# Conception d'éco-liants et/ou éco-matériaux à partir de cendres volantes papetières et laitier moulu

Sahar Seifi

▶ **To cite this version:**

Sahar Seifi. Conception d'éco-liants et/ou éco-matériaux à partir de cendres volantes papetières et laitier moulu. Génie civil. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC287 . tel-02292241

**HAL Id: tel-02292241**
**https://theses.hal.science/tel-02292241**

Submitted on 19 Sep 2019

**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.

Normandie Université

# THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité GENIE CIVIL**

**Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie**

# Conception d'éco-liants et/ou éco-matériaux à partir de cendres volantes papetières et laitier moulu


**Présentée et soutenue par**
**Sahar SEIFI**


| Thèse soutenue publiquement le 23/11/2018 devant le jury composé de | | |
|---|---|---|
| M. FRANÇOIS BUYLE-BODIN | Professeur émérite, Université Lille 1 Sciences Et Technolog | Rapporteur du jury |
| Mme MIREN ETXBERRIA | Professeur associé, Université de Barcelone - Espagne | Rapporteur du jury |
| M. DANIEL CHATEIGNER | Professeur des universités, Université Caen Normandie | Président du jury |
| Mme NATHALIE LEBLANC | Enseignant chercheur, UNILASSALLE | Membre du jury |
| Mme ISABELLE MOULIN | Docteur, SETEC-LERM | Membre du jury |
| M. ANDRY RICO RAZAKAMANANTSOA | Chargé de recherche, IFSTTAR | Membre du jury |
| M. NASSIM SEBAIBI | Enseignant chercheur, Ecole sup.d'ingénieurs ESITC Caen | Membre du jury |
| M. DANIEL LEVACHER | Professeur émérite, Université Caen Normandie | Directeur de thèse |

**Thèse dirigée par DANIEL LEVACHER, Morphodynamique continentale et côtière**

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ED 591 PSIME

M2C

# Avant-propos

Cette thèse de doctorat a bénéficié au départ d'une convention CIFRE (Convention Industrielle de Formation par la Recherche) subventionnée par l'ANRT (Association Nationale de la Recherche Technique) responsable de la gestion et de l'animation des conventions CIFRE, pour le compte du Ministère chargé de l'enseignement supérieur et de la recherche. A cause de problèmes survenus auprès de l'entreprise porteur de la bourse CIFRE (défaillance financière), un nouveau porteur a été désigné pour le même sujet. Après avoir déposé le même dossier, ce nouveau porteur a décliné le portage au bout d'un an et demi. Donc cette thèse s'est déroulée avec des financements divers, donc les demandes de financement ont été faites d'année en année.

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire M2C (Morphodynamique Continentale et Côtière) de l'Université de Caen Normandie (Unicaen) et du laboratoire de recherche à l'ESITC Caen (École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction de Caen).

# Remerciements

# Table des matières

**Introduction** **1**

**1 Contexte de l'étude et étude bibliographique** **5**

1.1 Introduction générale . . . . . 7

1.1.1 Problématique . . . . . 7

1.1.2 La production mondiale de déchets . . . . . 7

1.1.2.1 La production des matières mobilisées et des déchets en France . . . . 8

1.1.2.2 Les déchets industriels . . . . . 10

1.1.2.2.1 Les déchets industriels banals (DIB) . . . . . 11

1.1.2.2.2 Les déchets industriels spéciaux (DIS) . . . . . 11

1.1.2.2.3 Les déchets inertes . . . . . 11

1.1.3 Les déchets dans l'industrie papetière . . . . . 12

1.1.4 Traitement des déchets industriels et de l'industrie papetière . . . . . 14

1.1.5 Les déchets dans l'industrie de la fonderie . . . . . 18

1.1.6 Voies de recyclage des déchets dans l'industrie de la fonderie . . . . . 18

1.1.7 Valorisation . . . . . 19

1.1.8 Objectif de l'étude . . . . . 19

1.2 Éléments de bibliographie . . . . . 22

1.2.1 Économie circulaire . . . . . 22

1.2.2 Les principes de l'éco-conception . . . . . 23

1.2.3 Matières premières à valoriser . . . . . 24

1.2.3.1 Cendres volantes . . . . . 24

1.2.3.1.1 Cendres volantes de charbon (CVC) . . . . . 25

1.2.3.1.2 Cendres volantes de bois (CVB) . . . . . 29

1.2.3.1.3 Cendres volantes papetières (CVP)-choix de cette étude . . . . . 32

1.2.3.2 Laitiers moulus . . . . . 35

1.2.3.2.1 Les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) . . . . . 36

1.2.3.2.2 Les laitiers d'aciérie électrique (LAFE) . . . . . 37

1.2.3.2.3 Les laitiers de haut-fourneau (LHF)-choix de cette étude . . . . . 37
1.2.4 Étude des caractéristiques des cendres volantes papetières et des laitiers moulus . . . . . 41
1.2.4.1 Réactivité de la cendre volante papetière . . . . . 41
1.2.4.2 Caractéristiques minéralogiques de la cendre volante papetière . . . . 42
1.2.4.3 Processus d'hydratation de la cendre volante papetière . . . . . 45
1.2.4.4 Activation de la cendre volante papetière . . . . . 46
1.2.4.5 Réactivité du laitier . . . . . 48
1.2.4.5.1 Indice de basicité . . . . . 48
1.2.4.5.2 Module d'activité . . . . . 50
1.2.4.6 Les méthodes d'activation d'un laitier . . . . . 50
1.2.4.6.1 L'activation calcique . . . . . 51
1.2.4.6.2 L'activation sulfatique . . . . . 51
1.2.4.6.3 L'activation alcaline . . . . . 52
1.2.4.7 Processus d'hydratation . . . . . 55
1.2.5 Liant hydraulique et matrice liante . . . . . 57
1.2.6 Les domaines de valorisation concernés par les co-produits étudiés . . . . . 61
1.2.6.1 Dans l'industrie du ciment et du béton . . . . . 61
1.2.6.2 Dans l'industrie d'agricole . . . . . 62

**2 Matériaux et méthodes** **63**

2.1 Introduction . . . . . 65
2.2 Matériaux . . . . . 65
2.2.1 Cendres volantes papetières (CVP) . . . . . 65
2.2.2 Laitiers moulus . . . . . 67
2.2.3 Sable normalisé . . . . . 69
2.2.4 Ciment . . . . . 70
2.2.5 Activateurs . . . . . 70
2.3 Techniques expérimentales et d'analyses . . . . . 72
2.3.1 Granulométrie laser . . . . . 72
2.3.2 pH mètre . . . . . 72
2.3.3 Presse de compression simple et de flexion . . . . . 73
2.3.4 Calorimétrie semi-adiabatique . . . . . 75
2.3.5 Masse volumique par pycnomètre à hélium . . . . . 76
2.3.6 Surface spécifique par la technique BET . . . . . 77

2.3.7 Diffraction des rayons X . . . . . 79
2.4 Étude spécifique pour les matériaux constitutifs des mélanges . . . . . 80
2.4.1 Analyse granulométrique . . . . . 80
2.4.2 Mesure de pH . . . . . 82
2.4.3 Mesure de la masse volumique apparente et absolue . . . . . 83
2.4.4 Mesure de la surface spécifique . . . . . 84
2.4.5 Analyse des phases par la diffraction des rayons X . . . . . 86
2.5 Méthodes expérimentales/ formulation des mélanges . . . . . 87
2.5.1 Définition d'un mortier . . . . . 87
2.5.1.1 Formulation d'un mortier normal . . . . . 88
2.5.2 Formulation des mélanges de mortier dans cette étude . . . . . 88
2.5.3 Procédure de préparation des mélanges . . . . . 93
2.5.4 Remplissage et compactage . . . . . 95
2.5.5 Les conditions de cure . . . . . 98
2.6 Étude du comportement mécanique des échantillons témoins/Phase 0 . . . . . 99
2.7 Étude du comportement mécanique des échantillons de référence CVP-laitier/phase I . . . . . 100
2.7.1 L'influence de l'énergie de compactage . . . . . 100
2.7.1.1 Mesure du poids volumique . . . . . 100
2.7.1.2 Étude de la résistance mécanique des mortiers . . . . . 104
2.7.2 Relation entre la résistance en compression et le poids volumique pour les échantillons de la phase I . . . . . 108
2.7.3 Essais d'adsorption/désorption de gaz . . . . . 109
2.7.4 Distribution de la taille des pores par la méthode BJH . . . . . 112
2.8 Conclusions . . . . . 115

**3 Étude des mélanges** **117**

3.1 Introduction . . . . . 119
3.2 Comportement mécanique des mélanges de la phase II, échantillons témoins avec activateurs . . . . . 119
3.3 Étude du comportement mécanique des mélanges de la phase III, échantillons CVP-laitier avec activateurs . . . . . 121
3.3.1 Premier activateur : le carbonate de sodium . . . . . 121
3.3.2 Deuxième activateur : le métasilicate de sodium . . . . . 124
3.3.3 Troisième activateur : le chlorure de calcium . . . . . 126

3.4 Relation entre la résistance en compression et le poids volumique des échantillons de la phase III . . . 128
3.5 Essais d'adsorption/désorption de gaz pour la phase III . . . 129
3.6 Distribution de la taille des pores par la méthode de BJH pour la phase III . . 132
3.7 Comportement mécanique des mélanges de la phase IV, échantillons CVP-laitier avec des activateurs et du ciment . . . 134
3.7.1 Utilisation de ciment sans activateur . . . 134
3.7.2 Utilisation de ciment avec activateur . . . 135
3.8 Relation entre la résistance en compression et le poids volumique pour les échantillons avec du ciment et un activateur . . . 137
3.9 Essais d'adsorption/désorption de gaz pour la phase IV . . . 138
3.10 Distribution de la taille des pores par la méthode de BJH pour la phase IV . . 141
3.11 Relation entre la résistance mécanique en compression et la flexion . . . 142
3.12 Conclusions . . . 144

**4 Choix de formulations : analyse et discussion 145**
4.1 Introduction . . . 147
4.2 Synthèse des résistances mécaniques de la phase III et IV en comparaison avec la phase I . . . 147
4.3 Mélanges de cendres volantes de type II et III, selon les deux formulations retenues . . . 150
4.4 Analyse du comportement durable des mélanges établis selon les deux formulations retenues . . . 152
4.4.1 Essai de gel/dégel . . . 153
4.4.2 Essai de mouillage/séchage . . . 156
4.4.3 Résistance à la compression après les essais de durabilité . . . 157
4.4.4 La surface spécifique et la distribution des pores pour les deux formulations retenues . . . 160
4.5 Analyse minéralogique par DRX des deux formulations retenues . . . 161
4.6 Analyse des essais de calorimétrie . . . 165
4.7 Analyse des images MEB pour les deux formulations retenues . . . 167
4.8 Conclusions . . . 173

**5 Mise en pratique des formulations retenues 175**
5.1 Introduction . . . 177

5.2 Fabrication des blocs . . . . . 177
5.3 Étude comparative des résultats d'essai entre blocs et éprouvettes de laboratoire 180
5.3.1 Poids volumique . . . . . 180
5.3.2 Retrait ou gonflement . . . . . 181
5.3.3 Résistance mécanique en compression . . . . . 181
5.4 Conclusions . . . . . 182

**6 Conclusions et perspectives** **183**
6.1 Conclusions générales . . . . . 185
6.1.1 Fabrication d'un liant écologique . . . . . 185
6.1.2 Vers une potentielle application . . . . . 187
6.2 Perspectives . . . . . 189

**Bibliographie** **191**

**Annexes** **205**

# Table des figures


1.1 Consommation intérieure apparente de matières de 1990 à 2013, (ADEME, 2016). . . . . 9
1.2 Consommation intérieure apparente de matières en 2013, (ADEME, 2016). 10
1.3 Quantité de déchets générés en 2013 dans la région Wallonne, entre les sous-secteurs de l'industrie papetière et graphique, (http ://environnement.wallonie.be/enviroentreprises/pages/etatenviindustrie.asp ?doc=syn-pap-dep). . . . . 13
1.4 Industrie papetière française et l'environnement. . . . . 14
1.5 Méthodes de traitement des déchets en France en millions de tonnes en 2010, modifiées par l'auteur, (http ://www.planetoscope.com/dechets/614-production-de-dechets-en-france.html). . . . . 15
1.6 Récupération de papiers et cartons en vue du recyclage. . . . . 16
1.7 Procédés de recyclage de papier, (Segui, 2011). . . . . 17
1.8 Trois domaines d'action pour l'économie circulaire, (ADEME, 2015-b). . . 22
1.9 Cycle de valorisation des déchets, (http ://exploratheque.net/articles/l-eco-conception). . 24
1.10 Vue microscopique d'une cendre silico-calcique, (Guerrere, 2014). . . . . 26
1.11 Vue microscopique d'une cendre silico-alumineuse, (Jackson et al., 2013). . 27
1.12 Observation de cendres de bois, a) cendres de foyer, b) cendres volantes observées au MEB, (Naik et al., 2001). . . . . 31
1.13 Diagramme ternaire de différents matériaux, (Mauduit Bouvot, 2001). . . . 32
1.14 Observations MEB de cendres volantes papetières, a) $100\mu m$, b) $10\mu m$, (Fava et al., 2010). . . . . 34
1.15 Principe de traitement des laitiers de haut-fourneau. . . . . 36
1.16 Aspect visuel d'un laitier de conversion. . . . . 37
1.17 Aspect visuel de laitiers, a) laitier de haut-fourneau cristallisé, b) laitier de haut-fourneau vitrifié, (Alexandre and Sebileau, 1988). . . . . 38
1.18 Composition chimique des principaux oxydes de laitiers de différentes origines. 40
1.19 Diffractogramme des rayons X pour une type de cendre volante papetière non-hydratée et hydratée après 90 jours, (Bai et al., 2003). . . . . 44

1.20 Diffractogramme des rayons X pour un type de cendre volante papetière hydratée après 28 et 90 jours, (Bai et al., 2003). . . . . 46
1.21 Évolution de la résistance à la compression de laitiers granulés de haut-fourneau en fonction de l'indice de basicité $CaO/SiO_2$, (Divet et al., 2006) 49
1.22 Solubilité des composés $Al_2O_3$ et $Si_2O$ en fonction du pH, (Shi et al., 2003). 53
1.23 Effet de l'activation par la soude sur la résistance du ciment au laitier, (Zeghichi et al., 2005). . . . . 54
1.24 Observations MEB du développement de la micro structure d'une pâte de laitier activée par du $Na_2CO_3$, (Shi, 1997). . . . . 55
1.25 Diffractogrammes de pâte de laitier activé par du $Na_2CO_3$ (NC), $Na_2O_3Si$ (NS), $NaOH$ (NH), (Jacquemot, 2014). . . . . 56
1.26 Diffractogramme des rayons X pour une cendre volante papetière, laitier moulu et un mélange des deux, hydratés après 28 jours. . . . . 59
1.27 Évolution de la résistance mécanique d'un ciment, d'une cendre volante papetière et de mélanges à base de cendre et laitier pour différentes proportions, (Bai et al., 2003). . . . . 60
1.28 Résistance en compression à 1 jour pour un mélange de cendre et de laitier moulu, (Gailius and Laurikietytė, 2003). . . . . 60

2.1 Aspects visuels des cendres volantes papetières. . . . . 66
2.2 Aspect visuel du laitier. . . . . 68
2.3 Sable normalisé, a) carton de 16 sachets de sable, b) sachet de 1350 $g$ et c) granulométrie du sable normalisé. . . . . 69
2.4 Granulomètre laser Beckman Coulter LS13320. . . . . 72
2.5 pH-mètre Seven2Go, METTLER TOLEDO. . . . . 73
2.6 Essais mécaniques, a) machine d'essai de résistance mécanique, b-1) dispositif de flexion et b-2) dispositif de compression. . . . . 73
2.7 Calorimètre semi-adiabatique (NF EN 196-9). . . . . 76
2.8 Pycnomètre à hélium. . . . . 76
2.9 Appareil Micromeritics Tristar II Plus pour la mesure BET. . . . . 78
2.10 Diffractomètre de diffraction des rayons X. . . . . 79
2.11 Granulométrie des particules de cendres volantes papetières (à gauche) et du laitier moulu (à droite). . . . . 80
2.12 Courbes granulométriques des cendres volantes papetières, des laitiers moulus et du ciment. . . . . 81

2.13 Isothermes de BET. . . . . 84
2.14 Distribution des pores par la technique BJH adsorbtion. . . . . 85
2.15 Diffractogramme sur poudre de la cendre volante papetière. . . . . 87
2.16 Diffractogramme sur poudre du laitier. . . . . 87
2.17 Confection des mortiers, a) malaxeur de laboratoire avec cuve et pale, b) malaxage réalisé à la main pour un mélange homogène. . . . . 94
2.18 Matériel de moulage des mortiers, a) réhausse, b) moule en métal. . . . . 94
2.19 Matériel nécessaire lors du remplissage et du compactage, a) photo du moule et du dispositif de compactage, b) schéma du dispositif de compactage, les dimensions sont en $mm$. . . . . 95
2.20 Localisation des 7 zones sur la plaque d'appui pour le compactage. . . . . 96
2.21 Évolution de la contrainte de compression à 2, 7 et 28 jours de cure pour les échantillons témoins. . . . . 99
2.22 Dimensions initiales et à i jours de cure d'une éprouvette de mortier. . . . 101
2.23 Évolution du poids volumique en fonction de l'énergie de compactage après 2 jours de cure. . . . . 102
2.24 Évolution du poids volumique en fonction de l'énergie de compactage après 28 jours de cure. . . . . 102
2.25 Évolution du poids volumique en fonction de ratio E/L après 2 jours de cure. 103
2.26 Évolution du poids volumique en fonction de ratio E/L après 28 jours de cure. . . . . 103
2.27 Évolution de la résistance en compression simple Rc en fonction de l'énergie de compactage après 7 jours de cure. . . . . 105
2.28 Évolution de la résistance en compression simple Rc en fonction de l'énergie de compactage après 28 jours de cure. . . . . 105
2.29 Évolution de la contrainte de compression en fonction de l'énergie de compactage à 2, 7 et 28 jours de cure pour le ratio E/L = 0.4 (gauche) et 0.5 (droite). . . . . 106
2.30 Évolution de la contrainte de compression en fonction de l'énergie de compactage à 2, 7 et 28 jours de cure pour le ratio E/L = 0.6 (gauche) et 0.7 (droite). . . . . 106
2.31 Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour une énergie de 400 $kN.m/m^3$ (gauche) et 600 $kN.m/m^3$ (droite). . . . . 107
2.32 Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour une énergie de 800 $kN.m/m^3$ (gauche) et 1000 $kN.m/m^3$ (droite). . . . . 107

2.33 Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour les échantillons sans ciment et sans activateur. . . . . 108
2.34 Classification des différentes isothermes d'adsorption/désorption à gauche et différents types d'hystérésis possibles dans une courbe d'isotherme d'adsorption/désorption à droite. . . . . 109
2.35 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons de référence (phase I). . . . . 110
2.36 Distribution de la taille des pores pour une pâte de ciment avec un ratio E/L=0.45, (Baroghel-Bouny, 1994). . . . . 112
2.37 Distribution de la taille des pores. . . . . 113
2.38 Porosité de la pâte de ciment avec et sans sable, (Feldman, 1986). . . . . 113
2.39 Distribution de la taille des pores. . . . . 114

3.1 Résistance en compression Rc en fonction du type d'activateur et du dosage pour les mélanges de la phase II et de la phase 0 pour les différentes périodes de cure,
a) échantillons témoins de CVP, b) échantillons témoins de laitier. . . . . 120
3.2 Résistance en compression Rc en fonction du dosage en activateur carbonate de sodium ($Na_2CO_3$) et E/L après, a) 2 jours, b) 7 jours, c) 28 jours de cure. . . . . 122
3.3 Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour les échantillons activés par du $Na_2CO_3$. . . . . 123
3.4 Résistance en compression Rc en fonction du dosage en activateur métasilicate de sodium ($Na_2O_3Si$) et E/L après, a) 2 jours, b) 7 jours, c) 28 jours de cure. . . . . 125
3.5 Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour les échantillons activés par du $Na_2O_3Si$. . . . . 126
3.6 Résistance en compression Rc en fonction du dosage en activateur chlorure de calcium ($CaCl_2$) et E/L après, a) 2 jours, b) 7 jours, c) 28 jours de cure. 127
3.7 Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour les échantillons activés par du $CaCl_2$. . . . . 128
3.8 Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour les échantillons avec 3 types d'activateurs. . . . . 129
3.9 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons activés par du $Na_2CO_3$. . . . . 130

3.10 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons activés par du $Na_2O_3Si$. . . . . 130
3.11 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons activés par du $CaCl_2$. . . . . 131
3.12 Distribution de la taille des pores. . . . . 133
3.13 Résistance en compression Rc en fonction du temps et du ratio E/L, a) mortier à base de CVP-laitier avec un ajout de 5% de ciment, b) avec un ajout de 10% de ciment. . . . . 135
3.14 Résistance en compression Rc en fonction du temps et du ratio E/L pour les mortiers à base de CVP-laitier avec un ajout de ciment et d'activateur. 136
3.15 Courbes résistance Rc-temps pour tous les mortiers de la phase IV. . . . . 137
3.16 Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour les échantillons avec 2 types d'activateur. . . . . 138
3.17 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons avec des ajouts de 5% et 10% de ciment. . . . . 138
3.18 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons de la phase IV, a) avec 5% de ciment et un ajout de métasilicate de sodium, b) avec 5% de ciment et un ajout de chlorure de calcium, c) tous les échantillons de la phase IV avec le ratio E/L=0.5. . . . . 140
3.19 Distribution de la taille des pores. . . . . 141
3.20 Analyse comparative de la résistance en compression et la flexion pour tous les échantillons de la phase I. . . . . 142
3.21 Analyse comparative de la résistance en compression et la flexion pour les échantillons de la phase III et IV. . . . . 143

4.1 Résistance en compression Rc en fonction de dosage d'activateur pour la phase III, a) pour le ratio E/L=0.5, b) pour le ratio E/L=0.6. . . . . 148
4.2 Résistance en compression Rc en fonction de dosage d'activateur pour la phase IV, a) pour le ratio E/L=0.5, b) pour le ratio E/L=0.6. . . . . 149
4.3 Résistance en compression Rc des choix 1 et 2 pour les cendre type II et III avec le ratio E/L=0.4. . . . . 151
4.4 Résistance en compression Rc des choix 1 et 2 pour les cendre type II et III avec le ratio E/L=0.5. . . . . 151
4.5 Profil des cycles de gel/dégel. . . . . 153
4.6 Procédure de l'essai de gel/dégel. . . . . 154

4.7 Aspect visuel d'un échantillon de choix 1 (à droite) et de choix 2 (à gauche) soumis à l'essai de gel/dégel au cours de différents cycles, . . . . . 155
4.8 Évolution de la perte de masse pour les choix 1 et 2 soumis à des cycles de gel/dégel, a) sans écart-type, b) avec écart-type. . . . . 156
4.9 Procédure de l'essai de mouillage/séchage. . . . . 157
4.10 Évolution de la masse pour le choix 1 et choix 2 soumis à des cycles de mouillage/séchage. . . . . 157
4.11 Résistance mécanique à 28 jours pour l' échantillon conservé à la température ambiante et les échantillons ayant subi les cycles de gel/dégel et de mouillage/séchage. . . . . 159
4.12 La distribution de la taille des pores pour les deux formulations choisies. . 161
4.13 Diffractogrammes des mortiers de choix 1 et 2. . . . . 162
4.14 Analyse quantitative des diffractogrammes de mortiers choix 1. . . . . 163
4.15 Analyse quantitative des diffractogrammes de mortiers choix 2. . . . . 163
4.16 Courbes calorimétriques pour les mortiers de choix 1 et 2 en comparaison avec le mortier normal et les échantillons de références. . . . . 166
4.17 Chaleur cumulée dégagée des mortiers pendant 24h d'hydratation. . . . . 167
4.18 Microstructure du mortier de choix 1. . . . . 169
4.19 Microstructure du mortier de choix 2 - point numéro 1. . . . . 171
4.20 Microstructure du mortier de choix 2 - point numéro 2. . . . . 172
4.21 Microstructure du mortier de choix 2 - point numéro 3. . . . . 173

5.1 La presse fixe TOUTAGGLO. . . . . 178
5.2 Procédure de fabrication des blocs, a) le malaxeur à béton, b) le remplissage du moule, c) les douze compartiments remplis, d) le compactage, e) les blocs démoulés. . . . . 179
5.3 Poids volumique des blocs pour les deux choix de mélanges en fonction du temps. . . . . 180
5.4 Essai en compression simple. . . . . 181
5.5 Résistance en compression des blocs pour les formulations de choix 1 et 2, a) éprouvettes 4*4*16 $cm^3$, b) blocs 15*15*15 $cm^3$. . . . . 182

6.1 Synthèse des résultats pour des mélanges de choix 1 et 2 pour trois types de cendres. . . . . 187
6.2 Exigences mécaniques définies en termes de valeurs caractéristiques pour les liants hydrauliques (la norme NF EN 1328-1). . . . . 188

# Liste des tableaux


1.1 Composition et pourcentage des oxydes d'une cendre volante de type silico-calcique, (Rossi et al., 2009). . . . . 26
1.2 Composition et pourcentage des oxydes d'une cendre volante de type silico-alumineuse, (Rossi et al., 2009). . . . . 28
1.3 Composition chimique des cendres volantes papetières de Norske Skog Golbey (France). . . . . 33
1.4 Synthèse de compositions chimiques de cendres volantes papetières. . . . . 35
1.5 Composition moyenne des oxydes des laitiers français en pourcentage, (Alexandre and Sebileau, 1988). . . . . 39
1.6 Synthèse bibliographique de compositions chimiques de laitiers moulus. . . 40
1.7 Notation des oxydes dans la chimie des ciments. . . . . 43
1.8 Notation des composés dans la chimie des ciments. . . . . 43
1.9 Indice de basicité selon Perrot (2011) et Zeghichi et al. (2005). . . . . 49

2.1 Composition chimique et pourcentage des oxydes des trois types de cendres dans la présente étude. . . . . 66
2.2 Composition chimique et pourcentage des oxydes du laitier moulu dans la présente étude. . . . . 68
2.3 Granulométrie du sable déterminée par tamisage. . . . . 69
2.4 Composition chimique du ciment CEM I 52.5. . . . . 70
2.5 Identification des activateurs utilisés. . . . . 71
2.6 Essais mécaniques de flexion et de compression. . . . . 75
2.7 Caractéristiques granulométriques des cendres volantes papetières, des laitiers moulus et du ciment. . . . . 81
2.8 Valeurs de pH mesurées pour les cendres volantes papetières (CVP type I) et les laitiers moulus à différents ratios eau/liant (E/L). . . . . 82
2.9 Aspect visuel des mélanges de cendres volantes papetières et de laitiers moulus selon différents ratios eau/liant. . . . . 83

2.10 Masses volumique apparente et absolue pour la cendre volante papetière, le laitier, le ciment et le sable. . . . . 84
2.11 Surface spécifique BET des matières premières. . . . . 84
2.12 Relation entre le volume des pores et la surface spécifique BET. . . . . 86
2.13 Formulation d'un mortier normal. . . . . 88
2.14 Formulations des échantillons témoins. . . . . 89
2.15 Formulations des échantillons de référence CVP-laitier. . . . . 90
2.16 Formulations des échantillons témoins (CVP) avec activateurs. . . . . 90
2.17 Formulations des échantillons témoins (laitier moulu) avec activateurs. . . 91
2.18 Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec activateurs. . 92
2.19 Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec 5% de ciment. 92
2.20 Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec 10% de ciment. 93
2.21 Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec activateurs et 5% de ciment. . . . . 93
2.22 Énergies de compactage de référence. . . . . 97
2.23 Procédure de remplissage et de compactage. . . . . 97
2.24 Suite de la procédure de remplissage et de compactage. . . . . 98
2.25 Surface spécifique BET des échantillons de référence. . . . . 111
2.26 Taille moyenne des pores. . . . . 115

3.1 Surface spécifique BET des échantillons de la phase III. . . . . 131
3.2 Relation entre le volume des pores, la résistance mécanique et la surface spécifique BET. . . . . 132
3.3 Relation entre le volume des pores, la résistance mécanique et la surface spécifique BET. . . . . 139

4.1 Caractéristiques granulométriques des cendres volantes papetières, type I, II et III. . . . . 150

# Introduction

## Problématique

La production mondiale de déchets et de co-produits industriels augmente régulièrement chaque année, une importante quantité de ces déchets sont des déchets non dangereux qui peuvent être réutilisés sans traitement spécifique comme une nouvelle ressource. Parmi les déchets inertes et non dangereux, nous nous sommes intéressés aux déchets provenant de l'industrie papetière et de l'industrie de fonderie. Actuellement, un volume important de ces déchets sont traités en centre d'enfouissement et peu de voies de recyclage et de valorisation existe. Afin d'anticiper cette évolution, la recherche de nouvelles voies de valorisation de ces déchets s'avère nécessaire.

Cette action de valorisation est envisagée à l'échelle industrielle, surtout dans les secteurs de la construction et du bâtiment et des travaux publics. Les deux matériaux principaux à valoriser dans cette étude sont : la cendre volante papetière et le laitier moulu. Ils ont des caractéristiques physico-chimique, minéralogique, microstructurelle et des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques proches d'un liant cimentaire.

## Objectifs

Il s'agit de trouver de nouvelles alternatives pérennes, rentables et innovantes de co-valorisation de cendres volantes papetières et de laitier moulu dans le domaine du génie civil et de l'aménagement du territoire.

L'intérêt est de remplacer partiellement ou totalement des constituants de matières premières classiques pour élaborer un matériau de construction et de formuler d'un nouveau liant ou matériau avec ces co-produits comme dans la fabrication de mortiers secs. L'objectif est d'étudier les relations structures - propriétés - comportements d'éco-liants ou d'éco-matériaux conçus dans le cadre de la valorisation de ces déchets/co-produits industriels.

## Organisation du rapport

Ce mémoire de thèse est structuré en 6 chapitres présentant les principaux résultats des travaux de recherche.

**Chapitre 1 :** ce chapitre est consacré à une étude bibliographique constituée de deux parties. La première partie concerne la bibliographie sur la production mondiale de déchets dans le monde et en France. Elle porte d'une part, sur les différents types déchets provenant de l'industrie et précisément sur la cendre et le laitier et d'autre part, sur les voies de valorisation, de recyclage et de traitement de ces co-produits. Un rappel détaillé des objectifs de ce travail de recherche est également fait.

La deuxième partie de ce chapitre concerne la bibliographie portant sur l'économie circulaire et l'éco-conception. Une étude approfondie sur les différents types de cendre et de laitier est proposée, elle passe au revue les caractéristiques des cendres volantes papetières et des laitiers moulus d'une manière générale, notamment la réactivité et la minéralogie. La valorisation des cendres dans des liants hydrauliques ou matériaux liants et leurs applications dans les différents domaines et surtout en génie civil clôt ce chapitre.

**Chapitre 2 :** Ce chapitre traite des propriétés physico-chimiques, le pH, la masse volumique, la surface spécifique, la minéralogie des cendres volantes papetières et du laitier moulu utilisés dans ces travaux de recherche de manière détaillée, et également des techniques d'analyses.

Puis la méthode de préparation spécifique aux mortiers secs (remplissage du moule, compactage, niveau d'énergie) des mélanges à base de cendre volante et de laitier, et les formulations des mélanges envisagés sont présentées. Une première approche sur la résistance mécanique et les propriétés de mélanges est exposée. Des mélanges de référence ont été préparés à base de cendre et de laitier, avec différents ratios eau/liant pour différents niveaux d'énergie de compactage. Cette approche a pour but d'optimiser la méthode de compactage et la quantité d'eau dans les mélanges.

**Chapitre 3 :** Ce chapitre concerne une étude sur les mélanges à base de cendre volante papetière et de laitier moulu en présence d'un activateur ou d'une faible quantité de ciment. Cette étude met en relation la résistance mécanique en compression et flexion et, la microstructre des mélanges étudiés.

**Chapitre 4 :** Dans ce chapitre on aboutit à deux formulations optimales parmi toutes les formulations proposées. Un point porteur sur la granulométrie de deux types de cendres a été analysé.

Des analyses relatives à la durabilité, à la minéralogie, aux résistances mécaniques en compression, à la microstrcture avec des images MEB et aux distributions des pores ont été réalisés. Enfin de chapitre une discussion est menée à partir des résultats sur les relations observées entre ces analyses.

**Chapitre 5 :** Ce chapitre est une approche vers l'échelle industrielle pour la fabrication de blocs à partir de deux formulations retenues. La méthode de préparation diffère de celle utilisée en laboratoire. La discussion a porté sur la comparaison entre la résistance mécanique en compression obtenue sur les blocs avec les échantillons de laboratoire ; les différences constatées sont expliquées.

**Chapitre 6 :** Les conclusions générales et perspectives qui résultent de ce travail de recherche sont adressées. A partir de l'application proposée pour ces mélanges dans l'industrie s'appuyant sur une norme européenne fait partie de ces travaux, des perspectives de travail sont avancées.

# Chapitre 1

# Contexte de l'étude et étude bibliographique

# 1.1 Introduction générale

## 1.1.1 Problématique

Chaque année dans le monde entier plusieurs millions de tonnes de déchets sont générés par l'activité humaine et les industries. La gestion des déchets, des rejets dans le milieu naturel, est devenue une problématique cruciale. Elle est de plus en plus en plus prise en compte par les industries, notamment par les plus grandes, productrices de déchets.

La mise en décharge est le premier moyen d'élimination des déchets. Ces dernières années une réduction drastique de la quantité d'espaces pour des mises en décharge et une forte augmentation du coût de l'enfouissement des déchets ont conduit à rechercher des solutions alternatives pour traiter les déchets. Les nouveaux règlements pour protéger l'environnement et le risque potentiel pour la qualité les eaux souterraines sont d'autant de problèmes à gérer également. Par voie de conséquence, la prévention et le recyclage des déchets sont fortement encouragés par les autorités politiques.

Rechercher des pistes pour réutiliser ces déchets ou les recycler, c'est apporter des solutions à leur gestion. Parmi ces déchets, certains révèlent des propriétés physico-chimiques, mécaniques et/ou géotechniques intéressantes. Elles peuvent présenter des avantages pour un réemploi dans certaines industries de matériaux comme un remplacement partiel ou total de composants classiques entrant dans leur fabrication.

## 1.1.2 La production mondiale de déchets

En 2006, la production mondiale de déchets était évaluée entre 3.4 et 4 milliards de tonnes, dont 1.7 à 1.9 milliard de tonnes de déchets municipaux, 1.2 à 1.67 milliard de tonnes de déchets industriels non dangereux et 490 millions de tonnes de déchets industriels dangereux. Sur ce total, 2.74 milliards de tonnes de déchets ont été collectés et ramassés, dont 1.24 milliard de déchets municipaux correspondant à l'ensemble des déchets ménagers issus de l'activité domestique (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012).

Hong Kong, la Turquie, l'UE et ses 15 pays, l'Australie et les USA produisent 500 kilos de déchets municipaux par personne et par an. Toutefois, en volume total, la Chine est devenue le premier producteur de déchets municipaux avec 300 millions de tonnes, (tous déchets compris) en 2005 (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012). Il existe une corrélation directe entre le niveau de revenu par habitant dans les villes et la quantité de déchets générée, rappelle la Banque mondiale.

De manière générale, lorsqu'un pays se transforme en zones urbaines et que la

population humaine augmente, la consommation de matières industrielles et inorganiques (comme le plastique, le verre et l'aluminium) s'accroît. Quant à la part des matières organiques, elle diminue (Boughriet, 2012). En conséquence la quantité de déchets urbains produite augmente plus rapidement que le taux d'urbanisation. L'effet combiné de la crise économique, le développement de la recherche et les pistes pour recycler les déchets a permis de ralentir la production des déchets tout au moins dans les pays riches.

#### 1.1.2.1 La production des matières mobilisées et des déchets en France

La production de déchets est la conséquence d'un cycle qui inclut l'extraction de matières, leur utilisation dans la production de biens et de services marchands, la consommation des produits et leur fin de vie. Cette production prend en compte aussi les déchets de fabrication dans les étapes de fabrication et également dans les étapes de consommation intermédiaires et finales.

Le recyclage, d'une part permet, de produire de nouvelles matières premières et d'autre part, de les réintroduire ou les réutiliser dans les mêmes secteurs d'où ils proviennent ou dans d'autres. Le recyclage permet de diminuer la pression sur l'environnement en économisant les matières premières. Dans certaines industries, comme l'industrie du verre, la sidérurgie, les matières premières recyclées représentent déjà la majeure partie des matières premières utilisées par les entreprises concernées.

Les matières mobilisées par l'économie française sont l'ensemble des quantités physiques de matières premières issues du territoire national ou importées en vue de satisfaire les besoins de l'économie française et du système productif. La consommation totale de matières comprend la consommation intérieure apparente plus les flux cachés. Les flux cachés correspondent d'une part, à des quantités de matières extraites, en France ou à l'étranger, mais qui ne sont pas utilisées comme : l'excavation de matières dans les activités extractives et de construction, l'érosion des sols liée à l'agriculture etc.... (Commissariat général au développement durable, 2016).

De 1990 à 2008, les quantités de matières mobilisées pour la consommation française étaient plus proches de 840 millions de tonnes, avec un pic à 900 millions de tonnes en 2007-2008 ayant progressé de 10% depuis 1990. En 2009, suite au ralentissement de l'activité économique, on observe un net recul des matières mobilisées pour la consommation française et une stabilisation légèrement inférieure à 800 millions de tonnes entre 2009 et 2013 (voir figure 1.1) (ADEME, 2015-a et 2016).

En 2013, les matières mobilisées pour la consommation intérieure française ou autrement dit la consommation intérieure apparente de matières représentaient environ 784 millions de tonnes contre 782 millions de tonnes en 2012, 803 millions de tonnes en 2011 et 770 millions de tonnes en 2009.

Ce sont principalement des matériaux de construction (50%), des produits agricoles et dérivés (30%) et des combustibles fossiles (17%). Les autres matériaux ne représentent que 3% des matières mobilisées (minéraux métalliques 2%, autres 1%), (voir figure 1.2).

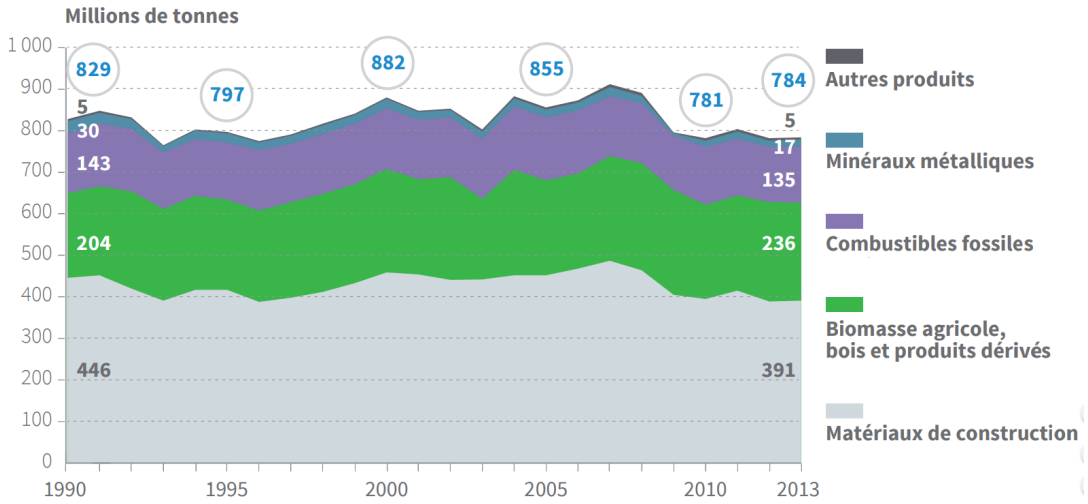



*Figure 1.1. Consommation intérieure apparente de matières de 1990 à 2013, (ADEME, 2016).*

La consommation intérieure apparente de matières est égale à la somme des flux de matières extraites du territoire ou importées, réduite des flux de matières exportée. Elle ne prend pas en compte les flux cachés associés aux matières extraites mais non utilisées et aux flux indirects des importations et exportations, situés hors de France. Elle correspond ainsi à la quantité de matières consommées par la population présente sur le territoire pour ses besoins propres.

Parmi ces matières mobilisées pour la consommation, elles produisent parallèlement des millions de tonnes de déchets. En 2010, la production de déchets en France est passée à 355 millions de tonnes, en 2012 cette production a présenté 345 millions de tonnes puis 324.5 millions de tonnes en 2015. On constate que la production de déchets a diminué de 2010 à 2015 (ADEME 2012, 2015-b, 2016 et 2017).

