de diffraction secondaires de cette phase sont superposées à des phases mineures, qui seront décrites par la suite.

Le pic de diffraction majeur de la gehlénite se superpose à un pic secondaire de l'anhydrite à un angle de 36.68° (2.848 Å). De plus, de nombreux pics secondaires de la gehlénite sont

superposés à d'autres phases. À 27.92° (3.710 \AA) avec l'hématite, la microcline, l'albite, avec la calcite à 34.22° (3.042 \AA) ou encore avec l'anhydrite à 61.29° (1.756 \AA). Malgré ces superpositions de pics, la présence de gehlénite peut être confirmée par le pic secondaire à 43.15° (2.434 \AA).

Le pic principal de l'anhydrite se situe à 29.66° (3.497 \AA), cependant ce pic est superposé avec des pics secondaires de l'albite et de la microcline. Son intensité (60%) est toutefois trop importante pour n'être attribué qu'aux phases mineures. De même les pics à 45.10° (2.334 \AA) et 47.76° (2.211 \AA) caractérisent l'anhydrite puisque, malgré le fait que des phases mineures participent à ces raies de diffractions, l'importance de l'intensité caractérise ne peut être du qu'à cette phase.

Les pics principaux du quartz ($31.05^\circ/3.349 \text{ \AA}$) et de la muscovite ($31.18^\circ/3.331 \text{ \AA}$) sont très proches et sont associés au pic majeur du diffractogramme, ressortant à 31.00° . La présence de quartz est ainsi caractérisée par un pic secondaire à 24.22° (4.267 \AA). Quant à la muscovite, c'est son second pic principal à 10.30° (9.962 \AA) qui permet de la caractériser.

Le pic à 38.68° (2.703 \AA) peut être attribué à la raie de diffraction majeure l'hématite. Les pics de diffraction secondaires de cette phase se superposent au signal définissant d'autres phases, comme la gehlénite ($27,92^\circ/3.710 \text{ \AA}$) ou la chaux vive ($63,54^\circ/1.700 \text{ \AA}$).

La microcline et l'albite sont caractérisées par leurs pic majeurs qui diffractent respectivement à des angles 32.00° (3.247 \AA) et 32.56° (3.193 \AA). Les autres pics de diffraction sont chevauchés par d'autres phases minérales. La faible intensité des signaux, respectivement 16% et 34%, traduit la faible teneur en feldspaths et plagioclases.

Des traces de cristobalite peuvent être escomptées en raison de l'intensité du pic à 25.63° (4.036 \AA) qui est très importante pour être uniquement associé à l'albite. De plus, étant donné la présence de quartz et la température de combustion du foyer (850°C), des traces résiduelles de la forme haute température de la silice peuvent-être présentes.

L'analyse thermogravimétrique de la CVK, figure B-6, montre quatre pertes de masses successives. Les deux premières, entre l'ambiante et 400°C , sont associées à des pertes d'eau basse température qui atteignent respectivement 0,80% et 0.34%. Le pic de DTG à 459°C est associé aux départs d'eau de constitution de la chaux hydraté. 1.66 % de perte de masse d'eau équivaut à 4.34% de chaux éteinte dans le matériau. La perte de masse située à 750°C traduit la décarbonatation de la calcite

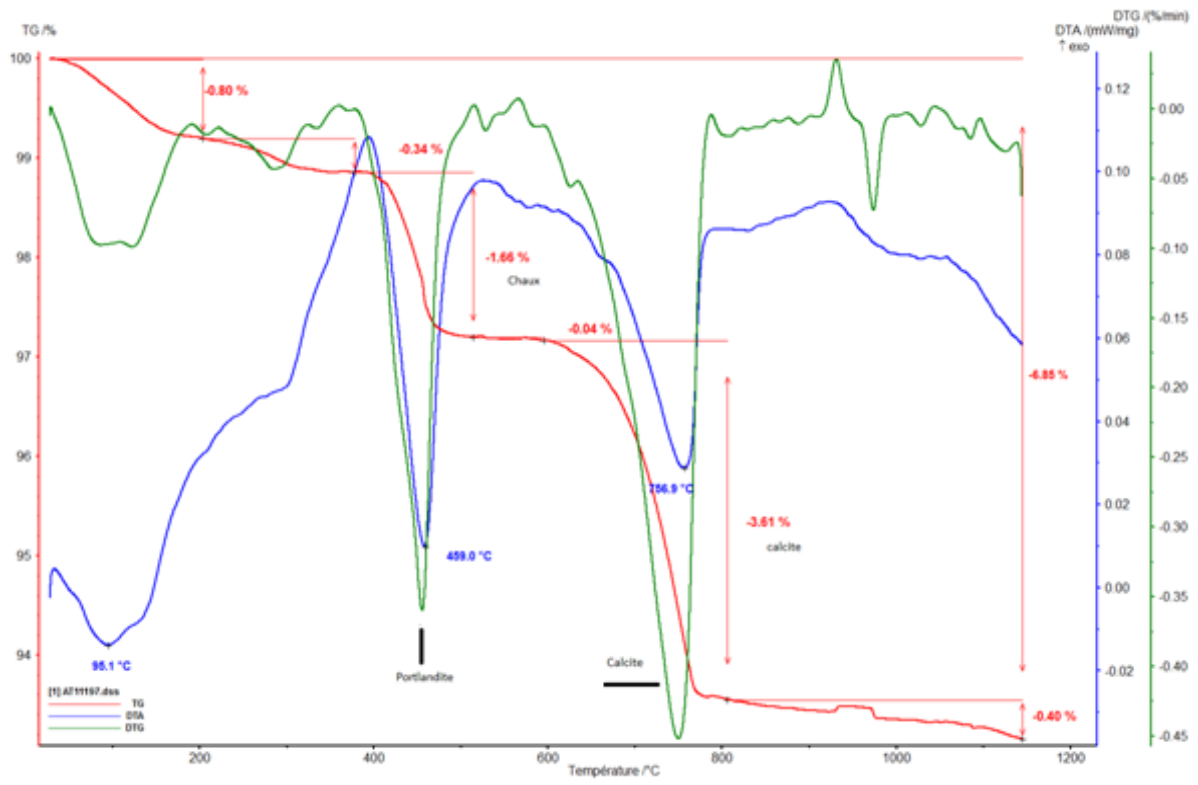


Figure B-6 : Analyse ATG/ATD des cendres volantes CVK.

IV. Cendres de boues d'épuration

IV.1 SSA#1

Le diffractogramme de l'échantillon SSA#1 est présenté par la figure B-7.

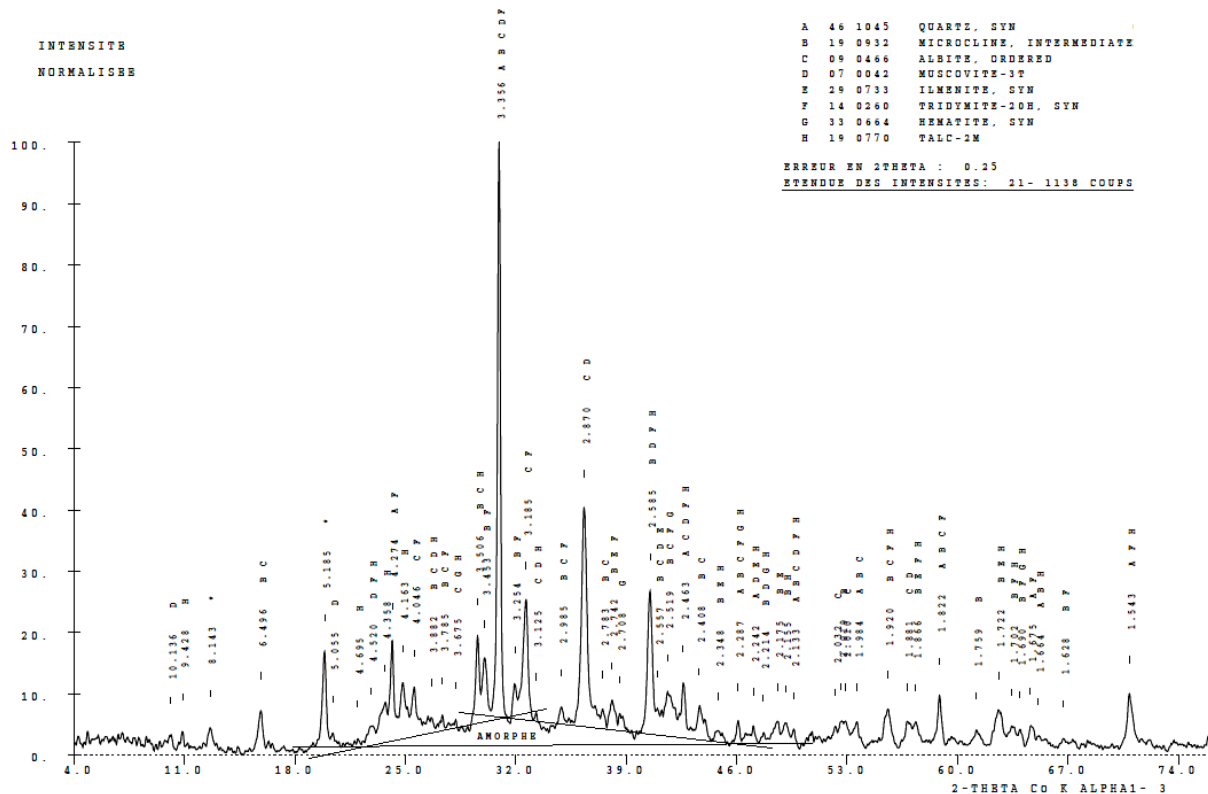


Figure B-7 : Spectre DRX des cendres de boues d'épuration.

Le pic principal du diffractogramme (30.94°) (3.356 \AA) est relativement important : 1136 coups. Il peut être associé au pic principal du quartz. Même s'il correspond également au pic principal de la muscovite, il est associé au quartz car les pics mineurs de la muscovite sont très faibles, alors que les intensités théoriques des pics secondaires du quartz sont du même ordre de grandeur que celles mesurées.

La phase amorphe est caractérisée par un léger halo vitreux. Des traces de tridymite sont possibles car les pics associés sont présents, mais sont tous superposés aux signaux issus d'autres phases présentes dans le matériau. Le pic principal à 4.266 \AA / 24.46° , est également un pic secondaire du quartz. Par exemple, le pic à 4.075 \AA est superposé à au signal de l'albite, celui à 3.785 \AA est également un pic de la microcline et de l'albite. La présence de traces de tridymite n'est donc pas certaine mais peut être

La microcline et l'albite sont caractérisées par leurs pics majeurs qui diffractent respectivement à des angles 32.07° (3.254 \AA) et 32.53° (3.185 \AA). Les autres pics de diffraction sont chevauchés par d'autres phases minérales, leur signature est ainsi difficilement décelée par les pics principaux. La faible intensité des signaux, respectivement 12% et 26%, traduit la faible teneur en feldspaths et plagioclases.

La muscovite (31.18° \AA) présente un pic principal quasi-superposé à celui du quartz, phase majeure de cette cendre. La muscovite a ainsi été caractérisée avec son second pic principal, qui se trouve à un angle de 10.30° , et avec le pic secondaire défini à un angle de 20.40° (5.055 \AA).

Le pic à 38.68° (2.703 \AA) peut être attribué à la raie de diffraction majeure l'hématite le signal est toutefois très faible, ce qui traduit une faible teneur. Les pics de diffraction secondaires de cette phase se superposent au signal définissant d'autres phases, comme l'albite, à $28,12^\circ$ ($3,684 \text{ \AA}$).

Des traces d'ilménite sont retrouvées par la raie principale à 38.11° (2.742 \AA). La composition chimique de SSA#1 montre une faible teneur en TiO_2 , les traces d'ilménites ont pu se former dans le foyer, au cours de la combustion.

L'analyse thermogravimétrique (figure B-8) montre de très faibles départs d'eau entre l'ambiante et 600°C (-0.44%). À 650°C une perte de masse de -0.30% est mesurée. Celle-ci n'est pas vraiment dans le domaine des carbonates de calcium, qui est à plus haute température et ne correspond pas non plus à la portlandite, qui subit une déshydroxylation aux alentours de 550°C . De plus, aucune trace de calcite ou de portlandite n'est ressortie du spectre DRX. Cette perte correspond donc à un départ d'eau haute température, et peut être associée aux phosphates de calcium. La perte de masse à 0.29% ne peut pas non plus être attribuée directement. Il se peut que cela provienne de phosphates de calcium carbonatés. La perte au feu à 1100°C de $2,75\%$ est relativement faible, la calcination de la boue a donc été efficace pour éliminer les matières organiques ainsi que les éventuels hydroxydes ou carbonates.