La plus grande quantité des déchets provient du bâtiment et des travaux publics. En fait le domaine de la construction et du BTP (bâtiment et travaux publics), produit environ 70% du total des déchets par an en France. Le reste des déchets concerne les activités économiques en dehors de la construction, les déchets ménagers et issus des

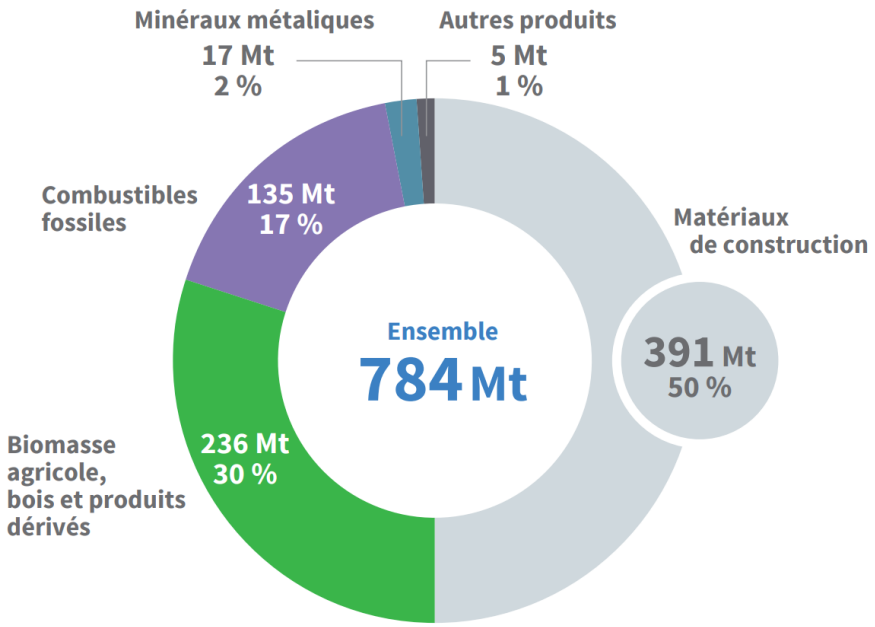



*Figure 1.2. Consommation intérieure apparente de matières en 2013, (ADEME, 2016).*

collectivités.

En 2017, 48 millions de tonnes de déchets ont été envoyés vers les installations de traitement des déchets ménagers. D'une part, 14.4 millions de tonnes de déchets non dangereux et non minéraux ont été incinérés avec récupération d'énergie et d'autre part, au niveau de la valorisation de matière, 17.5 millions de tonnes de matériaux recyclés ont été utilisés en 2015 (ADEME 2017).

#### 1.1.2.2 Les déchets industriels

Un déchet industriel ou déchet d'activité économique, provient directement des activités économiques, à savoir celles de l'industrie, du commerce, de la construction, du secteur agricole, du secteur manufacturier, du transport .... Il est défini par l'article R. 541-8 du code de l'environnement : « tout déchet, dangereux ou non dangereux, dont le producteur initial n'est pas un ménage » (Article R.541-8 du code de l'environnement, 2016).

Il existe plusieurs types de déchets industriels. Ils peuvent être classés selon leur origine mais les trois catégories importantes sont : les déchets banals, les déchets spéciaux (dangereux) et les déchets inertes, résultant d'une activité de production artisanale, commerciale ou industrielle. La façon de traiter et d'éliminer ces déchets, dépend de leur origine. Ils sont divisés en trois catégories.

#### 1.1.2.2.1 Les déchets industriels banals (DIB)

Ce sont des déchets non dangereux et non inertes, issus des industries et des entreprises ou d'établissements d'enseignement et de formation. Les DIB sont en général, composés de papiers, cartons, plastiques, déchets textiles, bois (déchets issus de la transformation du bois et de la fabrication de meubles), métaux (boites métalliques de type « canette », boites de conserve, éléments de décoration ...), verres (bouteilles et verrerie de laboratoire), emballages .... Ils peuvent être traités dans la même installation que les ordures ménagères. Tout déchet qui ne présente aucune des propriétés qui l'assimile à un déchet dangereux, est aussi appelé : déchet non dangereux selon l'article R.541-8 du code de l'environnement (2016).

#### 1.1.2.2.2 Les déchets industriels spéciaux (DIS)

Les procédés de stockage et de transport de ce type de déchets, comme leur élimination constituent des risques importants. Il en résulte la nécessité de prendre des précautions particulières de protection de l'environnement pour ce type de déchets. Ce sont des déchets qui proviennent des activités industrielles à haut risque comme celles des secteurs pétroliers, radioactifs et chimiques. Ils sont toxiques. Cette catégorie concerne des déchets qui présentent des risques pour l'environnement et la santé humaine. Ils sont considérés comme des déchets dangereux. Une autre appellation est celle de déchets industriels dangereux DID. Pour valoriser ces déchets, ils peuvent être d'abord traités en interne dans l'entreprise pour les rendre inertes et stables et ensuite, les diriger vers les filières éventuelles de valorisation si elles existent.

#### 1.1.2.2.3 Les déchets inertes

Ils sont conformes à la définition suivante : « tout déchet est considéré inerte s'il ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante ». (Article R.541-8 du code de l'environnement, 2016). Ils sont produits principalement par les activités du bâtiment et des travaux publics et, concernent surtout des matières minérales issues de ces activités. Ces déchets représentent environ 70% des déchets issus des travaux du bâtiment. Les déchets inertes du BTP sont divers et variés, ce sont des briques, des parpaings, du béton issu de démolition, des tuiles, des céramiques.... Ils font partie des déchets non dangereux. Au niveau de leur composition, ils ne produisent aucune réaction physique ou chimique et ne brulent pas. Depuis les années 1990, le droit de l'environnement encourage à réutiliser et valoriser au maximum ces déchets avant de les éliminer (Article L.541-1 du

code de l'environnement, 2015). Au niveau de la valorisation, les déchets inertes peuvent être réutilisés en tant que matière minérale pour l'aménagement et en techniques routières.

### 1.1.3 Les déchets dans l'industrie papetière

L'industrie papetière produit un matériau sain et naturel, qui peut être qualifié d'éco-matériau. En fin de vie, il ne se transforme pas en rebuts, mais il est en grande partie collecté par des circuits de récupération adaptés en vue de sa réutilisation sous forme de papier recyclé.

L'industrie des pâtes et papiers utilise le bois comme matière première et fabrique de la pâte, du papier, du carton et d'autres produits à base de cellulose. Cette industrie est dominée par l'Amérique du Nord (États-Unis et Canada), l'Europe du Nord (Finlande, Suède, et le nord-ouest de la Russie) et les pays d'Asie de l'Est (comme l'Est de la Russie sibérienne, la Chine, le Japon et la Corée du Sud). L'Australie et le Brésil produisent aussi d'importantes quantités de pâtes et papier.

Les États-Unis étaient le premier producteur mondial de papier jusqu'à ce qu'ils soient dépassés par la Chine en 2009. En 2011, la production totale en Chine était environ de 99 millions de tonnes et seulement de 75 millions de tonnes pour les Etats-Unis.

Les déchets provenant de l'industrie du papier, sont considérés comme des déchets banals qui sont donc non-dangereux et non-inertes. Onze millions de tonnes de déchets sont produites chaque année par l'industrie européenne des pâtes et papiers, dont 70% provient de la production du papier recyclé après désencrage. Les déchets sont très divers au niveau de la composition (Monte et al., 2009). Pour donner un exemple en Europe, dans la région de Wallonie [1] l'industrie papetière (pâte, papier et carton) en 2013, a généré 318 000 tonnes de déchets, voir figure 1.3.

Les déchets sont divers. On peut en lister quelques types : les papiers et cartons, les papiers auprès des entreprises, les papiers issus d'archives, les brochures, les revues et journaux, les papiers écrits, les caisses et cartons ondulés, les enveloppes .... L'industrie papetière française assure le recyclage des papiers et cartons récupérés. Ils ont représenté, en 2003, 58.2% de son approvisionnement total en fibres, soit un volume de 5.8 millions de tonnes de papiers et cartons usagés qui ont été recyclés. Le recyclage a ainsi progressé de plus de 53% au cours des dix dernières années, soit 2 millions de tonnes supplémentaires (COPACEL, 2004).

1. La Région wallonne, communément appelée Wallonie, est l'une des trois Régions de la Belgique, et Namur est sa capitale.

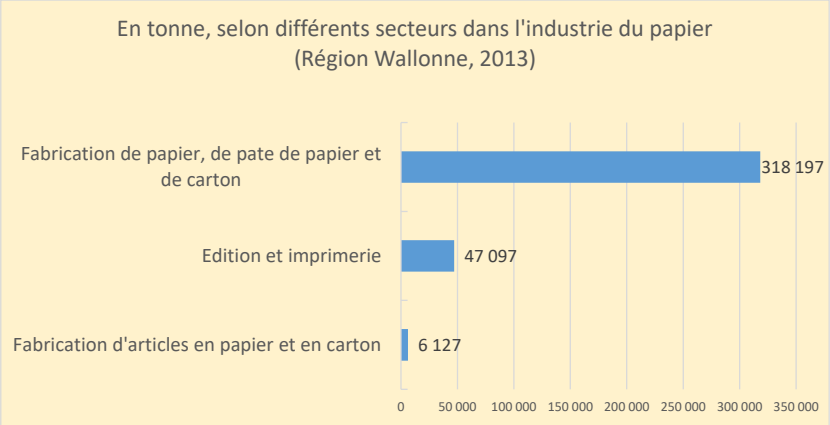



*Figure 1.3. Quantité de déchets générés en 2013 dans la région Wallonne, entre les sous-secteurs de l'industrie papetière et graphique, (http ://environnement.wallonie.be/ enviroentreprises/pages/etatenviindustrie.asp ?doc=syn-pap-dep).*

Certaines sortes de papiers ne sont pas intégrées dans la même catégorie que les papiers dit classiques, comme le papier calque, le papier carbone, le papier photo, le papier aluminium. Ils font partie des déchets ménagers.

La norme française NF EN[2] 643, Mars 2014, qui a remplacé la norme NF EN 643, Avril 2002, définit les catégories de papiers et de cartons pour le recyclage réutilisés comme matières premières dans la fabrication de produits à base de papiers et de cartons dans l'industrie papetière. Les catégories concernées par cette norme sont les suivantes :

- Les catégories ordinaires : Papiers et cartons mélangés/papiers et cartons ondulés pour emballages/ papiers et cartons ondulés ordinaires/papiers et cartons ondulés ; d'une manière générale tous les mélanges de diverses sortes de papiers et cartons entrent dans cette catégorie.

- Les supports papiers ou cartons à désencrer : chutes de production de l'imprimerie et les archives de bureau, les journaux, les magazines et les papiers graphiques triés pour désencrage.

- Les autres catégories : papier à base de pâte chimique de l'imprimerie, chutes de production de papeterie, rognures blanches légèrement imprimées, papiers de bureau triés, archives couleurs triées ....

La figure 1.4 illustre l'industrie papetière française, de la matière première à leur transformation en des produits finis.

2. NF EN = Norme française d'origine européenne quelle que soit la filière

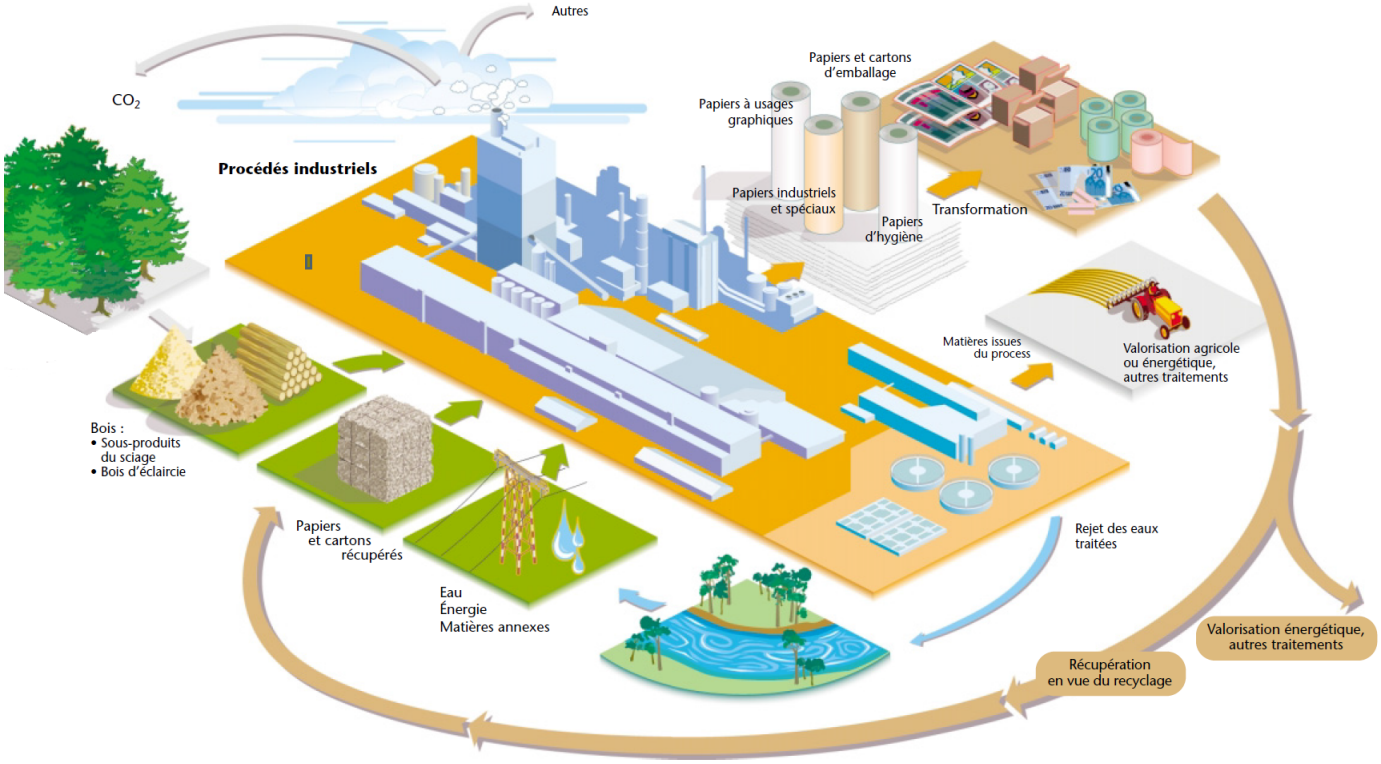



*Figure 1.4. Industrie papetière française et l'environnement.*

### 1.1.4 Traitement des déchets industriels et de l'industrie papetière

Après avoir pris connaissance des différents types de déchets de l'industrie papetière, il devient important de savoir comment gérer et traiter ces déchets. Il s'avère indispensable de connaitre les contraintes réglementaires, les techniques et les possibilités locales d'élimination de ce type de déchets. Les techniques d'élimination (stockage, collecte, valorisation ...) sont adaptées à chaque type de déchets pour les réduire et mieux les gérer.

Il faut également considérer les aspects économiques. La mise en décharge est la première solution pour éliminer des déchets, mais trouver un site d'enfouissement disponible est devenu de plus en plus difficile et coûteux. Par ailleurs les réglementations environnementales obligent les industries concernées à valoriser et recycler la majorité des déchets qu'elles produisent, afin de limiter leur impact sur l'environnement et le cycle naturel de la vie. La figure 1.5 montre différents types de traitement pour les déchets industriels en France et les déchets de papiers en font partie. Plus de 60% de la quantité totale de déchets étaient destinés à être recyclés en 2010 en France (figure 1.5).

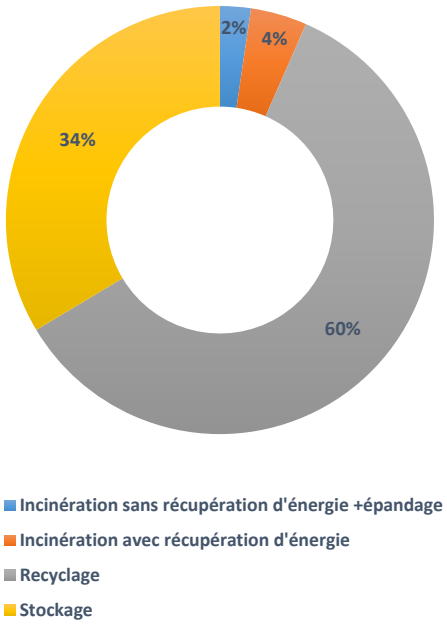



*Figure 1.5. Méthodes de traitement des déchets en France en millions de tonnes en 2010, modifiées par l'auteur, (http ://www.planetoscope.com/dechets/614-production-de-dechets-en-france.html).*

Parmi les domaines de l'industrie, l'industrie papetière est la première industrie de recyclage en France. 65% de la matière première utilisée par l'industrie papetière française est issue de papiers et cartons recyclés. L'objectif majeur de tout recyclage est de diminuer la quantité de déchets à mettre en sites de stockage de déchets.

Plusieurs types de ces déchets peuvent être réutilisés sous certaines conditions, selon qu'ils possèdent des propriétés physico-chimiques, mécaniques et/ou géotechniques. Les propriétés peuvent constituer un atout pour certaines industries qui peuvent les recycler en remplacement partiel ou total, comme constituant de matériaux classiques.

Dans l'industrie du papier, les matières premières sont le plus souvent issues du recyclage. Le recyclage comporte plusieurs avantages. Le papier est constitué de fibres qui permet un recyclage facile et il y a peu de substances toxiques.

Le matériau papier-carton permet de satisfaire des besoins variés du consommateur, particulier ou professionnel, dans les domaines de la communication et des usages graphiques, de l'emballage et du conditionnement, de l'hygiène et des applications industrielles ou spéciales.

En fin de vie, les produits fabriqués en papier-carton possèdent une aptitude exceptionnelle au recyclage. Ils ne deviennent pas des rebuts mais une source de matière première qui sera réintroduite dans les procédés industriels. 54.4% des papiers et cartons consommés en France ont ainsi été récupérés en 2003 (voir figure 1.6) pour être recyclés

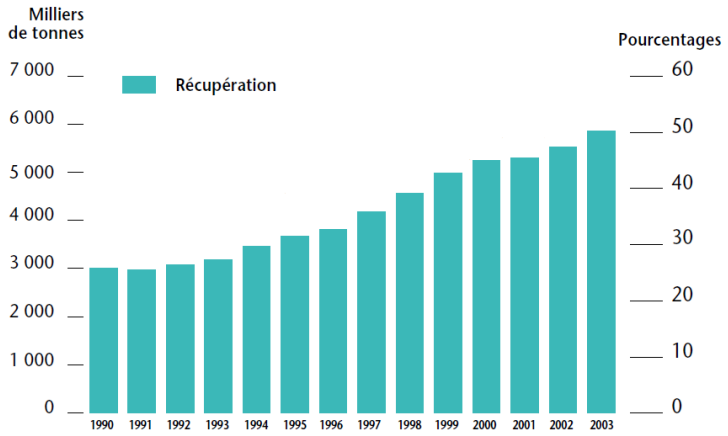



*Figure 1.6. Récupération de papiers et cartons en vue du recyclage.*

par l'industrie papetière. De plus, lorsque les conditions techniques ne sont pas favorables au recyclage, les papiers et cartons usagés fournissent de l'énergie par incinération (COPACEL, 2004).

La majorité des déchets sont éliminés par enfouissement ou par combustion *i.e. incinération*. La figure 1.7 illustre la procédure de recyclage dans l'industrie du papier pour élaborer des produits recyclés. Une fois, les produits à base de papiers récupérés, triés et traités par ce procédé de recyclage, ils peuvent être réutilisés dans n'importe quel secteur de l'industrie papetière.

Le pulpeur est une des machines utilisées dans le recyclage du papier. Dans cette machine, tous les produits de type papiers usagés sont mélangés avec de l'eau. Ce procédé permet de casser les liaisons entres les fibres de cellulose pour récupérer les fibres individuelles. En fonction du type de papier et de carton, elles peuvent être recyclées environ cinq fois. Ensuite les fibres vont se briser au cours du traitement de la pâte et sont extraites sous forme de boues papetières.

On peut regrouper l'ensemble des déchets générés de l'industrie du papier pendant la fabrication et par les procédés de traitement et de combustion respectivement comme suit :

- Boues primaires ;
- Boues secondaires ;
- Cendres de papier.

Les boues se forment pendant les procédés d'épuration et de désencrage. Les boues primaires correspondent aux boues produites pendant l'épuration. Cette opération

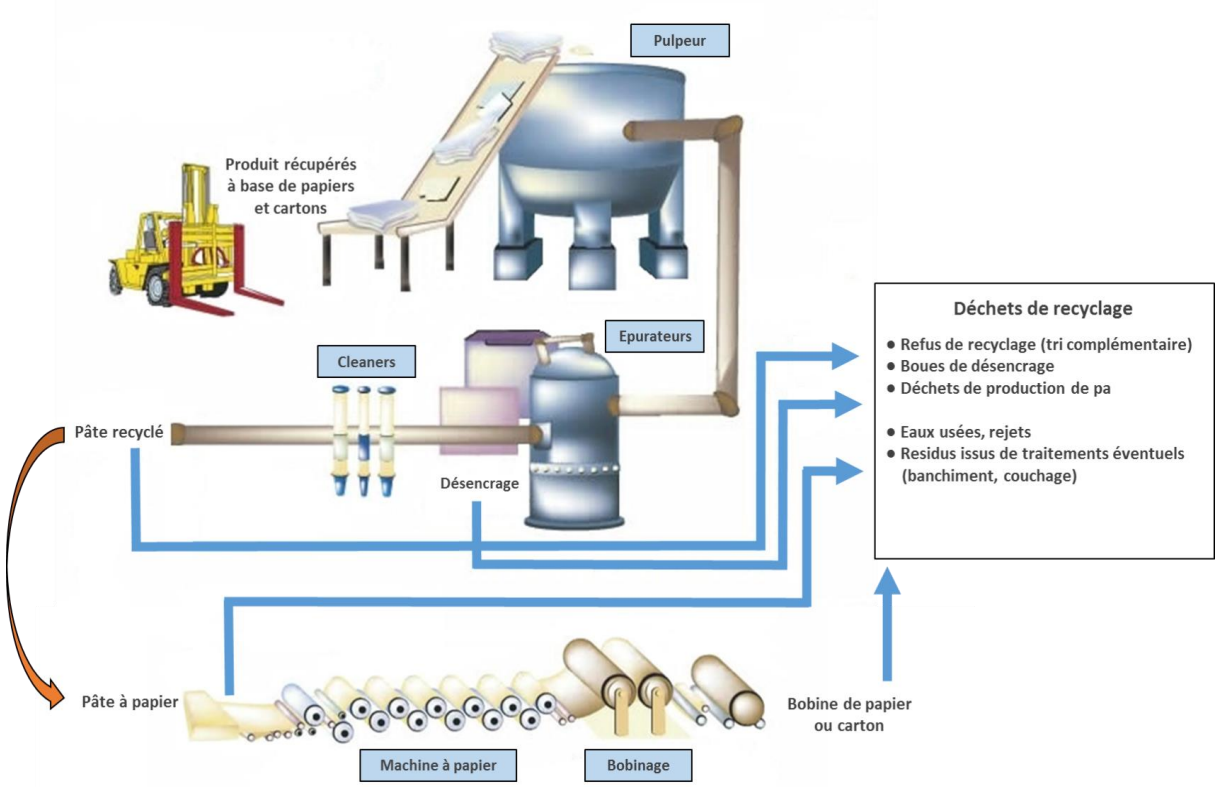



*Figure 1.7. Procédés de recyclage de papier, (Segui, 2011).*

consiste à séparer les fibres des autres éléments associés aux fibres comme les colles, vernis, peintures, agrafes et .... Les boues de désencrage proviennent des procédés de recyclage des papiers. Ce procédé est très important surtout quand on recycle les journaux. Il faut s'assurer qu'ils ne comportent plus de traces. Ces déchets ne sont pas des déchets dangereux, ils rentrent dans la catégorie des déchets banals.

Les boues secondaires également appelées boues biologiques, elles proviennent d'un traitement ou d'une épuration biologique des eaux du procédé de fabrication (traitement secondaire). Elles possèdent moins de matière organique que les boues primaires.

En 2006, Mahmood and Elliott (2006) ont fait un inventaire des solutions permettant de diminuer le volume des boues de papeterie produites et ainsi d'en limiter la mise en décharge. De nombreuses alternatives sont proposées : amélioration du rendement du processus de recyclage, oxydation chimique, digestion microbienne,... Elles nécessitent souvent de lourds investissements en termes de matériels et d'énergie sans forcément apporter d'importants gains de rendement. La solution la plus utilisée est la combustion des boues.

Les boues issues de ce procédé, constituent une source précieuse de combustible alternatif pour de nombreuses industries. Les chaudières brûlent les boues papetières et

en utilisent la valeur calorique.

La combustion des boues de l'industrie papetière permet non seulement de réduire le volume de ces déchets, mais également de récupérer de l'énergie sous forme de chaleur qui peut être utilisée dans le procédé de fabrication du papier, ainsi sont réduits les coûts d'opération et la dépendance énergétique des usines de pâtes et papiers.

Les cendres issues des boues de papier incinérées peuvent être quant à elles, recyclées dans de nombreuses applications industrielles comme l'industrie du ciment et de la construction car elles possèdent une concentration notable de calcaires.

### 1.1.5 Les déchets dans l'industrie de la fonderie

Le secteur de la métallurgie et du travail des métaux génère annuellement près de 3.1 millions de tonnes de déchets composés de 77% de déchets industriels non dangereux et 23% de déchets industriels dangereux (ADEME, 2005).

Les fonderies de métaux produisent principalement les déchets suivants :

- Scories : Les scories de zinc ou de plomb sont produites lors de l'élaboration du métal de première ou de seconde fusion. Ces poussières contiennent des teneurs importantes en zinc, elles peuvent également contenir du fer, du nickel et du chrome ;

- Laitiers : Matières minérales artificielles, ils font partie de la gamme des co-produits sidérurgiques. Un laitier est une roche liquide (1500 °C environ) composée des parties non métalliques du minerai combinées à la chaux (gangue du minerai, fondants, cendres des combustibles).

  Il existe plusieurs types de laitiers sidérurgiques : les laitiers de hauts-fourneaux (LHF), les laitiers d'aciérie de conversion (LAC), les laitiers d'aciérie électrique ;

- Sables : Les sables de fonderie sont homogénéisés soit avec des liants minéraux, soit avec des liants organiques de synthèse.

### 1.1.6 Voies de recyclage des déchets dans l'industrie de la fonderie

Actuellement, les principaux emplois des laitiers de hauts-fourneaux se situent dans les industries du ciment, du béton et en techniques routières (remblai, couche de forme, granulats dans les couches de chaussées, enrobés de toutes natures pour des travaux d'entretien, couches de support et de roulement, enduit superficiel, constituants de liants hydrauliques, etc) et puis dans l'industrie du verre comme source d'alumine, de la

céramique, du décapage par projection, utilisation pour ou encore dans l'agriculture. Et les laitiers d'aciérie électrique sont utilisés généralement dans le domaine de routier comme granulat dans des couches de roulement bitumineuses et enduits superficiels d'usure.

### 1.1.7 Valorisation

Les déchets portent un grave impact sur l'environnement et conduisent les gouvernements européens à encourager et à promouvoir tous les processus qui permettront la réduction et / ou une possible valorisation (Fava et al., 2010). Toutes les démarches et opérations pour donner une nouvelle vie ou une nouvelle valeur d'usage aux déchets, s'appelle la valorisation, ou revalorisation. La gestion des déchets passe par l'usage de tout procédé où l'on transforme un déchet créé par l'industrie dans le but spécifique d'en assurer le recyclage, le compostage ou encore la transformation en énergie, (Inspection des installations classées, 2012).

La valorisation matière peut se définir selon deux aspects :

- Le recyclage pour lequel tout déchet peut remplacer totalement ou partiellement une matière dans l'industrie et ce, dans le même processus de production ou un autre système de production similaire.
- Le réemploi et la réutilisation : le réemploi est l'utilisation de déchets pour un usage identique au premier emploi. Une réutilisation consiste à récupérer un déchet et l'utiliser pour un emploi autre que l'emploi initial.

Dans le cadre de nos travaux, il s'agit du recyclage et de la réutilisation d'une part, de cendres volantes papetières et autres, et d'autre part, de laitiers moulus issus de la fabrication de la fonte.

D'après l'étude bibliographique les cendres font partie des déchets industriels banals et les laitiers sont tout simplement des déchets non-dangereux de l'industrie.

### 1.1.8 Objectif de l'étude

Les industries produisent toujours une forte proportion de déchets. De nouvelles réglementations environnementales ont été prévues pour protéger les ressources naturelles et recycler les déchets laissés par les industries. En revanche, l'une des principales inquiétudes de ces dernières années est la forte consommation de ressources non renouvelables, suivies par les émissions de $CO_2$ qui sont la cause principale du

réchauffement climatique. Notons qu'une partie de ces émissions provient de la production de ciments. Dans cette étude, les cendres volantes papetières (WSA)[3] et les laitiers moulus (GGBS)[4] sont les deux matériaux principaux à valoriser dans l'intérêt de former une matrice liante pour remplacer le ciment dans l'industrie de la construction (comme les mortiers, bétons et produits assimilés).

Les cendres volantes papetières (CVP) sont des résidus qui proviennent de la combustion des boues de papier générées par l'industrie du papier. Un laitier moulu (dénommé en anglais Ground Granulated Blast-furnace Slag) est un co-produit provenant de la fabrication de la fonte.

Cette étude a pour objectif de remplacer partiellement ou totalement des constituants de matériaux classiques par des déchets dans l'industrie de la construction comme dans la fabrication des mortiers à base de CVP et de laitiers moulus. Il s'agit de créer une matrice liante en utilisant une nouvelle méthode de fabrication de mortiers secs à l'aide d'une dispositif de compactage (première partie), d'étudier et caractériser de nouvelles formulations et de comprendre leurs propriétés mécaniques et la micro structure et relier les propriétés mécaniques à l'analyse microstructurelle (deuxième partie) et d'établir un matériau à l'échelle industrielle à base de ce liant (troisième partie).

La composition des cendres volantes est variable et dépend des conditions de fabrication du papier mais aussi du cycle de traitement pendant la combustion. Elles sont riches en éléments chimiques $Ca$, $Si$, $Al$, $Mg$ et $K$. La valorisation des CVP, comme étant le constituant principal d'un nouveau matériau, est une façon de les réutiliser et de les remettre dans le cycle naturel.

Il existe plusieurs voies de valorisation des CVP, mais le domaine de la construction et des travaux publics est d'autant plus intéressant qu'il est grand consommateur de matériaux comme les mortiers, les blocs manufacturés et de manière générale, les produits assimilés à base de ciment. Les CVP avec une granulométrie très fine et une forte réactivité en présence d'eau, peuvent être utilisées comme adjuvants ou composants dans les industries du béton et du ciment. Par ailleurs le laitier granulé de haut-fourneau est également un co-produit à valoriser. C'est un matériau secondaire issu de la fabrication de la fonte pendant laquelle le minerai de fer et le fondant sont portés à haute température dans un haut-fourneau. Le laitier moulu est obtenu par séchage (trempé à l'eau ou à l'air) et broyage ultérieur d'un laitier granulé. Il est constitué

3. WSA=Wastepaper sludge ash (en anglais)
4. GGBS=Ground Granulated Blast-furnace Slag (en anglais)

d'oxydes majeurs : $CaO$, $SiO_2$, $Al_2O_3$ et $MgO$.

L'idée originale est d'optimiser le ratio E/L (eau/liant) et formuler une matrice liante hydraulique à base de CVP et laitier moulu. La formulation de base du liant envisagé est de 72%CVP + 28%laitier moulu. L'objectif premier est de diminuer la teneur en eau et utiliser/recycler le maximum les CVP dans le mélange. On tend vers une fabrication de mortiers secs. Ceci amène à optimiser la méthode de compactage des mélanges de mortiers secs dans un moule de 4*4*16 $cm^3$. Une fois, le ratio eau/liant déterminé et la méthode de compactage optimisée, des éprouvettes de mortiers sont confectionnées pour en déterminer les résistances mécaniques à la compression et traction après 2 jours, 7 jours et 28 jours de cure.

Une étude préliminaire dite exploratoire permet de situer les performances mécaniques des mortiers. Une amélioration de celles-ci est envisagée par l'incorporation d'activateurs. L'activation des laitiers avec des activateurs siliceux ($Na_2O_3Si$) et non siliceux ($Na_2CO_3$ et $CaCl_2$) concerne l'étape suivante. Une nouvelle matrice à base d'activateurs est étudiée du point de vue du comportement mécanique à court terme et long terme. L'idée pour cette présente étude est aussi d'optimiser et économiser l'utilisation de ces activateurs.

En resumé, les objectifs visés sont les suivants :

- Valorisation des CVP et des laitiers pour la fabrication de mortiers en remplacement du ciment.
- Optimisation du ratio eau/liant et de la méthode de compactage dans les mélanges de 72% CVP + 28% laitier comme liants.
- Fabrication de mélanges avec ajout d'activateurs et si nécessaire ajout d'une faible quantité de ciment et étude comparative des propriétés.
- Choix de deux meilleures formulations du point de vue performance mécanique, économique et environnemental.
- Fabrication de blocs à l'échelle industrielle à partir des deux formulations retenues avec un type de cendre le plus répandu dans l'industrie papetière.

## 1.2 Éléments de bibliographie

### 1.2.1 Économie circulaire

L'économie circulaire au contraire de l'économie linéaire vise à limiter le gaspillage des ressources et l'impact environnemental. L'économie circulaire est un système économique qui tend à augmenter l'efficacité de la vie des produits, tout au long de leur vie : conception, production, consommation et fin de vie (ADEME, 2015-b).

L'économie circulaire repose sur trois principaux domaines : Production et offre de biens et services, consommation-demande et comportement et gestion des déchets. Chaque domaine contient également différents piliers (voir figure 1.8).

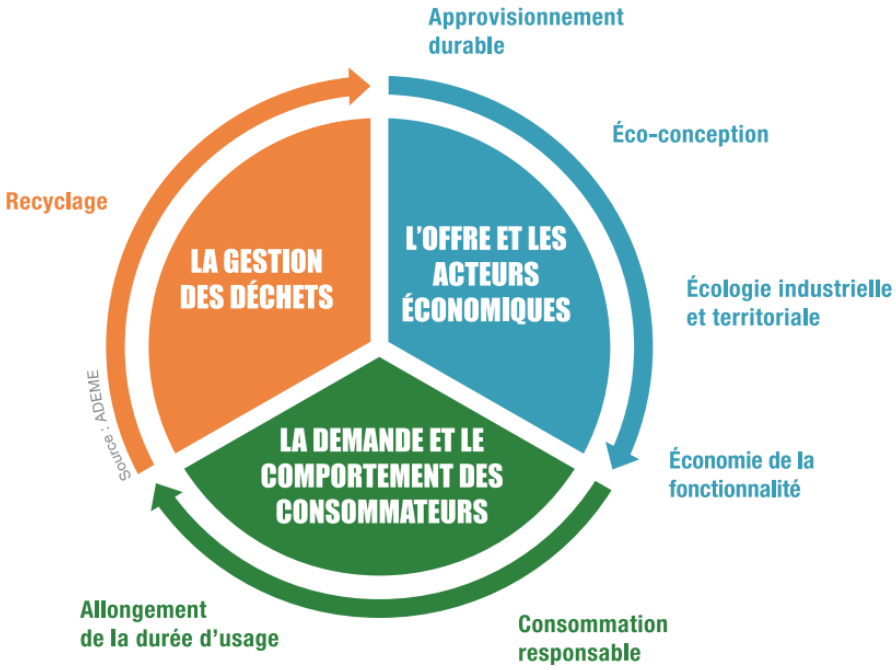



*Figure 1.8. Trois domaines d'action pour l'économie circulaire, (ADEME, 2015-b).*

Par exemple dans le domaine de la production et l'offre de biens et services, les quatre piliers sont : l'approvisionnement durable en ressource qui concerne le mode d'exploitation des ressources ; l'éco-conception qui prend en compte les effets négatifs sur l'environnement d'un produit au long de son cycle de vie mais aussi favorise les démarches d'innovation ; l'écologie industrielle et territoriale et l'économie de la fonctionnalité.

D'après l'économie circulaire, cette étude a pour objectif de recycler deux types de déchets (partie du domaine de la gestion des déchets dans l'économie circulaire) et de concevoir un éco-matériau (domaine de la production et offre de biens et éco-conception)

dans l'intérêt d'utiliser ce nouveau matériau dans l'industrie de la construction (consommation-demande).

### 1.2.2 Les principes de l'éco-conception

La définition de l'éco-conception a totalement évolué avec le temps et le retour d'expériences. Son principe a été appliqué pour des produits alors que le terme d'éco-conception a été élargi au niveau des applications et récemment, sont inclus les services et les systèmes. De fait, plusieurs définitions existent, on peut citer trois définitions au niveau français.

- *Définition 1, selon la norme NF X 30-264, 2013 :*

L'éco-conception correspond à « l'intégration systématique des aspects environnementaux dès la conception et le développement de produits (biens et services, systèmes) avec pour objectif la réduction des impacts environnementaux négatifs tout au long de leur cycle de vie à service rendu équivalent ou supérieur. Cette approche dès l'amont d'un processus de conception vise à trouver le meilleur équilibre entre les exigences environnementales, sociales, techniques et économiques dans la conception et le développement de produits ».

- *Définition 2, selon la norme NF EN ISO 14001, Décembre 2004 :*

L'éco-conception consiste à « intégrer l'environnement dès la conception d'un produit ou service, et lors de toutes les étapes de son cycle de vie ».

- *Définition 3, selon l'ADEME, 2015-a :*

L'éco-conception correspond à « l'intégration des caractéristiques environnementales dans la conception du produit en vue d'améliorer la performance environnementale du produit tout au long de son cycle de vie ».

Alors l'éco-conception est une démarche innovante qui se caractérise par l'intégration de critères environnementaux dès la phase de conception ou lors d'une nouvelle conception d'un produit. Il en résulte que l'objectif de l'éco-conception est de concevoir un produit avec un cycle de vie le moins polluant et générant le moins de déchets possible *i.e.* considérer les impacts sur l'environnement. C'est une démarche qui peut être appliquée dans tous les secteurs de l'économie. Elle peut s'appliquer au réemploi des sous-produits et des déchets. Elle permet d'intégrer la notion de développement durable à grande échelle comme illustré à la figure 1.9. En effet, elle considère toutes les étapes

du cycle de vie d'un produit (fabrication - distribution - utilisation - valorisation finale) de manière à éviter, ou au moins arbitrer explicitement, les déplacements de pollutions inhérents à telle ou telle alternative de conception, (ADEME, 2008).

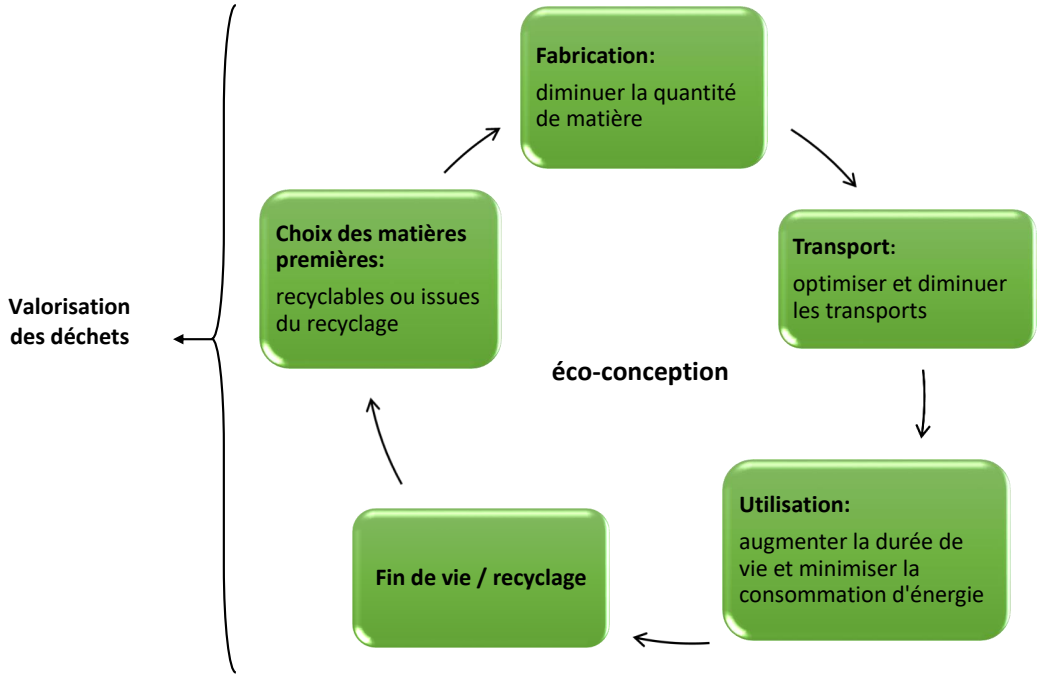



*Figure 1.9. Cycle de valorisation des déchets, (http ://exploratheque.net/articles/l-eco-conception).*

### 1.2.3 Matières premières à valoriser

Les matières à valoriser concernent d'abord des cendres volantes : papetières (CVP). L'idée est d'en substituer *i.e.* d'en consommer le plus dans la composition de mortiers secs et, par la suite éventuellement dans des blocs de construction. Elles sont mélangées à des laitiers moulus de haut-fourneau qui constituent le deuxième type de matières à valoriser dans nos travaux.