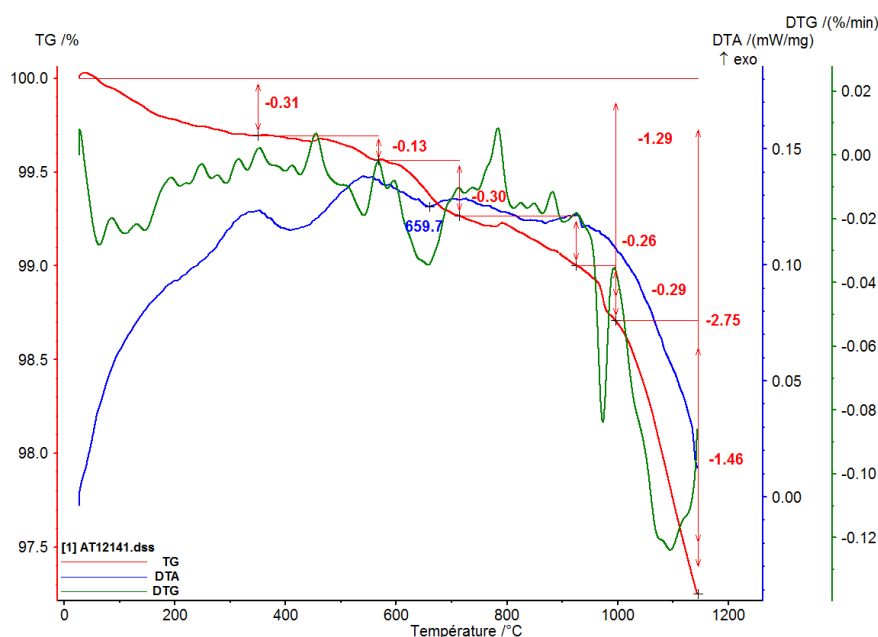
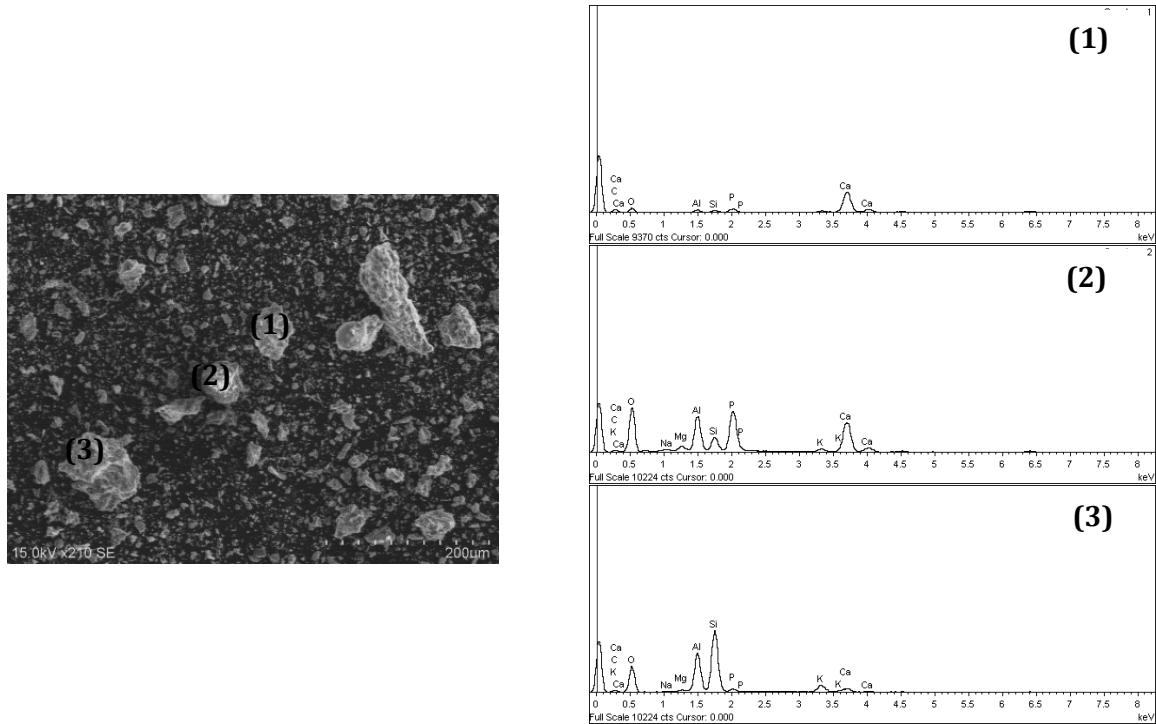


Figure B-8 : Analyse ATG/ATD des cendres de boues d'épuration SSA#1.

L'échantillon de SSA également été observé au MEB. La figure B-9 (a) expose les clichés pris sur le matériau déposé sur un adhésif ; ces clichés sont représentatifs des observations réalisées sur l'échantillon. Les grains présentent un diamètre maximal de $200 \mu\text{m}$ et présentent majoritairement une morphologie irrégulière..

Des analyses EDS ponctuelles ont été réalisées sur les SSA#1, et sont présentés sur la figure B-9 (b). Le matériau est particulièrement hétérogène quant à sa composition chimique. On retrouve ainsi de la silice pouvant être liée à l'aluminium, du calcium, du phosphore et des traces d'alcalins. Les éléments détectés par XRF et les phases déterminées par DRX concordent avec les observations faites ici.



(a) (b)
Figure B-9 : (a) Cliché MEB et analyse EDS locale des SSA#1, (b) spectres EDS.

Des observations ont également été effectuées sur des surfaces polies. La figure B-10 présente l'analyse EDS des SSA#1. On retrouve les constituants déterminés en DRX : de la silice seule ainsi que liée à de l'aluminium, du fer et du calcium, que l'on peut analyser comme la mise en évidence du quartz, des aluminosilicates, de l'hématite et du calcaire.

Les phosphates de calcium pu être caractérisés par cette observation MEB. Leur morphologie est particulièrement poreuse et irrégulière, ce qui peut engendrer des conséquences sur l'ouvrabilité lors de leur utilisation en substitution cimentaire. Le magnésium est retrouvé en présence de calcium, il est reconnu qu'il substitue fréquemment le calcium. Une trace de MgO a également été retrouvée (en haut à gauche de la photo). Les alcalins apparaissent dispersés dans l'échantillon Ils peuvent soit être en dépôt, soit être inclus dans les sites d'insertion des minéraux.

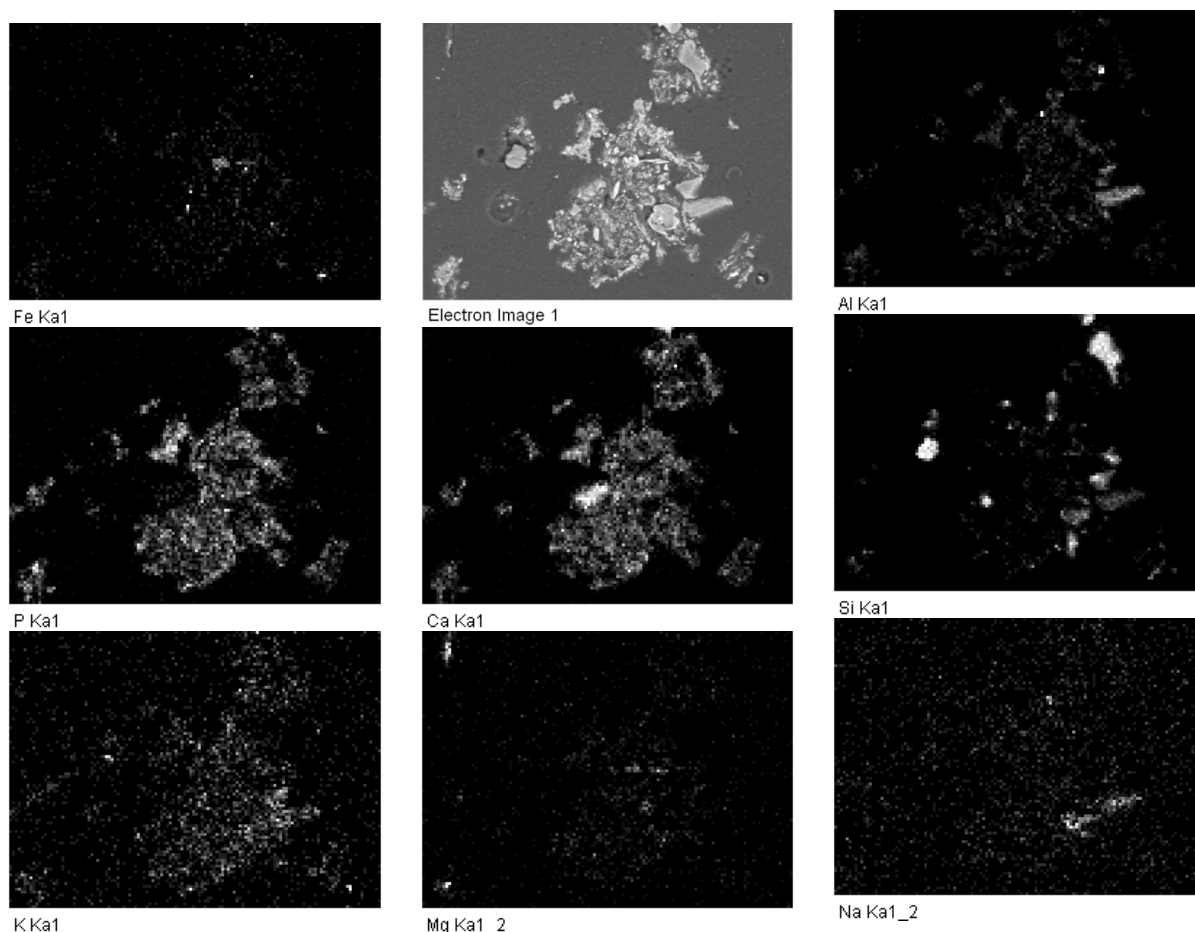


Figure B-10 : Analyse chimique des SSA#1 préalablement dispersée dans l'eau par EDS sur surface polie.

IV.2 SSA#2

La figure B-11 présente le spectre DRX de l'échantillon SSA#2. Le matériau apparaît cristallin et l'intensité maximale est relativement grande (1653 coups).

La phase principale détectée est le quartz, dont le pic principal ressort à 30.94° (3.356 \AA). Son pic secondaire mesuré à 24.18° (4.274 \AA) confirme sa présence. La seconde phase principale est la calcite, caractérisée par son pic principale relativement intense (90%) à un angle de 34.22° (3.035 \AA). l'analyse thermogravimétrique estimera la teneur en calcite à 18.4% (figure B-12) Les autres phases détectées sont à l'état de traces.

Des traces de wustite (FeO) ont été détectées. Son pic principal théorique ($49.45^\circ/2.140 \text{ \AA}$) est superposé à un pic secondaire du quartz ($49.75^\circ/2.128 \text{ \AA}$), il ressort, un signal à un angle de 49.65° (2.132 \AA) sur le diffractogramme. C'est le pic secondaire de la wustite présent à 72.16° (1.520 \AA) qui permet de caractériser cette phase.

Des traces de Muscovite sont également retrouvées, caractérisée par un pic principal ressortant à 10.16° (10.104 \AA) avec une faible intensité (5%). Le second pic principal de la muscovite est superposé à celui du quartz à un angle de 31° (3.3110 \AA). C'est donc le pic secondaire de faible intensité, présent à un angle de 20.54° (5.021 \AA) qui permet de confirmer sa présence.