L'objectif de cette section est d'expliquer les différents types de cendre et de laitier à partir de la littérature, en ce concentrant sur la cendre volante papetière et le laitier moulu de haut-fourneau qui sont les principaux constituants de cette étude. Ce sont les matières premières à valoriser.

#### 1.2.3.1 Cendres volantes

La cendre est un résidu. Elle est constituée de particules non combustibles résultant de la combustion de l'incinération de diverses matières organiques et minérales comme le charbon, le bois, les papiers. Elle est aussi issue de divers déchets brûlés dans les

incinérateurs, en plein air ou dans des cheminées ou fours. Pour réduire la pollution atmosphérique, les cheminées sont équipées de dépoussiéreurs qui peuvent capter les cendres volantes les plus fines fabriquées pour éviter leur dispersion dans l'air.

Il existe plusieurs types de cendres : cendres volantes de charbon, cendres volantes papetières, cendres volantes de bois ....

#### 1.2.3.1.1 Cendres volantes de charbon (CVC)

Les cendres volantes de charbon sont les résidus de la combustion d'une matière fossile dans les chaudières des centrales thermiques à charbon en vue de produire de l'électricité. La plupart des chaudières à charbon pulvérisé fonctionne à une température moyenne au niveau du foyer entre 1100 et 1400 °C. Cette température élevée implique que la plupart des minéraux fondent, s'agglomèrent et réagissent chimiquement entre eux et se refroidissent lors de leur parcours dans la chaudière pour donner des cendres volantes véhiculées par les fumées de combustion. En 2012, leur production par EDF est de l'ordre de 1 000 000 de tonnes, qui gère un stock préexistant de 6 millions de tonnes accumulées en terrils (Setec-LERM, 2014). 70 à 90% des cendres sont sous la forme de particules vitreuses sphériques, très fines et douces (Jackson et al., 2013). La partie restante offre un réseau cristallin. Au microscope électronique, elles sont observées sous la forme de sphères isolées ou jointes (cendre silico-alumineuse) ou sous la forme de plaquettes (type silico-calcique). Il existe deux appellations, cendres volantes de charbon (CVC) ou cendres volantes de centrale thermique (CVCT). Dans la liste des déchets de la communauté européenne (Décret n°2002-540 du 18 avril 2002) relative à la classification des déchets, les cendres volantes lors qu'elles proviennent d'une centrale thermique à charbon pulvérisé, sont enregistrées sous le code 10 01 02. Ces cendres ne rentrent pas dans la catégorie des déchets dangereux ou des déchets industriels spéciaux.

Les cendres volantes sont des particules pulvérulentes obtenues par dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé (norme NF EN 197-1, 2012). La nature des cendres dépend de différents paramètres de production et leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques varient en fonction de la nature du charbon, des conditions de combustion, du type de traitement des fumées, de leur mode de stockage.

Ces cendres volantes sont classées en différentes catégories, selon la norme NF EN 197-1, 2012. Il existe deux types de cendres : calciques et siliceuses ; elles sont disponibles en France aujourd'hui. Notons en particulier, que leur teneur en chaux est différente. Les

cendres volantes de centrale thermique sont constituées de particules vitreuses sphériques, se présentant sous la forme de poudre fine.

- **Les cendres volantes calciques**

Elles sont appelées aussi « silico-calciques » ou « cendres volantes de Lit Fluidisé Circulant (LFC) ». Elles sont issues de la combustion de la houille qui est un charbon composé d'environ 85% de carbone, dans des chaudières centrales à Lit Fluidisé Circulant (LFC) à température approchant 1000 °C. Elles font partie de la classe C (cimentaire) grâce à la quantité élevée de $CaO$ et $MgO$ (Cokca, 2001). Ces cendres possèdent une structure très poreuse et se présentent sous forme d'une poudre beige très fine et légère. Elles ont des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques et possédant une surface spécifique supérieure 10000 $cm^2$/g. Au niveau de leur composition, elles sont constituées essentiellement d'oxyde de calcium ($CaO$) réactif, de dioxyde de silice ($SiO_2$) et d'oxyde d'aluminium ($Al_2O_3$). Leur caractérisation minéralogique montre que des phases de quartz et d'anhydrite sont présentes en majorité et que le reste contient de l'hématite et de la magnétite. La présence de chaux libre est importante par rapport à la famille des cendres silico-alumineuses, (Rossi et al., 2009). C'est pour cela qu'elles sont susceptibles de faire prise sans liant. La composition d'une cendre volante silico-calcique est donnée, dans le tableau 1.1.

*Tableau 1.1. Composition et pourcentage des oxydes d'une cendre volante de type silico-calcique, (Rossi et al., 2009).*

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $CaO$ libre | Alcalins disponibles |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 20 | 7 | 9 | 3 | 3.3 | 0.4 | 5 | 1.3 | ∼1 |

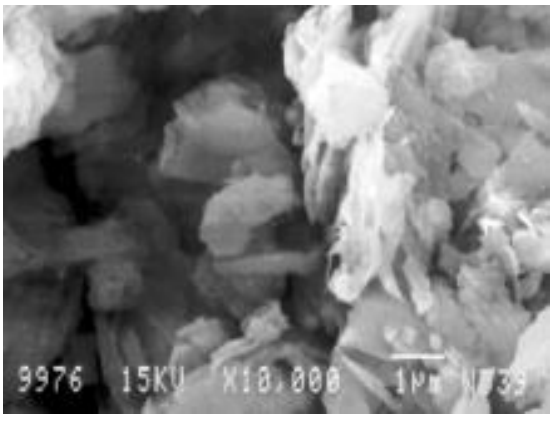



*Figure 1.10. Vue microscopique d'une cendre silico-calcique, (Guerrere, 2014).*

Les particules de ce type de cendres se présentent sous la forme de plaquettes. La poudre de cette cendre est donc composée d'un assemblage de plaquettes et de fragments alvéolaires observables au MEB sur la figure 1.10.

- **Les cendres volantes siliceuses**

Elles sont appelées également « silico-alumineuses » ou « cendres volantes silico-alumineuses classiques ».

Elles peuvent provenir aussi de centrales à Lit Fluidisé Circulant comme de centrales à flamme. La température peut atteindre environ 1400 °C. Elles sont classifiées en classe F (pouzzolanique) du fait qu'elles présentent des particules vitreuses et une quantité élevée d'alumine $Al_2O_3$ par rapport aux cendres calciques (Cokca, 2001). Ces cendres sont sous la forme d'une poudre grise ou noire ; la couleur est due aux teneurs en imbrulés et en oxyde de fer qu'elles contiennent. Elles sont formées de petites sphères pleines ou creuses et vitreuses et douces au toucher. C'est lors du refroidissement des minéraux fondus que des composés bien définis apparaissent sous forme de sphères. Sur la figure 1.11, on peut observer les grains sphériques de ces cendres et en plus, un grain de carbone imbrulé en milieu d'image. Ces cendres contiennent 70 à 90% des fumées de combustion. Elles peuvent être stockées selon trois modes : en cendres sèches, en cendres humidifiées et en cendres liquéfiées. Les modes de stockage dépendent de leur utilisation et application. Par exemple, elles sont utilisées sous forme humide en ingénierie routière. Elles ont des propriétés pouzzolaniques et sont essentiellement constituées de dioxyde de silice réactive et d'oxyde d'aluminium.

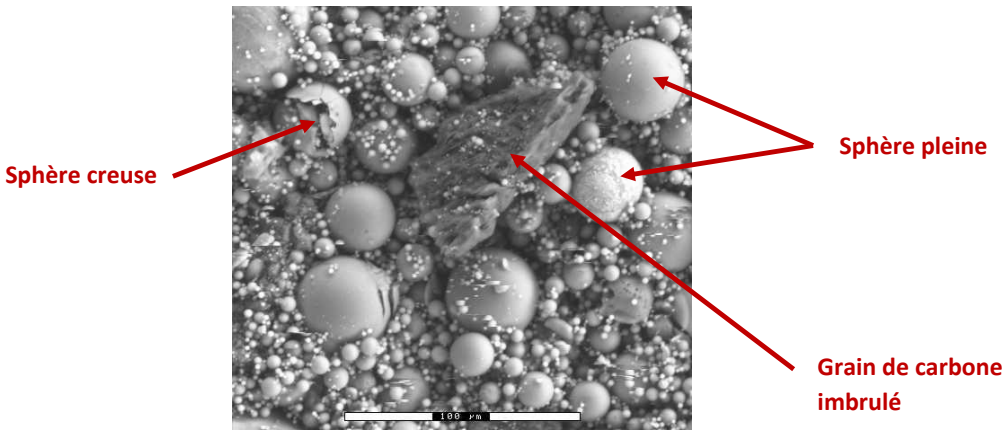



*Figure 1.11. Vue microscopique d'une cendre silico-alumineuse, (Jackson et al., 2013).*

La taille des particules de ces cendres varie entre 0.5 et 315 $\mu m$ (Rossi et al., 2009)

et possède une surface spécifique variant de 2200 $cm^2$/g à 4000 $cm^2$/g. Du point de vue, composition chimique, elles contiennent du dioxyde de silice réactive et de l'oxyde d'aluminium qui sont les deux oxydes majeurs. Par rapport aux cendres de type silico-calciques, les teneurs en chaux et en sulfates sont moindres comme récapitulé dans tableau 1.2.

*Tableau 1.2. Composition et pourcentage des oxydes d'une cendre volante de type silico-alumineuse, (Rossi et al., 2009).*

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $CaO$ libre | Alcalins disponibles |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40-60 | 25-35 | 1-5 | 7-10 | $\sim$2 | $\sim$5 | $<$1 | $<$1 | $\sim$0.15 | $\sim$0.30 |

Les cendres volantes de charbon constituées d'un mélange de composés minéraux et organiques, sont considérées comme des sous-produits industriels.

La phase réactive de ces cendres volantes concerne la phase vitreuse qui est riche en silice (cas des cendres de silico-alumineuses). La vitrification est obtenue lors du refroidissement rapide au contact de l'air à la sortie des chaudières de centrale thermique (Setec-LERM, 2014). La propriété de pouzzolanicité qui est un phénomène de prise augmentant les propriétés mécaniques, est importante (Rossi et al., 2009). Le nom de pouzzolane est donné à toute substance capable de conférer à une chaux ou ciment son hydraulicité. Alors ces cendres volantes peuvent produire une réaction pouzzolanique qui permet à certains composés de réagir avec la chaux et donner un caractère hydraulique. Les applications des cendres volantes de charbon sont nombreuses, soit elles sont utilisées seules, soit elles sont mélangées à d'autres constituants.

Dans l'industrie de la construction, elles font partie des constituants de ciments. Selon la norme EN 197-1, 2012, il existe des ciments qui possèdent 35% au maximum de constituants secondaires de type cendres silico-alumineuses. Comme elles entrent dans la composition de diverses catégories de bétons (bétons prêts à l'emploi, bétons préfabriqués, ...) selon les normes européennes NF EN 450-1, 2012 et NF EN 206, 2014. Ces cendres peuvent se substituer partiellement au ciment dans la composition de béton et dans la fabrication des blocs. Elles tendent à augmenter la résistance à long terme grâce à leur pouzzolanicité. L'action des cendres volantes dans les bétons permet une amélioration de l'ouvrabilité, de la plasticité et de la compacité des bétons. Elles remplissent plus facilement les coffrages et l'aspect du béton au démoulage est amélioré. Elles permettent de réduire la teneur en eau à ouvrabilité égale, et dans ce cas, de diminuer le ressuage, d'augmenter l'imperméabilité et par conséquent la durabilité. Elles peuvent aussi être utilisées pour inhiber le phénomène d'alcali réaction ou pour réduire

le phénomène de réaction sulfurique interne. Elles peuvent rentrer dans la composition de liants hydrauliques ainsi que dans de nombreux produits brevetés avec des utilisations diverses et notamment le remblaiement de tranchées (produits auto-compactants), le comblement de cavités ainsi que de produits auto-nivelants.

#### 1.2.3.1.2 Cendres volantes de bois (CVB)

Le bois est un combustible propre par rapport aux combustibles fossiles et fissiles. Il n'apporte pas de risques pour l'avenir et les futures générations. Il ne produit pas de polluants s'il brûle parfaitement dans les chaudières automatiques et avec un rendement élevé. Mais en général les types d'entrants (bois traité ou non traité) exigent des installations spécifiques et équipées de filtres pour piéger les métaux lourds et les polluants chimiques qui viennent des bois traités, (Tachet, 2012).

La France est le premier pays consommateur de bois-énergie en Europe (ADEME, 2006). Les domaines d'application du bois-énergie en France sont : le chauffage domestique, l'industrie du bois, les chaufferies avec des puissances inférieures et supérieures à 1 MW.

Les combustibles dans les chaudières sont différents : plaquettes sèches et humides, écorces, briquettes, palettes, pailles .... Après avoir brûlé des déchets de bois dans les chaudières, les cendres peuvent être récupérées.

La combustion de bois ne concerne que la partie organique du bois (carbone, hydrogène et oxygène). Un résidu minéral subsiste à l'issue de cette combustion et constitue les cendres. La proportion de cette partie minérale peut varier de 0.5% à 10% selon le type de combustible utilisé (granulé, bois déchiqueté, écorces, ...).

La combustion est une réaction chimique d'un combustible en présence de l'oxygène de l'air à une température élevée. Mais le procédé de combustion de bois est complexe et constitué de différentes étapes chimique et physique qui doivent être respectées pour une bonne combustion, à savoir :

- Le séchage du bois : Le séchage est la première phase de la combustion du bois. Une température voisine de 100°C permet l'évaporation de 15 à 20% de l'eau naturellement contenue dans les cellules du bois à brûler.

- La pyrolyse et la gazéification : la matière organique des cellules du bois, se décompose entre 300 et 600°C. La pyrolyse est le chauffage du bois en l'absence d'air. La gazéification est une transformation chimique qui décompose les molécules en gaz et carbone. A cette étape, 80% de gaz combustibles et 20% de

résidus charbonneux sont libérés.

- Le dégagement des gaz : les gaz sont principalement du $CO_2$ et de la vapeur d'eau et, en moindre proportion, des gaz combustibles tels du $CO$, du $H_2$ et des hydrocarbures.

- La combustion finale : après l'évacuation des gaz, un résidu charbonneux appelé charbon de bois, est obtenu. Et à la fin de la combustion, il reste théoriquement que des cendres, environ 1% de la masse introduite.

La quantité de cendres de bois se situe à environ 7.7 millions de tonnes par an pour les industries européennes (Monte et al., 2009). L'augmentation des quantités de cendres de bois générées par les installations d'incinération de la biomasse devrait inciter à mener des travaux de recherche de manière à ramener les cendres de bois dans le cycle naturel ou à développer des matériaux alternatifs à base de cendres de bois, en respectant les principes et les réglementations environnementaux. Les cendres de bois résultant de la fin de la combustion sont des sous-produits de deux types : des cendres volantes et des cendres de foyer. La partie des cendres qui s'échappe de la chaudière est principalement composée de fines particules, ce sont des cendres volantes. Les cendres de foyer ou de fond sont celles qui tombent sous le foyer de la chaufferie et récupérées au fond. Les minéraux de type silicate sont prédominants dans les cendres de foyer, alors que les minéraux de calcium se trouvent dans les cendres volantes. La plupart des nutriments inorganiques et les métaux lourds étant enrichis, sont contenus dans les cendres volantes (Naik et al., 2001) .

La composition chimique des cendres volantes et des cendres de foyer varie considérablement et dépend principalement du type et de la composition du combustible. De ce fait peut être incluse une grande variété de substances toxiques en traces à des niveaux significatifs. La plupart des cendres volantes de bois récupérées de chaudières sont soit mises en décharge (environ 70%), soit appliquées en agriculture comme amendement du sol (environ 20%).

Considérées comme une excellente source de potassium, de chaux et d'autres nutriments pour végétaux, ces cendres ont été utilisées dans une variété d'applications agricoles. Les études sur l'utilisation des cendres de bois en agriculture et en ingénierie forestière comme une méthode alternative pour leur l'élimination, ont été nombreuses ces dernières années en raison de leurs propriétés et de leur influence sur la chimie du sol. L'utilisation de la cendre de bois est particulièrement adaptée pour la gestion de la

fertilité des sols tropicaux acides et des sols forestiers. Les cendres de bois sont utilisées dans l'agriculture comme traitement des sols en particulier en tant que matières fertilisantes comme les engrais ou amendements. Mais pour cette application, les cendres ne doivent pas contenir de matières toxiques et/ou nocives qui peuvent polluer la nature et l'environnement. Alors les cendres issues de la combustion de bois naturels, non traités, non peints et non vernis, peuvent convenir pour des applications en agriculture. Elles sont riches en sels minéraux et principalement en calcium, magnésium, silice. Elles peuvent dans ce cas apporter des nutriments aux végétaux et en général pour la terre agricole.

Au niveau des propriétés physiques, plus de 80% des cendres de bois sont composées de particules inférieures à 1 mm. Ainsi, les cendres de bois contiennent toutes les tailles de particules allant d'un sable à de l'argile comparativement à un sol, (figure 1.12).

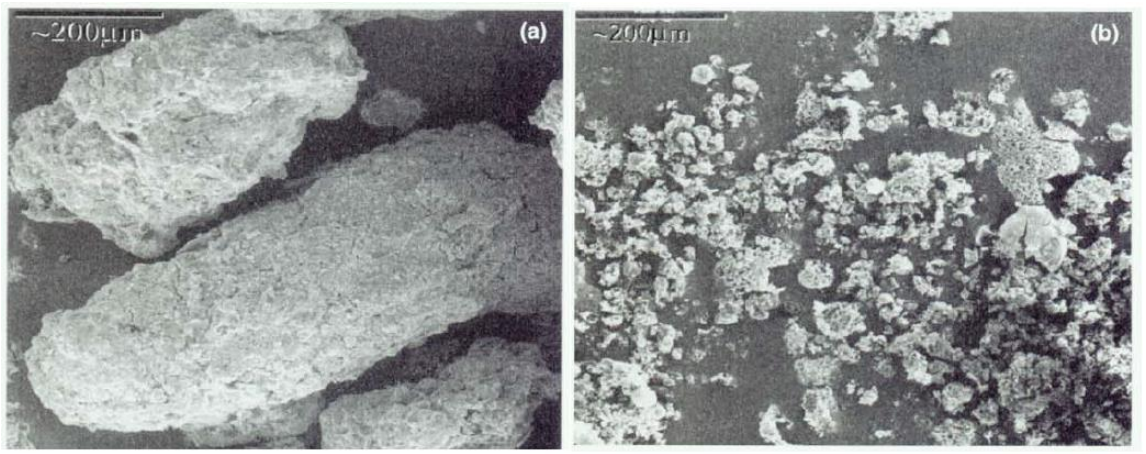



*Figure 1.12. Observation de cendres de bois, a) cendres de foyer, b) cendres volantes observées au MEB, (Naik et al., 2001).*

Mais la granulométrie dépend du cycle de combustion et des conditions d'utilisation de la chaudière. Les teneurs en humidité sont différentes entre les cendres volantes et les cendres de foyer ; cette teneur est plus élevée pour les cendres de foyer. Pour obtenir une bonne qualité pour les produits à base de ciment, la teneur en humidité doit rester faible. Une autre propriété physique est la masse volumique, selon Demeyer et al. (2001), elle varie de 0.27 $g.cm^{-3}$ pour les cendres produites à partir de bois, à 0.51 g.$cm^{-3}$ pour celles générées à partir de boues de déchets de pâte et de papiers.

Du point de vue des propriétés chimiques, des concentrations d'oxydes relatives aux cendres de bois par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que les oxydes principaux sont : $CaO$, $SiO_2$, $Al_2O_3$, $K_2O_3$, $K_2O$, $Fe_2O_3$, $MgO$, $SO_3$, $TiO_2$, $P_2O_5$ et quelques

autres oxydes en traces. L'analyse chimique a montré que les cendres sont constituées d'oxyde de silicium ($SiO_2$), d'oxyde d'aluminium ($Al_2O_3$) et d'oxyde de fer ($Fe_2O_3$) à des pourcentages respectifs de : 20.8, 11.6 et 5.37, respectivement. Le total de ces oxydes de 37.8%, est bien inférieur à la limite de 70% spécifiée pour une pouzzolane selon la norme ASTM C618, 2015 (Siddique, 2012). Les cendres avec une telle composition chimique peuvent aussi être utilisées dans les domaines des travaux publics et de la construction. Elles ont une faible en teneur en $Al_2O_3$ mais dans le diagramme ternaire de $CaO$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ de la figure 1.13 qui est une façon schématique pour représenter la position de différents matériaux, les cendres de bois se placent dans un domaine voisin des laitiers de haut-fourneau. Ce domaine est large par rapport aux autres matériaux mais en bonne compatibilité avec les liants hydrauliques.

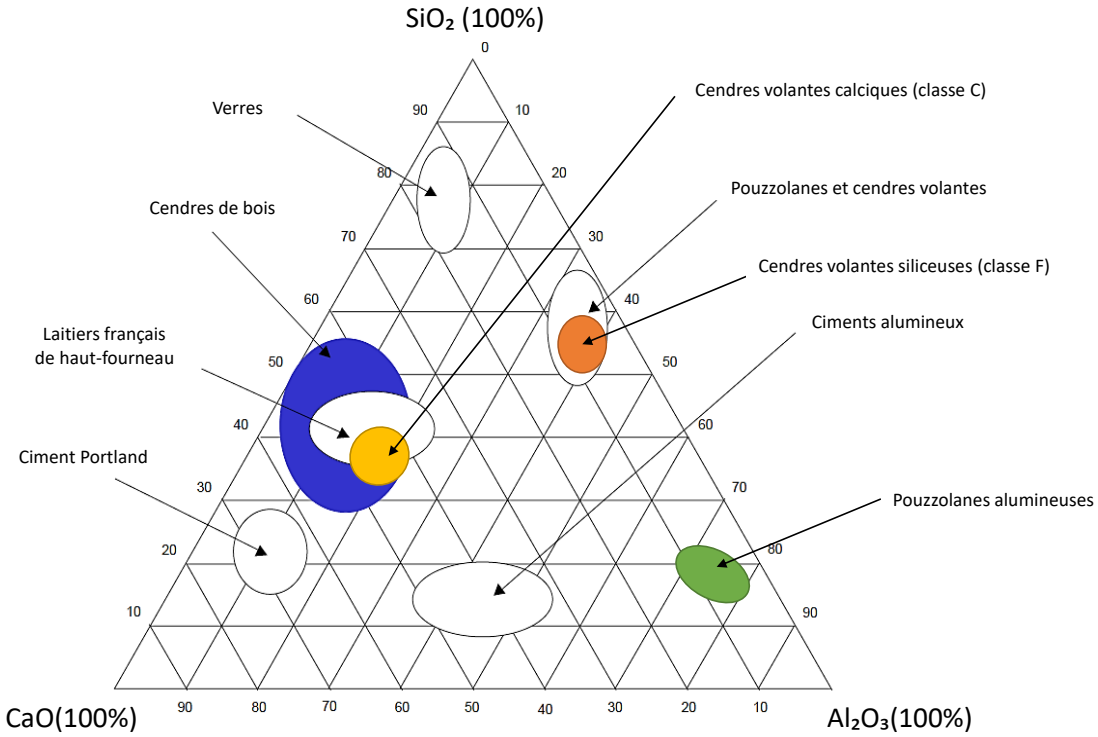



*Figure 1.13. Diagramme ternaire de différents matériaux, (Mauduit Bouvot, 2001).*

#### 1.2.3.1.3 Cendres volantes papetières (CVP)-choix de cette étude

Un troisième type de cendre est concerné par nos travaux, il s'agit de cendres volantes papetières (CVP). Elles résultent de la combustion des boues de papier générées par l'industrie du papier. Les cendres volantes papetières proviennent de la co-incinération de différents types de déchets : les boues de traitement des eaux au cours de la fabrication du papier, les boues de désencrage et les déchets de papeterie. Ces cendres comme les

autres types de cendres sont considérées comme un déchet. Elles présentent des propriétés pouzzolaniques ce qui permet aussi de les utiliser dans la composition de ciments (Setec-LERM, 2014). La production de ces cendres a été présentée dans ce chapitre en sections 1.1.3 et 1.1.4.

Des études ont montré une grande dispersion de la composition de ces cendres. Elles sont riches en éléments $Ca$, $Si$, $Al$, $Mg$ et $K$, mais leur composition dépend de différents paramètres comme : le type de combustibles (type de papier, déchet de papier ...), le procédé de combustion (cycle de traitement, température, temps) et la puissance de la chaudière.

Du point de vue chimique, elles sont principalement composées de chaux ($CaO$), de silice ($SiO_2$) et d'alumine ($Al_2O_3$). Elles sont caractérisées par une forte teneur en $CaO$ et $SiO_2$ et le reste des oxydes est en faible quantité.

*Tableau 1.3. Composition chimique des cendres volantes papetières de Norske Skog Golbey (France).*

| $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $MgO$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | $MnO$ | $SO_3$ | L.O.I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50.70 | 19.90 | 10.40 | 1.17 | 2.49 | 1.01 | 0.60 | - | 0.44 | - | - | - |

Nous nous intéressons ici plus particulièrement à la composition chimique de la cendre volante issue de l'usine Norske Skog Golbey d'Epinal (France) voir tableau 1.3. Cette usine est située près d'Epinal, en Lorraine dans le département des Vosges. Elle fabrique du papier journal standard et amélioré, destiné à l'impression de journaux et la presse quotidienne. Norske Skog Golbey fait partie du groupe norvégien Norske Skog ASA qui figure parmi les leaders mondiaux de la production de papiers de publication, il reste un acteur majeur sur le marché européen.

La pâte à papier produite sur place est issue de deux types de matières premières : d'une part, de 55% de papiers récupérés (journaux et magazines) en provenance de Belgique, du Luxembourg, d'Allemagne, de Suisse et de France, et d'autre part, de bois (45%) en provenance essentiellement du Nord-Est de la France, riche en grandes forêts et issus de l'exploitation raisonnée des forêts (sapins et épicéas).

La papeterie de Golbey consomme ainsi environ 225 000 tonnes de bois et près de 500 000 tonnes de papiers récupérés. Elle produit près de 600 000 tonnes de papiers finis chaque année (Dailly, 2007).

Au cours du procédé de désencrage à l'aide d'eau et de savon, les fibres de papiers sont séparées des encres. Les encres séparées des fibres sont ensuite décantées dans un

bassin, pour donner des boues de désencrage. La cendre volante de Golbey provient de la combustion des boues de désencrage et des restes de bois. Les cendres produites par la papeterie de Golbey, ont une possible valorisation dans les techniques routières (Dailly, 2007). Cette papeterie produit chaque année plus de 60 000 tonnes de cendres volantes. Ces cendres volantes font prise en présence d'eau, rendant leur utilisation possible non seulement en remblai comme granulats, mais aussi comme constituant d'un liant hydraulique assurant une partie des résistances mécaniques.

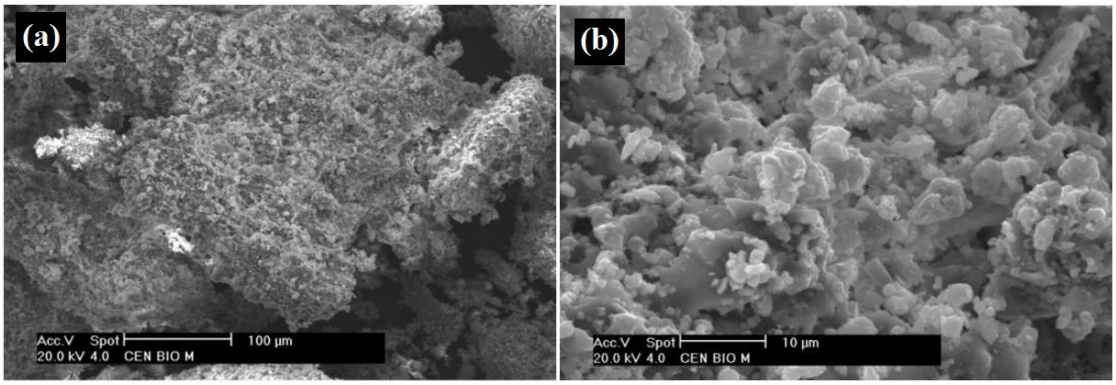



*Figure 1.14. Observations MEB de cendres volantes papetières, a) 100µm, b) 10µm, (Fava et al., 2010).*

Dans l'industrie de la construction, en ajout au ciment ou remplacement pour une partie de ciment, les cendres volantes, non seulement améliorent certaines de ses propriétés, mais encore limitent les émissions de $CO_2$ que génère la production de ciment. Des photos de MEB montrent que ces cendres possèdent une texture poreuse ressemblant à une éponge comme le montre la figure 1.14. Les particules sont poreuses et semblent agglomérées dans l'hypothèse où l'agglomération serait une conséquence du procédé d'incinération des boues (Mozaffari et al., 2009). La porosité peut entraîner des problèmes de maniabilité des liants à base de ces cendres.

Les caractéristiques de ces cendres de papier dépendent du type de boues et des autres matériaux calcinés comme les déchets de bois traités. Ceci a été confirmé par les compositions chimiques issues de la littérature. Le tableau 1.4 présente une synthèse bibliographique de ces compositions chimiques, relatives aux cendres volantes papetières.

Dans le tableau 1.4, les compositions des cendres volantes concernant diverses origines, à savoir des :

- Cendres volantes papetières de l'entreprise Norske Skog Golbey, France, (Musikas, 2016) ;
- Cendres volantes papetières de l'entreprise UPM Chapelle Darblay,France, (Zmamou et al.,

2015) ;

- Cendres de la papéterie de l'usine Aylesford Newsprint, Royaume-Uni, (Mozaffari et al., 2009) ;
- Cendres de la papéterie de l'usine Aylesford Newsprint, Royaume-Uni, (Bai et al., 2003) ;
- Cendres volantes papetières, Berlin, Allemagne, (Gluth et al., 2014) ;
- Cendres volantes papetières de l'usine Newsprint paper Pahang, Malaisie, (Khalid et al., 2012) ;
- Cendres volantes de la société Holmen Paper Madrid, S.L., Espagne, (Vegas et al., 2009) ;
- Cendres volantes de l'industrie de papier journal, Espagne, (Banfill and Frias, 2007).

*Tableau 1.4. Synthèse de compositions chimiques de cendres volantes papetières.*

| % | $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $MgO$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | $MnO$ | $SO_3$ | L.O.I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Norske Skog Golbey (Musikas, 2016) (présente étude) | 50.70 | 19.90 | 10.40 | 1.17 | 2.49 | 1.01 | 0.60 | - | 0.44 | - | 0.66 | - |
| UPM Chapelle Darblay (Zmamou et al., 2015) (présente étude) | 50.94 | 26.42 | 14.49 | 1.78 | 2.71 | 0.69 | 0.64 | 0.26 | - | 0.04 | 0.62 | 1.41 |
| (Mozaffari et al., 2009) | 43.51 | 25.70 | 18.86 | 0.87 | 5.15 | 1.31 | 0.68 | 0.52 | 1.56 | 0.04 | 1.05 | - |
| (Bai et al., 2003) | 43.51 | 25.70 | 18.86 | 0.87 | 5.15 | 1.31 | 0.68 | 0.52 | 1.56 | 0.04 | 1.05 | 1.20 |
| (Gluth et al., 2014) | 44.18 | 22.33 | 11.97 | 0.59 | 2.42 | 0.40 | 0.36 | - | 0.24 | - | 3.64 | 13.34 |
| (Khalid et al., 2012) | 62.39 | 23.25 | 5.26 | 0.77 | 2.46 | 0.35 | - | - | 0.42 | - | 0.58 | 4.50 |
| (Vegas et al., 2009) | 36.5 | 21.60 | 14.40 | 0.50 | 2.40 | 0.40 | 0.30 | 0.20 | 0.10 | - | 0.30 | - |
| (Banfill and Frias, 2007) | 31.40 | 30.20 | 18.00 | 0.70 | 2.70 | 0.30 | 0.40 | - | 0.20 | - | 0.30 | - |

Les cendres volantes papetières sont utilisées pour de nombreuses applications. Plusieurs industries les réemploient comme dans le secteur du BTP (Bâtiment et Travaux Publics), dans la fabrication du ciment et de béton, en ingénierie routière, dans l'industrie des céramiques, aussi dans l'agriculture ....

#### 1.2.3.2 Laitiers moulus

Un laitier moulu dénommé en anglais *Ground Granulated Blast-furnace Slag* (GGBS) est un co-produit issu de la fabrication de la fonte dans un haut-fourneau. Après le séchage et le broyage super fin du laitier granulé de haut-fourneau, on obtient le laitier moulu. Trois millions de tonnes de laitier moulu sont fabriquées annuellement en Europe (Jacquemot, 2014).

Le laitier est donc un co-produit important dans l'industrie de la sidérurgie. Il est composé essentiellement de silicates, d'aluminates et de chaux et d'autres oxydes métalliques en éléments traces : $FeO$, $Fe_2O_3$, $MgO$. Il est formé lors de la fabrication

des métaux ferreux (fonte et acier) sous forme liquide. Il flotte au-dessus du métal en fusion à cause de sa faible densité. Le métal et le laitier peuvent se séparer facilement car ils sont non-miscibles en fusion. Il existe trois grands types de laitiers sidérurgiques : Les laitiers de haut-fourneau (filière fonte), les laitiers d'aciérie de conversion et les laitiers d'aciérie électrique (filière électrique).

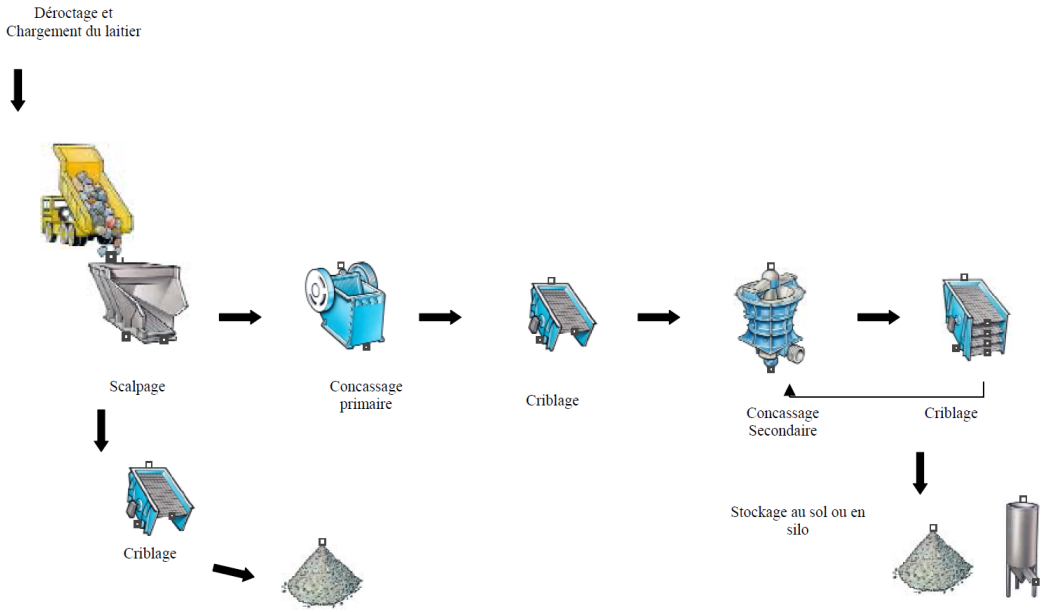



*Figure 1.15. Principe de traitement des laitiers de haut-fourneau.*

La figure 1.15 illustre le traitement des laitiers de haut-fourneau. Les granulats récupérés peuvent être utilisés dans les domaines du génie civil. Les granulats produits à partir des laitiers cristallisés sont caractérisés par les normes :

- Granulats pour matériaux traités aux liants hydrauliques et matériaux non traités utilisés pour les travaux de génie civil et pour la construction (NF EN 13242, 2015).
- Granulats pour mortiers (NF EN 13139, 2003).
- Granulats pour bétons hydrauliques (NF EN 12620, 2008).

#### 1.2.3.2.1 Les laitiers d'aciérie de conversion (LAC)

Sous les acronymes LAC en français, et BOF slag (Basic Oxygen Furnace slag) en anglais, les laitiers de convertisseur ou de conversion sont des laitiers d'aciérie obtenus lors de l'affinage de la fonte sidérurgique. Le laitier d'aciérie de conversion, liquide, est déversé dans un cuvier (appelé aussi poche) quand l'acier est coulé en partie basse du

convertisseur. Le refroidissement est lent et progressif à l'air et ensuite à l'eau. Alors on obtient une roche artificielle qui peut être concassée pour produire des granulats.

Ils sont de couleur gris foncé, de densité supérieure à celle des laitiers de haut-fourneau cristallisés. Ils se présentent sous une forme plus ou moins prismatique, voir figure 1.16

*Figure 1.16. Aspect visuel d'un laitier de conversion.*

La composition chimique de ces laitiers est la suivante : de la chaux ($CaO$, 50% environ), teneur plus élevée que celle des laitiers de haut-fourneau, du fer ($Fe$, 15% environ), de la silice ($SiO_2$, 12% environ) et de la magnésie ($MgO$, 5% environ). Une des applications pour ces laitiers concerne depuis longtemps le domaine agricole comme fertilisant et engrais. En travaux publics, ils peuvent être le constituant principal d'un liant hydraulique routier.

#### 1.2.3.2.2 Les laitiers d'aciérie électrique (LAFE)

Les laitiers d'aciérie électrique sont obtenus lors de la fusion de ferrailles. La charge du four électrique est essentiellement constituée de ferrailles et certains éléments d'addition comme de la chaux, du charbon .... Par un rayonnement électrique créé par les électrodes de graphite, la charge est fondue. Un laitier va se former lors de la fusion et oxydation de certains éléments indésirables en combinaison à de la chaux et à du silicium.

Pour les refroidir et les solidifier, les laitiers liquides sont coulés vers des cuviers. Ensuite le bloc massif est cassé mécaniquement. Ils sont de couleur gris foncé ayant une forte résistance à l'abrasion.

#### 1.2.3.2.3 Les laitiers de haut-fourneau (LHF)-choix de cette étude

Le laitier produit par un haut-fourneau, correspond à la gangue stérile du minerai de fer et du coke qui sont injectés dans le haut-fourneau pour produire de la fonte. Cette

fonte est dirigée vers l'aciérie.

Selon le décret 2002-540 du Ministère chargé de l'environnement relatif à la classification des déchets, les laitiers de haut-fourneau sont classés comme des déchets non dangereux provenant de procédés thermiques. Ils font l'objet de normes techniques européennes de définitions, de classifications et spécifications et entrent dans la composition de produits normalisés d'usage routier.

La composition et la qualité de ce laitier correspond à la richesse du minerai de fer utilisé dans un haut-fourneau. Il est très stable au niveau de la composition chimique, la teneur en oxydes peut atteindre 60%.