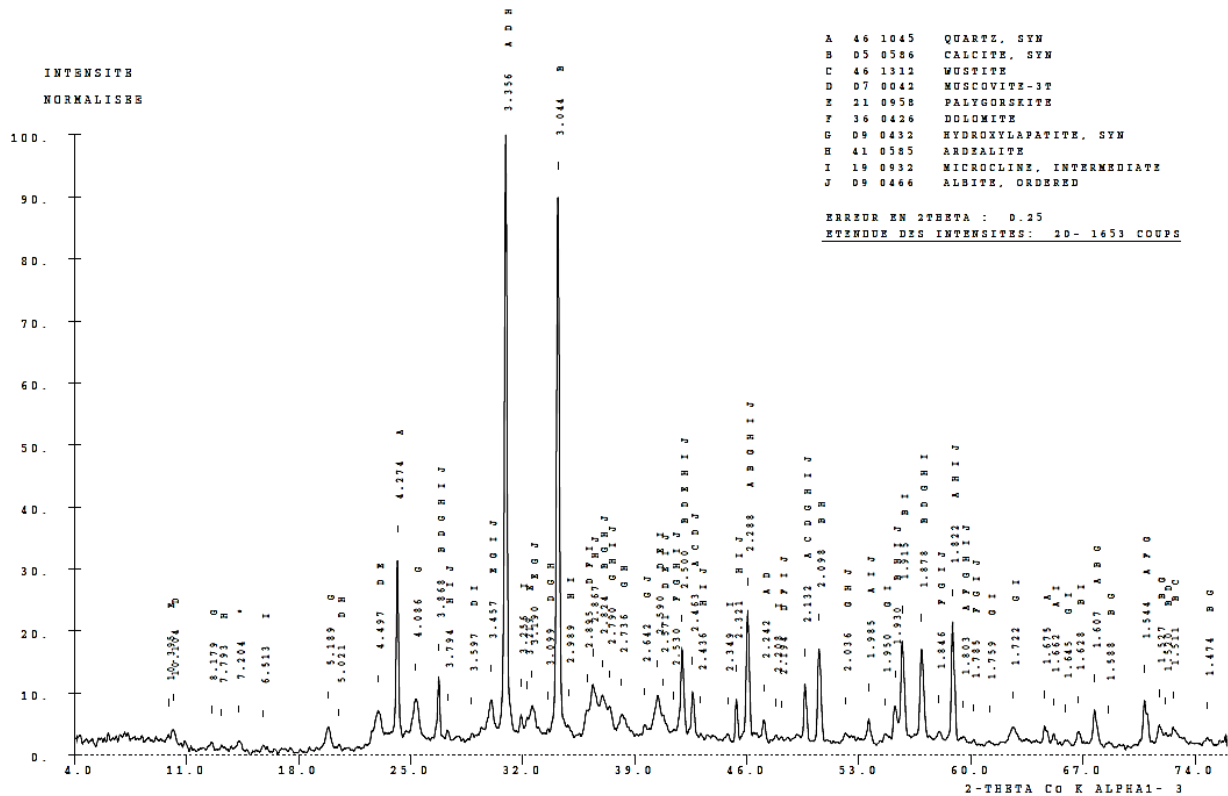


Figure B-11 : Spectre DRX des SSA#2, technosable issue d'une boue d'épuration oxydée par voie humide.

Des traces de palygorskite (argile) ont également été détectées par la présence de pics de faible intensité à 9.87° (10.402 \AA) et à 36.02° (2.895 \AA).

Des feldspaths et plagioclases (respectivement sous forme de microcline et d'albite) peuvent être caractérisés par les pics principaux ressortant à des angles de 31.91° (3.256 \AA) et 32.29° (3.219 \AA).

Des phosphates ont été détectés. L'hydroxyapatite (phosphate de calcium) présente un pic principal à un angle de 37.09° (2.814 \AA) qui chevauche un pic secondaire de la calcite (théoriquement : $36.68^\circ/2.845 \text{ \AA}$), et de nombreux pics secondaires peuvent être confondus avec ceux de l'hydroxyapatite à cause de leur recouvrements. Ce sont les signaux détectés à 12.58° (8.170 \AA) et à 19.60° (5.260 \AA) qui permettent de caractériser cette phase.

De l'adrealite (phosphate sulfate de calcium - $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) peut être caractérisé par son pic principal présent à un angle de 13.19° (7.729 \AA). L'intensité reste tout de même très faible.

La présence de dolomite peut être escomptée. Il est difficile de la faire ressortir par DRX à cause des chevauchements de pics. Son pic principal situé à 36.14° (2.886 \AA) se superpose à un pic secondaire de la muscovite et à un pic mineur de la microcline, il en est de même avec son pic secondaire situé à 48.48° (2.193°). L'analyse thermogravimétrique (figure B-12) montre que la décomposition des carbonates apparaît à 735°C , et se fait en deux temps. La première perte de masse (-1.13%) est attribuée à la décomposition de la partie magnésienne de la dolomite ; la seconde (-8.11%) est attribuée à la décarbonatation de la calcite, et a permis d'en estimer la teneur à 18.4% .

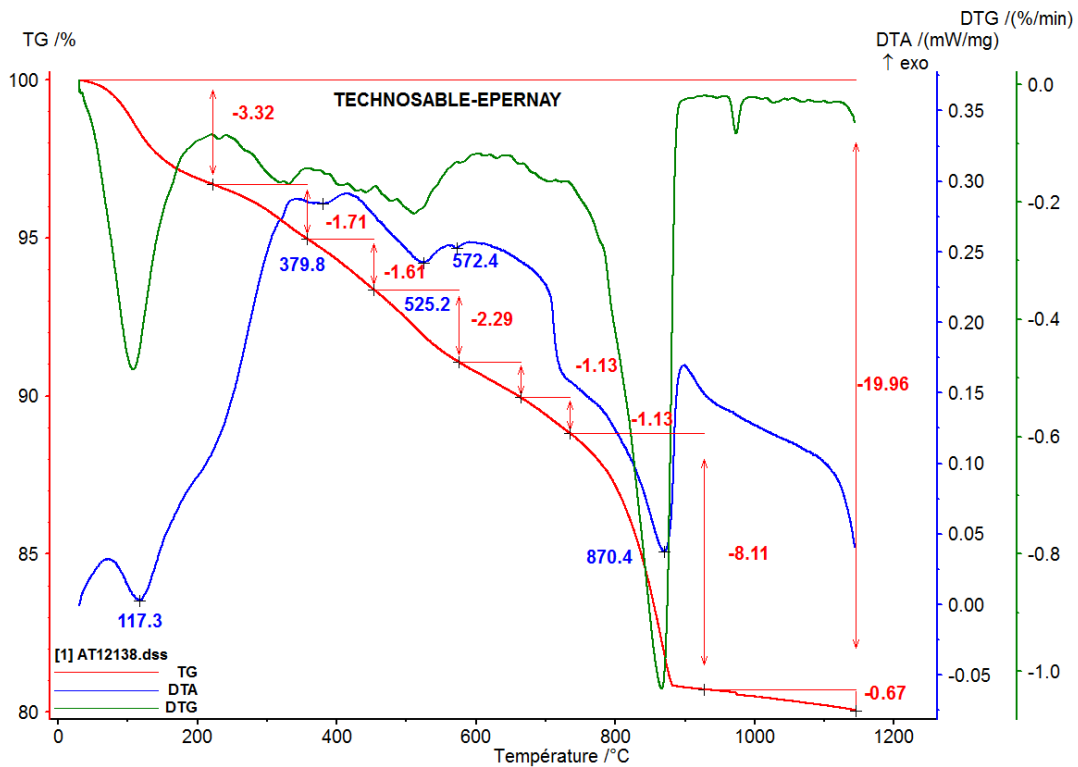


Figure B-12 : Analyse ATG/ATD des SSA#2 sous air.

Les autres pertes de masses peuvent être attribuées à des pertes d'eau ou de matière organiques. Entre l'ambiante et 200°C, les pertes d'eau peuvent être attribuées à des départs d'eau basse température, phénomène endothermique. Les pertes de masse qui se déroulent entre 200°C et 600°C sont attribuées à des pertes d'eau et de matière organiques. L'ATD indique en effet une certaine exothermie des phénomènes mis en jeu à ces températures. Il y a ainsi compétition entre la combustion de matière organique exothermique et les départs d'eau, endothermiques. 11,18% du matériau serait ainsi constitué d'eau et de matière organique.

V. Sédiments (SED)

Les sédiments ont été caractérisés avant et après calcination afin d'étudier l'évolution de leur composition chimique et minéralogique.

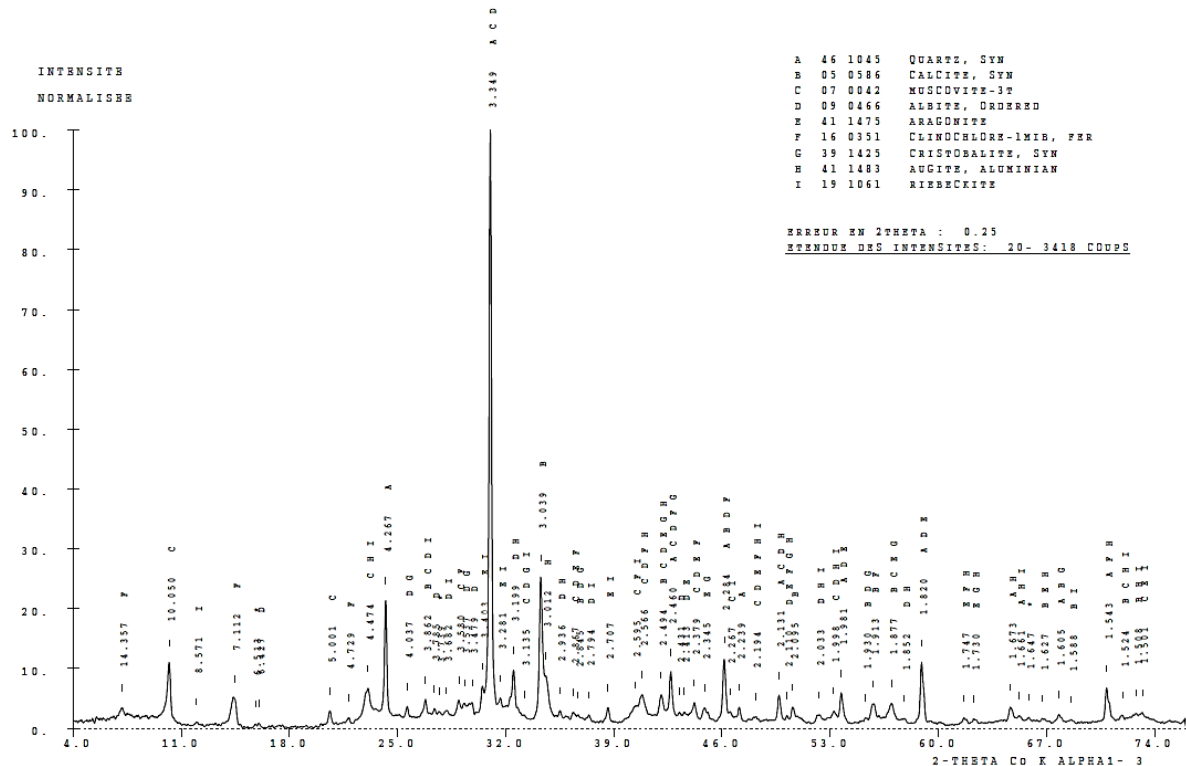


Figure B-13 : Spectre DRX des sédiments du Lyvet non calcinés.

Le diffractogramme des sédiments du Lyvet SED-non calciné est présenté par la figure B-13. La présence de multiples raies de diffraction traduit la cristallinité des phases contenues dans le matériau. L'absence de halo de diffusion ainsi que la forte intensité des raies (raie principale à 3418 coups) traduit l'absence de phase amorphe.

La phase principale, le quartz est détecté par son pic principal, qui est le pic majeur du spectre ($31.05^\circ/3.349 \text{ \AA}$). Cependant il pourrait également être attribué à la muscovite, qui présente un pic principal au même angle. Le pic secondaire du quartz ressort à 24.22° (4.267 \AA), avec une intensité de 21%, ce qui est proche du spectre théorique. Alors que le second pic principal de la muscovite ($10.30^\circ/9.962 \text{ \AA}$) ressort avec une intensité de 11%. Le quartz est ainsi la phase majeure du sédiment SED. La muscovite est plutôt une phase secondaire.

La seconde phase majeure est la calcite dont le pic principale se situe à 34.22° (3.035 \AA). Son intensité de 25% en fait une phase secondaire. L'analyse ATG (figure B-14) confirme d'ailleurs la présence de carbonates, ce qui recoupe cette analyse.

Des traces d'albite peuvent être contenues dans les sédiments, de par la présence de son pic principale à 32.5° (3.199 \AA). L'intensité est cependant relativement faible.