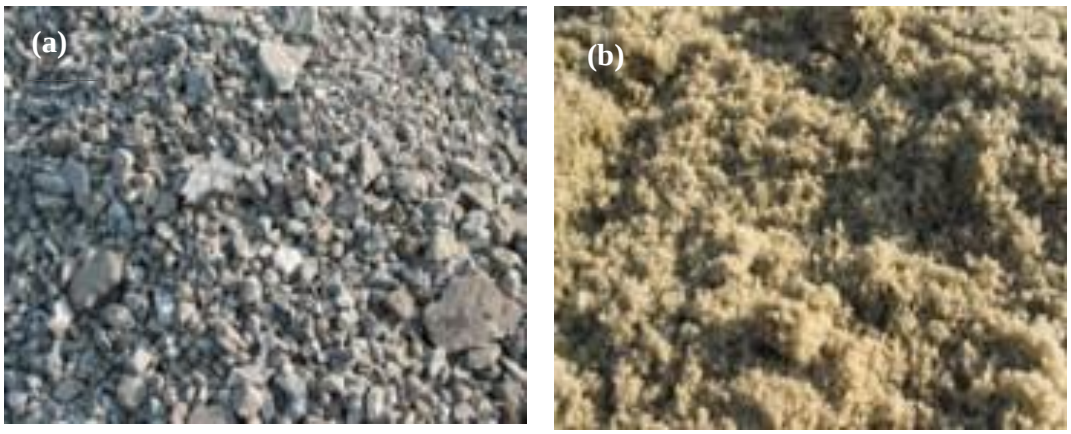



*Figure 1.17. Aspect visuel de laitiers, a) laitier de haut-fourneau cristallisé, b) laitier de haut-fourneau vitrifié, (Alexandre and Sebileau, 1988).*

Ce laitier en sortie de haut-fourneau peut être cristallisé ou vitrifié. Quand il sort sous forme liquide à 1500°C et refroidi lentement à l'air libre en coulant en fosse, on obtient ainsi du laitier cristallisé sous forme de roches. Ces laitiers sont destinés au domaine des travaux publics. Le laitier cristallisé est typiquement gris et poreux (figure 1.17). Les utilisations du laitier cristallisé puisqu'il a les mêmes caractéristiques physico-chimiques que les roches naturelles, sont généralement dédié aux granulats pour les bétons, pour les graves traitées aux liants hydrauliques et à la confection de voies de communication (routes, ballasts de chemin de fer).

Grâce à une conductivité thermique faible, les bétons de granulats de laitier cristallisé sont plus isolants que les bétons classiques et en conséquence présentent un avantage en terme de protection au feu des aciers de structure, (CSTB, 2012).

Le laitier peut être vitrifié en sortie du haut-fourneau après séparation d'avec la fonte, il subit un refroidissement brutal (une trempe) à l'eau et sous pression. On obtient alors

du laitier vitrifié ou granulé. Il se présente sous forme de sables de couleur jaune ou beige (figure 1.17). Puis le laitier est moulu dans un broyeur pour permettre son utilisation dans les ciments ou les bétons. En France environ 80% de laitier de haut-fourneau est vitrifié et 20% reste cristallisé (Jacquemot, 2014). La propriété importante de ce type de laitier est leur réactivité ou leur hydraulicité. La capacité à faire prise en présence d'eau pour obtenir des hautes performances sur une longue durée, est de plus en plus recherchée. Les utilisations des laitiers cristallisés et vitrifiés sont distinctes du fait de leurs caractéristiques en partie différentes (Houzé, 2013). Les applications de ces laitiers sont la fabrication de bétons, utilisés dans ce cas, sous forme moulue en remplacement partiel du ciment en particulier pour la réalisation de bétons en milieux agressifs et le remplacement du clinker pour les ciments CEM II et III.

*Tableau 1.5. Composition moyenne des oxydes des laitiers français en pourcentage, (Alexandre and Sebileau, 1988).*

| $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $MgO$ | $Na_2O$+$K_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| 38 à 46 | 31 à 36 | 9 à 18 | 4 à 10 | 0.5 à 2 |

Au niveau de la composition chimique des deux types de laitiers de haut-fourneau, elles sont similaires. Les principaux composants chimiques sont la chaux ($CaO$, 40% environ), la silice ($SiO_2$, 35% environ), l'alumine ($Al_2O_3$, 11% environ) et la magnésie ($MgO$, 8% environ). La composition moyenne est présentée dans le tableau 1.5. Le laitier moulu, issu du laitier granulé de haut-fourneau, est disponible aujourd'hui sur le marché pour formuler des bétons à la carte en fonction des ouvrages à réaliser et des conditions climatiques.

Le tableau 1.6 présente diverses compositions de laitiers moulus cités dans des travaux de recherche issus de la littérature.

Les laitiers moulus cités dans ce tableau, sont de diverses origines comme rappelé ci-après :

- Le laitier fabriqué par ArcelorMittal de Fos-sur-Mer, présente étude.
- laitier de l'usine de Helwan, aciérie au Caire en Egypte, ce laitier moulu a été utilisé par Rashad and Sadek (2017).
- Le laitier récupéré auprès de Toshali Cements Pvt Ltd, de la province d'Andhra Pradesh, en Inde, laitier utilisé par Rao et al. (2016).
- Le laitier de l'usine de Port Talbot au Pays de Galles, relatif aux travaux de Teng et al. (2013).

- Le laitier moulu provenant d'Allemagne fait partie des travaux de Müllauer et al. (2015).
- Le laitier d'un fabricant de ciment de Turquie, utilisé par Oner and Akyuz (2007).

*Tableau 1.6. Synthèse bibliographique de compositions chimiques de laitiers moulus.*

| % | $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $MgO$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | $MnO$ | $SO_3$ | L.O.I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Laitier (présente étude) | 43.60 | 37.30 | 10.90 | 0.70 | 6.60 | 0.24 | 0.50 | - | 0.34 | - | - | - |
| (Rashad and Sadek, 2017) | 33.07 | 36.95 | 10.01 | 1.48 | 6.43 | 0.74 | 0.52 | 0.10 | 1.39 | 0.52 | 3.52 | - |
| (Rao et al., 2016) | 33.10 | 34.40 | 15.60 | 2.65 | 8.90 | 0.60 | - | - | 0.62 | - | 2.46 | 1.01 |
| (Teng et al., 2013) | 37.16 | 33.28 | 13.12 | 0.32 | 7.74 | 0.48 | 0.57 | 0.01 | 0.33 | 0.32 | 2.21 | - |
| (Müllauer et al., 2015) | 38.05 | 36.17 | 13.36 | 1.47 | 7.12 | 0.65 | 0.66 | 0.07 | 0.30 | 0.70 | 0.07 | - |
| (Oner and Akyuz, 2007) | 32.28 | 39.18 | 10.18 | 2.02 | 8.52 | 0.30 | - | - | 1.14 | - | - | 1.00 |

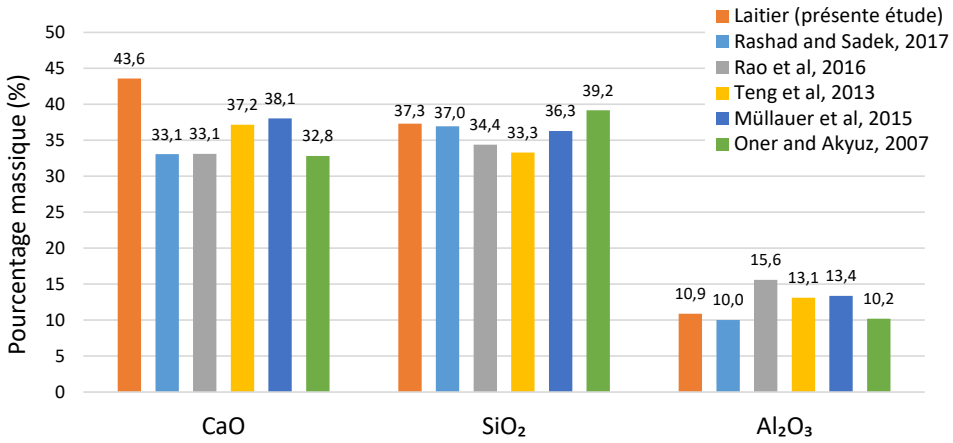



*Figure 1.18. Composition chimique des principaux oxydes de laitiers de différentes origines.*

La figure 1.18 présente ces pourcentages d'oxydes principaux de laitiers moulus issus de la littérature.

### 1.2.4 Étude des caractéristiques des cendres volantes papetières et des laitiers moulus

L'utilisation du laitier comme additif dans les ciments et, également comme matériau de substitution dans l'industrie de construction est bien connue, celle des cendres volantes papetières l'est moins et on dispose d'une bibliographie plus limitée à leur sujet. Le manque de recul par rapport à de possibles applications et leur complexité a demandé une approche plus approfondie quant à leur connaissance. Dans la section qui suit, il est rappelé voire décrit les caractéristiques de ces matériaux (CVP et laitier (GGBS)), leurs réactivités, les processus d'hydratation ainsi que les propriétés d'une matrice liante à partir de ces matériaux.

#### 1.2.4.1 Réactivité de la cendre volante papetière

Les cendres volantes papetières en fonction de leur minéralogie, présentent deux types de réactivité : pouzzolanique ou hydraulique ; c'est pour leur activité qu'elles représentent des matériaux intéressants pouvant rentrer dans la composition des ciments et produits cimentaires (Segui, 2011).

Des cendres obtenues lors de la combustion en laboratoire entre 2h et 5h jusqu'à 750 °C de boues de désencrage, ont révélé la présence de métakaolin, ces cendres ont été très réactives en présence de chaux (Pera and Amrouz, 1998). Banfill and Frias (2007) a montré que du fait de sa finesse, l'ajout des cendres volantes (700 °C, 2h) jusqu'à 10% augmente la chaleur d'hydratation ainsi que la chaleur d'hydratation.

À cause de ses propriétés cimentaires complexes, les cendres volantes papetières demandent une quantité d'eau élevée pour faire les mélanges (Bai et al., 2003). Les cendres volantes papetières (CVP) absorbent l'eau plus rapidement et en plus grande quantité que les autres matériaux cimentaires tels que les ciments Portland. Lorsque l'eau est ajoutée au ciment Portland (PC), toutes les particules commencent à s'hydrater et ceci de manière continue de la surface des particules individuelles vers l'intérieur à une vitesse décroissante au fur et à mesure que les couches de produits de réaction s'accumulent (Mozaffari et al., 2006). Contrairement aux ciment Portland, les particules des CVP présentent une large gamme de tailles et de compositions et ne se comportent donc pas de la même manière. Certaines phases réagissent plus rapidement que d'autres et produisent un environnement chimique approprié pour que d'autres phases s'hydratent ou contribuent aux réactions pouzzolaniques, alors que certaines phases sont totalement inertes. Les premières observations suggèrent que deux

phénomènes primaires se produisent lors de l'addition d'eau à des cendres CVP :

- Dissolution de la chaux libre disponible et formation de chaux « éteinte », en anglais « slaked lime » ;
- Occurrence d'alumine soluble et de silice en solution ultérieure pour hydrater la chaux.

Les études récentes ne recommandent pas que la cendre CVP soit utilisée à la place du ciment seul, du fait qu'elle ne développe pas une résistance adéquate (O'Farrell and Wild, 2001). Ceci est principalement dû à la demande en eau relativement élevée de la cendre CVP de par sa nature poreuse et de la présence de la chaux libre qui constitue environ 5% du matériau, Mozaffari et al. (2006).

La chaux libre élimine une quantité importante d'eau lorsqu'elle s'hydrate et produit une augmentation de volume lors de la précipitation de la chaux hydratée ce qui entraîne une rupture de la pâte durcie. L'addition d'un second liant tel qu'un laitier, semble une solution possible pour contrôler la prise et l'expansion rapides de la cendre CVP. Le rôle du laitier est non seulement de réduire la proportion de produit expansif en diluant le système, mais aussi d'augmenter le rapport eau/CVP efficace, ce qui permet un plus grand degré d'hydratation de $CaO$ avant le durcissement. Il fournit également une surface sur laquelle la chaux peut être absorbée et ensuite interagir, activant ainsi l'hydratation des laitiers dans l'environnement de pH amélioré. Cela minimise le degré de perturbation de système durci, réduit l'expansion globale et contribue au développement de la résistance.

#### 1.2.4.2 Caractéristiques minéralogiques de la cendre volante papetière

Avant la description des phases minéralogiques de la cendre et puis du laitier, on fait un rappel des notions conventionnelles dans la chimie des ciments. La chimie des ciments est une chimie des oxydes et elle les désigne par des lettres de référence comme indiqué dans les tableaux 1.7 et 1.8.

La minéralogie de la cendre volante papetière se décline en deux familles minéralogiques :

- Les cendres qui présentent du métakaolin, des phyllosilicates, du quartz, du talc et de la calcite. La calcination des boues de désencrage entre 700 °C et 750 °C pendant 2h produit un métakalin très réactif (Pera and Amrouz, 1998). La présence

*Tableau 1.7. Notation des oxydes dans la chimie des ciments.*

| Oxydes | Notation |
|---|---|
| $CaO$ | C |
| $SiO_2$ | S |
| $Al_2O_3$ | A |
| $Fe_2O_3$ | F |
| $H_2O$ | H |
| $CO_2$ | $\bar{C}$ |

*Tableau 1.8. Notation des composés dans la chimie des ciments.*

| Composés | Notation |
|---|---|
| Silicate tricalcique | $C_3S$ |
| Silicate dicalcique | $C_2S$ |
| Aluminate tricalcique | $C_3A$ |
| Aluminoferrite tétracalcique | $C_4AF$ |
| Silicates de calcium hydratés | C-S-H |
| Hydroxyde de calcium (portlandite) | CH |

de métakaolin dans ces cendres présente un intérêt dans l'industrie cimentaire car elle confère aux cendres un fort potentiel pouzzolanique (De la Villa et al., 2007) et (Banfill and Frias, 2007).

- Les cendres qui contiennent environ 5% de chaux libre, du carbonate de calcium, une phase amorphe et des minéraux hydrauliques ($\alpha$'-$C_2S$ et brédigite) ainsi que des éléments inertes (géhlénite, anorthite et quartz). Ces cendres peuvent être utilisées au sein de matrice cimentaire car la chaux vive et les silicates de calcium qu'elles contiennent sont des minéraux hydrauliques. Ceci est confirmé par l'étude de Mozaffari et al. (2006) et Koshikawa and Isogai (2004).

Alors la réactivité de la cendre CVP est en partie attribuée à la présence de chaux qui est librement disponible et rend le système CVP-eau très alcalin. Les conditions chimiques dominantes peuvent être comparables à celles du système argile-chaux-laitier, dans lequel l'activation et l'hydratation des laitiers provoquent une amélioration de la formation des silicates et des aluminates contribuant à leur résistance (Wild et al., 1998). L'augmentation de la résistance est attribuée à la formation d'un gel de C-S-H supplémentaire dérivé de l'hydratation de laitier.

L'analyse XRD (voir figure 1.19) montre que les phases cristallines constituant la

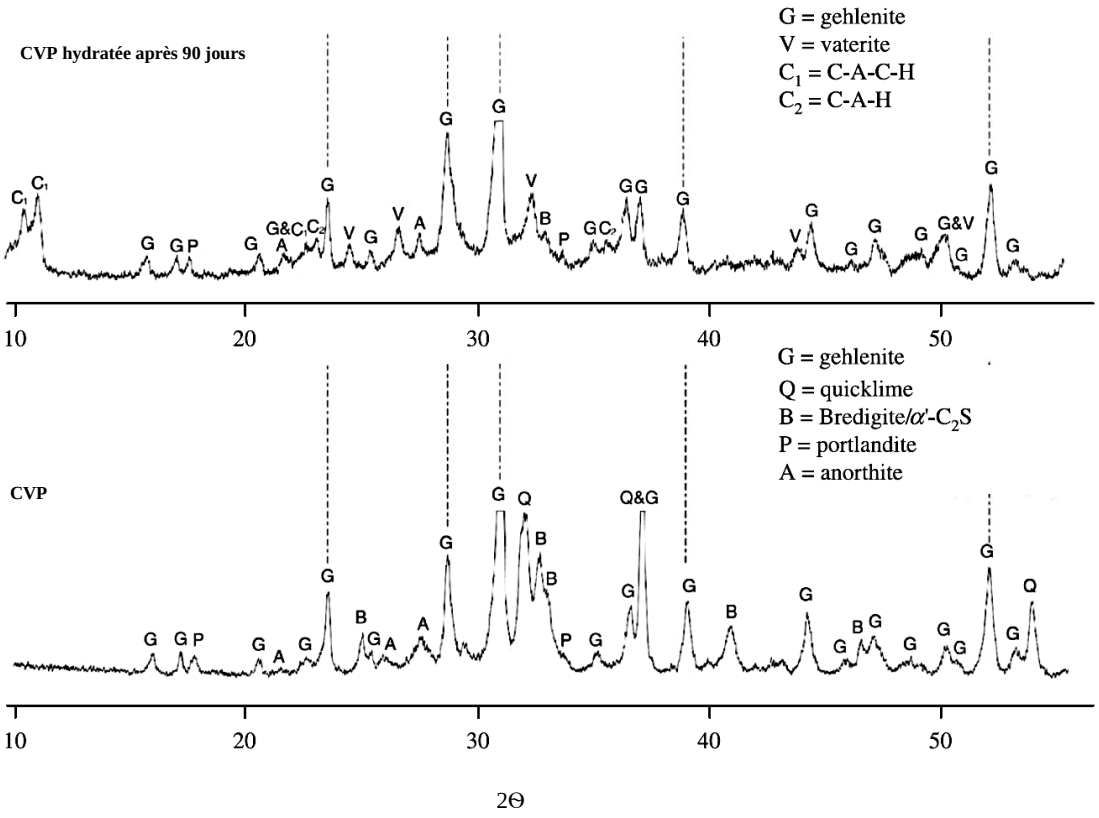



*Figure 1.19. Diffractogramme des rayons X pour une type de cendre volante papetière non-hydratée et hydratée après 90 jours, (Bai et al., 2003).*

cendre CVP sont la géhlénite, qui donne les plus forts pics sur le diagramme de diffraction (pics G), avec l'oxyde de calcium ($CaO$/chaux vive) ou quicklime, qui est caractérisé par des pics Q, dont une petite quantité s'est hydratée pour donner du $Ca(OH)_2$ (Portlandite/chaux éteinte) pendant le stockage (pics P).

De plus, il existe une phase de silicate bicalcique similaire à la brédigite qui est caractérisée par des pics B (superposés aux pics de la chaux vive et la géhlénite) (Taylor, 1964).

Il y a cinq polymorphes de $C_2S$. Le $\alpha$'-$C_2S$ est la forme de la température la plus élevée et le $\gamma$-$C_2S$ est la forme de la température la plus basse. Les formes à haute température ne peuvent normalement être maintenues que par un refroidissement rapide et qu'elles sont stabilisées par des ions substituants tels que Mg. En effet, les ciments bélites actifs peuvent être formés par dopage $C_2S$ et/ou par un refroidissement rapide. Cependant, l'identification du polymorphe particulier par XRD est compliquée par le fait que les graphes XRD de tous ces polymorphes sont très similaires (Bai et al., 2003). Alors les données XRD seules ne sont pas suffisantes pour caractériser complètement les deux phases.

Les pics XRD marqués B sur la figure 1.19 sont donc attribués à une combinaison des deux phases. Ce problème est confirmé par Moseley and Glasser (1981) qui rapportent que bien que $\alpha$'-$C_2S$ et la brédigite aient des structures différentes, la similarité de leurs poudres rend leur distinction difficile. Alors on va appeler ces phases, brédigite/$\alpha$'-$C_2S$ (pics B).

En plus des phases cristallines décrites sur la figure 1.19, il y a une petite quantité d'anorthite ($CAS_2$, pics A) et des traces possibles de vatérite/calcite et aussi de quartz.

#### 1.2.4.3 Processus d'hydratation de la cendre volante papetière

A part la chaux libre, qui s'hydrate immédiatement après l'addition d'eau, le $\alpha$'-$C_2S$ (brédigite) est un autre composant clé qui s'hydrate et produit du gel de calcium hydraté (C-S-H) et de l'hydroxyde de calcium (CH). L'aluminosilicate de calcium en forme amorphe, qui réagit lentement avec l'eau dans un environnement alcalin, est également présent dans la cendre CVP. Afin d'arriver au point maximal d'hydratation du système CVP-laitier, les effets dommageables de l'hydratation de la chaux doivent être minimisés par rapport aux effets bénéfiques de l'hydratation de la phase vitreuse et de la brédigite/$\alpha$'-$C_2S$ selon Mozaffari et al. (2006).

La figure 1.19 montre l'analyse DRX pour une cendre CVP en poudre avant hydratation et une cendre CVP hydratée pendant 90 jours. A l'hydratation, il y a une réduction rapide des principaux pics de $CaO$ (pics Q) qui disparaissent au cours de temps, bien que des pics superposés avec la brédigite/$\alpha$'-$C_2S$ et des pics de géhlénite rendent difficile l'interprétation de la disparition exacte du $CaO$. Plus remarquable, le taux de $Ca(OH)_2$ présent (pics P) ne change pas très significativement sur la disparition du $CaO$, indiquant une consommation rapide de la chaux vive. Les principaux pics de brédigite/$\alpha$'-$C_2S$ diminuent aussi rapidement en intensité, et après 90 jours la majorité d'entre eux ont disparu (Bai et al., 2003). Il n'y a pas de signe de diminution des intensités des pics de diffraction de la géhlénite et de l'anorthite, ce qui indique que ces phases ne subissent aucune hydratation.

Les principaux produits d'hydratation cristallins de la cendre CVP sont $C_4AH_{13}$ (pics $C_1$ sur la figure 1.20 et $C_4A\bar{C}_{0.5}\ H_{12}$ (pics $C_2$), identifiés par un large double pic $C_1$, $C_2$ (Bonavetti et al. (2001) et De Silva and Glasser (1990)).

Ce double pic large, qui est assez prononcé, augmente progressivement en intensité, et à 90 jours, les deux pics sont clairement différenciés et sont relativement intenses. La seule phase cristalline supplémentaire qui apparaît fortement dans le diagramme de diffraction

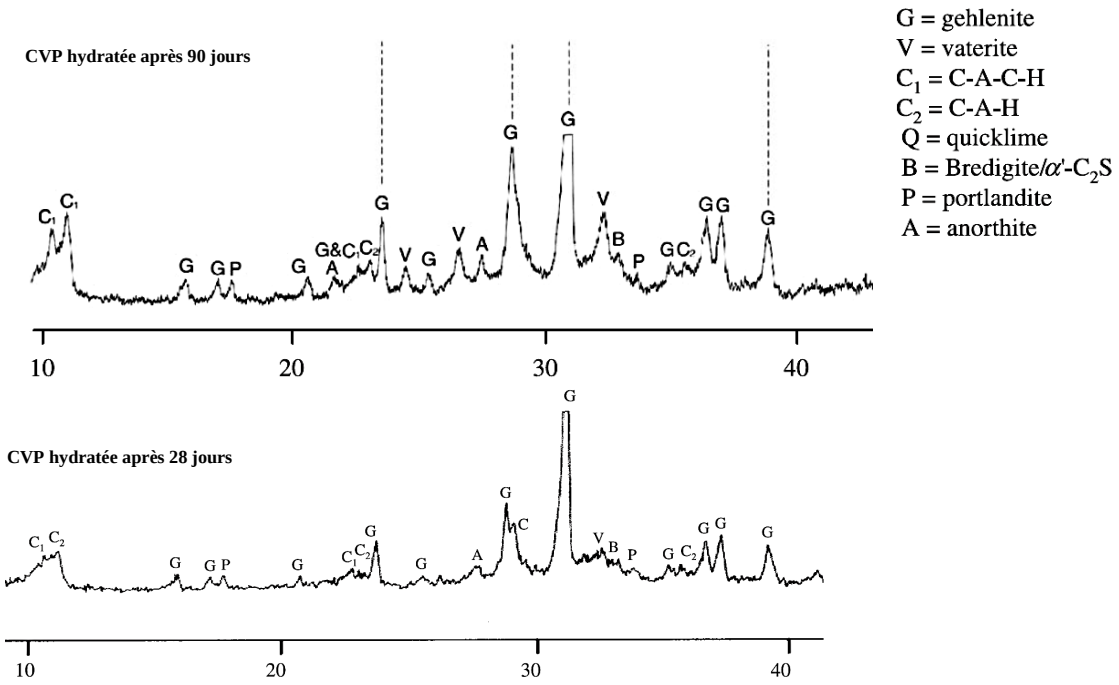



*Figure 1.20. Diffractogramme des rayons X pour un type de cendre volante papetière hydratée après 28 et 90 jours, (Bai et al., 2003).*

de la cendre CVP hydratée à 90 jours est la vatérite (des pics V), bien que seules des traces de vatérite et de calcite soient apparentes dans la cendre CVP brute et dans la cendre CVP hydratée à 28 jours (voir figure 1.20).

#### 1.2.4.4 Activation de la cendre volante papetière

L'utilisation des cendres volantes papetières a augmenté dans l'industrie du béton en raison de ses avantages comme une moindre chaleur d'hydratation (Hemalatha and Ramaswamy, 2017). Cependant, à cause de la réaction pouzzolanique lente, la résistance mécanique évolue au cours temps et la performance mécanique élevée ne se produit qu'à très long terme. Des efforts ont été faits pour surmonter cette déficience des cendres volantes en adoptant diverses méthodes.

L'activation chimique est l'une des méthodes qui peut être réalisée par activation alcaline ou sulfatique. L'activation alcaline facilite la décomposition des phases amorphes de la cendre, ce phénomène accélère la réaction au jeune âge (Hemalatha and Ramaswamy, 2017). Alors que le sulfate dans l'activation sulfatique réagit avec l'oxyde d'aluminium dans la phase vitreuse des cendres volantes pour produire l'ettringite. Dans ces deux cas, la résistance augmente au jeune âge (Shi, 1996). L'activation alcaline des cendres volantes est un processus physico-chimique qui transforme une cendre en poudre en un matériau

ayant de bonnes propriétés cimentaires, et avec comme résultat, une résistance mécanique élevée. Poon et al. (1997) ont étudié l'activation de systèmes à base de cendres volantes en utilisant de l'anhydrite ($CaSO_4$) et ont découvert qu'avec une cure à l'eau ou/et à l'humidité de 60%, une grande quantité d'ettringite se forme au début de l'hydratation, ce qui donne une résistance élevée au jeune âge. L'efficacité du $Na_2SO_4$ et du $CaCl_2$ a également été étudiée par Shi (1996) et a révélé que le premier augmentait la résistance mécanique au jeune âge, tandis que le second augmentait la résistance mécanique à long terme. Kovtun et al. (2016) ont tenté une cure électrique pour un béton à partir de cendres volantes activées par des alcalis en utilisant de l'hydroxyde de sodium et du silicate de sodium et ont réussi à obtenir une meilleure résistance au jeune âge.

Cependant, pour avoir une activation alcaline réussie, il est très important de connaître le pourcentage de silice réactive dans les cendres volantes, car elle réagit avec l'alumine et les alcalis (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). A part la silice réactive, la teneur en phase amorphe et la distribution granulométrique jouent également un rôle clé dans leur réactivité potentielle. Selon Fernández-Jiménez and Palomo (2003), les principales caractéristiques d'une cendre volante pouvant être considérées comme un matériau avec les propriétés optimales d'un liant hydraulique par une activation alcaline sont :

- le pourcentage de matière imbrûlée inférieure à 5% ;
- la teneur en $Fe_2O_3$ ne dépassant pas à 10% ;
- la présence d'une faible teneur en $CaO$ et de la silice réactive entre 40% et 50% ;
- des particules de taille inférieure à 45 mm entre 80% et 90% ;
- la présence d'une forte teneur en phase vitreuse.

Hanjitsuwan et al. (2018) ont étudié le développement de la résistance d'un mortier à base de cendres volantes activées par du carbure de calcium ($Ca_2C$). Le $Ca_2C$ a été utilisé pour remplacer partiellement la cendre en tant que calcium supplémentaire dans le système du liant. Ils ont également utilisé des solutions d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium comme activation alcaline liquide dans tous les mélanges. Leurs résultats montrent que l'incorporation de $Ca_2C$ a un effet sur le développement de la résistance du mortier à base de cendre activée par les alcalis.

Fernández-Jiménez and Palomo (2005) ont travaillé sur la relation entre les caractéristiques minéralogiques et microstructurales des mortiers de cendres volantes

activées par les alcalis (activés avec des solutions de $NaOH$ et de $Na_2CO_3$) et ils ont observé que la résistance mécanique s'améliore.

En conclusion à part la granulométrie de la cendre et la quantité des phases cristallines et amorphes dans la cendre, une cendre peut être activée par l'ajout d'un activateur et d'après la littérature, les activateurs suivants peuvent être utilisés : hydroxyde de sodium ($NaOH$) et du silicate de sodium ($Na_2O_3Si$), $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$, $CaCl_2$ et $Ca_2C$.

#### 1.2.4.5 Réactivité du laitier

L'activité du laitier dépend de plusieurs paramètres. Essentiellement la composition chimique et le traitement thermique effectué lors de sa production, ont un rôle important sur la réactivité du laitier. La réactivité varie avec la quantité des composants ; l'influence de chaque composant se résume comme suit :

- La réactivité augmente avec la teneur en chaux ($CaO$) mais diminue avec la teneur en silice et en oxyde de manganèse, (Divet et al., 2006).
- La réactivité augmente avec la teneur en oxyde de magnésium mais elle est favorable jusqu'à 15%, (Divet et al., 2006) et jusqu'à 18% d'après Zeghichi (1998).
- La teneur en oxyde de titane doit être limitée et l'oxyde $FeO$ n'a pas d'effet considérable sur la qualité du laitier.
- L'hydraulicité augmente quand le rapport $CaO/SiO_2$ ou l'indice de basicité augmente.
- La teneur en alumine donne un développement de la résistance aux âges ultérieurs *i.e.* à long terme.

Pour confirmer la réactivité du laitier un des critères les plus importants est la connaissance de la minéralogie et le taux de vitrification du laitier. La structure vitreuse est riche en énergie.

Au niveau de la granulométrie, plus le laitier est sous une forme fine, plus les résistances mécaniques et sa réactivité sont élevées.

##### 1.2.4.5.1 Indice de basicité

L'indice de basicité pour un laitier est la somme des composants basiques sur la somme de ses composants acides. Les composants basiques qui libèrent des ions $O^{2-}$ d'un laitier sont la chaux ($CaO$), $MgO$ et les oxydes alcalins. Les acides qui acceptent des ions $O^{2-}$,

sont la silice et l'alumine et l'anhydride phosphorique. Ce rapport est défini comme suit (équation 1.1).

$$I_1 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}, I_2 = \frac{CaO}{SiO_2}, I_3 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \tag{1.1}$$

Comme la quantité de $CaO$ et $SiO_2$ sont importantes par rapport aux autres oxydes et pour simplifier cet indice, la forme la plus facile à utiliser est le rapport massique de $I_2$=$CaO/SiO_2$.

La définition de cet indice ou module varie entre les auteurs et les pays (Venuat, 1984). Des chiffres approximatifs de cet indice reflètent la basicité ou l'acidité du laitier. Deux classifications sont proposées, voir le tableau 1.9.

*Tableau 1.9. Indice de basicité selon Perrot (2011) et Zeghichi et al. (2005).*

| | Perrot (2011) | Zeghichi (1998) |
|---|---|---|
| Laitier acide | $I_2$<1 | $I_2$<1 |
| Laitier neutre | 1<$I_2$<1.2 | 1 |
| Laitier basique | $I_2$>1.2 | $I_2$>1 |

Les calculs d'indices de basicité permettent d'évaluer le caractère hydraulique des laitiers. La figure 1.21 présente l'évolution de la résistance en compression d'un laitier en fonction de l'indice de basicité. Pour une bonne activité hydraulique, l'indice de basicité doit être proche de 1.3.

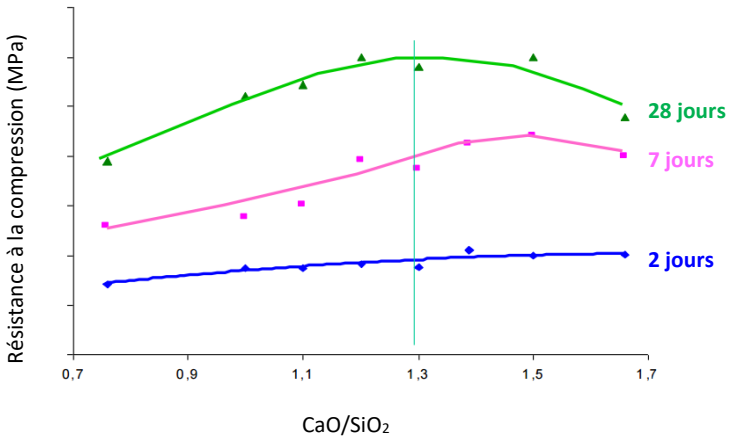



*Figure 1.21. Évolution de la résistance à la compression de laitiers granulés de haut-fourneau en fonction de l'indice de basicité $CaO/SiO_2$, (Divet et al., 2006)*

#### 1.2.4.5.2 Module d'activité

L'autre facteur de réactivité d'un laitier est le module d'activité. L'activité hydraulique du laitier croît avec l'augmentation de l'indice de basicité mais également avec le module d'activité. Ce dernier est défini par l'équation 1.2 :

$$Module\ activité = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \tag{1.2}$$

Pour un module de 0.33 à 0.40, le laitier est dit acide et pour des valeurs de 0.17 à 0.25 il est basique. Ce module est modifié selon les auteurs de différents pays. Ce module adopté par les Français s'écrit selon l'équation 1.3 :

$$i = 20 + CaO + Al_2O_3 + 0.5MgO - 2SiO_2 \tag{1.3}$$

Cet indice est appelé indice de qualité.

- Pour un indice i<12 : le laitier présente des propriétés hydrauliques faibles.
- Pour un indice i>16 : le laitier présente de meilleures propriétés hydrauliques (Mezghiche, 1989).

En Allemagne, ce module est défini par l'équation 1.4 :

$$Module\ activité = \frac{CaO + CaS + 0.5MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO} \geq 1.5 \tag{1.4}$$

C'est la formule dite de Keil. Pour un module allant de 1.5 à 1.9, le laitier a une excellente réactivité et présente une meilleure qualité.

### 1.2.4.6 Les méthodes d'activation d'un laitier

Le laitier broyé finement ne possède aucune fonction liante. En présence d'eau le calcium et l'alumine passent en solution et forme un gel d'alumine $Al(OH)_3$. Ce gel se forme entre un pH de 4 et jusqu'à un pH compris entre 8.5 et 10. Ce gel bloque la poursuite de la dissolution du laitier et donc son hydratation. Ce phénomène définit le laitier de haut-fourneau comme étant un matériau hydraulique latent. Il est nécessaire qu'un activateur engage la dissolution de ce gel, afin de permettre la poursuite de l'hydratation. En présence d'un milieu basique, il réagit chimiquement pour former des matrices et des composés possédant des propriétés liantes.

L'activation du laitier génère la formation d'une composition chimique dans la solution qui permet au laitier de se dissoudre. Effectivement, la formation rapide des hydrates peut se faire à partir de l'introduction de quelques activateurs basiques ou agents activants. Il existe depuis longtemps différents types d'activation classique des laitiers.

La plupart du temps, les activateurs sont du clinker de ciment, du sulfate et de l'hydroxyde de calcium. Il existe également d'autres matériaux alcalins tels que, par exemple, l'hydroxyde alcalin, le carbonate alcalin et le silicate de sodium. L'activateur peut avoir un effet de catalyseur, c'est-à-dire que la réaction du laitier est accélérée par l'activateur sans faire partie de la réaction. Mais l'activateur peut également participer en tant que partenaire de réaction pour le laitier (Aßbrock et al., 2007).

#### 1.2.4.6.1 L'activation calcique

L'activation calcique d'un laitier est réalisée à partir d'ajout de ciment Portland ou de chaux en poudre. L'hydratation du ciment Portland libère une grande quantité de chaux par suite de la réaction d'hydratation du $C_3S$ et du $C_2S$ (30% de la masse anhydre du ciment). Cette chaux développe un pH égal à 12 (basicité de la solution sursaturée de la chaux) ce qui favorise la dissolution du verre du laitier. L'absence du réseau de $SiO$ explique la facilité de l'activation du laitier.

La chaux se transforme rapidement en Portlandite ($Ca(OH)_2$) conduisant à un dégagement de chaleur, qui peut aussi activer thermiquement les réactions chimiques (Dron, 1974). Dans ce type d'activation, la chaux intervient dans deux étapes de l'hydratation du laitier : la dissolution de ce dernier et la précipitation des hydrates. Le rôle de la chaux en tant qu'activateur est donc double :

- elle augmente le pH de la solution interstitielle à une valeur supérieure à 12, ce qui permet d'accélérer la dissolution du laitier ;
- elle contribue à la formation d'hydrates en apportant du calcium.

#### 1.2.4.6.2 L'activation sulfatique

L'activation du laitier peut être produite par l'ajout de sulfate de calcium ou gypse. L'efficacité de cet activateur est basée sur la réaction du laitier avec les sulfates ions destinés à former les phases d'ettringite, de gel C-S-H et d'hydroxyde d'aluminium. Le laitier riche en silice et oxyde de calcium, va réagir avec le sulfate de calcium (Aßbrock et al., 2007). Les phases formées sont du trisulfoaluminate de calcium (Setec-LERM, 2010). L'ettringite est un composé de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté. Si sa

formation se poursuit après la prise du ciment, elle peut provoquer un gonflement, on a affaire à de l'ettringite secondaire.

La vitesse de la réaction du laitier avec le sulfate est relativement faible lorsqu'il est en contact qu'avec des sulfates. L'efficacité de l'activation du sulfate peut être améliorée à un degré significatif, avec l'addition d'activateurs alcalins (Daimon, 1995). Avec une activation alcaline simultanée, une augmentation de la teneur en sulfate a un effet positif sur la vitesse de la réaction de laitier.

L'activation du sulfate est utilisée en particulier dans les ciments, qui contiennent au moins 75% et principalement entre 80 et 85% de laitiers.

#### 1.2.4.6.3 L'activation alcaline

Ce type d'activation est utilisé dans plusieurs applications, depuis les années 70 dans différents pays. Mais depuis les années 1990, de nombreuses études ont été menées en Europe et dans le monde sur l'activation alcaline dont celle du laitier de haut-fourneau, et ont permis d'augmenter le niveau de connaissance de ces systèmes. L'ouvrage publié par Shi et al. (2003) présente un bon état de l'art de l'activation alcaline des laitiers. La micro structure et donc la performance du laitier activé par des alcalins dépend fortement de nombreux facteurs tels que la chimie et la minéralogie du laitier, le type de la concentration alcaline et les conditions de cure et durcissement (Provis and Bernal, 2014).

La solubilité du laitier est importante dans l'activation alcaline. La solubilité du silicate d'aluminium devient plus grande avec la valeur de pH.

L'augmentation de la solubilité est particulièrement forte pour un pH voisin de 10, si le pH est supérieur à 10, elle devient encore plus importante comme montré sur la figure 1.22

Les activateurs alcalins connus et couramment utilisés pour la production de liants avec du laitier sont les suivants : $NaOH$ (sodium hydroxyde), $Na_2O.rSiO_2$ (silicate de sodium), $Na_2CO_3$ (carbonate de sodium) et $Na_2SO_4$ (sulfate de sodium). Ce dernier est considéré comme un activateur simultané sulfaté et alcalin (Shi et al. (2003), Provis and Bernal (2014)).

Au cours d'une activation alcaline, l'activant peut être de la soude ou des alcalis caustiques selon la formule chimique R-OH. L'activant peut-être aussi des sels siliceux ou non siliceux. Les sels non siliceux issus des acides faibles ont une formulation de la forme : $R_2CO_3$, $R_2SO_3$ et $R_2S$. Les sels siliceux se présentent sous la formule $R_2O(x)SiO_2$. Dans toutes les formules, le symbole R représente un ion alcalin : $Na^+$, $K^+$, $Li^+$ ... (Houzé,

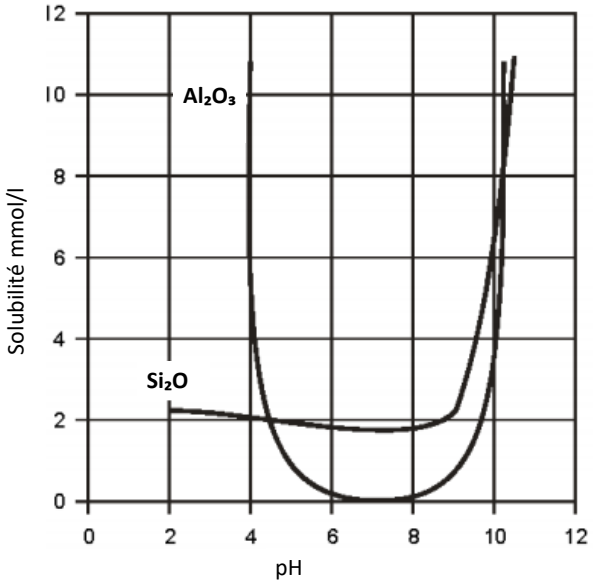



*Figure 1.22. Solubilité des composés $Al_2O_3$ et $Si_2O$ en fonction du pH, (Shi et al., 2003).*

2013).