Des traces d'aragonite sont détectées avec un pic à 30.56° (3.397 \AA) de faible intensité. De la cristobalite peut également être présente (raie à $25.62^\circ/4.037 \text{ \AA}$). De l'argile sous forme de

chlorite a également été détectée par le pic à 7.15° et 14.46° (14.35 \AA et 7.11 \AA). L'augite (pyroxène) a été détectée par son pic principal de faible intensité ressortant à 3.012 \AA . L'échantillon peut éventuellement contenir des traces de riébeckite, qui a été attribuée aux pics ressortant à un angle de 12.23° (8.57 \AA) avec une très faible.

L'analyse ATG des sédiments du lyvet non calcinés, figure B-14, montre une perte au feu de 19,62%, ce qui traduit présence de matière organique, d'hydrates et de carbonates dans les sédiments lavés et séchés. Plusieurs pertes de masses successives sont observables. Entre 0°C et 200°C , le premier départ d'eau entraîne une perte de masse de 2,94%. Entre 200°C et 410°C , une perte de masse exothermique est détectée, ce qui peut être attribué à la perte de matières organiques.

Les pertes de masses entre 410°C et 650°C sont attribuées à des pertes d'eau de composition. L'absence de traces de portlandite dans les sédiments lors de l'analyse DRX amène à attribuer ces pertes d'eau aux argiles pouvant être présentes. Ne pouvant attribuer cette perte d'eau à une argile de formule précise, nous pouvons simplement estimer que 100 g de matériau contient 0.22 moles d'eau de composition, contre 0.13 moles de CO_2 issues de la décarbonatation de calcaire apparaissant entre 650°C et 800°C . Il y aurait ainsi 13,5% de CaCO_3 . Toutefois, on peut noter que le pic DTG apparait comme la convolution de deux pics. Cela est analysé comme étant la signature des deux phases calcaires retrouvées en DRX : la calcite et l'aragonite.

Les pertes de masse entre 800°C et 1100°C peuvent être attribuées à des pertes d'eau haute température, et/ou au départ de sulfates.

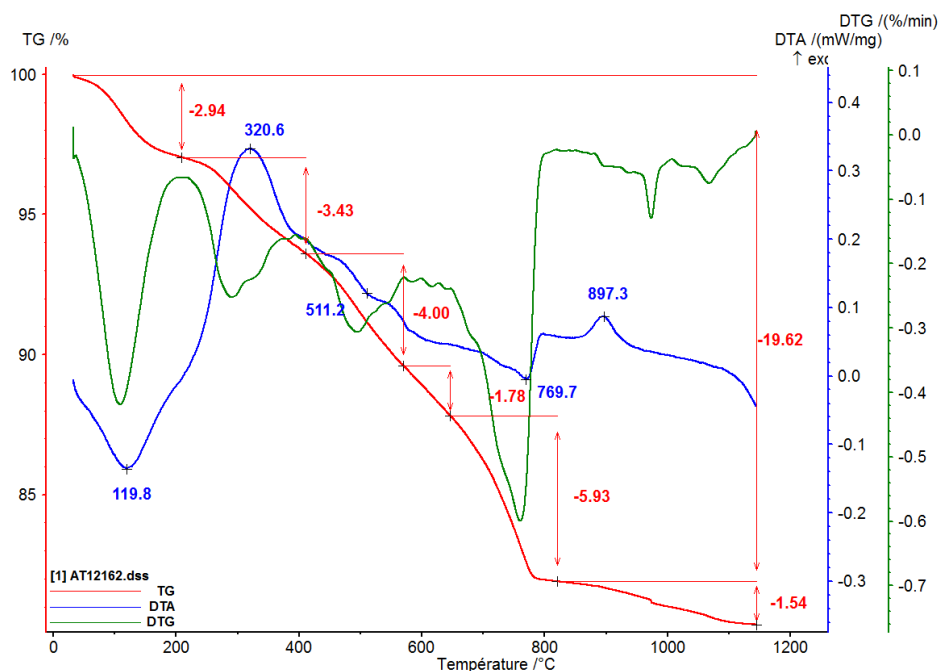


Figure B-14 : Courbe ATG des sédiments non calcinés sous air.

La calcination des sédiments entraîne certaines modifications de la composition chimique (tableau B-1) et minéralogique (figure B-13 vs. figure B-15) du matériau. En ce qui concerne la composition chimique, la principale évolution est la diminution des pertes au feu (PAF). On peut noter une légère augmentation de la teneur en SiO_2 et en Al_2O_3 solubles à l'acide. Les résidus insolubles évoluent peu entre les deux matériaux.

Tableau B-1 : composition chimique de la fraction soluble à l'acide des sédiments avant et après calcination.

	Sédiments non calcinés	Sédiments calcinés
SiO₂ soluble	0,43	7,98
Al₂O₃	0,28	4,82
TiO₂	0,00	0,03
Fe₂O₃	1,07	2,31
CaO	10,59	12,44
MgO	0,62	0,99
Na₂O	0,56	0,45
K₂O	0,09	0,33
MnO	0,02	0,02
SO₃	0,28	0,55
Cl	0,38	0,44
P₂O₅	0,22	0,12
RI	65,86	64,11
PAF	19,62	5,35
TOTAL	100,03	100,03

En ce qui concerne la composition minéralogique, le matériau reste principalement composé de quartz, des carbonates de calcium (calcite) ainsi que des alumino-silicates (albite, muscovite) sont toujours présents. Les clinochlores (argile) l'augite ainsi que la riébeckite n'est plus détectée. On peut s'attendre à ce qu'ils aient été décomposés en température. La calcination du matériau a également entraîné la formation de chaux libre (CaO), que l'on a attribué à une décarbonatation partielle de la calcite. L'analyse thermogravimétrique (figure B-16) montre une perte de masse associée aux carbonates (750°C) de 2,53%, la teneur en carbonates serait de 5,8% dans l'échantillon calciné contre 13,5% dans l'échantillon non calciné. Des traces d'hématite et d'anhydrite sont également détectés.

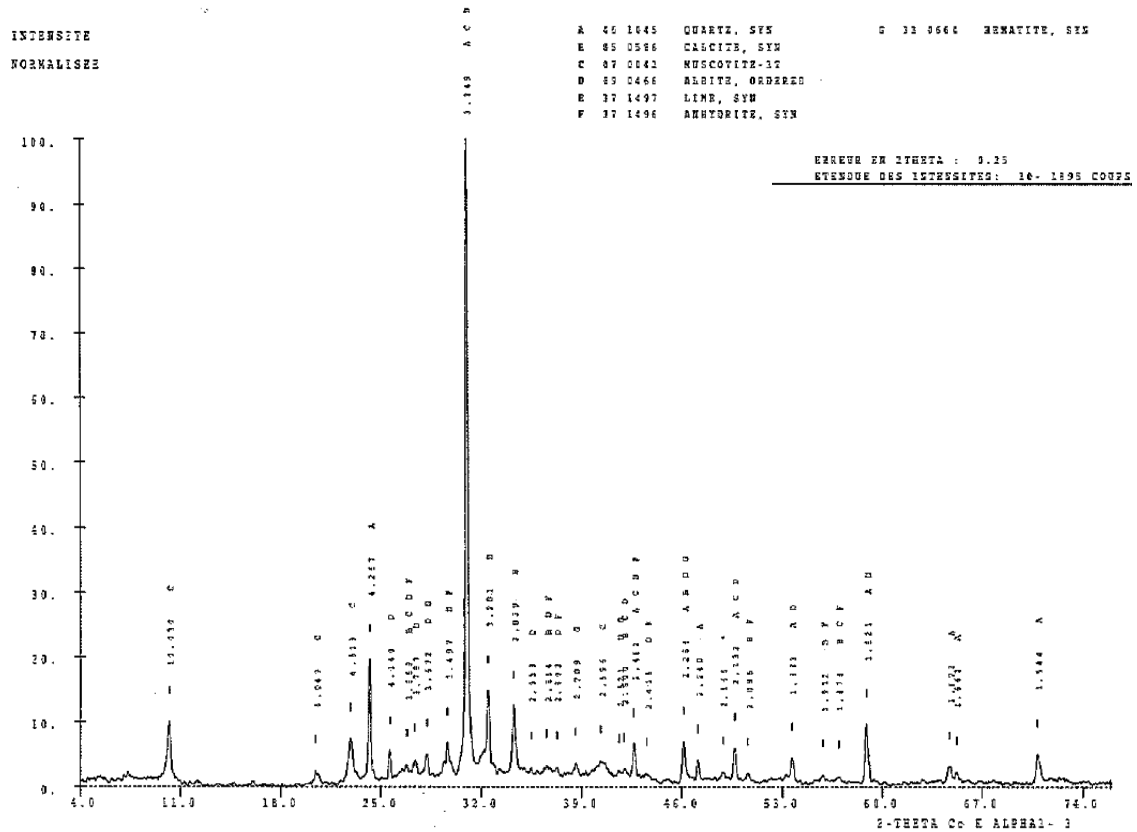


Figure B-15 : Spectre DRX des sédiments du Lyvet calcinés.

L'analyse thermogravimétrique montre une perte d'eau à basse température (inférieure à 200°C), puis un palier jusqu'à 650°C. Un pic endothermique repéré à 573°C a été attribué au quartz. La décarbonatation des carbonates se produit de 650°C jusqu'à 800°C.

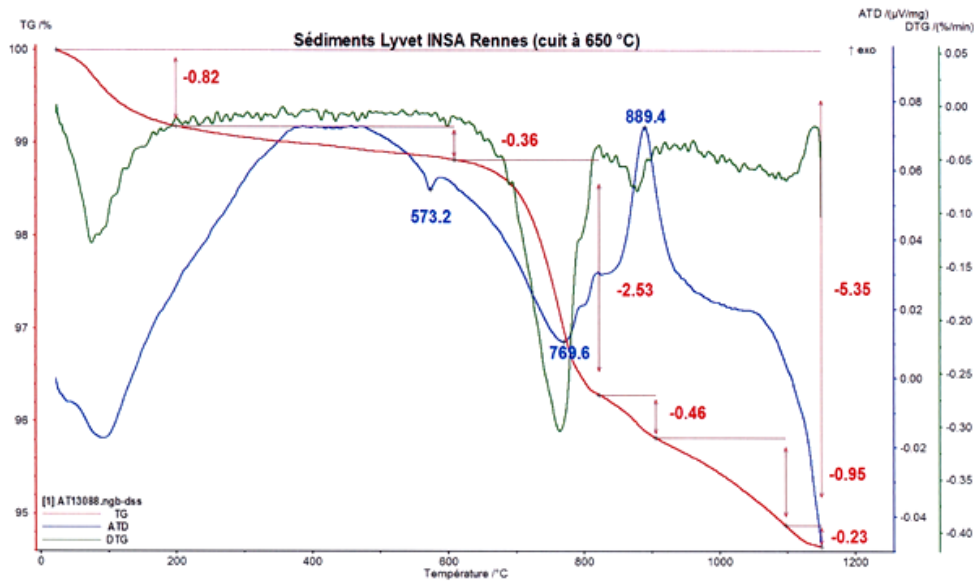


Figure B-16 : Analyse thermique des sédiments calcinés.

L'homogénéité de la composition chimique des sédiments calcinés a été étudiée par analyse EDS locale, Comme la DRX l'a déjà montré, le matériau est polycristallin, et présente ainsi différentes phases, On retrouve en majorité les trois phases présentées sur la figure B-17, à savoir : du calcaire (1), des aluminosilicates (2) et de la silice (3). Très peu d'éléments alcalins sont détectés, ce qui montre que le traitement de lavage appliqué est efficace pour les éliminer.