- La soude

  Dans l'industrie des ciments Portland, les hydrates de sodium $NaOH$ et hydrates de potassium $KOH$ sont connus pour faciliter la prise et le durcissement aux premiers âges. Ceci est valable aussi pour les ciments possédant une forte teneur en laitier. L'hydroxyde de sodium (soude ou soude caustique) est un solide ionique de formule $NaOH$. La soude se trouve souvent sous forme de pastilles, de couleur blanche. Elle est corrosive mais très soluble dans l'eau.

  La soude ou les bases solubles, accélèrent la dissolution de la silice et de l'alumine (Venuat, 1984). L'importance est de former une solution avec un pH supérieur à 12, la soude $NaOH$ est favorable pour conférer ce pH. La soude agit comme un catalyseur tandis que la chaux et les sulfates agissent comme des réactifs selon Perrot (2011). La figure 1.23 présente l'évolution de la résistance mécanique en compression d'un liant contenant 80% de laitier, activé et non activé par la soude. Elle montre que la résistance augmente et ce, à très long terme.

- La carbonate de sodium

  Le carbonate de sodium comme activateur non siliceux, est un accélérateur de prise, c'est également un rigidifiant. Donc la plasticité diminue en augmentant la teneur de carbonate de sodium. Mais il accélère la dissolution de la silice et de l'alumine

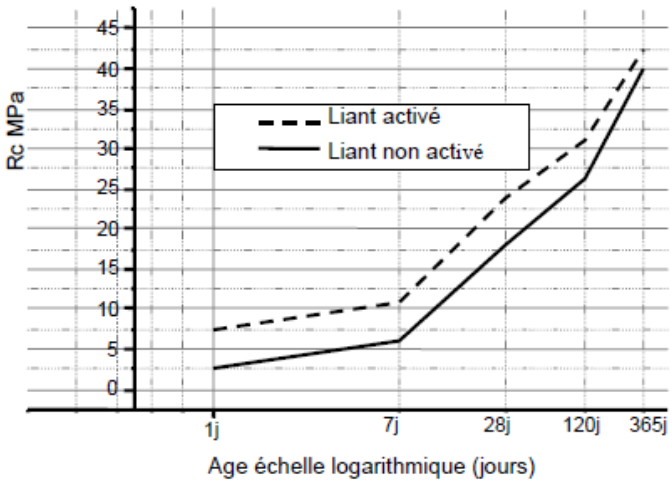



*Figure 1.23. Effet de l'activation par la soude sur la résistance du ciment au laitier, (Zeghichi et al., 2005).*

du laitier et facilite la réaction avec l'hydroxyde de calcium.

Le comportement mécanique et les mécanismes d'hydratation des laitiers de haut-fourneau activés avec des alcalins dépendent de plusieurs facteurs : la concentration et la nature de l'activateur, la surface spécifique du laitier, la température de cure.

La figure 1.24 présente l'évolution de la morphologie et de la micro structure d'une pâte de laitier avec du carbonate de sodium pendant 3 jours. Pendant 20 minutes, la précipitation de $CaCO_3$ qui mal cristallisé, s'est formée à la surface des grains de laitier. Jusqu'à 2 heures, la précipitation du $CaCO_3$ continue et la précipitation de C-S-H (silicate calcium hydraté) est importante également. A 1 jour, les grains sont presque entièrement recouverts par les gels C-S-H et la morphologie est dénommée « foil-like », (Jacquemot, 2014). Ensuite jusqu'à 3 jours, l'évolution de la structure décroît, mais la structure est plus dense.

Les oxydes majeurs des laitiers sont également présents dans la composition chimique du ciment Portland mais ils diffèrent en proportions. L'utilisation du laitier de Fos-sur-Mer permet de recomposer le liant dans un mélange de bétons et également donne la possibilité d'ajuster la teneur en laitier selon la résistance et la durabilité ciblée. Compte tenu des règlementations environnementales, le très faible impact environnemental du laitier moulu en fait un matériau indispensable dans l'industrie du BTP pour construire en respectant la nature et l'environnement. La production d'une tonne de laitier moulu émet de l'ordre de 20 $kg$ de $CO_2$, soit 38 fois moins que celle du ciment Portland de type CEM I ou CEM II, et évite l'extraction de 1.3 tonne de matières premières. C'est un

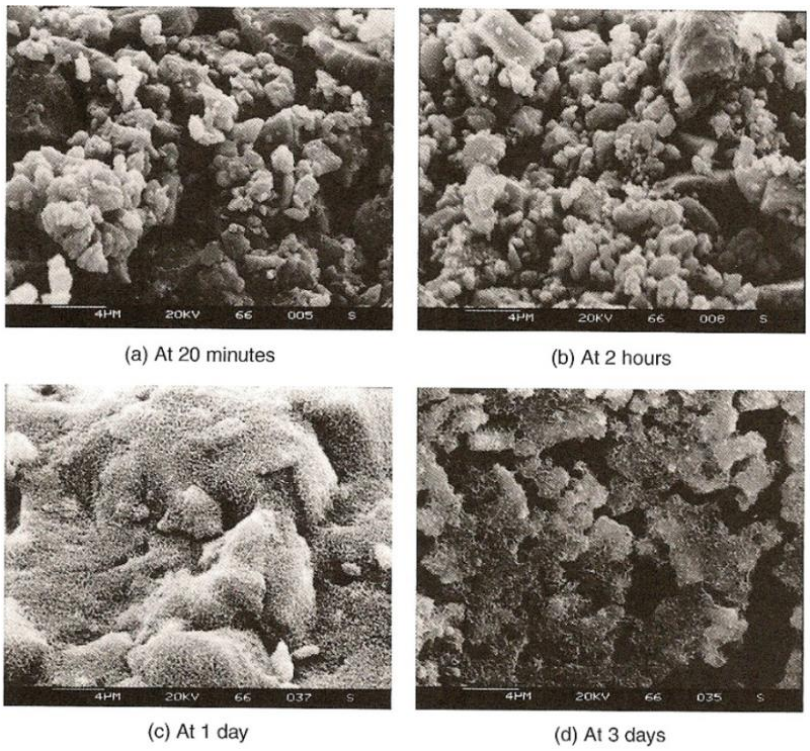



*Figure 1.24. Observations MEB du développement de la micro structure d'une pâte de laitier activée par du $Na_2CO_3$, (Shi, 1997).*

matériau qui a toutes les qualités pour séduire les prescripteurs, les maîtres d'ouvrages, les maîtres d'œuvres, les entreprises de construction et les industriels du béton.

### 1.2.4.7 Processus d'hydratation

En comparaison avec le ciment, le procédé d'hydratation du laitier est différent. Le ciment simplement peut s'hydrater avec l'eau, alors que le laitier haut-fourneau qui est vitrifié et possède de très fines particules n'est pas soluble dans l'eau. Il ne réagit pas rapidement au contact de l'eau. Il sera soluble dans une eau alcalinisée et donc a besoin d'un activateur ou un agent d'addition. Le processus d'hydratation du laitier est semblable à celui du ciment Portland. L'hydratation est comme une répétition de cycles dissolution-concentration-précipitation. Cette hydratation est responsable de la prise et du durcissement du laitier vitrifié. L'hydratation débute par la dissolution du laitier dans l'eau de gâchage basique. Cette dissolution aboutit à une solution basique concentrée, d'où résulte une précipitation de composés hydratés. Cette dissolution est possible lorsque le pH du milieu est supérieur 12. Le pH équilibre la dissolution-précipitation de l'hydroxyde de calcium. Cette précipitation fait à son tour chuter, la concentration des éléments dans la solution, ce qui permet la solubilisation

d'une nouvelle quantité de produit jusqu'à une concentration entraînant une nouvelle précipitation de composés hydratés.

La nature de l'activateur a une influence sur les produits d'hydratation. La figure 1.25 montre que les C-S-H (silicate de calcium hydraté), $C_4AH_13$ et $C_2ASH_8$ sont les produits d'hydratation dans le cas d'une activation par de la soude. Dron (1974) propose l'équation 1.5 stœchiométrique suivante pour l'hydratation du laitier :

$$C_5S_3A + 12H \rightarrow \frac{7}{3}C - S - H + \frac{1}{3}C_4AH_{13} + \frac{2}{3}C_2ASH_8 \tag{1.5}$$

Dans le cas d'une activation par du silicate de sodium, le produit principal C-S-H est accompagné de $C_4AH_{13}$. Dans le cas d'une activation par du carbonate de sodium, le produit principal C-S-H est accompagné de $C_4AH_{13}$ et de monocarboaluminate $C_3A.CaCO_3.12H_2O$ qui est obtenu par l'échange d'un ion $OH^-$ par un ion carbonate dans $C_4AH_{13}$.

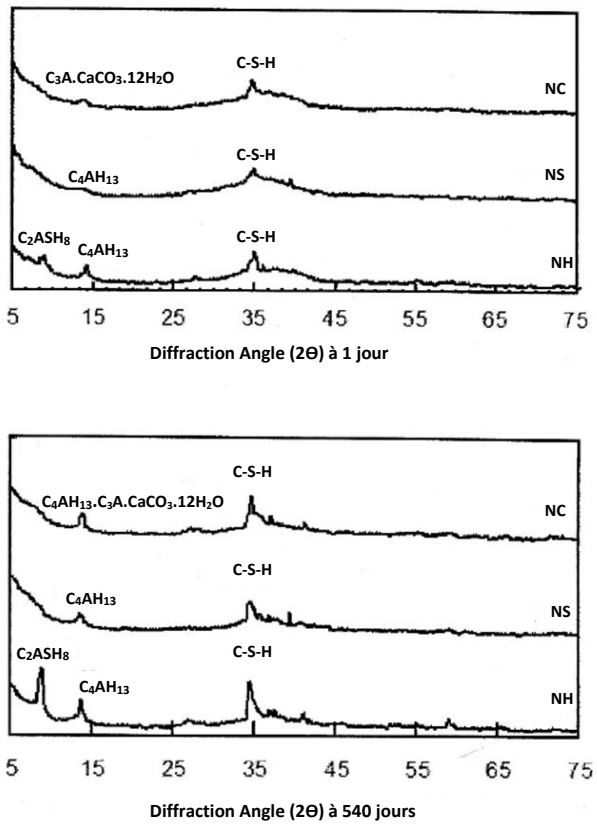



*Figure 1.25. Diffractogrammes de pâte de laitier activé par du $Na_2CO_3$ (NC), $Na_2O_3Si$ (NS), $NaOH$ (NH), (Jacquemot, 2014).*

Il y a dans un premier temps une augmentation du frottement interne du squelette, puis formation de ponts cristallins qui se rejoignent en formant un maillage qui entoure les

grains, constituant un ensemble cohérent. La fixation du maillage sur les grains, qui dépend de leur état de surface, est facilitée sur les surfaces rugueuses et anfractueuses (pourvues de cavités profondes et sinueuses). Ensuite, la précipitation des hydrates formés et leur arrangement cristallin conduisent à un développement des résistances mécaniques dans le temps, au fur et à mesure que se poursuit le phénomène. Les grains de laitiers étant plus lisses que les grains de clinker, les hydrates ont plus de mal à se développer sur ces grains et le développement des résistances mécaniques se trouve plus lent pour des ciments au laitier par rapport à des ciments Portland, (Houzé, 2013). Il existe certaines méthodes pour déterminer le degré d'hydratation du laitier. Il y a la méthode de dissolution, l'analyse d'image comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et la Résonance Magnétique Nucléaire du $^{29}Si$ (RMN).

### 1.2.5 Liant hydraulique et matrice liante

Un liant est un produit qui sert à lier, agglomérer en masse solide (état plastique) et unifier des particules solides. Les particules peuvent être de même nature ou constituer un mélange de différentes particules. Il en résulte une masse solide produite, moulable et qui avec le temps, forme une masse durcie. Les liants essentiellement sont utilisés dans la fabrication des colles, des peintures (constitué d'un liant, d'un solvant et de pigments) et des mortiers ... Il existe différents groupes de liants, ils sont souvent classés selon leur composition : liants minéraux et liants organiques. Dans le groupe des liants minéraux, les liants hydrauliques sont les plus importants quant à leur utilisation (chaux et ciment) et parmi les liants organiques, ce sont les liants hydrocarbonés qui sont les plus répandus (bitumes, goudrons ...).

Un liant hydraulique est un liant minéral possédant des propriétés hydrauliques (ou hydraulicité). Ce type de liant se forme et durcit par réaction chimique avec de l'eau et même sous l'eau. Les liants hydrauliques sont composés de silicates et aluminates de calcium anhydres.

Ils sont différents des liants hydrocarbonés comme les goudrons, bitumes utilisés pour la construction routière. Cela correspond à une cristallisation de produits hydratés plus ou moins stables. Cette définition concerne typiquement le ciment, mais aussi les cendres volantes et les laitiers de haut-fourneau. Ils possèdent la propriété très importante de durcir non seulement à l'air et dans les milieux humides mais aussi sous l'eau.

Les liants hydrauliques sont des composés à base de silicates et d'aluminates de calcium anhydres. Leur gâchage avec de l'eau provoque leur prise, c'est-à-dire la cristallisation

de produits hydratés plus stables. Ces produits hydratés ont des propriétés liantes qui peuvent se développer en l'absence d'air, sous l'eau, ce qui leur a valu cette dénomination de liants hydrauliques. Les liants hydrauliques peuvent être distingués selon 3 types.

- actif, sans l'addition d'un activant (chaux), c'est le cas des ciments Portland ;
- latent, avec l'ajout d'un activant (chaux), ce sont les laitiers de haut-fourneau, les cendres volantes et les pouzzolanes ;
- mixte, dans le cas d'un mélange actif-latent comme des mélanges ciment + cendres, ciment + laitiers, ciment + pouzzolanes.

La théorie de l'hydraulicité d'un liant doit coordonner plusieurs séries de phénomènes à savoir ; un phénomène chimique d'hydratation, un phénomène physique de cristallisation et un phénomène mécanique de durcissement.

La réaction d'hydratation est la suivante :

$$3CaO.SiO_2 + H_2O \rightarrow CSH + Ca(OH)_2 \tag{1.6}$$

Cette réaction selon l'équation 1.6, libère de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou Portlandite et des C-S-H ou silicates de calcium hydraté.

Les liants hydrauliques ont des applications multiples. Elles concernent le ciment, le traitement des sols, la confection de graves et sables traités avec des liants. La réalisation de bétons compactés routiers pour assises de chaussée. Ils intéressent les domaines des techniques routières et du béton. La catégorie des Liants Hydrauliques Routiers (LHR) convient seulement pour certaines utilisations : traitement des sols, confection de matériaux d'assises de chaussées, retraitement en place à froid des anciennes chaussées. Ils ne conviennent pas à la confection des bétons de ciment.

Un mélange de cendre et de ciment comme liant hydraulique a été proposé par plusieurs auteurs : Mozaffari et al. (2006), El-Ouazzani et al. (2013) et Vegas et al. (2009).

Un mélange de cendre avec du laitier est moins étudié. Bai et al. (2003) ont vérifié l'hydratation d'un mélange contenant 50% cendre et 50% laitier.

La figure 1.26 montre les diffractogrammes pour une cendre hydratée, un laitier hydraté et un mélange des deux après 28 jours. Le laitier reste amorphe même après 28 jours de cure et le mélange est plutôt cristallin.

Ce produit d'hydratation qui est cristallin a les mêmes phases que la cendre hydratée

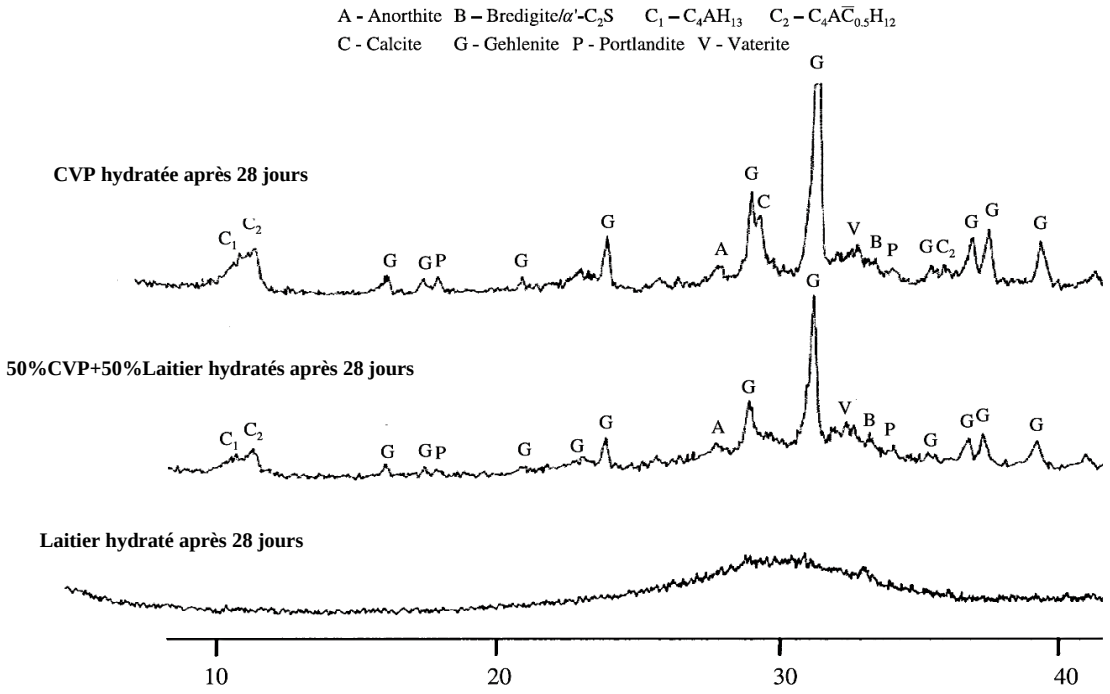



*Figure 1.26. Diffractogramme des rayons X pour une cendre volante papetière, laitier moulu et un mélange des deux, hydratés après 28 jours.*

(voir figure 1.26), c'est-à-dire, $C_4AH_13$ (pics $C_1$) et $C_4A\bar{C}_{0.5}\ H_{12}$ (pics $C_2$), bien que pour les pics $C_2$ l'intensité des pics a été diminuée par rapport à la cendre CVP hydratée. Aucun produit cristallin supplémentaire n'est observé.

La figure 1.27 présente la performance mécanique d'un certain nombre de mélanges de CVP-laitier avec des rapports CVP/laitier de 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 et 70/30 d'après Bai et al. (2003).

Ils ont également préparé des échantillons avec 100% CVP et 100% ciment comme témoins ; un ratio eau/liant égal à 0.5 a été utilisé pour tous les mélanges. Ce ratio eau sur liant a été choisi comme une valeur optimale, en ce sens que les pâtes ayant un contenu élevé en cendre volante étaient complètement inutilisables et que, les pâtes ayant un contenu élevé en laitier étaient très fluides.

Les résistances à la compression des mélanges de CVP-laitier et 100%CVP sont nettement inférieures à celles obtenues pour 100%ciment à tous les âges. Le témoin avec 100% CVP présente un développement particulièrement faible jusqu'à 90 jours. Bai et al. (2003) ont conclu que la composition d'un mélange optimal pour donner une résistance maximale est près de 50%CVP + 50%laitier. Les mélanges à partir de ce pourcentage présentent des résistances à la compression proche de 50% de celles d'une

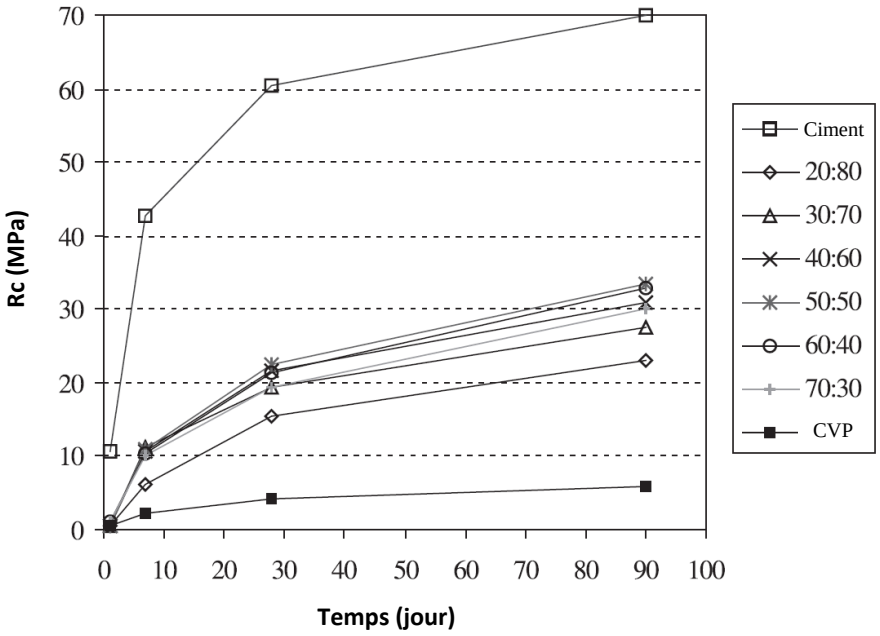



*Figure 1.27. Évolution de la résistance mécanique d'un ciment, d'une cendre volante papetière et de mélanges à base de cendre et laitier pour différentes proportions, (Bai et al., 2003).*

pâte de ciment Portland équivalente après 90 jours de cure.

Les mélanges de 60/40 et 70/30 (CVP/laitier) présentent plus ou moins la même résistance.

Gailius and Laurikietytė (2003) ont étudié également un mélange de CVP-laitier, les résultats obtenus montrent qu'il est possible de combiner de la cendre volante papetière en tant qu'un déchet et du laitier moulu en tant qu'un co-produit industriel pour produire un liant sans incorporer de ciment Portland.

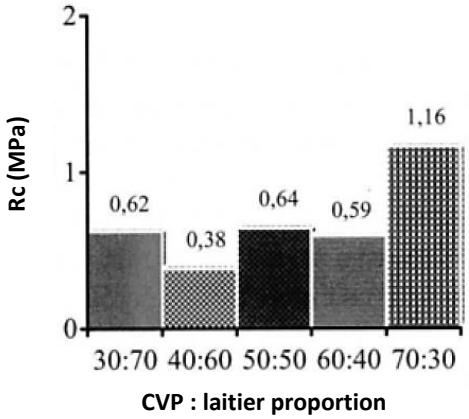



*Figure 1.28. Résistance en compression à 1 jour pour un mélange de cendre et de laitier moulu, (Gailius and Laurikietytė, 2003).*

Ils ont observé que la proportion optimale de CVP-laitier au jeune âge (après 1 jour) est près de 70/30, (voir figure 1.28).

### 1.2.6 Les domaines de valorisation concernés par les co-produits étudiés

Il existe différentes voies de valorisation des cendres volantes papetières et des laitiers moulus. Ces applications ont d'abord été abordées séparément en fonction de chaque co-produit.

#### 1.2.6.1 Dans l'industrie du ciment et du béton

Les cendres volantes peuvent être utilisées pour la fabrication de ciment et en remplacement du ciment dans des mélanges pour des bétons. Les cendres jouent le rôle de liants pozzolaniques. Le remplacement du ciment, de 5 à 20%, par des cendres volantes papetières a été étudié par plusieurs chercheurs. Sur la base des données récupérées, on peut conclure que les cendres de boues de papeterie, si elles sont substituées à 5% de ciment Portland, elles ont un effet positif sur les performances mécaniques du béton.

En raison de leur grande finesse et par conséquent d'une absorption d'eau élevée, elles nécessitent un dosage en eau plus élevé. Ainsi l'utilisation de cendres papetières ne doit pas être supérieure à 10% en poids de ciment. Les particules de cendres de boue de papier absorbent plus d'eau que le ciment, ce qui diminue l'ouvrabilité du mélange des bétons. Cette réactivité élevée est due à la présence de défauts superficiels qui se produisent au cours de la calcination des boues, des analyses de thermodesorption le confirment, (Ahmad et al., 2013).

Les cendres de papier peuvent contribuer activement au durcissement de la pâte de ciment. D'autre part, en raison de leur grande finesse et d'une absorption d'eau élevée, le dosage en cendres de papier ne doit pas être élevé. Afin de réduire, la teneur en eau d'environ 30%, on peut ajouter un superplastifiant, mais le dosage est toujours égal à 1% en poids du ciment (Fava et al., 2010).

Il existe un pourcentage optimum de substitution au ciment par des cendres volantes. Mohammed and Fang (2011) ont montré qu'il y a une diminution de la résistance à la compression avec l'augmentation du taux de cendres substituées. Dans la formulation de mortiers, le rapport eau sur liant est fixé entre 0.4 et 0.6 selon différentes études, (Fava et al., 2010).

De nombreuses recherches ont été menées pour essayer de valoriser comme additions dans l'industrie cimentaire les cendres volantes de papeterie mais également les boues de papeterie (quand elles ne font pas l'objet de calcination) (Ahmadi and Al-Khaja (2001), Mozaffari et al. (2006) et Mahmood and Elliott (2006)).

#### 1.2.6.2 Dans l'industrie d'agricole

Dans le domaine de l'agriculture, les cendres volantes, peuvent être utilisées comme des matières de traitement des sols et/ou des matières fertilisantes (engrais, amendements). Tout produit qui peut améliorer la qualité ainsi que leurs propriétés physiques, chimiques du sol et assurer la nutrition du sol et des végétaux ... sont potentiellement acceptables dans le domaine agricole, (Code rural, 2015). Des cendres volantes papetières seules ou en mélange avec d'autres co-produits, peuvent être valorisées dans ce domaine, comme amendement ou fertilisant.

Dans le cas d'un amendement, ces matériaux peuvent être utilisés comme des additifs dans les procédés de neutralisation des déchets. Dans l'agriculture, elles peuvent être utilisées pour l'amendement des terres agricoles. En effet ce type de cendres est capable de neutraliser les sols acides. Ayant un pH basique, on peut baisser le pH des sols acides et amender les sols. Les sols contiennent une grande quantité d'organismes vivants qui sont en interaction. Ils sont capables d'interactions directes avec les plantes. Les cendres réactivent la microflore, améliorent la qualité de la matière organique ce qui augmente la ressource en minéraux assimilables et permet donc le dynamisme des cultures. Elles se substituent à un amendement classique et coûteux, (Guerrere, 2014).

Dans le cas d'un fertilisant, les cendres qui contiennent des éléments minéraux Ca, K, Mg, Na et des phosphates en faible proportion, sont indispensables à la nutrition. En mélange avec d'autres produits, les cendres sont valorisées en épandage. Il existe aussi l'épandage sylvicole qui est similaire à l'épandage en terre agricole, mais cet apport vient plutôt aider à la croissance de différentes espèces d'arbres, dans divers types de sols et territoires logeant une faune et une flore diversifiées, (Zmamou, 2015).

# Chapitre 2

# Matériaux et méthodes

## 2.1 Introduction

L'objectif de cette section est de passer en revue les matériaux constitutifs des mélanges étudiés et de détailler les matériels et les méthodes expérimentales utilisés. Ceci pour établir les formulations des mélanges pour la conception des mortiers secs à base de cendres volantes papetières et de laitiers moulus de hauts-fourneaux. Deux formulations de base : sans ciment et avec ciment ont été étudiées.

Dans le chapitre précédant relatif à la bibliographie, l'origine, la composition et les propriétés de ces matériaux ont été expliquées en détails. L'objectif est de valoriser ces matériaux en tant qu'un nouvel éco-matériau et/ou un éco-liant.

Plusieurs mélanges avec différentes compositions ont été étudiés. Les paramètres d'étude ont concerné : la teneur en eau pour formuler la matrice liante, l'énergie de compactage, la présence ou non d'activateurs et l'utilisation ou non de ciment.

Selon la préparation des mortiers classiques conforme à la norme 196-1, les échantillons ont été confectionnés dans un moule de 4*4*16 $cm^3$. Après avoir contrôlé les dimensions et déduit les masses volumiques des différents mélanges, des essais de traction indirecte par flexion et compression simple ont été réalisés pour déterminer les résistances mécaniques respectives.

## 2.2 Matériaux

### 2.2.1 Cendres volantes papetières (CVP)

Les cendres volantes papetières sont des résidus issus de la combustion des boues de papier et de bois.

Le développement de ce type de sous-produit est une conséquence de la prise de conscience des industriels du papier et du carton de la nécessité de préserver les ressources forestières et de limiter la mise en décharge. Les caractéristiques physico-chimiques des cendres ont été présentés dans le chapitre 1.

Trois types de cendres ont été utilisés dans cette étude. Les types I et II de ces cendres sont issues de l'usine NorskeSkog Golbey et le type III, de l'entreprise UPM CD.

La figure 2.1 montre l'aspect visuel de ces cendres volantes papetières utilisées dans ces travaux. Les phases cristallines majeures sont : la géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$, la calcite $CaCO_3$, le quartz $SiO_2$, la chaux $CaO$ et le silicate de calcium $Ca_2SiO_4$.

Du point de vue chimique, la cendre de l'entreprise UPM CD (type III) est composée

*Figure 2.1. Aspects visuels des cendres volantes papetières.*

de chaux ($CaO$), de silice ($SiO_2$) et d'alumine ($Al_2O_3$). La composition chimique de ces cendres est présentée dans le tableau 2.1.

Selon la composition chimique des trois types de cendres, elles font toutes partie de la classe C, aussi appelée silico-calcique, grâce à la quantité élevée de $CaO$ et $MgO$. Notons que le type III a une quantité totale de $CaO$ et $MgO$ légèrement plus élevée que celles des types I et 2.

Pendant la combustion des boues, diverses réactions se produisent en fonction de la température. Aux alentours de 600 °C, la kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ se transforme en métakaolinite (silicate d'alumine) $Al_2Si_2O_7$. La métakaolinite présente une activité pouzzolanique. À plus forte température, la calcite va se décomposer en chaux vive $CaO$ et en dioxyde de carbone $CO_2$. Au-dessus de 900 °C, la métakaolinite va se combiner à la chaux vive pour donner de la géhlénite et de la silice, réduisant fortement l'activité pouzzolanique du produit, la propriété intéressante que l'on recherche dans un matériau pour fabriquer un liant (Dailly, 2007).

*Tableau 2.1. Composition chimique et pourcentage des oxydes des trois types de cendres dans la présente étude.*

| | $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $MgO$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | $MnO$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cendre type I | 50.70 | 19.90 | 10.40 | 1.17 | 2.49 | 1.01 | 0.60 | - | 0.44 | - |
| Cendre type II | 50.70 | 19.90 | 10.40 | 1.17 | 2.49 | 1.01 | 0.60 | - | 0.44 | - |
| Cendre type III | 50.94 | 26.42 | 14.49 | 1.78 | 2.71 | 0.69 | 0.64 | 0.26 | - | 0.04 |

Les cendres de type de I et II sont différentes au niveau de la taille des particules, mais elles ont la même composition chimique. Les distributions granulaires sont présentées dans la section 2.4.

### 2.2.2 Laitiers moulus

Le laitier de haut-fourneau est un co-produit issu de l'élaboration de la fonte. Un laitier est un produit cristallisé présentant de bonnes propriétés mécaniques qui ont orienté son utilisation vers la confection des voies de communication (route, ballast de chemin de fer) et également vers quelques applications dans le bâtiment. Selon le décret n ° 2002–540 du Ministère chargé de l'environnement relatif à la classification des déchets, les laitiers de haut-fourneau sont classés comme déchets non dangereux provenant de procédés thermiques.

Selon le mode de solidification, on obtient différents types de produits. Un premier type de laitier est un laitier vitrifié, obtenu par refroidissement brutal (trempe) par de l'eau sous pression ou à l'air. Un second type est un laitier cristallisé, obtenu par refroidissement lent à l'air, qui donne une roche dure (Guetteche and Houari, 2001).

En France, environ 80% des laitiers de haut-fourneau sont vitrifiés et 20% restent cristallisés. Les sites français de la production de laitiers de haut-fourneau vitrifiés se trouvent à Dunkerque et Fos-sur-Mer (Jacquemot, 2014). La production des laitiers cristallisés de hauts-fourneaux est d'environ 150 à 200 $kt/an$, ils sont obtenus par refroidissement à l'air libre en fosses (ArcelorMittal, 2015).

Les propriétés des laitiers ont été rappelées dans le chapitre contenant les éléments bibliographiques. Le laitier est donc un sous-produit de l'industrie issu de la fabrication de la fonte dans les hauts-fourneaux. Pour chaque tonne de fonte, la quantité de laitier produite dépend principalement de la masse des oxydes non réductibles enfournés, et inversement de la teneur en fer du minerai utilisé. L'application de ces laitiers est toujours limitée et pourtant la production annuelle de laitier est considérable. Une des applications actuelles se trouve être dans l'industrie du ciment. Le laitier obtenu sous forme de granulé lors d'un refroidissement rapide est ajouté sous forme broyée comme un composé aux ciments Portland. Sous cette forme broyée et en présence d'eau, il réagit avec la chaux, comme un liant ayant des propriétés hydrauliques.

Aujourd'hui le laitier moulu est utilisé en tant que constituant principal de certains types de ciment (CEM II, CEM III et CEM V) et aussi comme un additif pour le béton. Le laitier en tant qu'ajout cimentaire présente des caractéristiques intéressantes avec une composition constante. En France, la consommation annuelle de laitier dans les ciments est de l'ordre de 1.5 million de tonnes.

Dans la présente étude, on utilise un laitier moulu de l'entreprise ECOCEM

Materials France. C'est un laitier granulé de haut-fourneau, fabriqué pour son utilisation dans les bétons, les mortiers et coulis. L'entreprise récupère ce laitier granulé des hauts-fourneaux d'ArcelorMittal de Fos-sur-Mer et fabrique le laitier moulu sous un processus complètement contrôlé qui consiste à sécher, broyer et produire un produit final en poudre fine et blanche, voir la figure 2.2.

*Figure 2.2. Aspect visuel du laitier.*

Ce laitier moulu a officiellement pris le statut de produit commercial à partir de mars 2016. Ce produit ne contient pas de chrome soluble et n'est plus un déchet inerte. Il est composé des oxydes principaux : $CaO$, $Al_2O_3$, $SiO_2$ et $MgO$ dont les teneurs sont données dans le tableau 2.2.

*Tableau 2.2. Composition chimique et pourcentage des oxydes du laitier moulu dans la présente étude.*

| $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $MgO$ |
|---|---|---|---|
| 43 | 37 | 11 | 11 |

Il ne contient pas de chaux libre. Sa structure est vitreuse et possède les caractéristiques physiques suivantes :

- une surface spécifique Blaine : 400 $m^2/kg$ – 600 $m^2/kg$ ;
- une masse volumique absolue : 2.9 $tonnes/m^3$ ;
- une masse volumique apparente : 0.8 $tonne/m^3$ ;
- un pH de 10.89 ;
- un indice basicité de $I_2$=1.16 (caractéristique d'un laitier neutre ou peu basique) ;
- un indice qualité de $i$<12 (caractéristique d'un laitier qui présente des propriétés hydrauliques faibles).

### 2.2.3 Sable normalisé

Un sable normalisé CEN, certifié conforme NF EN 196-1 (sable normalisé ISO) est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché, criblé et préparé dans un atelier offrant toutes les garanties de qualité et de régularité.

Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun 1 350±5 $g$. Les sachets de sable ainsi conditionnés ont été fournis par la Société Nouvelle du Littoral (SNL), voir figure 2.3.

*Figure 2.3. Sable normalisé, a) carton de 16 sachets de sable, b) sachet de 1350 g et c) granulométrie du sable normalisé.*

La composition granulométrique est conforme aux exigences de la norme NF EN 196-1. Les analyses ont été faites par cette société et complétées par des contrôles de masse des sachets, des mesures du taux d'humidité et des contrôles de résistances mécaniques. Le tableau 2.3 présente la granulométrie de ce sable normalisé utilisé.

*Tableau 2.3. Granulométrie du sable déterminée par tamisage.*

| Tamis ouverture des mailles ($mm$) | Refus cumulés (%) |
|---|---|
| 0.08 | 99±1 |
| 0.16 | 87±5 |
| 0.50 | 67±5 |
| 1.00 | 33±5 |
| 1.60 | 7±5 |
| 2.00 | 0 |

La taille des grains (granulométrie) se situe entre 0.016 $mm$ et 2 $mm$. Quand les grains mesurent moins de 0.016 $mm$, on parle de limon et au-dessus de 2 $mm$, on parle de sable grossier ou de gravier.

### 2.2.4 Ciment

Le ciment a été fourni par la société Ciments Calcia, cimenterie de Ranville (Calvados).

Le type de ciment utilisé est un Ciment Portland CEM I 52.5 N, (EN 197-1). Les usages prévus pour ce type de ciment concernent la préparation de béton, mortier, coulis et autres mélanges destinés à la construction et à la fabrication de produits de construction. La composition chimique de ce ciment est donnée dans le tableau 2.4. Les éléments chimiques majeurs sont le calcium, le silicium (64.5% $CaO$ et 19.4% $SiO_2$) ainsi que l'aluminium et le fer (4.8% $Al_2O_3$ et 3.9% $Fe_2O_3$).

*Tableau 2.4. Composition chimique du ciment CEM I 52.5.*

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | $MnO$ | $CaO$ | $MgO$ | $SO_3$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $S^-$ | $Cl^-$ | L.O.I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19.40 | 4.80 | 3.90 | 0.30 | 0.00 | 64.50 | 1.20 | 2.60 | 0.81 | 0.11 | 0.30 | 0.05 | <0.007 | 2.20 |

L'analyse minéralogique du ciment est dans la fiche de produit en annexe A. Les phases principales sont l'alite et la bélite ($C_3S$ et $C_2S$) qui sont les phases liantes majeures des ciments Portland. L'aluminate de calcium ($C_3A$) et la brownmillerite ($C_4AF$) sont également présents dans le ciment.

Du point de vue des propriétés physiques, la masse volumique absolue de ce type de ciment est 3.14 $g/cm^3$ et la surface Blaine est de 4150 $cm^2/g$.

### 2.2.5 Activateurs

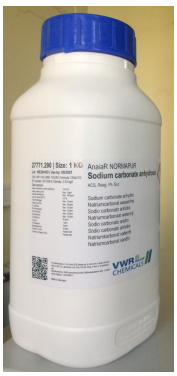
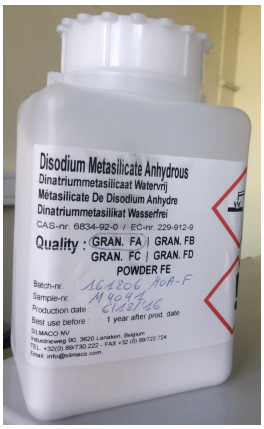
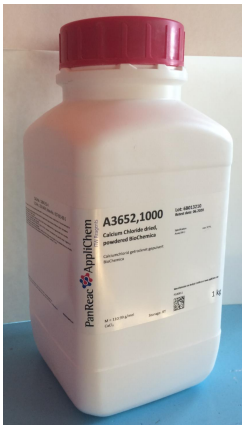
Les activateurs utilisés sont les suivants : du carbonate de sodium, du métasilicate de sodium et du chlorure de calcium. Le tableau 2.5 fournit les informations concernant les propriétés physiques et chimiques de ces activateurs. Ils sont tous à l'état de poudre et solubles à l'eau. Le carbonate sodium est proposé par la société VWR, le métasilicate de sodium par la société SILMACO et le chlorure de calcium est proposé par la société PanReac, AppliChem.

Un mélange de cendres volantes et de laitiers, activé par les alcalins peut être une alternative au remplacement de ciments Portland ; ces derniers ont un impact environnemental négatif. L'activation de laitiers et cendres volantes par du carbonate de sodium a été moins étudiée dans les travaux de recherche. Par rapport à d'autres activateurs classiques comme la soude $NaOH$, le carbonate de sodium donne une résistance peu élevée aux jeunes âges en raison de son pH qui est plus faible, mais il peut fournir une résistance plus élevée à long terme (Abdalqader et al., 2016).

Cette résistance plus élevée à long terme est due à la présence des ions de $CO_3^{2-}$ qui provoquent la formation de composés carbonatés améliorant les résistances mécaniques (Wang et al., 1994).

Différents dosages de ces activateurs ont été ajoutés aux mélanges pour étudier leurs effets et aussi optimiser leur quantité.