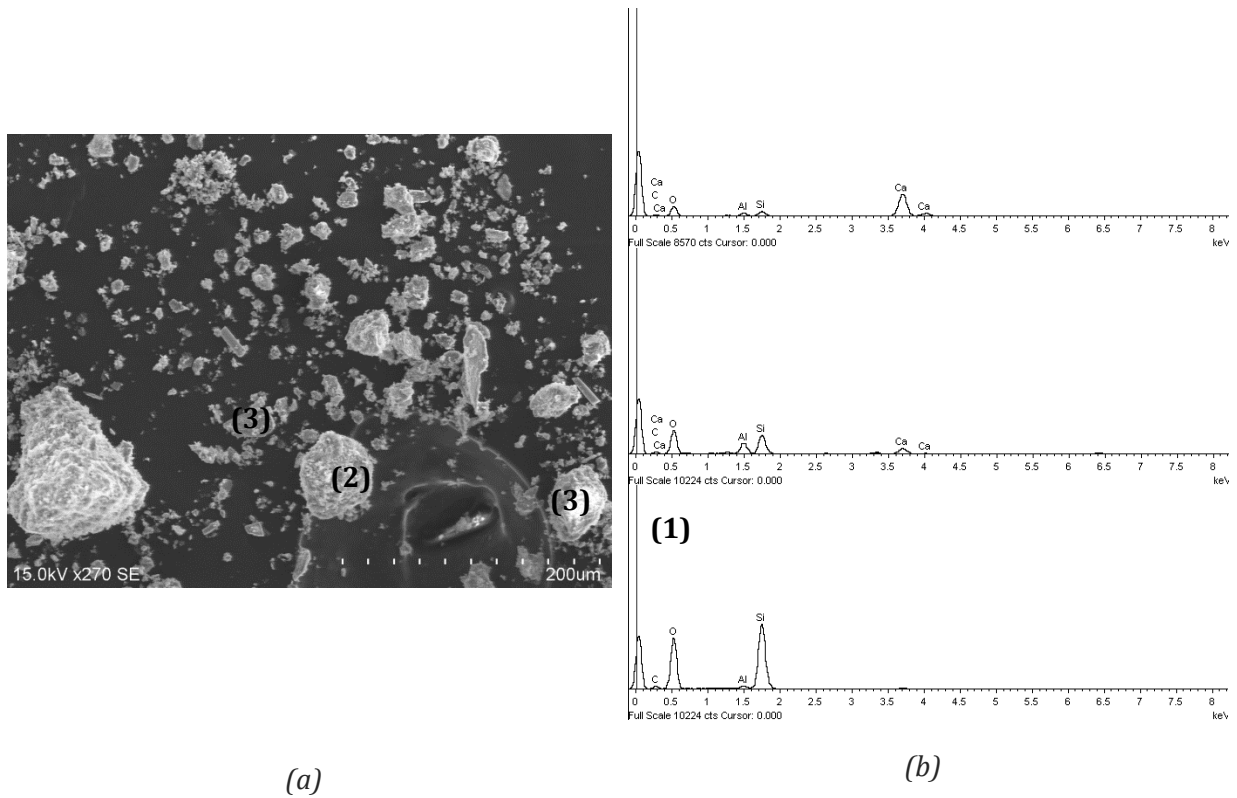


Figure B-17 : (a) Cliché MEB et analyse EDS locale des SED, (b) spectres EDS.

Annexe C. Caractérisation des pâtes de ciment

I. Poudre de verre

La figure C-1 présente le diffractogramme de la pâte de ciment dont 20% du liant est constituée de poudre de verre. Les phases présentes sont typiques d'une pâte de ciment. La faible intensité maximale (888 coups) suggère une grande fraction de phase amorphe. La chaux serait la principale phase cristalline du système et une faible teneur en silicates C_2S et C_3S est toujours présente. Les silicates ont ainsi été consommés et ont formés de la chaux (CH). Celle-ci n'a pas encore été consommée par la poudre de verre. 28 jours apparait être une échéance ne permettant pas une réactivité pouzzolanique significative de la poudre de verre. Des traces d'ettringite (Aft), de gypse ($C\hat{S}H_2$) et de calcite ($C\hat{C}$) sont également présentes dans le matériau. La figure C-2 présente l'analyse thermogravimétrique et thermo-différentielle (ATG-ATD) de la pâte. La perte de masse entre 450°C et 550°C de 3,02% est associée à une perte d'eau de composition de la portlandite qui représente 12,39% en masse du ciment.

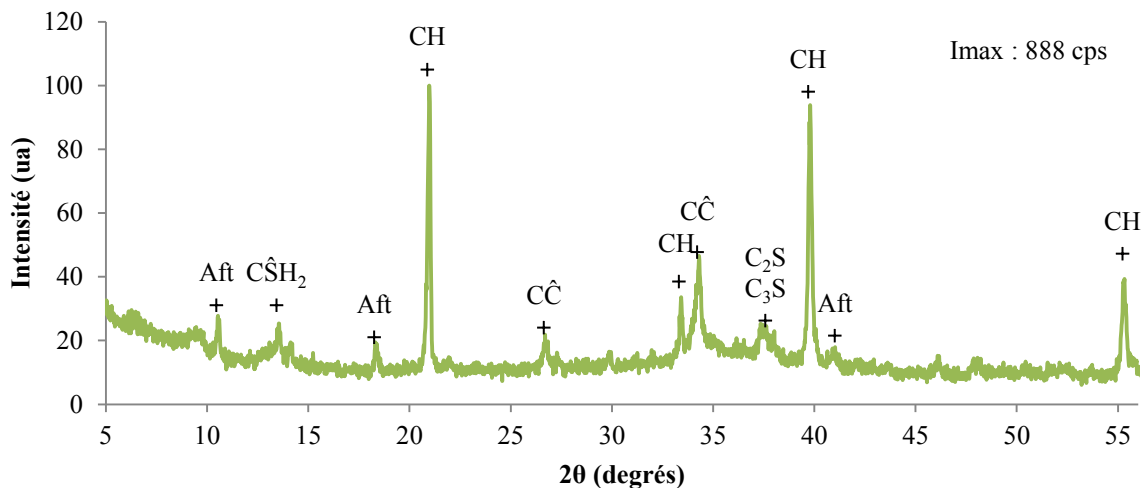


Figure C-1 : Diffractogramme de la pâte de ciment P-20PDV0,5 à 28j.
 Aft : ettringite ; $C\hat{S}H_2$: gypse ; CH : portlandite ; $C\hat{C}$: calcite ; C_2S , C_3S : bélite, alite.

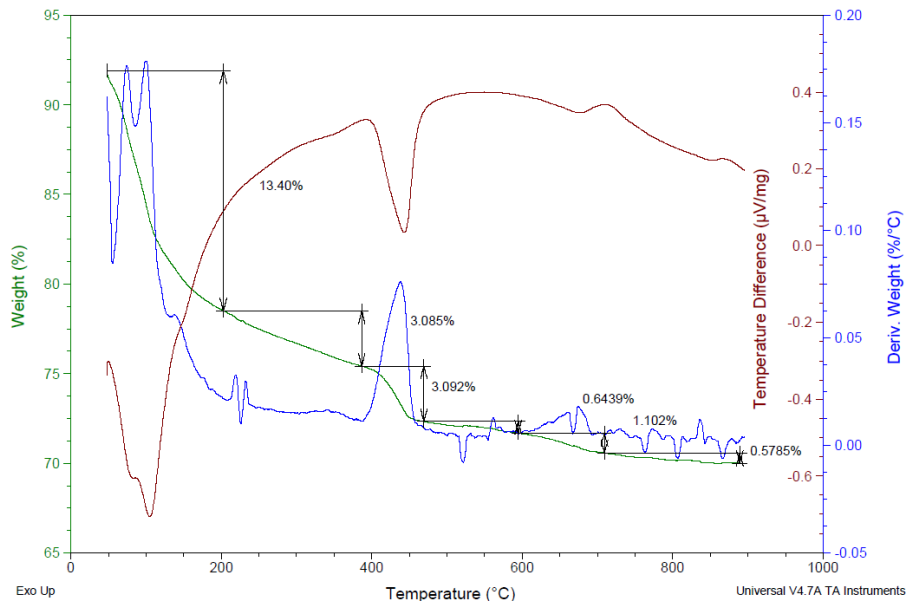


Figure C-2 : Analyse thermique de la pâte P-20PCV 0,5.

II. Cendres volantes de papeterie

Les phases détectées dans la pâte P-20CVK0,5 (figure C-3) sont assez similaires à celles présentes dans une pâte de ciment typique. La portlandite constitue la phase principale. Des traces d'ettringite (Aft), de gypse ($C\hat{S}H_2$) et de calcite ($C\hat{C}$) sont détectées. Les carbonates peuvent être issus du ciment, de l'addition ou d'une légère carbonatation de l'échantillon. Le quartz (Qz) est également détecté et serait issu de l'addition.

La figure C-4 présente les courbes ATD-ATG associées à la pâte P-20CVK0,5. La perte de masse de 3.41 % est associée à la décomposition de la portlandite qui constituerait ainsi 14,41% en masse du matériau.

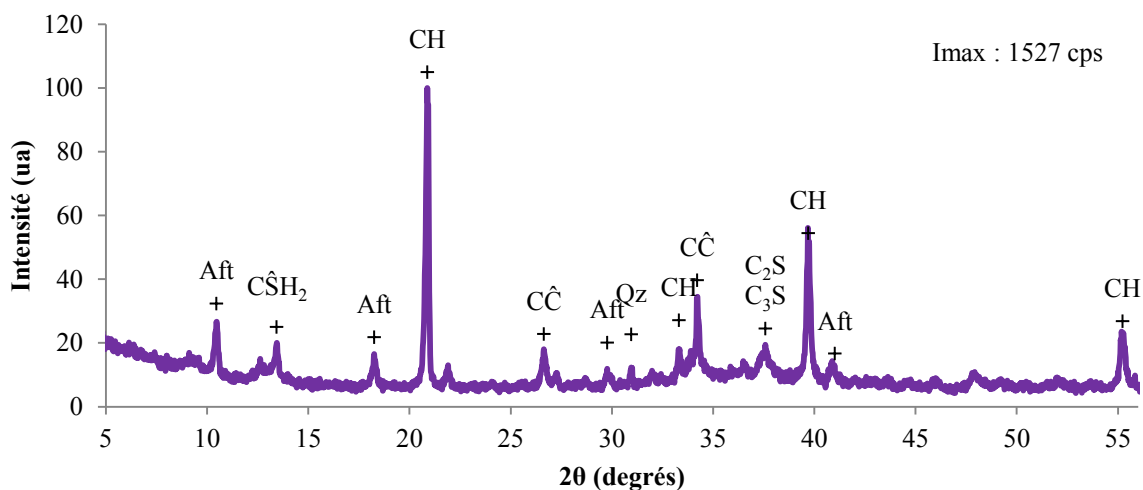


Figure C-3 : Diffractogramme de la pâte de ciment P-20CVK0,5 à 28j.

légende : Aft : ettringite ; $C\hat{S}H_2$: gypse ; CH : portlandite ; $C\hat{C}$: calcite ; C_2S , C_3S : bélite, alite.

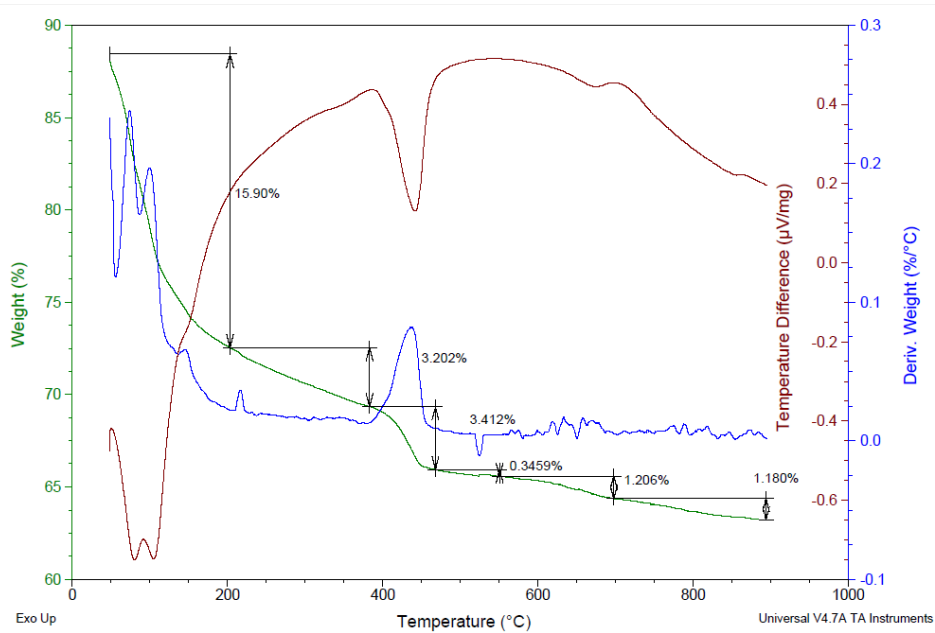


Figure C-4 : Analyse thermique de la pâte P-20CVK 0,5.

III. Cendres de boues d'épuration

La figure C-5 présente le diffractogramme de l'échantillon P-15SSA0,5. Les phases typiques d'un ciment sont également retrouvées. La chaux hydratée apparaît être la phase principale. Les phases secondaires sont l'Aft, le gypse, la calcite et le quartz (Qz). Cette dernière phase (le quartz), issue de l'addition, apparaît être en plus grande concentration dans ce type de liant.

À partir de l'analyse thermique de la pâte (figure C-6) une teneur en portlandite de 5% a été déterminée.

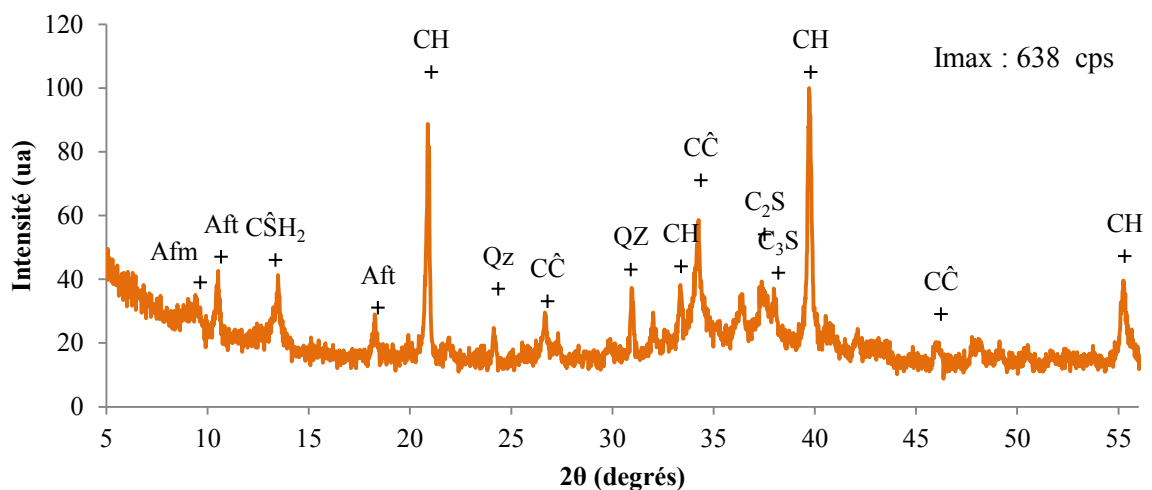


Figure C-5 ; Diffractogramme de la pâte de ciment P-15SSA0,5 à 28j.
Aft : ettringite ; CSH_2 : gypse ; CH : portlandite ; CC : calcite ; C_2S , C_3S : bélite, alite.

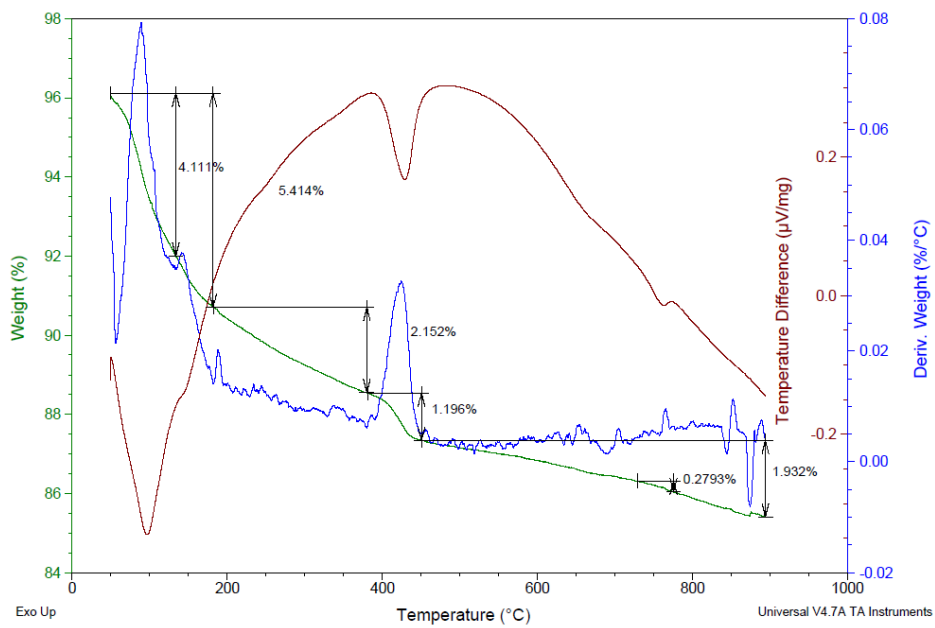


Figure C-6 : Analyse thermique de la pâte P-15SSA 0,5.

Le diffractogramme de la pâte P-50SSA0,6 (figure C-7) diffère significativement de ceux des autres types de liants. L'intensité est assez importante : 3355 coups, le quartz est la phase principale, en plus de l'ettringite et des carbonates typiquement présents dans les pâtes de ciment, il apparaît que des aluminates de calcium hydratés (CAH) ainsi que de l'anorthite (A) ont été produits. Les aluminates de calcium semblent être à la fois hydrates et carbonates. Ils seraient constitués de $C_4A\hat{C}H_{12}$ et de $CA\hat{C}_2H_8$. L'absence de portlandite peut être notée à la fois sur le diffractogramme par l'absence de raies associées à cette phase, ainsi que sur le thermogramme par l'absence de perte de masse sur la gamme 450°C-550°C (figure C-8).

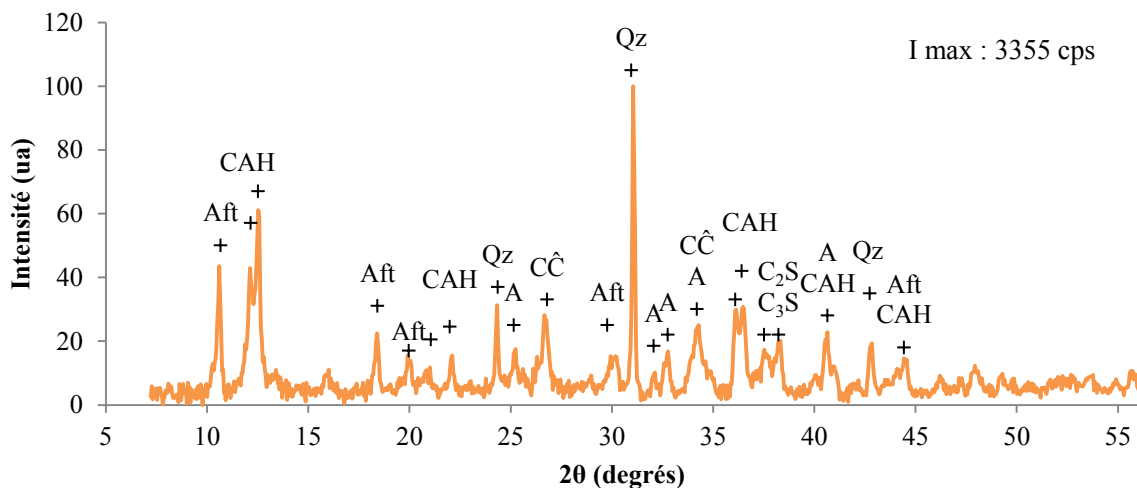


Figure C-7 ; Diffractogramme de la pâte de ciment P-50SSA0,6 à 28j.

Aft : ettringite ; $C\hat{S}H_2$: gypse ; CH : portlandite ; $C\hat{C}$: calcite ; C2S, C3S : bélite, alite ; CAH : aluminates de calcium hydratés reconnus comme : $C_4A\hat{C}H_{12}$ – $CA\hat{C}_2H_8$.

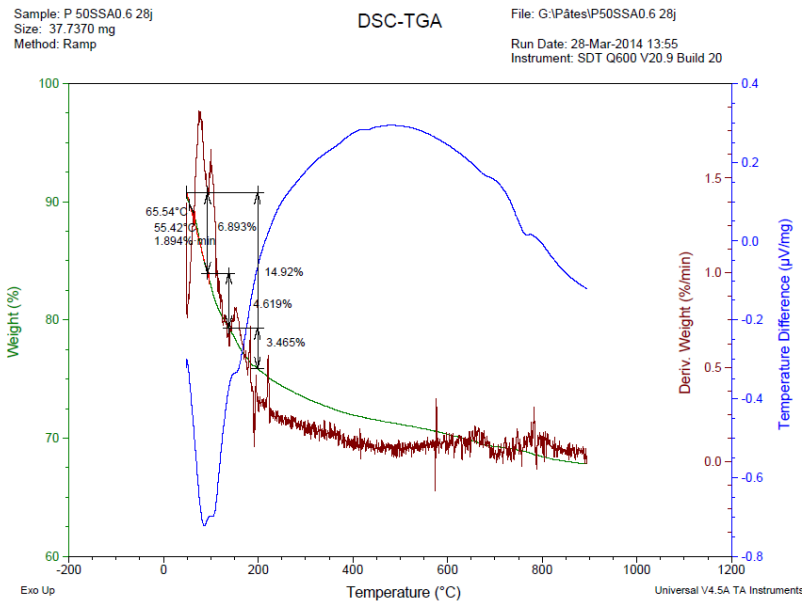


Figure C-8 : Analyse thermique de la pâte P-50CVK 0,6.

IV. Sédiments calcinés

L'analyse des phases par DRX (figure C-9) montre que la chaux serait la principale phase cristalline. Il resterait encore une fraction de silicates anhydres à 28 jours. Comparativement aux pâtes contenant les autres additions (*i.e.* P-20PCV0,5 ; P-20CVK0,5 ; P15-SSA0,5), une plus grande teneur en quartz (Qz) peut être noté. Ceci peut être attribué à une plus grande concentration en quartz dans l'addition.

L'analyse thermique (figure C-10) a permis de déterminer une teneur en portlandite de 12,3%, à partir de la perte de masse de 3% entre 450°C et 550°C.

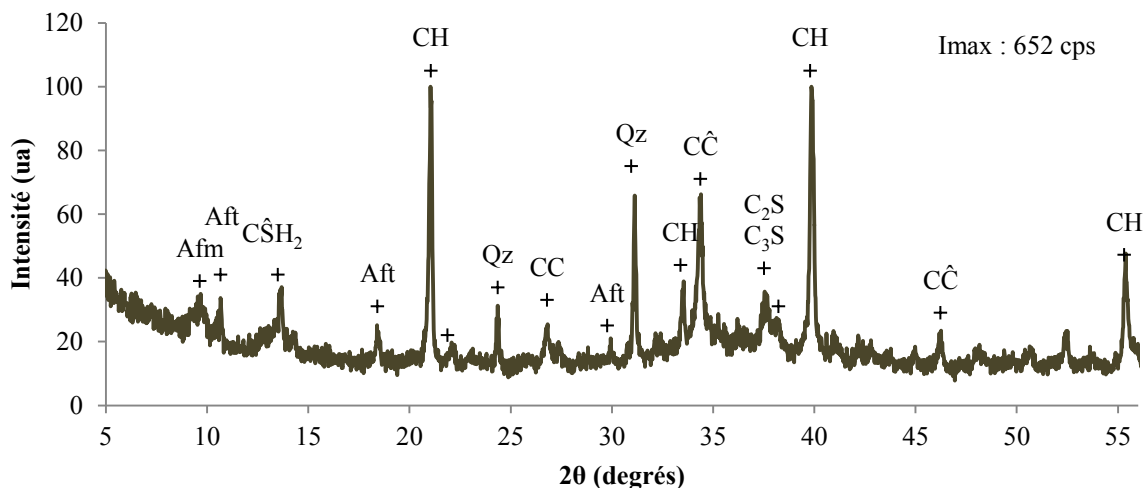


Figure C-9 : Diffractogramme de la pâte de ciment P-16SED0,6 à 28j.

Légende : Aft : ettringite ; CSH₂ : gypse ; CH : portlandite ; CĈ : calcite ; C₂S, C₃S : bélite, alite.