*Tableau 2.5. Identification des activateurs utilisés.*

| | |
|---|---|
|  | Produit : VWR International<br>Nom commercial : Sodium carbonate AnalaR<br>Formule des molécules : $Na_2CO_3$<br>Poids moléculaire : 105.99 $g/mol$<br>État : solide<br>Couleur : blanc<br>Odeur : aucune<br>pH : 11.5 (20 ° C)<br>Masse volumique : 2.53 $g/cm^3$<br>Solubilité à 20 ° C : 220 $g/l$ |
|  | Produit : SILMACO (Silicate manufacturing company)<br>Nom commercial : Sodium Métasilicate Anhydrous<br>Formule des molécules : $Na_2O.SiO_3$<br>Poids moléculaire : 138.07 g/mol<br>État : solide<br>Couleur : blanc<br>Odeur : aucune<br>pH $>$ 12.5 (20 ° C)<br>Masse volumique : 0.9 – 1.3 $g/cm^3$<br>Solubilité à 20 ° C : 175 $g/l$ |
|  | Produit :PanReac, AppliChem<br>Nom commercial : Calcium chloride dried, powdered biochemical<br>Formule des molécules : $CaCl_2$<br>Poids moléculaire : 110.99 $g/mol$<br>État : solide<br>Couleur : blanc<br>Odeur : aucune<br>Masse volumique : $2.15 \times 10^3$ $kg/m^3$<br>Solubilité à 20 ° C : 745 $g/l$ |

## 2.3 Techniques expérimentales et d'analyses

### 2.3.1 Granulométrie laser

La granulométrie de ces matériaux en tant que 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. La taille des particules des matériaux constitutifs des mélanges est déterminée par une analyse granulométrique laser sur un granulométre laser de type Beckman Coulter LS13320, (voir figure 2.4).

*Figure 2.4. Granulomètre laser Beckman Coulter LS13320.*

Le principe de la méthode est le suivant : lorsque la lumière éclaire une particule, dont la constante diélectrique diffère de 1, elle est absorbée, ou diffusée, ou les deux à la fois, selon sa longueur d'onde et les propriétés optiques de la particule.

Cette lumière diffusée est la somme de trois composantes : réfraction, réflexion et diffraction. Cette méthode de mesure considère la particule comme sphérique et se base sur deux modèles mathématiques à savoir :

- le modèle de Mie est issu des équations de Maxwell.
- le modèle de Fraunhöffer considère les particules comme des disques plats et opaques. (Brunaud, 2016).

### 2.3.2 pH mètre

La mesure de pH se fait avec le dispositif d'un pH-mètre de METTLER TOLEDO, (figure 2.5). Ce pH mètre est destiné à une mesure précise et fiable du pH et également du redox, de la concentration ionique, de la conductivité et de l'oxygène. Le pH-mètre est constitué d'un boitier électrique portable permettant l'affichage de la valeur numérique

de pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure. L'étalonnage du pH-mètre a été réalisé avec deux solutions tampons (pH 7 et 10).

*Figure 2.5. pH-mètre Seven2Go, METTLER TOLEDO.*

### 2.3.3 Presse de compression simple et de flexion

La machine d'essais mécaniques utilisée dans cette étude est une presse hydraulique de la société IGM (Ingénierie Générale de Mesures). Cette société est un fabricant français de matériel de laboratoire d'essais sur matériaux. La machine au presse universelle d'une capacité de 50 et 250 $kN$ est conforme à la norme européene NF EN 196-1 pour des études du comportement des matériaux en compression et traction par flexion pour des éprouvettes prismatiques de dimensions 4*4*16 $cm^3$.

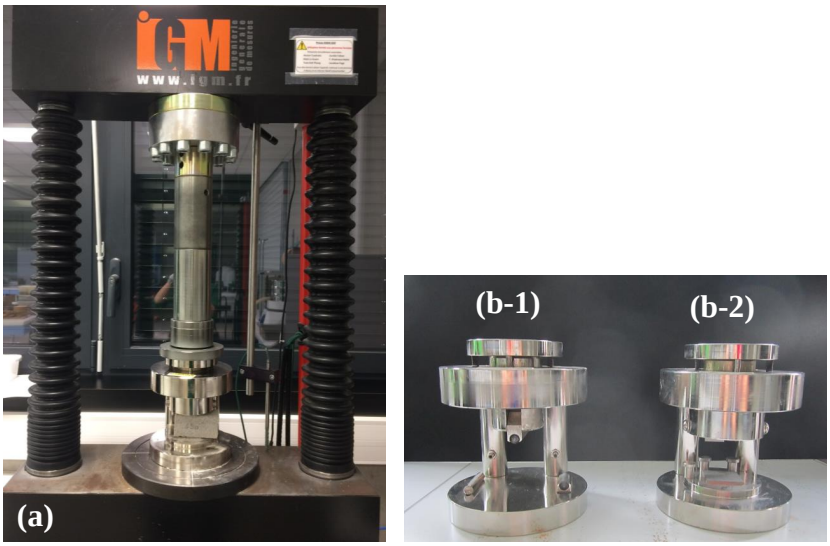



*Figure 2.6. Essais mécaniques, a) machine d'essai de résistance mécanique, b-1) dispositif de flexion et b-2) dispositif de compression.*

La presse est munie de deux dispositifs adaptés à l'essai de compression simple et à la flexion (voir figure 2.6). La presse est pilotée soit en effort ou en déplacement. Pour nos essais la charge a été appliquée verticalement sur la face supérieure de l'éprouvette prismatique (traction par flexion) et cubique (compression) jusqu'à la rupture avec une vitesse de chargement fixe d'après la norme NF EN 196-1.

Tout d'abord les éprouvettes sont soumises à un essai de flexion en trois points sur le dispositif de flexion (voir figure 2.6, b-1). L'éprouvette est placée sur le dispositif de la presse correspondant, avec une distance de 100 $mm$ entre les deux appuis. Elle est ensuite sollicitée jusqu'à sa rupture. La résistance à la flexion est calculée selon l'équation 2.1 :

$$R_f = \frac{3.F_{f,max}.L}{2.b.h^2} \tag{2.1}$$

avec :

- $R_f$ la résistance en flexion du mortier $(MPa)$ ;
- $F_{f,max}$ la charge maximale en flexion provoquant la rupture $(N)$ ;
- $L$ la distance entre les appuis $(mm)$ ;
- $b, h$ respectivement la largeur et la hauteur de l'éprouvette $(mm)$.

Dans le cas d'échantillons 4*4*16 $cm^3$, $b$=$h$=$a$=40 $mm$ et l'équation 2.1 va se simplifier et donner l'équation 2.2 :

$$R_f = \frac{1.5.F_{f,max}.L}{a^3} \tag{2.2}$$

Ensuite l'essai de compression est effectué sur les deux moitiés du prisme rompu à l'essai de la flexion avec le dispositif adéquant (figure 2.6, b-2) . Comme la norme l'exige, trois éprouvettes prismatiques ont été testées par formulation. La résistance à la compression est calculée selon l'équation 2.3 :

$$R_c = \frac{F_{c,max}}{b.h} \tag{2.3}$$

avec :

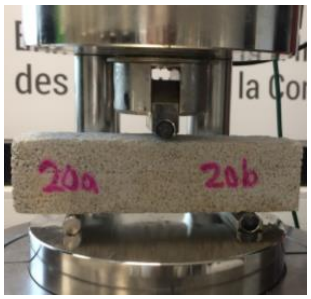
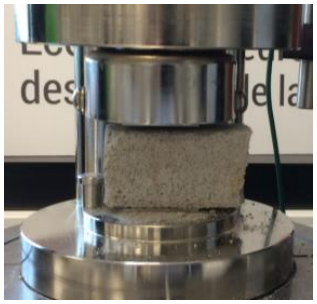
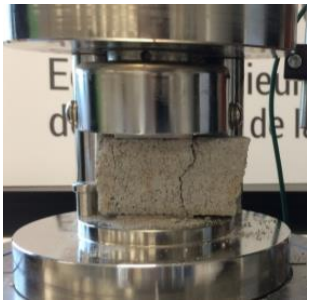
- $R_c$ la résistance en compression du mortier $(MPa)$ ;
- $F_{c,max}$ la charge maximale en compression provoquant la rupture $(N)$ ;
- $b, h$ respectivement la largeur et la hauteur de l'éprouvette $(mm)$

Pour nos échantillons de 4*4*16 $cm^3$, l'équation 2.3 devient l'équation 2.4 :

$$R_c = \frac{F_{c,max}}{1600} \tag{2.4}$$

Le tableau 2.6 montre l'aspect visuel des éprouvettes testées avant et après essai.

*Tableau 2.6. Essais mécaniques de flexion et de compression.*

| | |
|---|---|
|  | |
| Éprouvette avant essai de flexion en 3 points | Rupture en traction par flexion |
|  |  |
| Éprouvette avant essai de compression simple | Rupture en compression simple |

### 2.3.4 Calorimétrie semi-adiabatique

La chaleur d'hydratation des mortiers au cours de temps peut être mesurée par calorimétrie semi-adiabatique, selon la norme NF EN 196-9. L'essai a pour but de mesurer en continu la chaleur d'hydratation d'un liant au cours de temps.

La méthode s'applique à tous les ciments et liants hydrauliques, quelle que soit leur composition chimique. Dans notre étude, on s'est intéressé au procédé d'hydratation pour chaque formulation au cours de temps, jusqu'à 24h. On a ainsi pu observer les différences au cours de l'hydratation des mélanges étudiés comparativemant au ciment pour un mortier normal.

L'essai consiste à introduire un échantillon de mortier d'une formulation, fraîchement préparé d'après la norme européenne NF EN 196-1, dans le calorimètre afin de vérifier

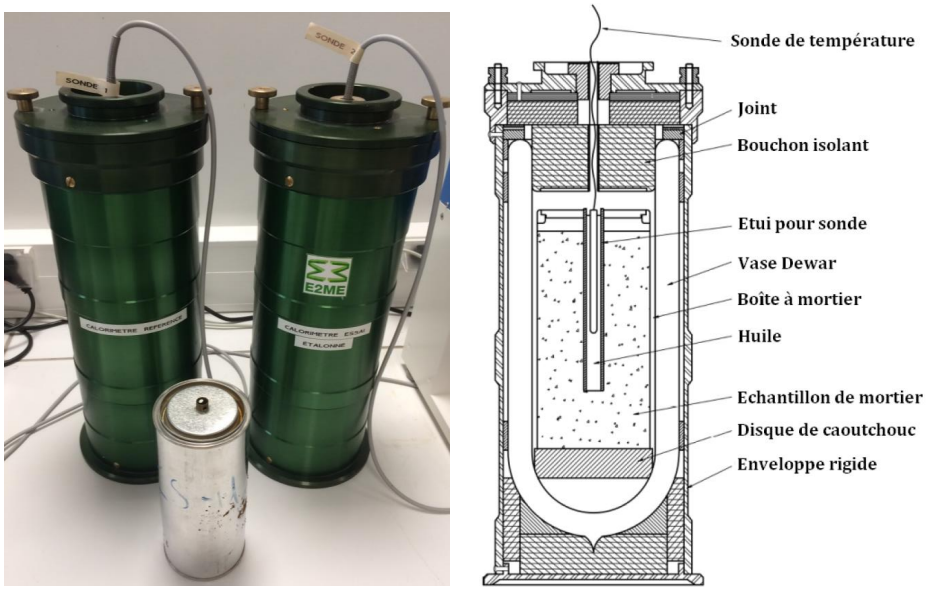



*Figure 2.7. Calorimètre semi-adiabatique (NF EN 196-9).*

l'évolution de la température et la quantité de chaleur dégagée. Cette évolution et l'échauffement de l'échantillon est comparé à la température d'un échantillon inerte dans un calorimètre de référence, (voir la figure 2.7).

### 2.3.5 Masse volumique par pycnomètre à hélium

La mesure de la masse volumique absolue de la cendre, du laitier et du sable a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type AccuPyc II 1340 de la marque Micromeritics (voir figure 2.8).

*Figure 2.8. Pycnomètre à hélium.*

Il permet d'effectuer une mesure précise du volume de la phase solide d'un échantillon de masse connue. En effet, le principe de mesure est d'introduire l'hélium dans une enceinte de référence avec une pression connue et étendre ensuite ce gaz dans l'enceinte qui contient l'échantillon en mesurant la nouvelle pression de l'échantillon.

Cette méthode de mesure est adaptée aux solides poreux à porosité ouverte car l'hélium est de faible diamètre atomique et pénètre facilement dans les pores. Notons qu'il s'agit d'une masse volumique « réelle » puisque la porosité inaccessible à l'hélium ne peut être prise en compte dans cette méthode d'analyse.

### 2.3.6 Surface spécifique par la technique BET

La surface spécifique d'un matériau désigne la surface de ce dernier relativement à sa masse. Elle s'exprime donc en $m^2/g$ dans le système international. Elle dépend de la taille des particules, de leur forme et de leur état de surface. Une méthode d'évaluation de la surface spécifique est la technique dite « BET », pour Brunauer, Emmett et Teller, à l'origine de la théorie d'adsorption utilisée (Brunauer et al., 1938).

Cette technique s'appuie sur la propriété d'un gaz, en l'occurrence le diazote, à être physiquement adsorbé sur les surfaces qui lui sont accessibles. Le modèle BET est fondé sur plusieurs hypothèses :

- L'adsorption du gaz est purement physique : les forces mises en jeu sont de type Van der Waals, en particulier la contribution London.
- En extension de la théorie de Langmuir (adsorption monocouche), le modèle BET permet d'envisager une adsorption multicouche des molécules de gaz. La première couche est fortement adsorbée sur la surface solide suivant le modèle de Langmuir. Ensuite, chaque couche de molécules sert de site d'adsorption à une nouvelle couche, d'où une propagation des forces d'adsorption.
- Pour toutes les couches autres que la première couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.
- Il n'existe aucune interaction latérale entre les molécules de gaz adsorbées.

Avec les hypothèses posées, la relation BET s'écrit selon l'équation 2.5 :

$$\frac{P}{P_0} \times \frac{1}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{CV_m} \tag{2.5}$$

avec :

- $P$ la pression d'équilibre $(Pa)$ ;
- $P_0$ la pression de vapeur saturante de l'espèce adsorbée à la température d'adsorption $(Pa)$ ;
- $V$ le volume de gaz adsorbé $(cm^3)$ ;

- $V_m$ le volume de $N_2$ adsorbé au sein de la première monocouche ;
- $C$ la constante BET dépendante de l'affinité entre le solide et le gaz.

En définitive, l'équation BET est linéaire de la forme $A\frac{P}{P_0} + B$, avec comme coefficient directeur $A = \frac{C-1}{CV_m}$ et comme ordonnée à l'origine $B = \frac{1}{CV_m}$.

L'équation BET assure l'obtention de $V_m$. Connaissant cette valeur ainsi que celle de l'encombrement $\sigma_m$, c'est-à-dire l'aire occupée par une molécule adsorbée en couche monomoléculaire, la surface spécifique s'obtient avec l'équation 2.6 :

$$S_{BET} = \frac{\sigma_m \times N_A \times V^0}{V_m} \tag{2.6}$$

avec :

- $\sigma_m$ l'encombrement $(m^2)$ ;
- $N_A$ le nombre d'Avogadro $(mol^{-1})$ ;
- $V^0$ le volume molaire du gaz adsorbé $(m^3)$ ;
- $V_m$ le volume adsorbé dans la première monocouche $(m^3)$.

*Figure 2.9. Appareil Micromeritics Tristar II Plus pour la mesure BET.*

Rapportée à la masse de l'échantillon analysé, $S_{BET}$ peut alors être exprimée en $m^2/g$. Les mesures de surface spécifique BET ont été conduites sur un appareil de type Micromeritics Tristar II Plus (voir figure 2.9). Préalablement aux analyses, une opération dite de dégazage est nécessaire afin de désorber les molécules présentes sur les

surfaces des particules solides, comme l'eau notamment. La mesure a été effectuée sur une durée de 10 h à la température de 77 K. Cette température relativement faible a été choisie dans l'optique de limiter l'altération des minéraux et de la matière organique éventuellement présente dans l'échantillon analysé.

### 2.3.7 Diffraction des rayons X

Les composés cristallins et la vitrification de matériaux peuvent être mis en évidence par la technique de diffractométrie des rayons X ; c'est une technique expérimentale permettant la caractérisation cristallographique d'un échantillon solide. Cette technique permet de caractériser qualitativement et semi-quantitativement des composés hydratés cristallins de systèmes cimentaires.

La diffraction des rayons X consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité des rayons X qui sont diffusés selon l'orientation de l'espace. Les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes.

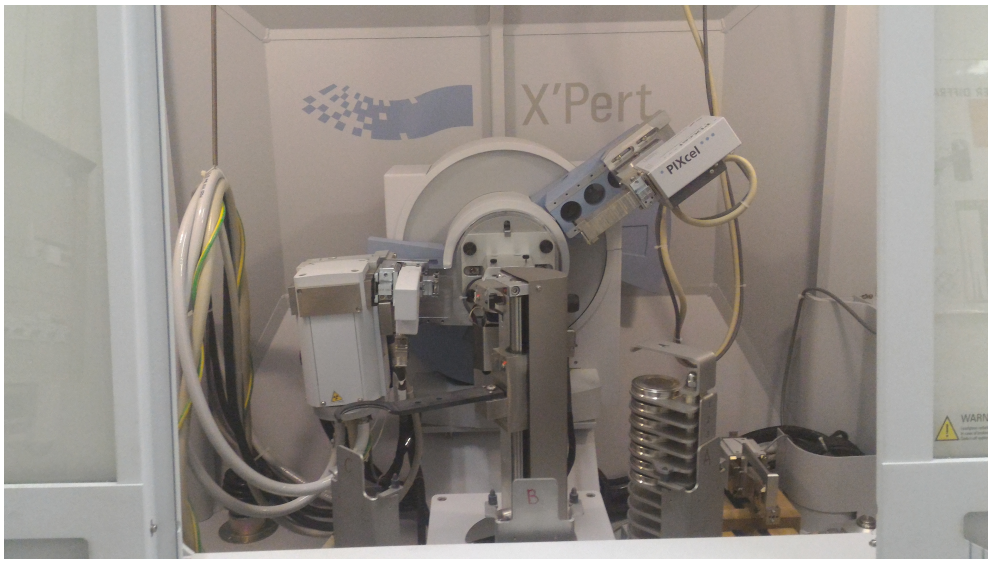



*Figure 2.10. Diffractomètre de diffraction des rayons X.*

Dans cette technique, l'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. Les plans réticulaires vont être capables de diffracter l'onde électromagnétique incidente dans les conditions définies par la loi de Bragg donnée par l'équation 2.7 :

$$2d.\sin\theta = n.\lambda \tag{2.7}$$

avec :

- $d$ la distance interréticulaire entre les plans ;
- $\theta$ l'angle formé entre le rayon incident et la famille de plan considérée ;
- $n$ l'ordre de diffraction ;
- $\lambda$ la longueur d'onde de la radiation incidente.

Les analyses diffractométriques ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériauxsur (CRISMAT, ENSI Caen), sur un diffractomètre 2-cercles XPert Pro MPD Panalytical, géométrique thêta-thêta, équipé d'un tube avec anticathode de $Cu$ ($K_{\alpha 1}$=1.54059 A et $K_{\alpha 2}$=1,54441 A) et d'un détecteur Pixcel 1D (voir figure 2.10).

## 2.4 Étude spécifique pour les matériaux constitutifs des mélanges

### 2.4.1 Analyse granulométrique

La granulométrie a pour objet de mesurer les dimensions et les variations de la taille des grains d'un produit. C'est une étude de la distribution statistique des tailles d'une collection d'éléments finis de matière naturelle ou fractionnée. (Melcion, 2000).

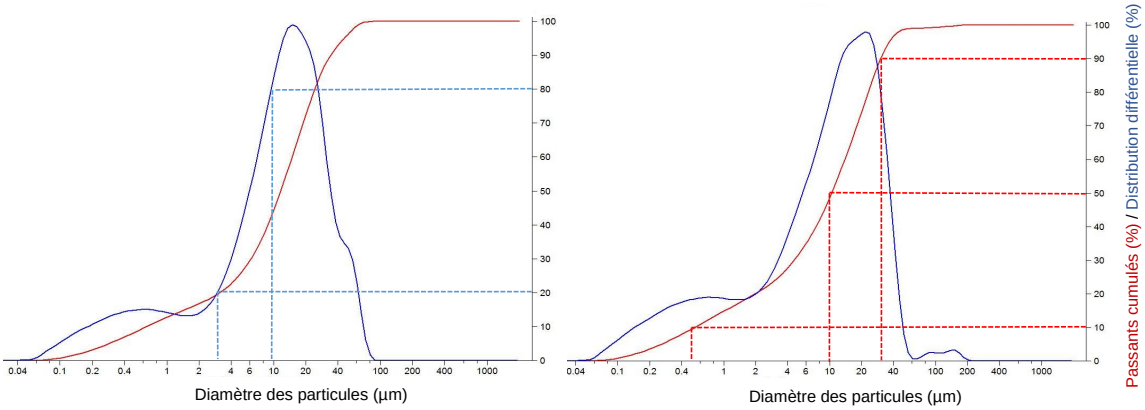



*Figure 2.11. Granulométrie des particules de cendres volantes papetières (à gauche) et du laitier moulu (à droite).*

La granulométrie se représente graphiquement, selon deux types de courbes : une courbe différentielle et une courbe cumulée. Elles sont totalement liées l'une à l'autre. Les figures 2.11 montrent la distribution granulométrique différentielle (courbe bleue) des cendres et des laitiers moulus. La distribution différentielle donne la quantité relative à chaque taille de particules. Dans le cas de granulométrie laser, les résultats de la distribution différentielle sont exprimés par volume. Par exemple, pour ce qui est observé ici sur la figure 2.11 de gauche, à l'aide des lignes pointillées horizontales et

verticales, on peut déterminer que la quantité différentielle, par volume, à 3 $\mu m$ est environ de 20% tandis qu'à 10 $\mu m$, elle est d'environ 80%. Par conséquence, la distribution différentielle indique que la quantité pour 10 $\mu m$ est 4 fois plus grande que la quantité par volume pour les particules à 3 $\mu m$ (Weiner, 2011).

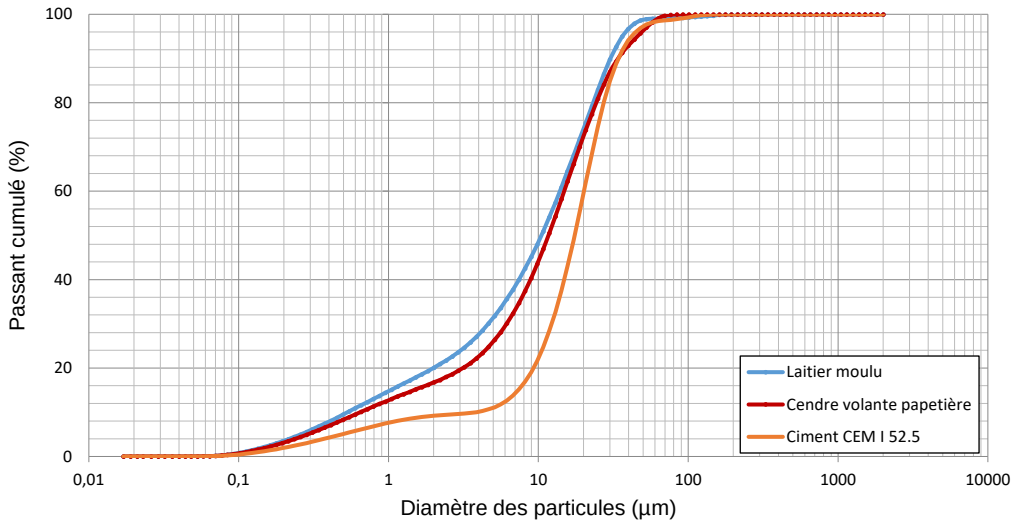



*Figure 2.12. Courbes granulométriques des cendres volantes papetières, des laitiers moulus et du ciment.*

Sur la figure 2.11, les deux courbes sont quasi monomodales entre 1 $\mu m$ et 100 $\mu m$ (un seul pic) avec une distribution symétrique. C'est-à-dire que la distribution est homogène et il n'existe pas plusieurs populations, les particules ont la même taille moyenne.

À partir des distributions granulométriques cumulées (figure 2.11, courbes en rouge), trois diamètres caractéristiques de chaque distribution sont déterminés ($D_{10}$, $D_{50}$ et $D_{90}$). $D_{50}$ est le diamètre pour lequel 50% des grains en nombre sont plus petits, il représente la taille moyenne des grains. $D_{10}$ et $D_{90}$ sont définis de la même façon et caractérisent la taille des fractions respectivement les plus fines et les plus grossières (Azar, 2009). D'après la figure 2.11 et à l'aide des lignes pointillées rouges, on trouve les diamètres caractéristiques. Par exemple le diamètre de $D_{50}$ est voisin de 10 $\mu m$. Le récapitulatif des diamètres des matériaux principaux est donné dans le tableau 2.7.

*Tableau 2.7. Caractéristiques granulométriques des cendres volantes papetières, des laitiers moulus et du ciment.*

| | $D_{10}$ ($\mu m$) | $D_{50}$ ($\mu m$) | $D_{90}$ ($\mu m$) |
|---|---|---|---|
| Laitier moulu (présente étude) | 0.53 | 10.49 | 30.32 |
| Cendre volante papetière (type I) | 0.65 | 11.68 | 34.14 |
| Ciment CEM I 52.5 (présente étude) | 3.78 | 17.46 | 34.31 |

La figure 2.12 montre la granulométrie cumulative de la cendre volante papetière, du laitier moulu et du ciment. On peut observer que les deux courbes de la cendre volante et du laitier ont plus ou moins la même tendance avec l'existence de légères différences dans leur allure, en forme d'un S à forte pente. La courbe du ciment s'écarte légèrement des deux autres courbes. Plus la pente est forte et bien redressée, les poudres sont très homogènes (Saidi et al., 2004).

### 2.4.2 Mesure de pH

Avant de manipuler ces matériaux, on a vérifié leur comportement au contact avec de l'eau et mesurer leur pH. Une des conditions de la dissolution d'un laitier est d'avoir un pH minimum égal à 10 (Aßbrock et al., 2007). Un pH 10 est le pH où la solubilité de $SiO_2$ et $Al_2O_3$ commence à augmenter. En conséquence, il est important de connaitre le pH des mélanges à base de ces matériaux.

Pour ce faire, on a préparé une solution de chaque matériau avec de l'eau et puis des mélanges à base de cendre volante et de laitier avec différentes proportions pour vérifier l'effet probable de la quantité de chaque constituant sur le pH total du mélange. La quantité d'eau est définie par le ratio eau/liant. Le liant est l'ensemble des quantités de cendre et de laitier. On a choisi trois ratios différents : 0.4, 0.5 et 0.8. Le pH peut évoluer pendant les premières 30 minutes. Le tableau 2.8 rassemble les différentes valeurs de pH.

*Tableau 2.8. Valeurs de pH mesurées pour les cendres volantes papetières (CVP type I) et les laitiers moulus à différents ratios eau/liant (E/L).*

| Mélange | pH de départ | pH après 10 min | pH après 45 min | pH moyen |
|---|---|---|---|---|
| CVP+eau | 11.12 | 11.17 | 11.21 | 11.17 |
| Laitier+eau | 8.27 | 9.28 | 9.25 | 8.93 |
| 70%CVP+30%laitier (E/L=0.8) | 10.86 | 10.72 | 10.89 | 10.82 |
| 70%CVP+30%laitier (E/L=0.5) | 10.56 | 10.51 | - | 10.54 |
| 70%CVP+30%laitier (E/L=0.4) | 10.48 | -* | - | 10.48 |
| 50%CVP+50%laitier (E/L=0.8) | 10.93 | 10.86 | 10.93 | 10.91 |
| 50%CVP+50%laitier (E/L=0.5) | 10.92 | 10.92 | - | 10.92 |
| 50%CVP+50%laitier (E/L=0.4) | 10.84 | - | - | 10.84 |

Note : * pas de mesure, parce que le mélange est devenu solide.

Deux mélanges ont été préparés. Ils se composent de 70% CVP + 30% laitier, et de 50% CVP + 50% laitier ; trois ratios différents E/L de 0.8, 0.5 et 0.4 ont été considérés. D'après les essais réalisés et les mesures de pH effectuées, on a observé un pH de 11 pour la cendre volante et un pH voisin de 9 pour le laitier. Le pH reste toujours basique.

On a constaté, quelle que soit la proportion des constituants pour un mélange, le pH reste voisin de 10.8.

*Tableau 2.9. Aspect visuel des mélanges de cendres volantes papetières et de laitiers moulus selon différents ratios eau/liant.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70% CVP + 30% laitier | | | |
| | E/L = 0.4 | E/L = 0.5 | E/L = 0.8 |
| 50% CVP + 50% laitier | | | |
| | E/L = 0.4 | E/L = 0.5 | E/L = 0.8 |

Le tableau 2.9, présente l'aspect visuel de chaque mélange préparé à la main pour vérifier leur maniabilité. Il est clair que le mélange préparé avec le ratio E/L le plus élevé, égal à 0.8, se présente sous forme liquide. Les mélanges commencent à durcir dans le temps. Le but est aussi de comparer la consistance d'un mélange CVP-laitier par rapport à celle de mortier normal. Notre critère était de trouver le ratio E/L optimal afin d'avoir la possibilité de compacter le mélange. Il est évident que le ratio optimal est entre 0.5 et 0.8.

### 2.4.3 Mesure de la masse volumique apparente et absolue

La masse volumique des particules solides correspond à la moyenne des mesures effectuées sur trois échantillons représentatifs dans le tableau 2.10. A part, la mesure de la masse volumique absolue à l'aide du dispositif utilisé, le pycnometre à hélium, la masse volumique apparente a été mesurée également pour les matières premières.

La masse volumique apparente est les rapport entre la masse de matériau et le volume apparent des grains de matière. Le rapport tient compte des vides interstitiels et des vides liés aux pores du matériau. Le tableau 2.10 montre ces valeurs. 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 mélange cimentaire comme le cas d'un mortier ; ce sont les granulats, dont le dosage est bien supérieur au ciment qui sont les éléments principaux.

*Tableau 2.10. Masses volumique apparente et absolue pour la cendre volante papetière, le laitier, le ciment et le sable.*

| Matériau | Masse volumique apparente ($g/cm^3$) | Masse volumique absolue ($g/cm^3$) |
|---|---|---|
| Cendre volante (type I) | 0.86 | 2.87 |
| Laitier moulu | 0.77 | 2.94 |
| Ciment | 0.99 | 3.14 |
| Sable | 1.48 | 2.64 |

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

### 2.4.4 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique BET représente une surface spécifique qui a été mesurée à partir de l'adsorption d'azote. Les surfaces spécifiques BET de la CVP, du laitier et du ciment ont été analysées par cette technique. Le tableau 2.11 synthétise les résultats obtenus.

*Tableau 2.11. Surface spécifique BET des matières premières.*

| | Cendre volante(type I) | Laitier moulu | Ciment |
|---|---|---|---|
| BET ($m^2/g$) | 2.12 | 0.70 | 0.91 |

La surface spécifique BET du ciment est de 0.91 ($m^2/g$) et peut être considérée comme une valeur typique d'un ciment. La surface spécifique du laitier est inférieure à celle du ciment. La cendre volante a une surface spécifique nettement supérieure à celles du ciment et du laitier (GGBS), ce qui devrait impliquer une demande en eau plus élevée que par les autres liants.

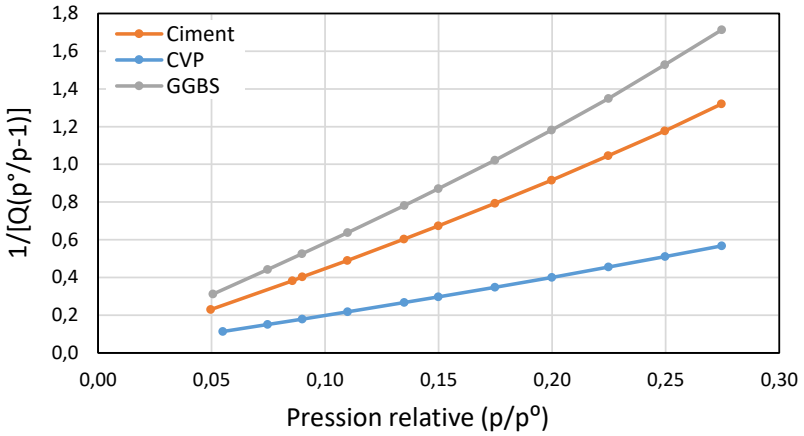



*Figure 2.13. Isothermes de BET.*

Les équations présentées dans la section 1.3.6 permettent d'avoir une forme linéaire dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent en suite de calculer la surface spécifique. Les valeurs de surface spécifique ont été calculées et les isothermes de BET ont été tracées avec le paramètre d'interaction égal à zero, (voir figure 2.13).

La méthode BJH proposée par Barrett, Joyner et Halenda en 1951 (Radjy et al., 2003), permet de déterminer la distribution de la taille des pores dans la gamme des mésopores et micropores (voir figure 2.14-b). Cette méthode a été proposée à partir de l'analyse des isothermes de sorption. L'hypothèse principale de cette méthode est la coexistence de phases « capillaires » et « adsorbées » (eau) dans les pores cylindriques (voir figure 2.14-a).

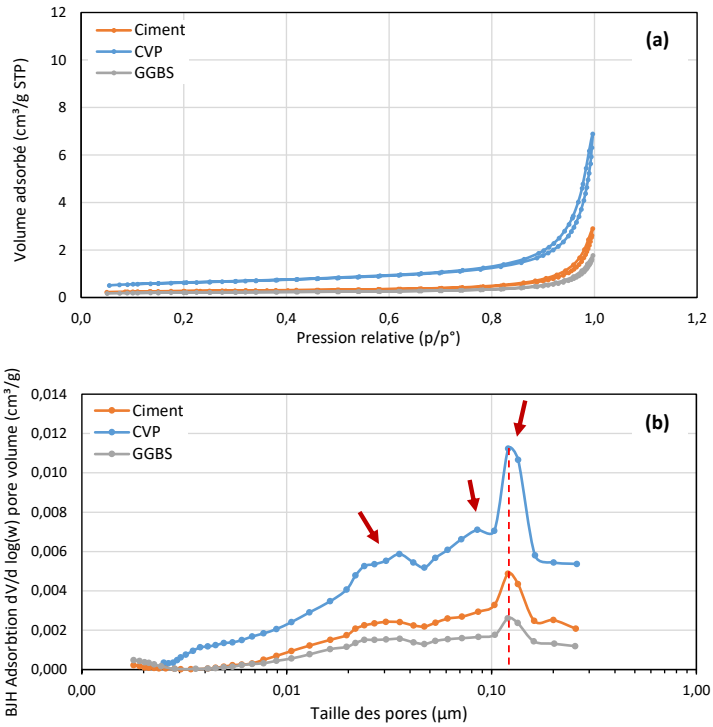



*Figure 2.14. Distribution des pores par la technique BJH adsorbtion.*

En raison de difficultés expérimentales plus importantes, cette méthode a été moins souvent utilisée avec de la vapeur d'eau (à température ambiante) qu'avec de l'azote gazeux (à T = 77 $K$). Le modèle BJH peut apparaître loin de la microstructure réelle des matériaux cimentaires, en particulier par rapport aux modèles sophistiqués actuellement développés pour décrire cette microstructure. Néanmoins, la méthode BJH reste pertinente et utile au moins pour les études comparatives (Baroghel-Bouny, 2007).

La méthode BJH a été utilisée pour les matières premières. Les courbes de la figure 2.14 relatives à la distribution des pores présentent un mode similaire, dont le maximum est

situé à l'identique pour tous les matériaux vers 0.10 $\mu m$. On peut constater au maximum trois populations de pores, les pores de taille 0.10 $\mu m$ domine la structure.

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 et micropores (voir figure 2.14-a). Ce volume calculé par la méthode BJH est relativement élevé pour la CVP par rapport à celui du laitier et du ciment.

*Tableau 2.12. Relation entre le volume des pores et la surface spécifique BET.*

| Échantillon | BJH adsorption, volume des pores ($cm^3/g$) | BJH désorption, volume des pores ($cm^3/g$) | Différence ($cm^3/g$) | BET ($m^3/g$) |
|---|---|---|---|---|
| Cendre volante papetière | 0.0089 | 0.0095 | 0.0006 | 2.12 |
| Laitier moulu (GGBS) | 0.0022 | 0.0023 | 0.0001 | 0.70 |
| Ciment | 0.0037 | 0.0044 | 0.0007 | 0.91 |

Le tableau 2.12 présente le volume d'adsorption et désorption par les pores pour les trois matières premières. Le volume adsorbé par les pores de la cendre CVP est plus élevé que celui du laitier et du ciment. Ceci est confirmé par la figure 2.14-b, qui a une aire plus élevée sous la courbe par rapport à celle du laitier et du ciment. Les hystérésis de la figure 2.14, montrent un volume adsorprtion/désorption très faible ; ces valeurs faibles sont indiquées dans le tableau 2.12, elles sont très proches de zéro.

### 2.4.5 Analyse des phases par la diffraction des rayons X

La caractérisation minéralogique pour la cendre et le laitier a été faite. Dans un premier temps, une description qualitative des phases cristallines identifiées sur les diffractogrammes des rayons X est observée sur les figures 2.15 et 2.16.

Un certain nombre de phases cristallinees sont identifiés pour la cendre volante papetière. Il s'agit de la géhlénite, larnite, calcite, oxyde de calcium, Portlandite, quartz et corindon. Bai et al. (2003) ont observé des phases similaires pour un type de cendre proche de celle correspondant à notre étude. Ils ont trouvé de la géhlénite, Portlandite, oxyde de calcium, bredigite et un polymorphe de phase $C_2S$. El-Ouazzani et al. (2013) ont eu trouvé les phases suivantes : kaolinite, géhlénite, quartz et talc. Il est confirmé par (Pera and Amrouz, 1998) la présence des phases : kaolinite, calcite, quartz, talc et muscovite. Par contre, le diffractogramme du laitier montre que le matériau n'est pas cristallin. La minéralogie du laitier qui est un matériau amorphe, a été confirmée dans la littérature (Bai et al. (2003), Tashima et al. (2017)).

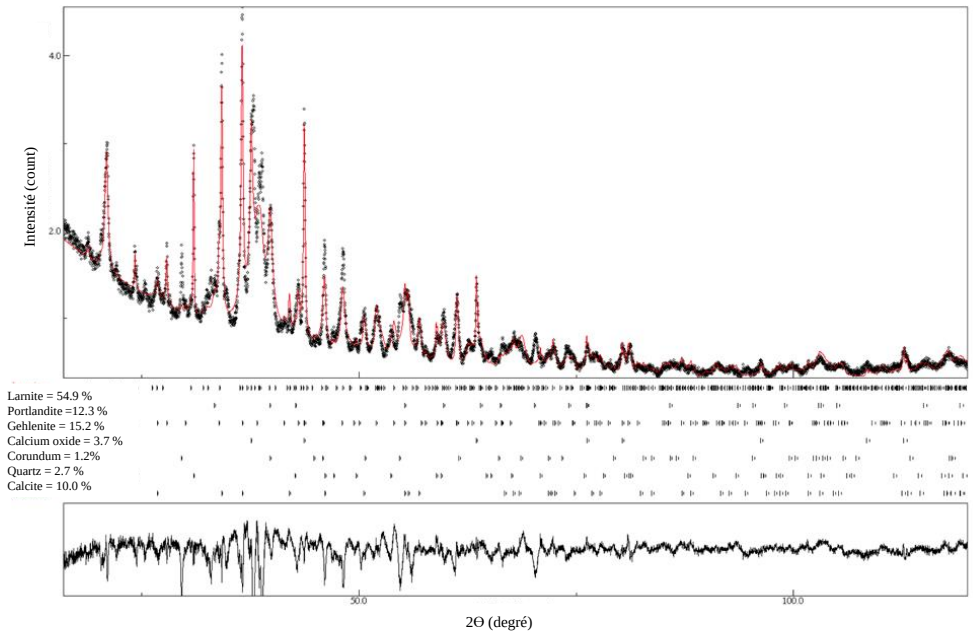



*Figure 2.15. Diffractogramme sur poudre de la cendre volante papetière.*

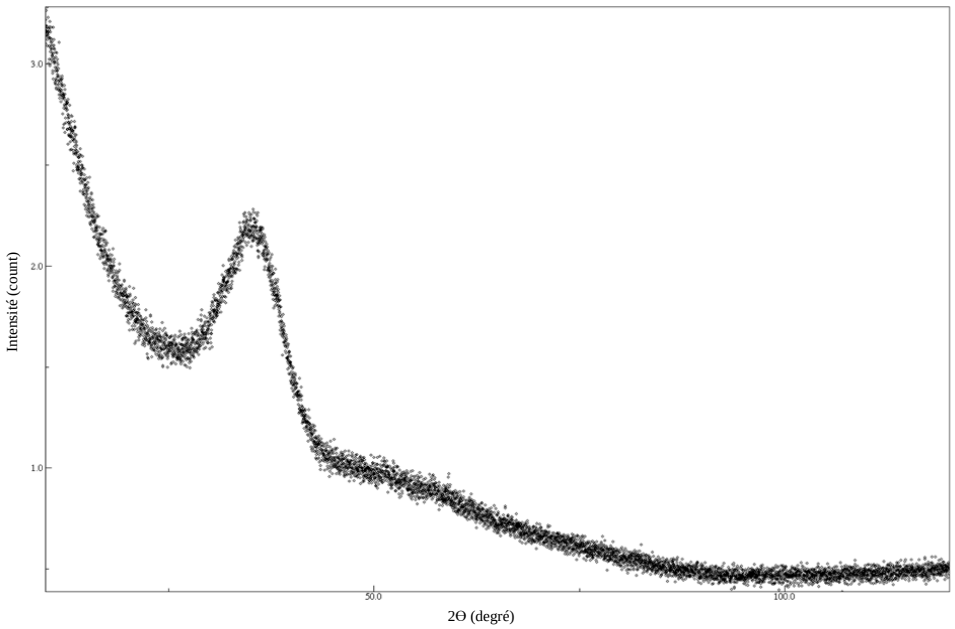



*Figure 2.16. Diffractogramme sur poudre du laitier.*

## 2.5 Méthodes expérimentales/ formulation des mélanges

### 2.5.1 Définition d'un mortier

En général, un mortier est un mélange à consistance pâteuse d'un liant (comme de la chaux et du ciment) et d'agrégats (comme du sable) avec de l'eau. Il est utilisé en maçonnerie comme élément de liaison. Un des mortiers les plus anciens a été utilisé par les Égyptiens déjà 2600 ans avant J.C. pour construire la pyramide d'Abu Roasch

(Maché, 1935). Le mortier romain de l'Antiquité était composé d'une partie de chaux pour trois parties de sable fin. Grâce à la chaux et au processus chimique de décarbonatation, le mortier romain durcit en vieillissant, ce qui explique son extraordinaire conservation pendant des siècles. En général, le mortier est utilisé comme un élément de liaison, de scellement ou comme enduit. Le mortier permet aussi bien de réaliser des chapes, d'enduire des murs, de coller, de reboucher ou encore de sceller. Il s'agit d'un mélange qui se compose :

- d'un liant : un produit qui se solidifie, par contact avec l'eau (liant hydraulique) ou par action de l'air (liant aérien). Il existe aussi des liants à base de résines.
- de granulats fins : les constituants du produit, d'origine minérale. Il s'agit de sable dans le cas du mortier, autrement dit des roches minérales désagrégées ou broyées.
- d'eau : elle fait se solidifier le liant hydraulique et donne toute sa prise au mortier.
- éventuellement d'adjuvants : des produits chimiques incorporés à faible dose pour modifier les caractéristiques du mortier.