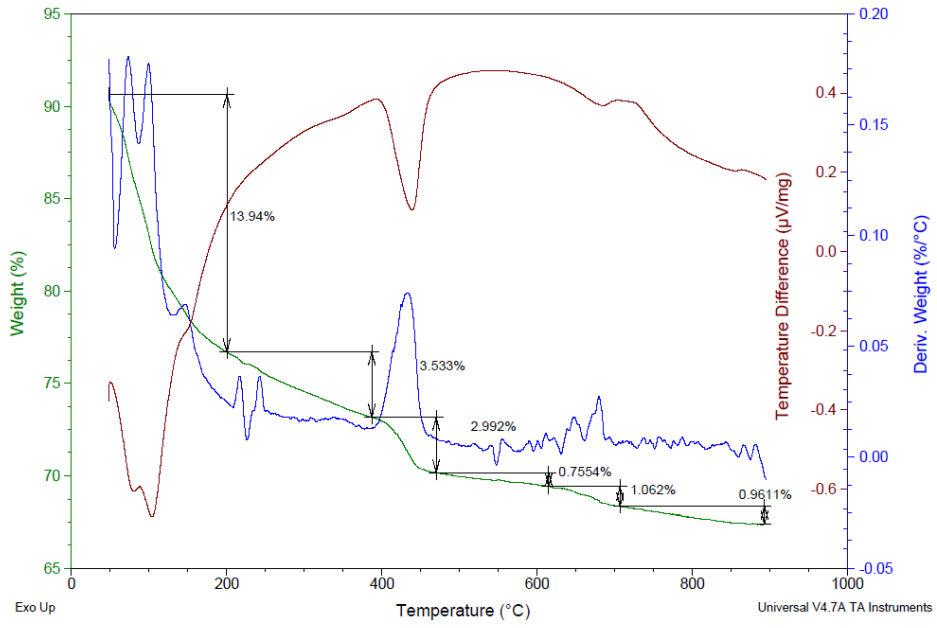


Figure C-10 : Analyse thermique de la pâte P-16SED 0,5.

Annexe D. Demande en eau des additions

La demande en eau des additions a été évaluée en déterminant le rapport eau/liant équivalent, c'est-à-dire le rapport E/L nécessaire pour conserver la même maniabilité pour différents taux de substitution cimentaire (0 à 30%). La référence utilisée est un mortier normalisé type ASTM (REF) de rapport eau/liant et sable sur liant respectivement égaux à 0.485 et 2.75. L'étalement de référence, après 20 coups sur table à chocs, est de 200 mm. La figure D-1 présente l'évolution du rapport E/L équivalent avec l'incrémentation du taux de substitution cimentaire.

Dans le cas des systèmes étudiés, la procédure de malaxage est inchangé (procédure décrite en annexe A) et le dosage en sable reste identique. Nous estimerons que l'évolution de la demande en eau est uniquement attribuée à l'effet des additions cimentaires. Ainsi, le rapport E/L équivalent traduit la quantité d'eau nécessaire à obtenir une dispersion équivalente des additions dans les différents systèmes étudiés.

D'une manière générale, la maniabilité des mortiers est influencée par les propriétés physiques de l'addition (*i.e.* finesse de l'addition, sa granulométrie, morphologie et porosité des grains). Ces propriétés ont été caractérisées dans le chapitre 3. Mais d'autres phénomènes peuvent également modifier le comportement à l'état frais. Typiquement les interactions électrostatiques qui apparaissent entre les particules lorsqu'elles sont placées en suspension dans l'eau de gâchage, ou encore des réactions chimiques (dissolution/précipitation).

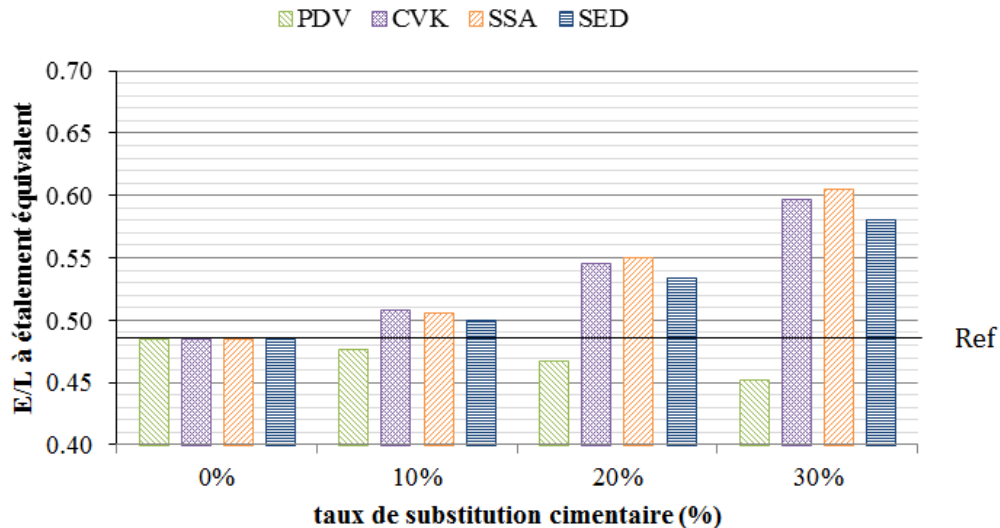


Figure D-1 : Effet du taux de substitution cimentaire sur le rapport E/L nécessaire conserver la même maniabilité.

La figure D-1 montre que les demandes en eau des mortiers présentent des évolutions dépendantes de l'addition considérée. La poudre de verre tend à diminuer la quantité d'eau permettant de conserver l'étalement des mortiers. Or, la granulométrie de la poudre de verre est légèrement plus resserrée que celle du ciment et sa finesse équivalente à celle du ciment. Ce comportement peut être associé à la morphologie des grains de la poudre de verre, anguleux et non poreux. Les charges de surface des grains de verre pourraient également jouer un rôle important dans ce comportement.

Les cendres volantes de papeterie (CVK), les cendres de boues d'épuration (SSA#1) ainsi que les sédiments (SED) calcinés présentent un comportement commun qui se traduit par une augmentation du rapport E/L nécessaire pour conserver la maniabilité. Les matériaux CVK et SSA#1 présentent une demande en eau du même ordre pour les différents taux de substitution. La demande en eau des sédiments est légèrement inférieure à celles des cendres volantes de papeterie et des cendres de boues d'épuration. Ces trois matériaux ont une morphologie irrégulière et une porosité assez élevée. Ce qui impacte directement la demande en eau. De plus les cendres volantes de papeterie contiennent une fraction granulométrique inférieure au micron, ce qui implique une demande en eau accrue pour être dispersée.

On peut se demander si l'absorption d'eau par la porosité des fines est la principale origine de la demande en eau. Pour ce faire, nous avons cherché à imputer la variation du dosage en eau à l'addition minérale. Dans l'hypothèse où la demande en eau du ciment reste identique malgré l'incorporation d'addition (E/L = 0,485), l'eau rajoutée (CVK, SSA#1, SED-C) ou retranchée (PDV) peut être directement attribué aux fines minérales. Les rapports E/L attribués aux additions ont été calculés en découplant l'eau imputée au ciment de celle imputée à l'addition. Schématiquement, cela peut être présenté comme sur la figure D-2.

Sable	Ciment (1-x%)	Addition (x%)
Demande constante	E/L = 0,485	E/L = ??

Figure D-2: Schémas du calcul de la demande en eau associée à l'addition.

Mathématiquement, cela peut être calculé par l'équation Eq. D-3, où :

- E/L_{addition} est le rapport E/L associé à l'addition,
- E_{addition} est la masse d'eau associée à la masse d'addition m_{addition}
- E_{totale} est la masse d'eau totale dans la pâte constituée du ciment et de l'addition
- E_{ciment} est la masse d'eau associée au ciment
- x est le taux de substitution ; $(1-x)$ est la fraction de ciment
- E/L_{ciment} est le rapport eau/liant associé au ciment (=0,485)

$$\frac{E}{L_{\text{addition}}} = \frac{E_{\text{addition}}}{m_{\text{addition}}} = \frac{E_{\text{totale}} - E_{\text{ciment}}}{m_{\text{addition}}} = \frac{E_{\text{totale}} - (1-x) \cdot \frac{E}{L_{\text{ciment}}}}{x} \quad \text{Eq. D-1}$$

Les rapports E/L associés aux additions sont présentés par la figure D-3. La poudre de verre nécessite moins d'eau qu'un ciment pour parvenir à une dispersion correcte, mais on peut également noter que rapport E/L associée à la fine décroît légèrement avec le taux de substitution. Par conséquent, l'augmentation du taux de substitution entraîne une diminution de la quantité d'eau nécessaire à disperser la poudre de verre.

En ce qui concerne les deux types de cendres (CVK et SSA#1) ainsi que les sédiments, ces fines nécessitent une quantité d'eau supplémentaire et ce comportement s'accroît avec l'augmentation du taux de substitution. Ainsi, plus le taux d'incorporation d'addition augmente, plus la demande en eau associée à ces additions augmente. L'absorption d'eau par la porosité des fines et l'adsorption d'eau par la surface des particules ne sont pas les seuls procédés qui tendent à augmenter la demande en eau, car dans ce cas la demande en eau associée aux fines

serait stable avec le taux de substitution. L'effet de l'empilement granulaire, de la morphologie des particules voire de la modification de la physico-chimie de la suspension ne sont pas négligeables.

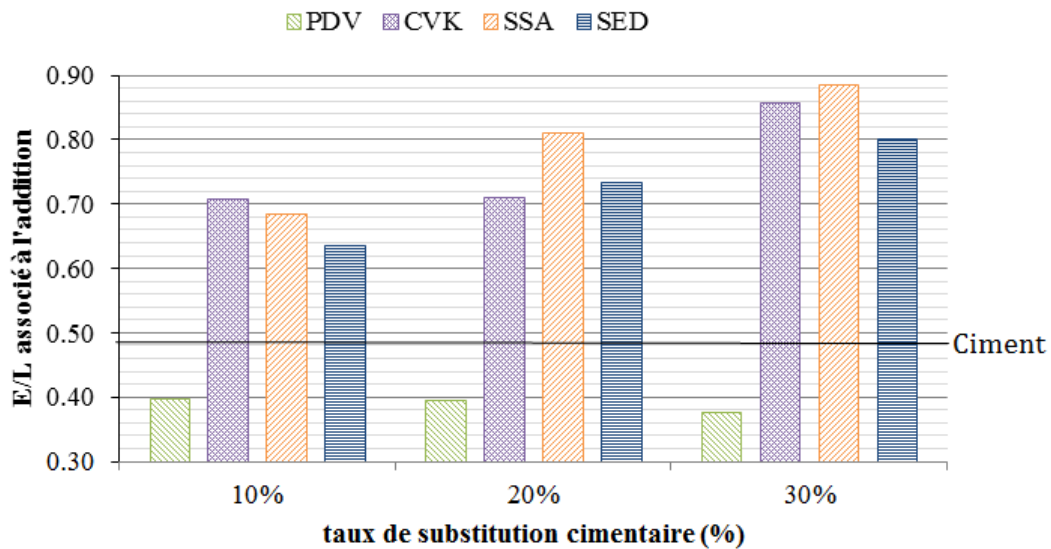


Figure D-3 : Eau supplémentaire nécessaire rapporté à la masse d'addition.

Il convient de noter que la substitution d'une fraction du ciment par une addition est faite sur une base massique, et non pas volumique. La densité de l'addition étant différente de celle du ciment, la substitution d'une fraction du ciment entraîne une variation de la fraction volumique solide dans la pâte. Ainsi, lorsque la densité de l'addition est plus faible que celle du ciment, ce qui est le cas de la grande majorité des additions, la fraction volumique solide d'une pâte de même E/L augmente avec le taux de substitution (figure D-4 (b)). L'augmentation du volume de solide dans la pâte peut être responsable d'une perte de maniabilité.

Afin de s'assurer que la demande en eau de l'addition n'est pas due à cet effet, nous avons considéré l'évolution de la fraction volumique des fines dans la pâte. La modification du rapport E/L en conservant une masse de liant constante entraîne une variation de la fraction volumique solide de la pâte (F_v) qui peut être défini par l'équation (eq. 4-1). On ne considère ici que la pâte en s'affranchissant du sable. La figure D-4 (a) présente l'évolution F_v des pâtes de maniabilité équivalente, en fonction du taux de substitution.

$$F_v = \frac{V_{\text{liant}}}{V_{\text{liant}} + V_{\text{eau}}} \quad \text{Eq. 7-5}$$

$$\frac{\Delta F_v}{F_v} = \frac{F_{v_i} - F_{v_{\text{ref}}}}{F_{v_{\text{ref}}}} \quad \text{Eq. 7-6}$$

Ainsi, pour déterminer la demande en eau associée à l'addition, il convient de prendre en compte cette variation en considérant comme référence les fractions volumiques corrigées de la densité des matériaux pour chaque mélange. En d'autres termes, les variations relatives de F_v ont été calculées par l'équation (Eq. 7-6) où F_{v_i} sont les valeurs présentées par la figure D-4 (a) et $F_{v_{\text{ref}}}$ sont les valeurs présentées sur la figure D-4 (b).