#### 2.5.1.1 Formulation d'un mortier normal

Le mortier normal est un mortier qui sert à définir certaines caractéristiques d'un ciment et notamment sa résistance. Dans cette étude tous les mélanges sont basés sur la formulation d'un mortier normal. Le tableau 2.13 donne la quantité en gramme pour chaque constituant de mortier pour préparer les éprouvettes de forme prismatique et de dimensions 4*4*16 $cm^3$ d'après la norme européenne NF EN 196-1.

*Tableau 2.13. Formulation d'un mortier normal.*

| Mortier normal | Ciment (g) | Sable (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|
| Eau/liant=0.5 | 450 | 1350 | 225 |

### 2.5.2 Formulation des mélanges de mortier dans cette étude

Dans cette étude la matrice liante est composée de cendres volantes papetières et de laitiers moulus (GGBS) mélangés avec de l'eau en présence ou non d'un pourcentage de ciment. Notre étude de mortiers se réfère à la notion de mortier normal ; dans un mortier normal le liant est du ciment. La norme NF EN 196-1 pour faire ces mélanges a servi de référence.

La fabrication des mortiers a été divisée en différentes phases ; ces phases sont les suivantes :

- **Phase 0** : ***fabrication d'échantillons témoins :***
  - mortier normal ;
  - mortier avec de la cendre volante papetière à la place du ciment ;
  - mortier avec le laitier à la place du ciment.

  Le but de cette phase est de vérifier le comportement mécanique, de chaque liant (cendre ou laitier) en absence de ciment par rapport à un mortier normal. Par la suite les performances mécaniques de ces mortiers témoins sont comparées à celles des échantillons des phases suivantes, notamment avec les mélanges qui contiennent des cendres CVP et du laitier moulu comme liant. Un mortier normal a également été fabriqué, conformément à la norme européenne NF EN 196-1 comme témoin d'un mélange 100% ciment.

  Le mortier avec de la cendre et le mortier avec du laitier ont été préparés d'après la même norme ci-dessus mentionnée. Ils ont été substitués aux 100% de ciment dans la formulation basique du mortier.

  Le tableau 2.14 présente les constituants des mortiers de cette phase d'étude.

*Tableau 2.14. Formulations des échantillons témoins.*

| **Phase 0** | Ciment (g) | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | Sable (g) | Activateur (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.5 | 450 | - | - | 1350 | - | 225 |
| E/L=0.5 | - | 450 | - | 1350 | - | 225 |
| E/L=0.5 | - | - | 450 | 1350 | - | 225 |

- **Phase I** : ***fabrication des échantillons de référence CVP-laitier :***
  - mortiers à base d'un mélange de cendre volante papetière et de laitier moulu (CVP-laitier)

  Le but de cette phase est de pouvoir optimiser le ratio eau/liant d'une part, et d'optimiser également la méthode de compactage d'autre part. Un système de compactage a été développé à l'échelle du laboratoire pour avoir une méthode répétitive pour contrôler l'homogénéité des éprouvettes. Cette méthode est détaillée dans les prochaines sections de ce chapitre.

  Les échantillons de cette phase ont fabriqués à partir d'un mélange CVP-laitier.

  Le tableau 2.15 présente la série des formulations de mélanges élaborés sans ciment et sans l'utilisation d'activateur. La quantité de cendre et de laitier est conservée constante, elle est respectivement de 324 $g$ et 126 $g$ *i.e.* 72% de cendre et 28% de laitier dans la matrice. La masse totale de la cendre et du laitier fait 450 $g$. La

*Tableau 2.15. Formulations des échantillons de référence CVP-laitier.*

| **Phase-I** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | Sable (g) | Activateur (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.4 | 324 | 126 | 1350 | - | 180 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | 1350 | - | 225 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | 1350 | - | 270 |
| E/L=0.7 | 324 | 126 | 1350 | - | 315 |

teneur en eau varie en masse de 180 $g$, 225 $g$, 270 $g$ et 315 $g$ pour l'obtention d'un rapport d'eau/liant respectivement égal à 0.4, 0.5, 0.6 et 0.7. Le sable normalisé, en sac de 1350 $g$, est utilisé comme granulats fins dans le mélange de mortier. Ce constituant est de masse constante pour chaque mélange. Cette série de mélanges a été préparée sans activateur, pour étudier le niveau d'énergie de compactage optimal et également optimiser la teneur en eau.

- **Phase II** : ***fabrication d'échantillons témoins avec activateurs :***
  - mortier avec de la cendre volante papetière à la place du ciment+ activateurs
  - mortier avec du laitier à la place du ciment + activateurs

  Le but de cette phase est d'observer l'effet de chaque activateur sur le type de liant retenu. Cette phase permet d'étudier la réactivité des différents types d'activateurs utilisés sur la cendre seule et le laitier seul.
  Les tableaux 2.16 et 2.17 présentent les détails et les données de ces mélanges.

*Tableau 2.16. Formulations des échantillons témoins (CVP) avec activateurs.*

| **Phase-II** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | $Na_2CO_3$ (%) | $Na_2O_3Si$ (%) | $CaCl_2$ (%) | Sable (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.4 | 450 | - | 2 | - | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.4 | 450 | - | 3 | - | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.5 | - | - | - | 2 | - | - | 225* |
| E/L=0.5 | - | - | - | 3 | - | - | 225* |
| E/L=0.4 | 450 | - | - | 2 | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.4 | 450 | - | - | 3 | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.5 | 450 | - | - | 2 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 450 | - | - | 3 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.4 | 450 | - | - | - | 2 | 1350 | 180 |
| E/L=0.4 | 450 | - | - | - | 3 | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 450 | - | - | - | 2 | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | - | - | - | - | 3 | - | 225* |

Note : * Mélange fluide, impossible à compacter.

*Tableau 2.17. Formulations des échantillons témoins (laitier moulu) avec activateurs.*

| **Phase-II** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | $Na_2CO_3$ (%) | $Na_2O_3Si$ (%) | $CaCl_2$ (%) | Sable (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.4 | - | 450 | 2 | - | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.4 | - | 450 | 3 | - | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.5 | - | - | - | - | - | - | 225* |
| E/L=0.4 | - | 450 | - | 2 | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.4 | - | 450 | - | 3 | - | 1350 | 180 |
| E/L=0.5 | - | 450 | - | - | - | - | 225* |
| E/L=0.4 | - | 450 | - | - | 2 | 1350 | 180 |
| E/L=0.4 | - | 450 | - | - | 3 | 1350 | 180 |
| E/L=0.5 | - | - | - | - | - | - | 225* |

Note : * Mélange fluide, impossible à compacter.

Ces mélanges sont préparés après avoir optimisé la méthode de compactage lors de la phase précédente (phase I). Le premier ratio E/L proposé était de 0.5 mais les mélanges se sont révélés impossibles à être compactés, car trop fluides. Alors le ratio eau/liant a été diminué à 0.4.

Deux dosages de 2% et 3% sont retenus pour chaque activateur. Les pourcentages sont calculés par rapport à la quantité de laitier dans le mélange.

- **Phase III** ***fabrication d'échantillons CVP-laitier avec activateurs :***
  - mortiers à base de cendre volante papetière et de laitier moulu (CVP-laitier) + activateurs

Le but de cette phase est de vérifier la performance mécanique de chaque mélange en ajoutant certains activateurs et de choisir la meilleure formulation au meilleur comportement mécanique parmi les échantillons de cette phase. Ce choix a été justifié non seulement au niveau de la résistance mécanique mais aussi au niveau structurel. Les aspects économique et environnemental ont été considérés.

Cette série a été réalisée avec l'utilisation d'activateurs (carbonate de sodium, métasilicate de sodium et chlorure de calcium) pour améliorer la prise et le durcissement des mélanges, voir le tableau 2.18. L'activateur carbonate de sodium a été dosé pour des pourcentages variant entre 5%, 7.5% et 10% pour tenter d'observer la quantité optimum. La quantité du deuxième activateur, le métasilicate de sodium a été fixée à 2%, 3% et 6% et celle du chlorure de calcium, à 2% et 3%.

Ces dosages ont été choisis d'après la littérature et, également d'après les premiers résultats obtenus au cours de cette étude.

*Tableau 2.18. Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec activateurs.*

| **Phase-III** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | $Na_2CO_3$ (%) | $Na_2O_3Si$ (%) | $CaCl_2$ (%) | Sable (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.5 | 324 | 126 | 5 | - | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | 7.5 | - | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | 10 | - | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | 5 | - | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | 7.5 | - | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | 10 | - | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | - | 2 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | - | 3 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | - | 6 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | - | 2 | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | - | 3 | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | - | 6 | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | - | - | 2 | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 324 | 126 | - | - | 3 | 1350 | 225 |
| E/L=0.6 | 324 | 126 | - | - | 2 | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | - | - | - | - | - | - | 270* |

Note : * Mélange fluide, impossible à compacter.

Le pourcentage de l'activateur pour chaque mélange est défini par rapport à la quantité de laitier moulu utilisé. Par exemple, 5% de carbonate de sodium est égal à 6.3 $g$, cela correspond à 5% de la quantité de laitier moulu utilisé qui est de 126 $g$.

- **Phase IV *fabrication d'échantillons CVP-laitier avec activateurs et du ciment :***
  - mortiers à base de cendre volante papetière et de laitier moulu (CVP-laitier) + ciment
  - mortiers à base de cendre volante papetière et de laitier moulu (CVP-laitier) + activateurs + ciment

  Le but de cette phase est de vérifier l'effet de l'ajout de ciment en présence ou non d'un activateur d'une part, et de proposer une deuxième meilleure formulation en justifiant ce choix.

*Tableau 2.19. Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec 5% de ciment.*

| **Phase-IV** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | 5% Ciment (g) | Sable (g) | Activateurs | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.5 | 301.5 | 126 | 22.5 | 1350 | - | 225 |
| E/L=0.6 | 301.5 | 126 | 22.5 | 1350 | - | 270 |

*Tableau 2.20. Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec 10% de ciment.*

| **Phase-IV** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | 10% Ciment (g) | Sable (g) | Activateurs | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.5 | 279 | 126 | 45 | 1350 | - | 225 |
| E/L=0.6 | 279 | 126 | 45 | 1350 | - | 270 |

Les tableaux 2.19 et 2.20 présentent les deux séries de formulation de mélanges réalisés avec des dosages de 5 et 10% de ciment ; ce dosage fait partie de la quantité de liant. La matrice liante est donc constituée d'une quantité de cendre plus du laitier et du ciment, égale à 450 $g$ au total.

Le tableau 2.21 donne les formulations à base de CVP-laitier plus 5% de ciment avec deux types d'activateur : $Na_2O_3Si$ et $CaCl_2$. On a éliminé l'utilisation de $Na_2CO_3$ car il n'a été observé aucun effet positif sur la résistance mécanique sur les précédents échantillons (phase III). Ces échantillons ont été préparés pour deux ratios de E/L=0.5 et 0.6.

*Tableau 2.21. Formulations de mortiers à base de cendres et de laitier avec activateurs et 5% de ciment.*

| **Phase-IV** | Cendre volante papetière (g) | Laitier moulu (g) | 5% Ciment (g) | $Na_2O_3Si$ (%) | $CaCl_2$ (%) | Sable (g) | Eau (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E/L=0.5 | 301.5 | 126 | 22.5 | 2 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 301.5 | 126 | 22.5 | 3 | - | 1350 | 225 |
| E/L=0.6 | 301.5 | 126 | 22.5 | 2 | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | 301.5 | 126 | 22.5 | 3 | - | 1350 | 270 |
| E/L=0.5 | 301.5 | 126 | 22.5 | - | 2 | 1350 | 225 |
| E/L=0.5 | 301.5 | 126 | 22.5 | - | 3 | 1350 | 225 |
| E/L=0.6 | 301.5 | 126 | 22.5 | - | 2 | 1350 | 270 |
| E/L=0.6 | - | - | - | - | - | - | 270* |

Note : * Mélange fluide, impossible à compacter.

Un organigramme du programme expérimental est donnée en annexe B.

### 2.5.3 Procédure de préparation des mélanges

Pour la confection du mortier, un malaxeur de laboratoire est utilisé, bien qu'il soit possible de le faire manuellement. Tout d'abord la cendre et le laitier sont combinés avec ou sans activateur en poudre. Ensuite et, progressivement ce mélange en poudre est déversé dans la cuve du malaxeur contenant l'eau déjà introduite dans la cuve. La pale en forme de feuille est mise en marche à faible vitesse, (figure 2.17-a).

Il convient d'arrêter une à deux fois le malaxeur pour racler les bords de la cuve pour que tous les constituants soient mélangés d'une manière homogène, voir figure 2.17-b.

*Figure 2.17. Confection des mortiers, a) malaxeur de laboratoire avec cuve et pale, b) malaxage réalisé à la main pour un mélange homogène.*

Puis, le sable doit être introduit à son tour dans la cuve. Il faut s'assurer avant tout de l'homogénéité du mélange en raclant avec une spatule les bords de la cuve. Le sable est versé progressivement dans la cuve, avec une rotation du bras à une vitesse modérée. La préparation du mortier doit s'effectuer assez rapidement, notamment en présence d'activateurs, pour éviter une prise et un durcissement du mélange avant le début ou durant le compactage.

Après avoir préparé le mélange, les échantillons sont confectionnés en remplissant le moule 4*4*16 $cm^3$. D'après la norme NF EN 196-1, le moule en acier, entièrement démontable comporte trois compartiments horizontaux pour permettre de préparer simultanément trois éprouvettes prismatiques mesurant 4 $cm$ * 4 $cm$ de section transversale et 16 $cm$ de longueur (figure 2.18). Une réhausse en métal est destinée à faciliter le remplissage du moule ; cette réhausse est bien ajustée de telle manière à ne pas recouvrir les parois internes du moule.

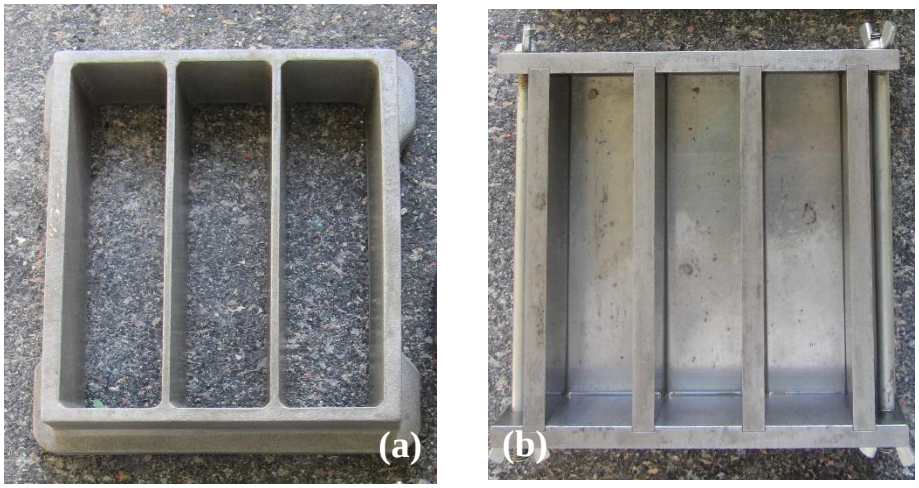



*Figure 2.18. Matériel de moulage des mortiers, a) réhausse, b) moule en métal.*

### 2.5.4 Remplissage et compactage

Le procédé de remplissage et de compactage nécessite certains matériels. Une plaque d'appui en plastique adaptée au moule, de même surface horizontale qu'une éprouvette (4 $cm$ * 16 $cm$) est utilisée. Cette plaque est disposée lors du remplissage sur chaque couche de mélange avant le compactage. Cela assure une meilleure répartition du compactage et aussi une bonne homogénéité lors du compactage. Pour le compactage, une dame en acier à base carrée de 4 $cm$ * 4 $cm$ surmontée d'une tige pour guider la chute de la masse est posée sur la plaque d'appui. La masse pèse 1.043 kg pour effectuer un compactage en chute libre de 17.88 cm de hauteur sur la dame (figure 2.19). La plaque est divisée en plusieurs zones correspondantes aux dimensions de la dame.

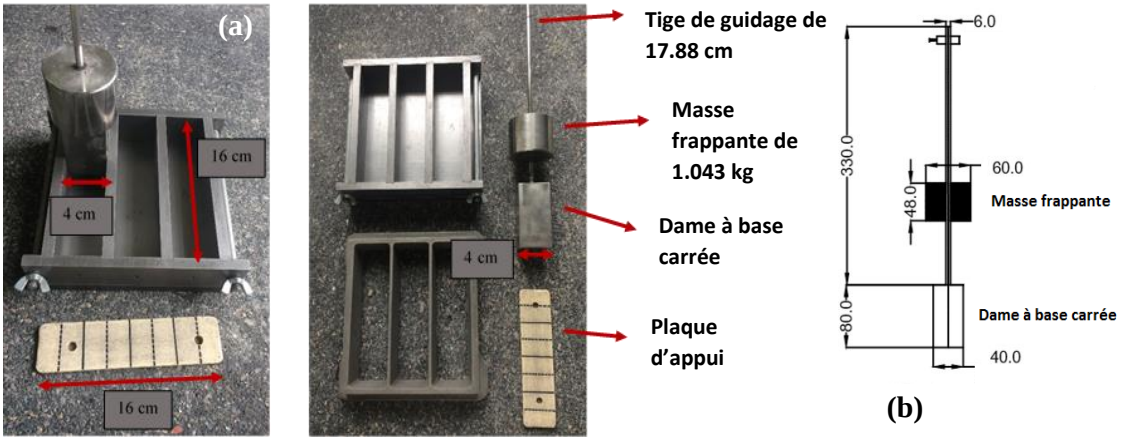



*Figure 2.19. Matériel nécessaire lors du remplissage et du compactage, a) photo du moule et du dispositif de compactage, b) schéma du dispositif de compactage, les dimensions sont en mm.*

Après l'élaboration du mortier et avant le remplissage, le moule de 4*4*16 $cm^3$ et la réhausse doivent être huilés pour éviter l'adhérence du mortier au moule lors du démoulage. Le compactage se fait sur deux couches de matériaux préparés. Une quantité de mortier préparé est mise dans le moule pour réaliser la première couche, puis on effectue le compactage. La surface compactée relative à la première couche doit être scarifiée pour que les couches soient liées sans créer d'interface. De suite, on réalise la deuxième couche en disposant la réhausse sur le moule et on compacte de nouveau. À la fin du compactage de la deuxième couche, on enlève la réhausse et on arase la surface pour avoir une surface plate et qui corresponde au bord du moule.

La plaque comporte 7 zones carrées de 4 $cm$ * 4 $cm$ adaptées à la section carrée de la dame. Cette plaque est mise en place au-dessus de la couche de mélange à compacter. La localisation des 7 zones où la dame est placée pour le compactage est illustrée sur la

figure 2.20.

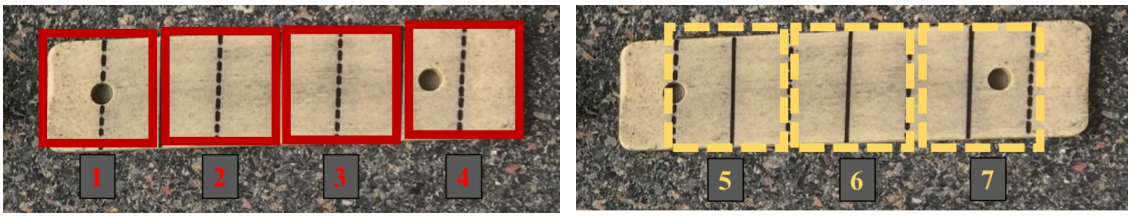



*Figure 2.20. Localisation des 7 zones sur la plaque d'appui pour le compactage.*

Une fois, la plaque posée sur la couche et la mise en place de la dame sur la première zone à compacter, le compactage est réalisé par la chute libre de la masse frappante d'une hauteur de 17.88 cm glissant le long d'une tige verticale. Un cycle de compactage consiste à produire 7 chutes de la masse, soit 7 coups. Le nombre de cycles donne l'énergie du compactage correspondante.

Dans notre étude sur les mortiers, pour optimiser la méthode de compactage et rechercher la densité maximale des éprouvettes, on a fait varier l'énergie, (soit le nombre de cycles de compactage ou nombre total de coups). Le tableau 2.22 donne les relations entre les 4 niveaux d'énergie différents envisagés pour compacter et le nombre de cycles. L'énergie de compactage dépend de plusieurs paramètres, elle est calculée selon la formule suivante (équation 2.8) :

$$E_t = M.g.h.n.N \tag{2.8}$$

avec :

- $M$ masse frappante (1.043 $kg$) ;
- $g$ accélération de la pesanteur ($m/s^2$) ;
- $h$ hauteur de chute (17.88 $cm$) ;
- $n$ nombre de couches à compacter ( $n$=2 dans notre cas) ;
- $N$ nombre total de coups pour l'ensemble de deux couches.

Pour les éprouvettes, relative aux mélanges de la phase I , plusieurs compactages pour 4 niveaux d'énergie (voir tableau 2.22) et ce, pour chaque ratio d'eau/liant, ont été réalisés (voir Annexe B, l'organigramme du programme expérimental).

Les éprouvettes préparées ont été filmées et conservées avant d'effectuer les essais mécaniques à 2, 7 et 28 jours. Pour tous ces mélanges, plusieurs données ont été recueillies

*Tableau 2.22. Énergies de compactage de référence.*

| Nombre de cycle | Nombre total de coups N | Énergie |
|---|---|---|
| 2 cycles | 14 | 400 $kN.m/m^3$ |
| 3 cycles | 24 | 600 $kN.m/m^3$ |
| 4 cycles | 28 | 800 $kN.m/m^3$ |
| 5 cycles | 35 | 1000 $kN.m/m^3$ |

afin d'étudier le comportement de ces mélanges et de permettre l'établissement de la meilleure formulation de mortier sec à base de cendre volante et de laitier moulu. Les résultats de cette phase I avec la variation de l'énergie de compactage, ont permis de définir le niveau d'énergie optimal requis pour confectionner les éprouvettes les plus denses et également la quantité d'eau adéquate. La procédure complète de remplissage et de compactage est illustrée dans les tableaux 2.23 et 2.24.

*Tableau 2.23. Procédure de remplissage et de compactage.*

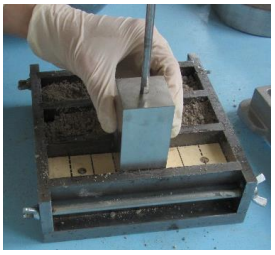
| | |
|---|---|
| | Le mélange préparé est disposé dans les 3 compartiments du moule 4*4*16 $cm^3$. Le mélange est versé dans le moule sans aucun tassage. |
|  | La plaque d'appui en plastique est mise en place sur le mélange avant le compactage. La dame carrée est disposée sur la plaque. La masse frappante tombe sur les 7 zones pour un cycle. Le cycle peut être répété, en fonction de l'énergie de compactage envisagée pour chaque mélange. |
| | Une fois, le compactage de la première couche terminé, on enlève la plaque d'appui et on scarifie la surface de la couche. La formation d'une interface entre les deux couches est minimisée. |

*Tableau 2.24. Suite de la procédure de remplissage et de compactage.*

| | |
|---|---|
| | La mise en place de la réhausse sur le moule permet de déposer la deuxième couche du mélange. |
| | La deuxième couche est de nouveau compactée avec la même méthode. |
| | À la fin du compactage, on enlève la réhausse et la plaque d'appui pour araser la surface des trois éprouvettes avec une règle métallique plate. La surface horizontale correspond au bord du moule. |
| | Le mortier est laissé pendant environ une heure avant de procéder au démoulage des trois éprouvettes. |
| | Les trois éprouvettes démoulées sont filmées pour éviter au maximum les échanges avec le milieu extérieur. Ensuite, elles sont conservées dans une salle à la température fixe de 20±2 ° C . |

### 2.5.5 Les conditions de cure

Les échantillons préparés au laboratoire sont démoulés et filmés après environ une heure de façon à laisser la prise se faire. Après une heure, les échantillons sont toujours fragiles, mais la température du laboratoire ne permet pas de les laisser plus de temps, le séchage peut s'opérer. Puis on conserve les échantillons sous film transparent dans une

pièce où la température et l'humidité sont stables. La température est 20±2 ° C. Dans la littérature, la température pour conserver les échantillons à base de cendres et de laitiers se situe entre 20 ° C et 25 ° C (Fava et al. (2010), Li and Sun (2000)).

## 2.6 Étude du comportement mécanique des échantillons témoins/Phase 0

La figure 2.21 donne la résistance mécanique en compression simple des mortiers témoins au cours du temps. Leurs formulations ont été fournies dans le tableau 2.14.

Ces éprouvettes fabriquées d'après la norme NF EN 196-1, sont soumises à la machine presse de capacité 50 $kN$ à un taux de charge constante de compression (50 $N/sec$) jusqu'à la rupture, pour des périodes de cure observées de 2, 7 et 28 jours.

Les mortiers à base de cendre volante papetière montre une résistance très faible à court terme, et après 28 jours la résistance augmente jusqu'à à 5.8 $MPa$. Les mortiers à la base de laitier n'étaient pas dans un état suffisamment sec ou durci (la prise ou le durcissement nécessitant un temps plus long) pour effectuer l'essai de compression aux jeunes âges ; dans la figure 2.21, les valeurs pour 2 et 7 jours de cure sont considérées nulles. Mais ce mortier présente une résistance plus élevée que celle du mortier à base de cendre à long terme. Comme prévu, ils ont une performance nettement plus faible par rapport au mortier normal.

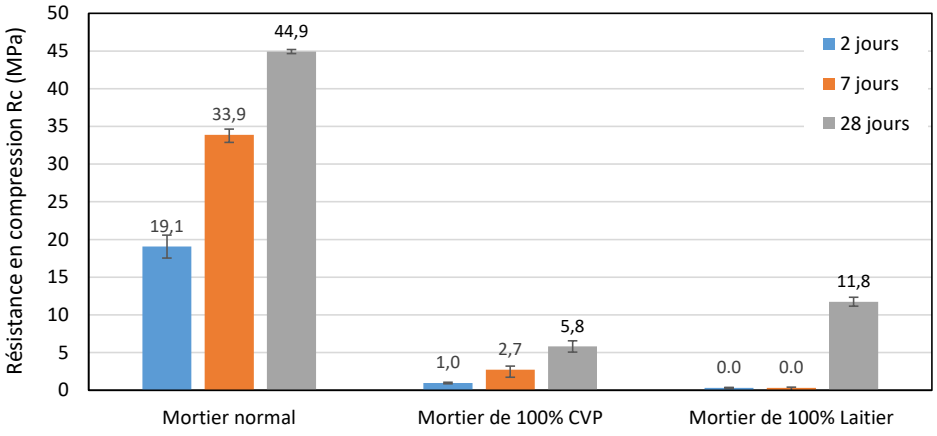



*Figure 2.21. Évolution de la contrainte de compression à 2, 7 et 28 jours de cure pour les échantillons témoins.*

## 2.7 Étude du comportement mécanique des échantillons de référence CVP-laitier/phase I

Une étude dite exploratoire comprend un ensemble d'essais dans cette phase I. Ces essais ont été entrepris afin de valider la méthode de préparation des éprouvettes prismatiques compactées, de tester diverses formulations pour suivre l'évolution des résistances mécaniques en fonction de plusieurs paramètres : densité, niveau d'énergie de compactage, dosage en liants et dosage en eau.

Cette partie est donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et à leur discussion. Les données ont été comparées entre elles pour mettre en évidence l'influence de chaque paramètre. Dans cette section, on présente tous les résultats de la phase I.

### 2.7.1 L'influence de l'énergie de compactage

#### 2.7.1.1 Mesure du poids volumique

Le poids volumique est le poids par unité de volume d'un matériau. Il est relié à la masse volumique selon l'équation 2.9.

$$\gamma = \rho.g \tag{2.9}$$

avec :

- $\gamma$ le poids volumique du matériau $(N/m^3)$ ;
- $\rho$ la masse volumique du matériau $(kg/m^3)$ ;
- $g$ accélération de la pesanteur $(m/s^2)$.

La masse volumique est la masse d'un matériau par unité de volume, elle est déterminée par l'équation 2.10.

$$\rho = m/V \tag{2.10}$$

avec :

- $m$ la masse du matériau $(kg)$ ;
- $V$ le volume du matériau $(m^3)$.

Pour tous les essais dans cette étude, le poids volumique des échantillons a été déterminé avant de faire les essais mécaniques sur ces échantillons. Pour cela, il a suffi simplement de prendre les dimensions (retrait ou gonflement) pour obtenir le volume moyen des 3 échantillons préparés dans le moule de 4*4*16 $cm^3$ et de les peser.

La mesure des dimensions de l'échantillon avant essai (longueur $L_0$ et coté $a_0$) permet d'en déterminer le volume. Ces mesures permettent aussi de constater s'il y a eu du retrait ou du gonflement pendant la période de cure. En théorie le volume $V_0$ d'un échantillon est de 256 $cm^3$.

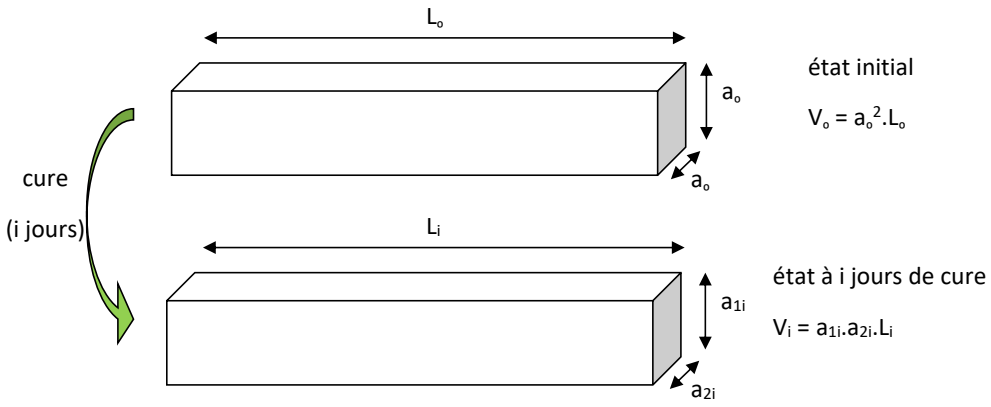



*Figure 2.22. Dimensions initiales et à i jours de cure d'une éprouvette de mortier.*

La différence observée avec cette valeur théorique est le signe d'une modification dimensionnelle liée à la prise et au durcissement du mortier. On a constaté ce phénomène parmi les échantillons, il a été observé un retrait de moins de 8%. La figure 2.22 rappelle les dimensions initiales et celles mesurées à i jours pour les éprouvettes de mortier.

Le poids volumique $\gamma$ varie en fonction de l'énergie de compactage appliquée et également du rapport E/L. Les figures 2.23 et 2.24 montrent l'évolution du poids volumique dans les mortiers de la phase I pour différentes énergies de compactage après 2 et 28 jours de cure.

Ces mortiers dont la formulation est donnée dans le tableau 2.15, ne contiennent ni ciment ni activateur. Chaque point correspond à une moyenne des valeurs obtenues sur 3 éprouvettes du même mélange. Après 2 jours de cure, les échantillons préparés avec un ratio E/L= 0.7 n'ont pas pu être démoulés (pas de prise ou durcissement), d'où l'absence de résultats dans la figure 2.23.

Les figures 2.25 et 2.26 montrent l'évolution de poids volumique des échantillons en

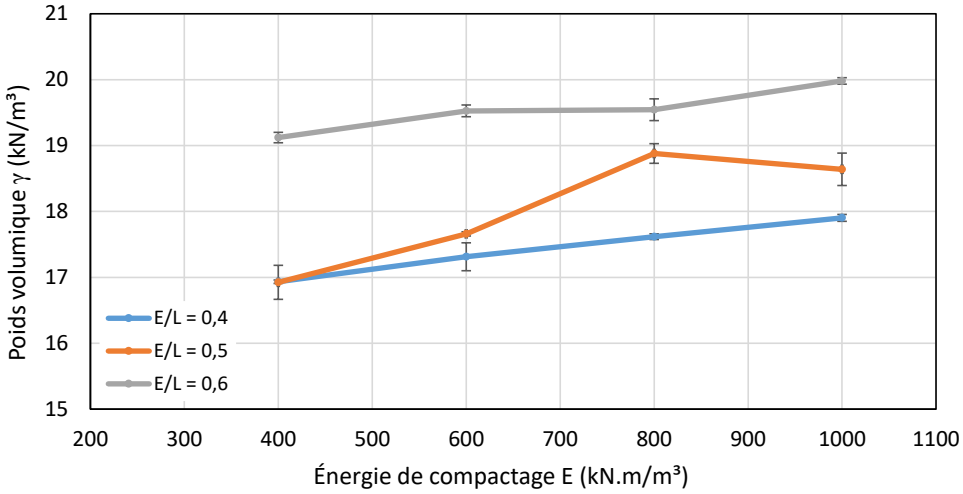



*Figure 2.23. Évolution du poids volumique en fonction de l'énergie de compactage après 2 jours de cure.*

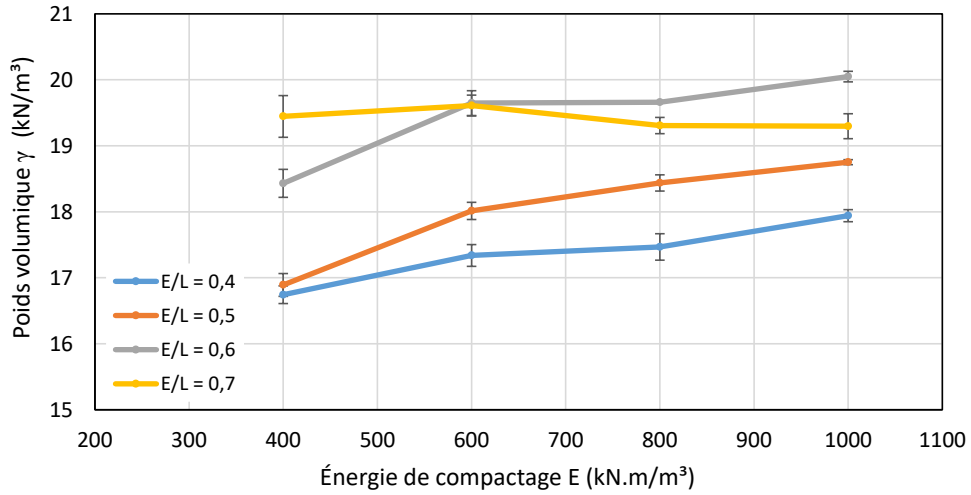



*Figure 2.24. Évolution du poids volumique en fonction de l'énergie de compactage après 28 jours de cure.*

fonction de la teneur en eau pour chaque niveau de compactage réalisé, pour la phase I, pour cette série d'échantillons et pour une période de cure respective de 2 et 28 jours.

On observe que le poids volumique augmente avec l'énergie de compactage et l'ajout d'eau également. Selon les figures 2.25 et 2.26, le poids volumique évolue entre deux paliers plus ou moins constants pour un ratio E/L en dessous de 0.4 et au-delà d'un ratio E/L supérieur à 0.65 pour toutes les énergies appliquées. Dans l'intervalle de ces valeurs, il croît plus ou moins linéairement. Le poids volumique atteint, à partir d'une certaine quantité d'eau et un niveau de compactage donnés, un palier qu'il sera impossible à dépasser, ceci peut nettement s'observer sur la figure 2.26. Ce palier commence à partir du ratio

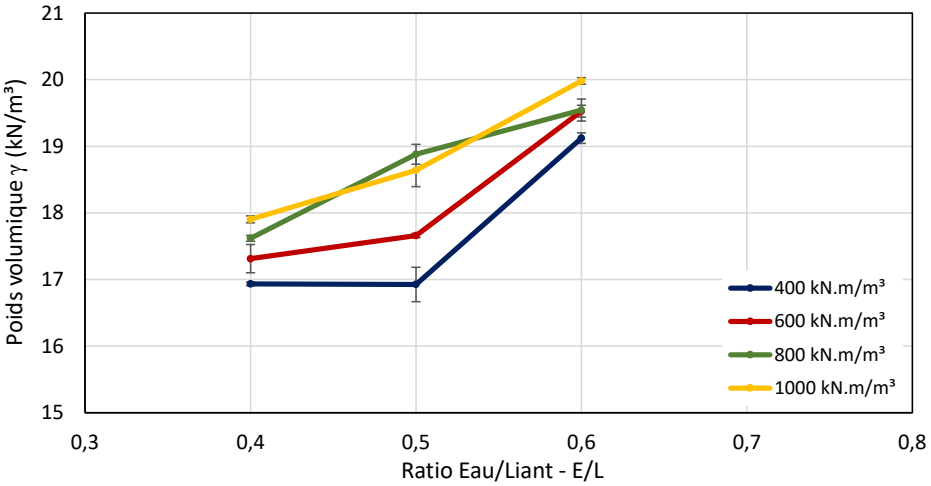



*Figure 2.25. Évolution du poids volumique en fonction de ratio E/L après 2 jours de cure.*

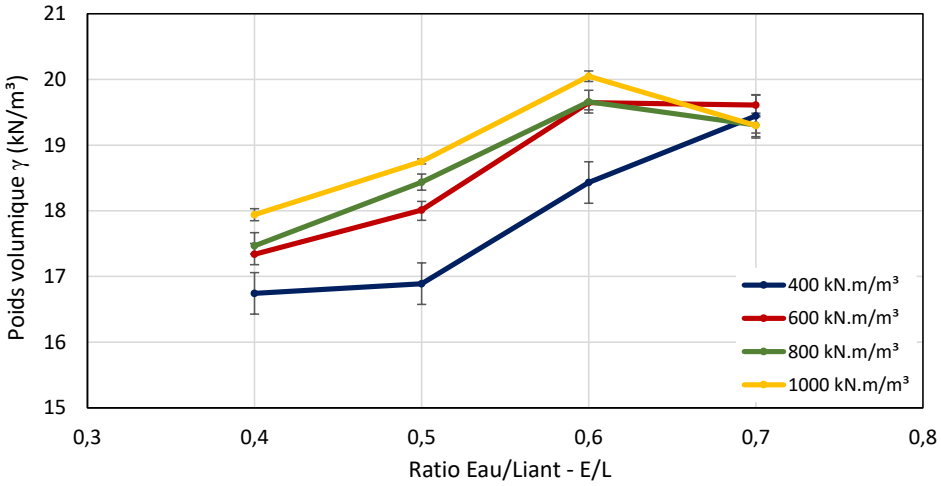



*Figure 2.26. Évolution du poids volumique en fonction de ratio E/L après 28 jours de cure.*

E/L=0.6 pour des énergies élevées. Mais une teneur en eau élevée pose problème. En effet la préparation des échantillons avec le ratio E/L= 0.7 pour 2 jours de cure, n'a pas pu être réalisée parce que les échantillons n'ont pas pu être démoulés (pas de durcissement). Le poids volumique maximum obtenu est voisin de 20 $kN/m^3$ pour le ratio E/L=0.6.