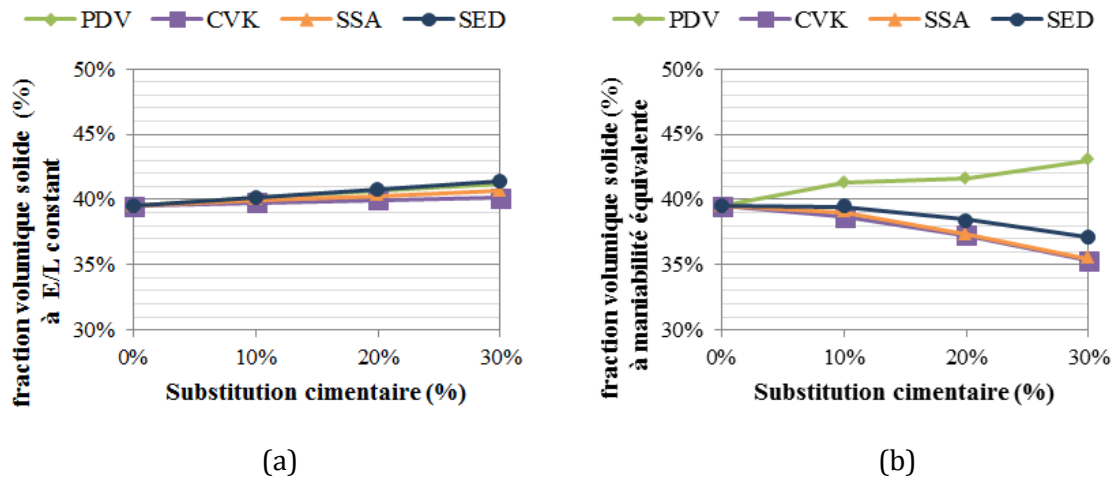


Figure D-4 : (a) évolution théorique de la fraction volumique solide de pâtes de rapport $E/L=0.485$ de différents taux de substitution. (b) Fraction volumique solide de la pâte des mortiers à affaissement équivalent.

La figure D-5 montre que pour conserver une même maniabilité avec l'incorporation de CVK, SSA et SED, il est nécessaire de diminuer la Fv dans la pâte. Ainsi, la diminution du dosage volumique de liant n'est pas uniquement responsable des pertes de maniabilité mais ce sont majoritairement les effets tels que la finesse, la granulométrie etc..

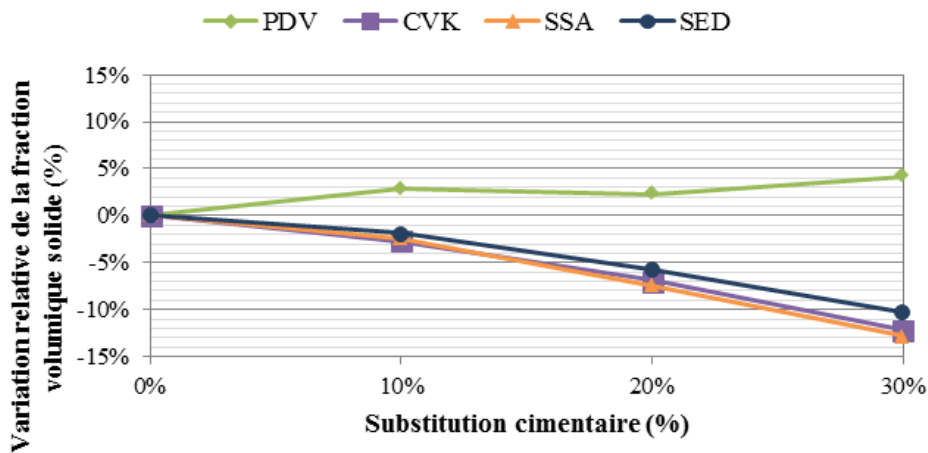


Figure D-5 : Évolution des fractions volumiques solides permettant de conserver un même affaissement avec la substitution cimentaire par les additions alternatives.

Caractériser de manière exhaustive le comportement rhéologique de ce type de matériaux n'est pas l'objet de ce travail. L'objectif est de déterminer l'effet des additions sur la maniabilité de systèmes cimentaires à l'état frais dans le but d'anticiper leur comportement pour la formulation de bétons. Une tendance claire des comportements à l'état frais de ces systèmes a été montrée. Ainsi, afin de travailler avec une maniabilité constante et des rapports E/L constants, l'utilisation de plastifiants est recommandée lorsque les matériaux CVK, SSA#1 et SED sont utilisés.

Annexe E. Corrosion accélérée.

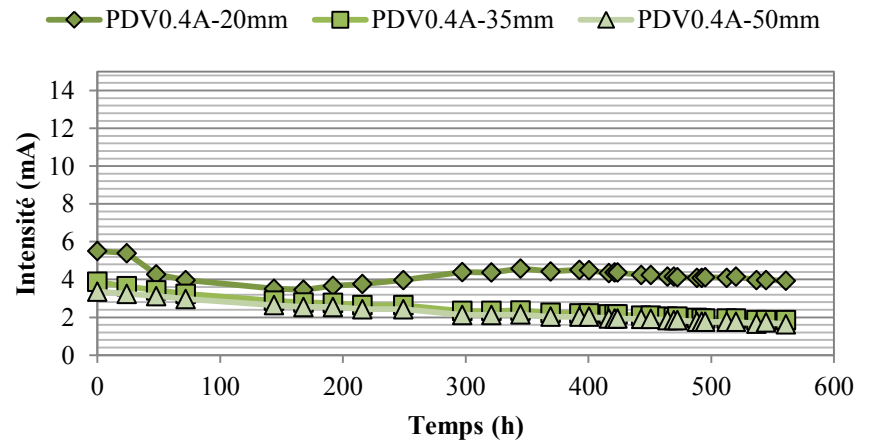
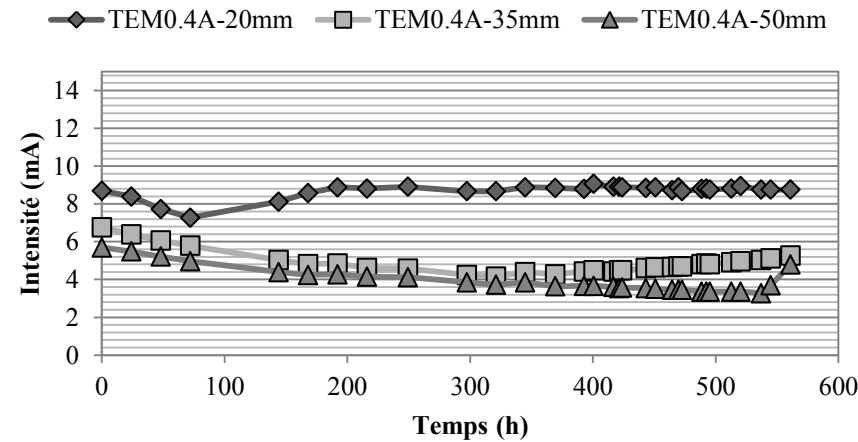
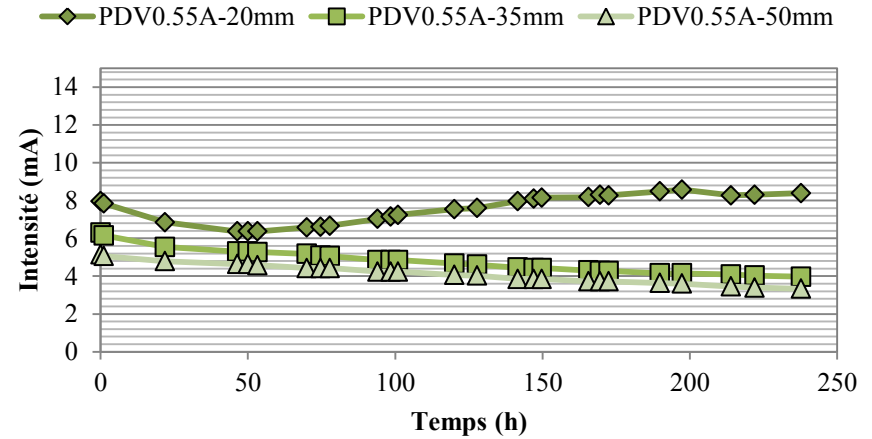
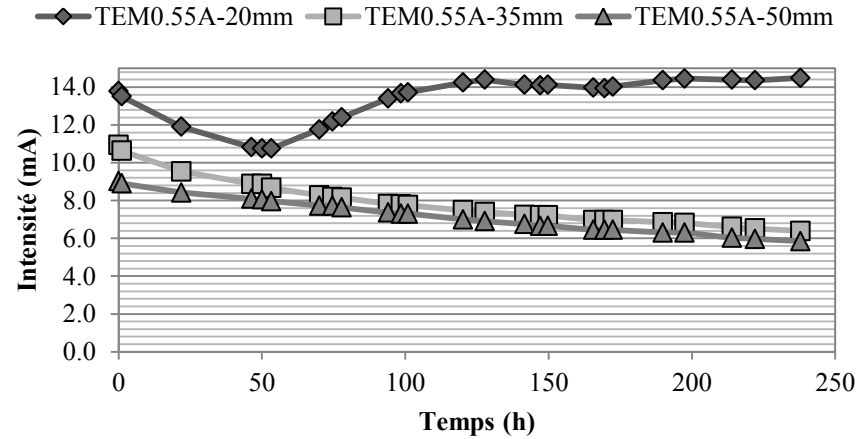


Figure E-1 : évolution de l'intensité au cours de l'essai de corrosion accélérée (Pavoine et al. 2014).

Résumé

L'utilisation de ressources locales est une des facettes importantes du développement durable dans le secteur de la construction. Plusieurs types de sous-produits sont aujourd'hui à l'étude pour une utilisation dans les bétons, en tant qu'addition cimentaire alternative, dans le but de développer des liants basés sur des ressources alternatives. La présente étude cherche à évaluer les performances de quatre types de sous-produits sur les propriétés des bétons armés vis-à-vis de la corrosion. La poudre de verre, les cendres volantes de papeterie, les cendres de boues d'épuration ou les sédiments calcinés présentent une nature minérale compatible avec un milieu cimentaire. Face à la problématique de corrosion des armatures, le béton constitue à la fois un milieu alcalin favorisant la passivité des aciers et une barrière de transport qui limite la pénétration de contaminants au sein de la matrice cimentaire (principalement les chlorures et le dioxyde de carbone). Les additions cimentaires doivent donc permettre aux aciers de développer un état passif et apporter à l'enrobage une densification afin de limiter la pénétration de contaminants jusqu'aux armatures. Les propriétés électrochimiques d'un acier au contact des additions ont été caractérisées et les propriétés de transfert des bétons face aux chlorures et au dioxyde de carbone ont été étudiées. L'utilisation de ces matériaux n'influe pas particulièrement sur le comportement des aciers. Toutefois, l'enrobage est d'une importance particulière, à la fois vis-à-vis de la pénétration des ions chlorure et du dioxyde de carbone, mais aussi sur la cinétique de corrosion des armatures. La réactivité des additions impacte les propriétés de transfert qui contrôlent aussi bien la cinétique de contamination des bétons que le processus de corrosion d'armatures dépassivées.

Abstract

The use of locally available resources is a major concern for construction sector when it comes to sustainable development. In the case of concrete, a variety of by-products is currently being investigated for use as cementitious materials so as to develop concrete made out of alternative resources. The present study intends to assess the performances of four kinds of by-products corrosion related properties in reinforced concrete. Glass powder, paper mill fly ashes, sewage sludge ashes or calcined sediments exhibit a mineral nature compatible with the concrete medium. In terms of corrosion concerns, the concrete act as an alkaline medium that enable steel passivity and as a transport barrier that limits deleterious elements ingress (mainly chlorides, carbon dioxide). Thus, the use of alternatives cementitious materials should enable the passivation of steel and also provide a densification to the cover in order to limit contaminants ingress toward steel vicinity. The electrochemical properties of steel in contact with cementitious additions were characterized and the transfer properties of concrete were investigated. The use of these materials has an insignificant impact on the steel behavior. However, it was shown that the concrete cover has significant influence on both chloride and carbon dioxide ingress as well as on corrosion kinetic of the reinforcement. The reactivity of the cementitious materials impacts the transfer properties which control the kinetic of contamination of concrete and the corrosion process of non-passive steel.