Après avoir observé les mêmes mélanges de cette série (phase I) à 2, 7 et 28 jours de cure, on peut conclure qu'il n'y a pas de variations significatives sur les valeurs et les tendances des courbes des mortiers où seul le temps de cure diffère. Les courbes des mortiers après 7 jours de cure sont données en annexes C et D.

Selon la littérature et les recommandations des fabricants de mortiers et bétons, le poids volumique pour un béton normal est voisin de 20 $kN/m^3$ (Rouzeau, 2014). D'après

Hegger et al. (2009) les mortiers de maçonnerie à base d'argile ont un poids volumique compris entre 20 et 22 $kN/m^3$. Dans notre étude, cette valeur va dépendre essentiellement des constituants mais aussi de 2 paramètres : l'énergie de compactage et le rapport E/L. Ceci peut être observé sur les figures 2.23, 2.24, 2.25 et 2.26. Le poids volumique tend à être maximal pour un ratio E/L de 0.6 (environ 20 $kN/m^3$), et légèrement moindre pour des valeurs de 0.5 et 0.7. De même, le poids volumique est le plus élevé pour un compactage correspondant à une énergie élevée. Il y a une augmentation de la densité entre 400 et 800 $kN.m/m^3$ et une stagnation relative ensuite correspondant à un seuil maximal de compaction où le matériau ne peut pas être plus compacté.

D'après ces résultats et observations, le mortier optimal pour atteindre 20 $kN/m^3$ possède un ratio E/L compris entre 0.5 et 0.6 et une énergie de compactage comprise entre 600 et 800 $kN.m/m^3$. Cependant il convient de vérifier maintenant les résistances obtenues en compression des échantillons pour retenir la meilleure formule à utiliser. Ce choix se fera en tenant compte des paramètres d'éco-responsabilité, à savoir avec le moins d'énergie de compactage et le moins d'eau possible. L'ajout d'activateurs sera préconisé en fonction des résultats mécaniques.

#### 2.7.1.2 Étude de la résistance mécanique des mortiers

Pour déterminer les performances mécaniques, des essais de résistance à la flexion et en compression ont été effectués. Une presse de laboratoire de capacité adaptée à ces essais a été utilisée (détail en section 2.3.3). Les échantillons pour l'essai mécanique en flexion et en compression simple ont été conservés pour des périodes de cure de 2, 7 et 28 jours. Après avoir mesuré le poids volumique des échantillons, dans un premier temps, les éprouvettes 4*4*16 $cm^3$ des mortiers sont soumises à un essai de flexion trois points. Les deux parties de l'éprouvette sont ensuite testées en compression.

Les valeurs de résistance en compression présentées sont les valeurs moyennes obtenues sur 3 éprouvettes soumises à la flexion, donc 6 pour la compression.

Dans cette section, on ne présente que les résultats obtenus relatifs à la résistance mécanique des mortiers de la phase I, dont la formulation a été donnée dans le tableau 2.15. Les résistances en compression obtenues sont représentées sur des figures en fonction de l'énergie de compactage. A l'aide de ces figures on peut vérifier également l'évolution de la résistance durant la cure allant de 2 à 28 jours. Ensuite, l'effet du ratio E/L sur la résistance des mortiers est abordé.

La résistance en compression pour les échantillons plus âgés, augmente en fonction du

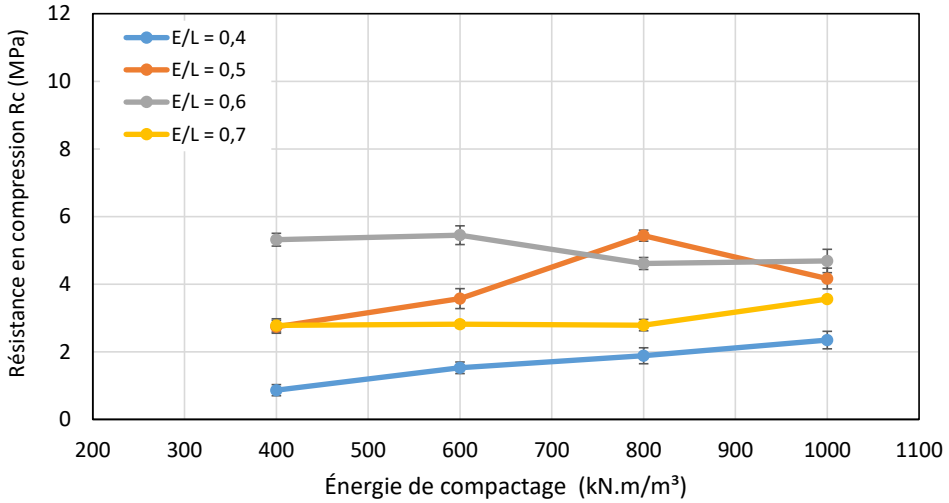



*Figure 2.27. Évolution de la résistance en compression simple Rc en fonction de l'énergie de compactage après 7 jours de cure.*

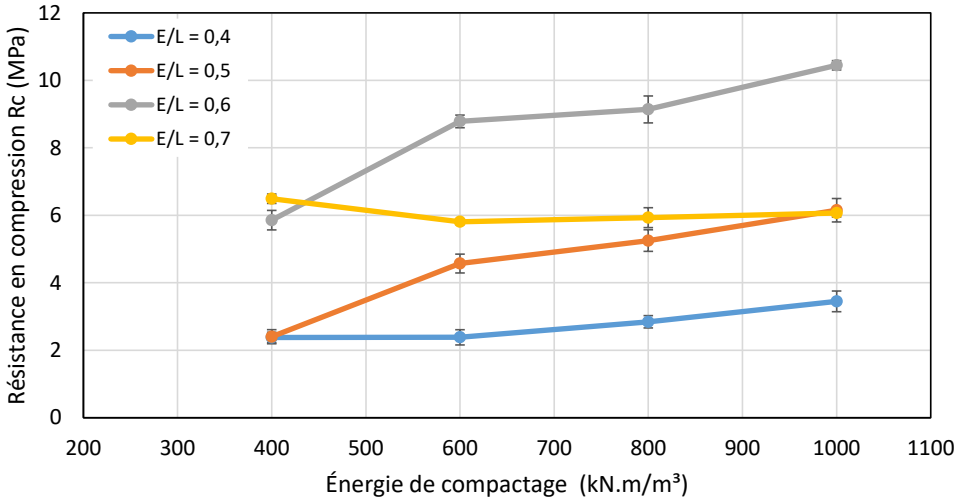



*Figure 2.28. Évolution de la résistance en compression simple Rc en fonction de l'énergie de compactage après 28 jours de cure.*

niveau de l'énergie et du temps de cure. Pour illustrer cette évolution comparée de Rc, les figures 2.27 et 2.28 ont été tracées avec la même échelle pour des temps de cure de 7 et 28 jours.

Les essais mécaniques effectués pour l'ensemble des mortiers, sans ciment et sans activateur de la phase I ont permis de mettre en lien le niveau de compactage, le poids volumique, le ratio E/L et les contraintes en compression.

L'annexe E montre l'évolution de Rc en fonction de l'énergie de compactage appliquée après 2 jours de cure. Les valeurs de Rc sont très faibles et varient entre 0.5 $MPa$ et 1 $MPa$. La résistance des mortiers réalisés avec un E/L=0.6 est la plus élevée mais bien en

dessous de la valeur de 1 $MPa$ requise à 2 jours.

L'optimum de compactage, permettant d'avoir une densité et une contrainte maximales paraît être situé entre une énergie de 600 et 800 $kN.m/m^3$, où un seuil est atteint pour ces valeurs. La résistance en compression des mortiers réalisés avec un ratio de E/L entre 0.5 et 0.6 est toujours supérieure à celles obtenues sur des mortiers de ratio E/L en dessous de 0.4 et au-delà de 0.7. Le maximum de résistance en compression atteint pour les échantillons à 2 jours est de 1 $MPa$, et à 7 jours plus de 5 $MPa$. Ces maxima de résistance continuent d'augmenter pour atteindre 10 $MPa$ pour des échantillons après 28 jours de cure.

Les mélanges effectués concernent des mortiers à l'état sec. Le temps de prise est rapide, les échantillons ont pu être démoulés 1 heure après leur confection. Leur résistance augmente durant la cure et entre 7 jours et 28 jours, la résistance double.

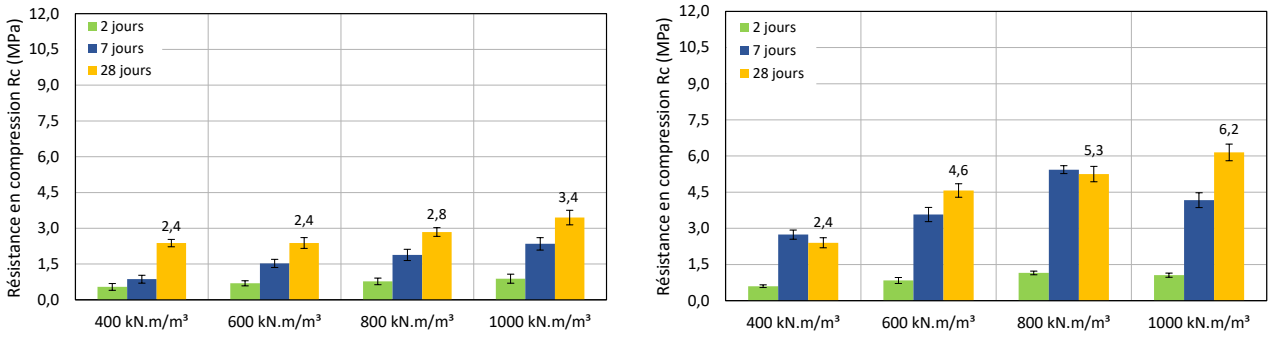



*Figure 2.29. Évolution de la contrainte de compression en fonction de l'énergie de compactage à 2, 7 et 28 jours de cure pour le ratio E/L = 0.4 (gauche) et 0.5 (droite).*

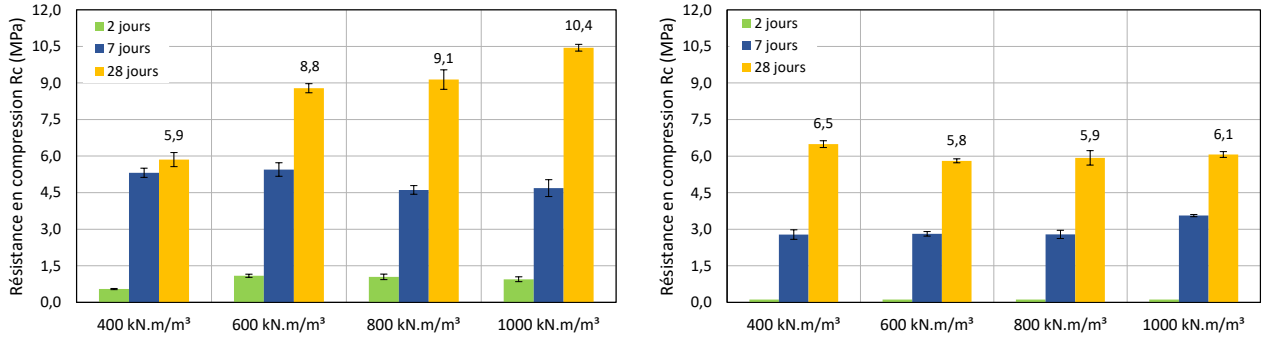



*Figure 2.30. Évolution de la contrainte de compression en fonction de l'énergie de compactage à 2, 7 et 28 jours de cure pour le ratio E/L = 0.6 (gauche) et 0.7 (droite).*

Les figures 2.29 et 2.30 montrent des histogrammes à partir desquels, on peut comparer les valeurs obtenues de la résistance pour chaque ratio E/L et ainsi observer leur évolution de 2 jours jusqu'à 28 jours.

Il est rappelé ici que des essais mécaniques pour les échantillons préparés avec le ratio E/L=0.7, après 2 jours de cure n'ont pas pu être réalisés car ces derniers n'ont pas pu être démoulés même après 2 jours de cure (voir section 2.7.1.1).

Comme déjà signalé, l'une des causes est liée à la quantité élevée d'eau des mélanges. Pour ces échantillons, leur résistance n'a été obtenue qu'après 7 et 28 jours de cure. On constate l'influence importante du ratio E/L sur la résistance en compression. Les valeurs de la résistance en compression sont plus élevées pour les ratios compris entre 0.5 et 0.6.

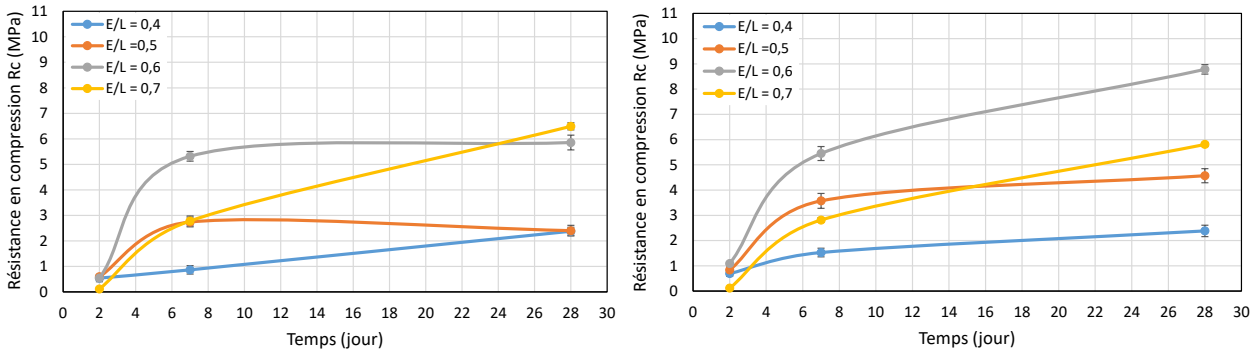



*Figure 2.31. Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour une énergie de 400 $kN.m/m^3$ (gauche) et 600 $kN.m/m^3$ (droite).*

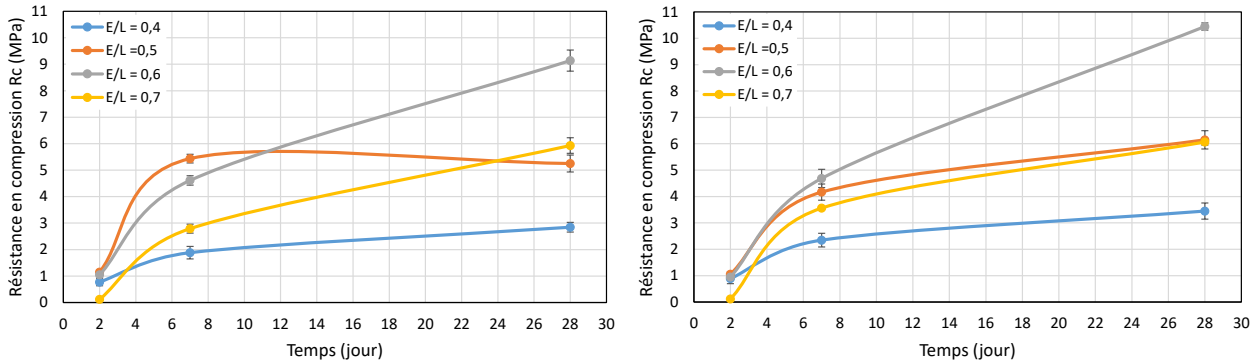



*Figure 2.32. Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour une énergie de 800 $kN.m/m^3$ (gauche) et 1000 $kN.m/m^3$ (droite).*

Les figures suivantes de 2.31 et 2.32 illustrent la résistance mécanique des mortiers pendant la cure et ce, pour chaque niveau d'énergie. Elles traduisent le comportement des mortiers dans la phase de durcissement.

On observe bien sur ces figures que le maximum de résistance se situe toujours pour un ratio E/L entre 0.5 et 0.6. L'optimum de la teneur en eau est donc à rapprocher des valeurs de ces ratios. Au-delà de cet intervalle, la résistance diminue et devient faible. La résistance diminue légèrement pour un ratio de 0.5 et une énergie de 800 $kN.m/m^3$. Cette diminution est la seule observée.

Pour une énergie entre 600 et 800 $kN.m/m^3$, on constate que les courbes se stabilisent ou commencent à prendre une allure stable, c'est-à-dire à partir d'un moment où la résistance n'augmente plus.

A l'analyse des résultats de la phase I des mortiers, on peut conclure sur l'effet de certains paramètres pour passer à l'étape suivante pour formuler des mortiers avec activateur et du ciment.

D'après les valeurs optimales obtenues pour cette série, les échantillons des prochaines phases dont les formulations sont présentées dans les tableaux 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20 et 2.21 ont été préparés avec un ratio E/L de 0.5 et 0.6 et une énergie compactage de 600 $kN.m/m^3$ a été appliquée.

### 2.7.2 Relation entre la résistance en compression et le poids volumique pour les échantillons de la phase I

Les résistances en compression (Rc) des échantillons de cette phase I ont été mises en relation avec le poids volumique $\gamma$ et ce, en fonction du temps. La figure 2.33 montre cette relation pour l'ensemble des échantillons, pour tous les niveaux d'énergie de compactage et deux ratios E/L de 0.5 et 0.6.

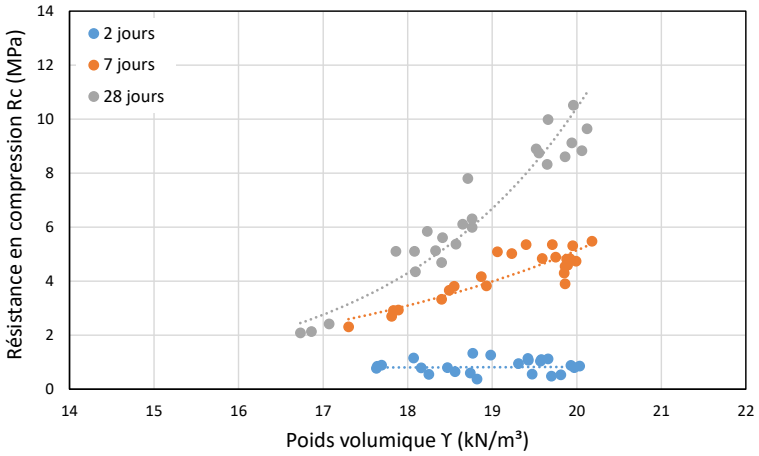



*Figure 2.33. Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour les échantillons sans ciment et sans activateur.*

Il apparait que, la résistance en compression augmente avec le poids volumique et également avec le temps pour les échantillons de l'âge de 7 et 28 jours. Par contre la résistance pour les échantillons après 2 jours reste plus ou moins constante quel que soit le poids volumique.

### 2.7.3 Essais d'adsorption/désorption de gaz

Les essais d'adsorption/désorption de gaz sont couramment utilisés pour caractériser la géométrie du réseau poreux de matériaux. Basés sur le phénomène d'adsorption de gaz et de condensation capillaire à la surface des solides, ils permettent de déterminer différentes caractéristiques de la microstructure, notamment la surface spécifique, le volume total des pores accessibles au gaz, ou encore la distribution en taille de pore des mésopores.

Les isothermes d'adsorption et de désorption sont déterminées à partir de la quantité de gaz adsorbé en fonction du rapport $P/P^0$ (voir équation 2.5). La surface spécifique et la répartition en taille de pores sont détérminés à partir de modèles et d'hypothèses de cette méthode. Ainsi il est courant que la surface spécifique soit calculée à partir du modèle BET, tandis que la répartition en taille de pores est calculée à partir du modèle BJH.

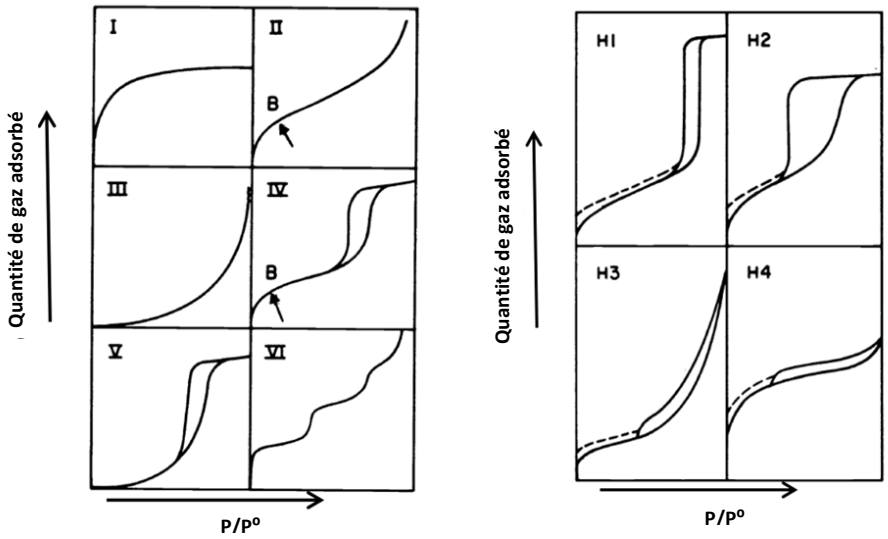



*Figure 2.34. Classification des différentes isothermes d'adsorption/désorption à gauche et différents types d'hystérésis possibles dans une courbe d'isotherme d'adsorption/désorption à droite.*

L'IUPAC a retenu un système de classification des isothermes d'adsorption, six types sont définis. Il existe également plusieurs types d'hystérésis (voir figure 2.34).

L'adsorption est un phénomène général qui se produit à chaque fois qu'un gaz est en présence d'une surface solide. Les atomes de gaz sont retenus par les atomes superficiels du solide. Cet essai est effectué avec de l'azote ($N_2$).

Ce type d'adsoprtion est une type de physisorption, qui est causé par l'affinité du gaz azote avec la surface de chaque échantillon. Un matériau est caractérisé par sa courbe d'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire la quantité de gaz adsorbé, en fonction du ratio

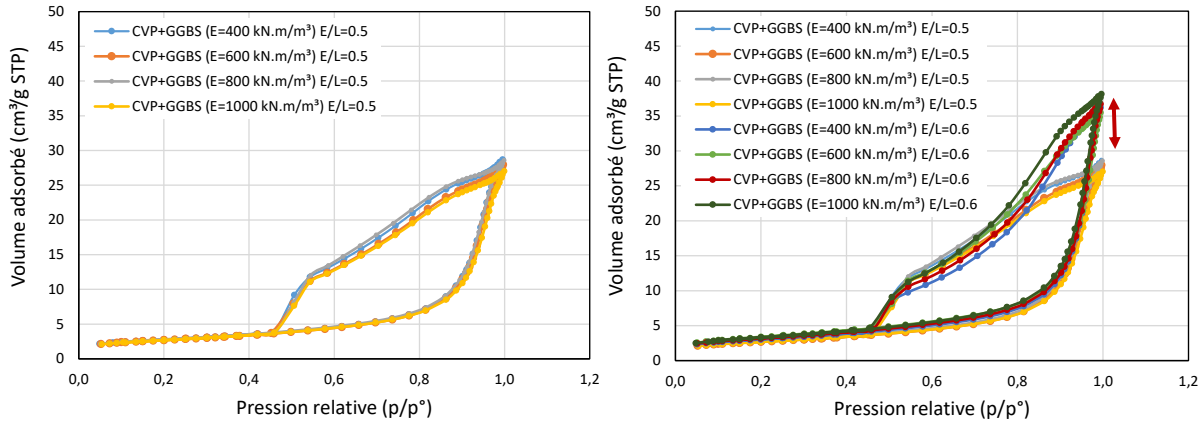



*Figure 2.35. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons de référence (phase I).*

$P/P^0$ (voir figure 2.35). Cette quantité de gaz adsorbé, dépend du ratio $P/P^0$, de la température, de la géométrie de l'interface solide/gaz.

L'analyse des isothermes d'adsoption/désorption des échantillons de la phase I est menée à porter de la figure 2.35. D'après la classification d'IUPAC, ils sont proches des types IV et V.

Ensuite au niveau du classement du type d'hystérésis (*i.e.* la boucle d'hystérésis), ils sont proches des types H3 et H4 d'après la figure 2.34.

La boucle d'hystérésis de type H3, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une porosité définie. Ce type de boucle est observé avec des matériaux sous forme pulvérulente, ou d'agrégats fins (Boher, 2012).

La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des matériaux présentant des micropores en feuillets, et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

L'isotherme présentant une boucle hystérétique est obtenue avec des adsorbants mésoporeux et/ou microporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption du gaz adsorbé condensé par capillarité n'est pas facilement réversible, une hystérésis entre courbe de sorption et de désorption est alors observée. Cet effet est observé pour les échantillons de référence.

Les échantillons de référence préparés dans la phase I avec le ratio E/L=0.5, montrent des hystérésis totalement similaires pour tous les niveaux d'énergie et ils ont la même allure (voir figure 2.35 à gauche). La courbe d'isotherme des échantillons de la même série mais avec le ratio E/L=0.6, présente une hystérésis un peu différente au niveau de la

hauteur, qui montre le volume absorbé. On peut observer cette différence sur la figure 2.35 à l'aide de la double flèche indiquée à droite.

La répartition en taille de pores et l'agencement du réseau poreux influent sur le type de l'isotherme de sorption obtenue. Plusieurs facteurs concourent à l'effet d'hystéresis. La présence du gaz piégé et sa capacité de sortir sont les plus importantes, cependant l'angle de contact et la géométrie des pores jouent un rôle.

Le phénomène d'hystérèse est à dû à la distribution irrégulière de la taille des pores, qui sont généralement des vides de forme variable interconnectés par des passages plus petits et également l'effet « bouteille d'encre » retient une quantité de fluide/gaz non-négligeable dans les pores lors de la désorption. Cet effet est d'autant plus important que la variation de section dans le pore est grande. C'est pour cela qu'on l'observe des isothermes d'adsoprtion/désorption en forme d'hystérésis surtout pour des matériaux cimentaires (Musy and Soutter, 1991).

Il semble que la capacité de retention du gaz des échantillons de référence avec le ratio E/L=0.6 est supérieure à celles du ratio 0.5 ; la boucle est plus grande que celles observées avec le ratio 0.6.

*Tableau 2.25. Surface spécifique BET des échantillons de référence.*

| Échantillon | Surface spécifique BET($m^2/g$) |
|---|---|
| CVP+GGBS* (E=400 $kN.m/m^3$)**, E/L=0.5 | 9.63 |
| CVP+GGBS (E=600 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 9.36 |
| CVP+GGBS (E=800 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 9.68 |
| CVP+GGBS (E=1000 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 9.35 |
| CVP+GGBS (E=400 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 10.59 |
| CVP+GGBS (E=600 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 11.77 |
| CVP+GGBS (E=800 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 11.09 |
| CVP+GGBS (E=1000 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 11.53 |

Note : * Un mortier à base de CVP et de laitier (GGBS), ** E=énergie de compactage

Cette conclusion est confirmée également par les valeurs de la surface spécifique déterminées pour chaque échantillon (voir tableau 2.25). Plus la surface spécifique est grande, plus la demande de la quantité d'eau augmente par échantillon. Ensuite plus le nombre des molécules de fluide augmente, plus le risque d'être piégées dans les pores augmente et ainsi l'effet d'isotherme avec hystérésis est plus présent.

Pour rappel, ces échantillons ont été préparés sur la base de la formulation d'un mortier normal, alors ils contiennent de la cendre volante, du laitier (GGBS), du sable et de l'eau.

### 2.7.4 Distribution de la taille des pores par la méthode BJH

Le traitement des données par le modèle BJH permet d'obtenir la répartition en taille des pores. La distribution poreuse par application de la méthode BJH pour une pâte de ciment durcie est présentée à la figure 2.36. La taille dominante des pores est environ 1.7 $nm$ (micropore) qui est associée à la taille des pores du gel C-S-H (Baroghel-Bouny, 2007).

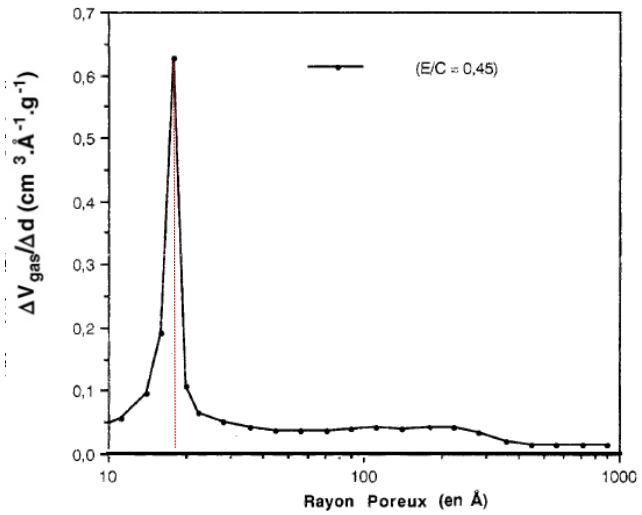



*Figure 2.36. Distribution de la taille des pores pour une pâte de ciment avec un ratio E/L=0.45, (Baroghel-Bouny, 1994).*

Il n'existe pas de classement global pour définir la taille des pores, le classement le plus répandu est défini comme suit :

- Micropore $< 2$ $nm$ $(0.002$ $\mu m)$ ;
- Mésopore 2-50 $nm$ $(0.002$-$0.050$ $\mu m)$ ;
- Macropore $> 50$ $nm$ $(0.050$ $\mu m)$.

Une pâte à base de ciment (sans agrégat) contient des micropores. Les pores se produisent pendant l'hydratation des gels (C-S-H et CH). D'autre part, cela dépend aussi du ratio E/C (eau/ciment), du type de ciment et de la durée de cure. Pour les mortiers et bétons qui contiennent des agrégats, les pores sont plus gros correspondant à des tailles de mésopores et macropores. Ils se produisent dans un système avec des composants hétérogènes qui diminuent l'uniformité de l'échantillon et qui en engendrent des plus gros pores.

Dans la figure 2.37, on observe les courbes relatives aux échantillons de ratio E/L=0.5. Elles présentent une répartition en taille de pores dite monomodale, c'est-à-dire une seule

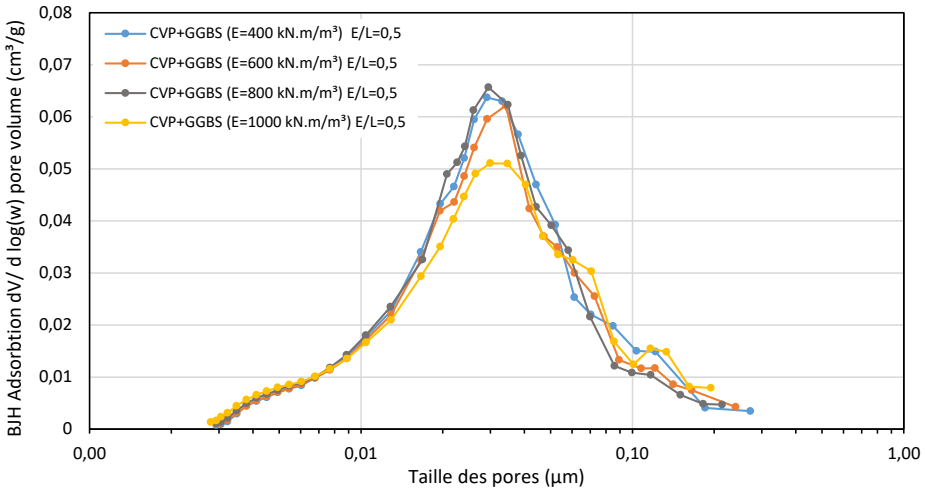



*Figure 2.37. Distribution de la taille des pores.*

famille de pores en particulier. Une seule taille de pore domine l'ensemble de la structure du matériau. Cette taille correspond à 30 $nm$ (0.03 $\mu m$) ; il s'agit de mésopores par rapport au classement rappelé ci-avant. Le pic est associé à une taille proche de 0.03 $\mu m$. D'après Feldman (1986), cette taille présente 36% de porosité, voir figure 2.38. Cette figure 2.38 présente la porosité ouverte du matériau, pas nécessairement interconnectée pour un mortier normal.

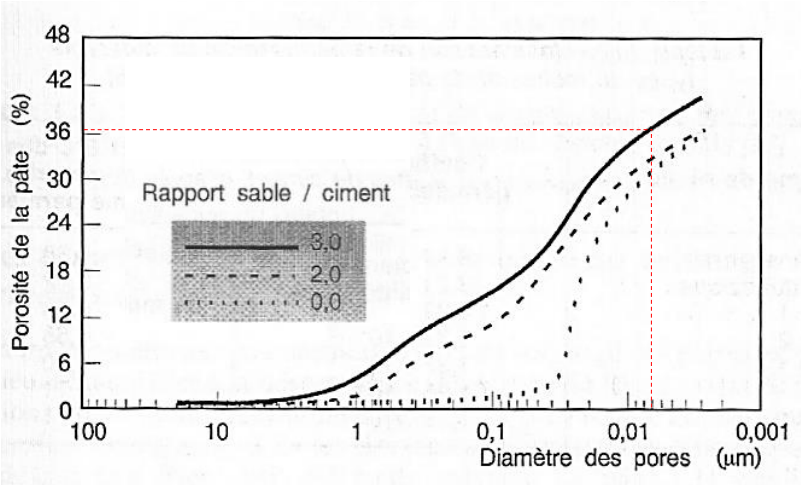



*Figure 2.38. Porosité de la pâte de ciment avec et sans sable, (Feldman, 1986).*

Par contre, les courbes de la distribution de pores pour les échantillons avec un ratio E/L=0.6 montrent une répartition multimodale, tout au moins, deux populations de tailles de pores sont présentes dans ces échantillons (voir figure 2.39-a).

Un décalage est bien observé entre les courbes de ratios 0.5 et 0.6. Cette différence est illustrée sur les figures 2.39-b par des flèches et 2.39-c par la délimitation à une zone relative à l'écart. La taille dominante reste plus ou moins dans le même ordre de grandeur.

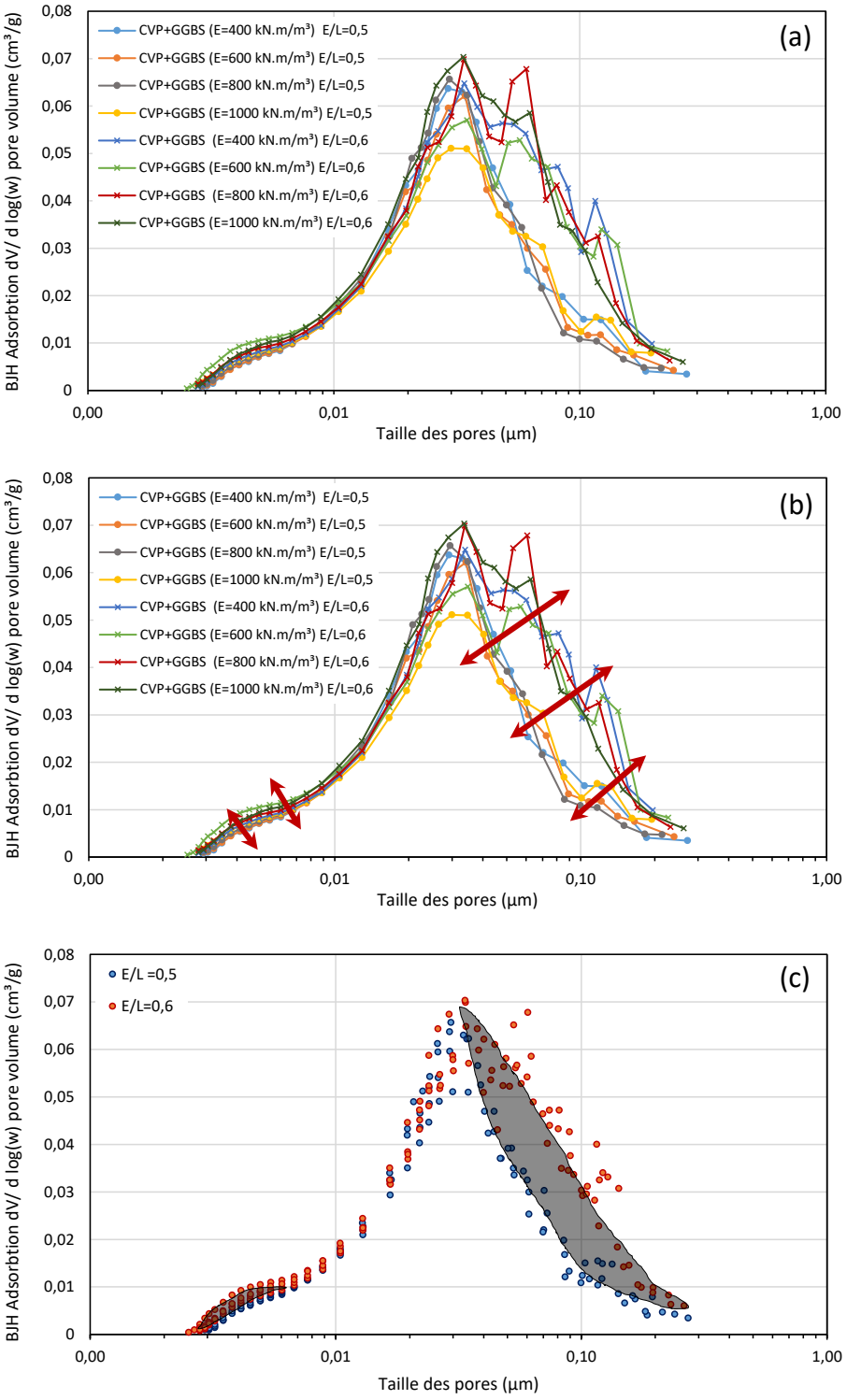



*Figure 2.39. Distribution de la taille des pores.*

Pour ces deux formulations avec différentes quantités d'eau, quel que soit le niveau d'énergie de compactage, les courbes de distribution de pores s'écartent complètement, ce phénomène est illustré à la figure 2.39-c.

Ce phénomène peut être expliqué par la différence de la surface spécifique attribuée

à ces formulations (voir tableau 2.25). La formulation préparée avec le ratio E/L=0.6 présente une surface spécifique supérieure à celle de 0.5. Baroghel-Bouny (2007) a montré, quand le ratio eau/ciment augmente dans les pâtes cimentaires, que la surface spécifique augmente également. Elle a ont observé qu'il existe une relation linéaire entre la surface spécifique et le degré d'hydratation. Alors dans nos mélanges lorsque la quantité d'eau augmente, la réaction d'hydratation est plus élevée et de fait les pores se révèlent être plus présents dans la structure.

Dans le tableau 2.26, la taille moyenne des pores est présentée par la méthode BJH au moment de l'adsorption et de la désorption du gaz azote. Il est montré que la taille des pores des mélanges avec un ratio de 0.6 est légèrement plus grande que celle observée avec le ratio 0.5. Ceci est en accord avec les courbes de la figure 2.39.

*Tableau 2.26. Taille moyenne des pores.*

| Échantillon | BJH adsorption, taille des pores ($\mu m$) | BJH désorption, taille des pores ($\mu m$) | Différence ($\mu m$) |
|---|---|---|---|
| CVP+GGBS (E=400 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 0.0198 | 0.0061 | 0.0137 |
| CVP+GGBS (E=600 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 0.0197 | 0.0062 | 0.0135 |
| CVP+GGBS (E=800 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 0.0191 | 0.0060 | 0.0131 |
| CVP+GGBS (E=1000 $kN.m/m^3$), E/L=0.5 | 0.0191 | 0.0061 | 0.0130 |
| CVP+GGBS (E=400 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 0.0228 | 0.0079 | 0.0150 |
| CVP+GGBS (E=600 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 0.0206 | 0.0072 | 0.0134 |
| CVP+GGBS (E=800 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 0.0222 | 0.0067 | 0.0146 |
| CVP+GGBS (E=1000 $kN.m/m^3$), E/L=0.6 | 0.0218 | 0.0073 | 0.0145 |

## 2.8 Conclusions

Ce chapitre a permis de présenter les caractéristiques des matières premières dans cette étude ; la cendre volante papetière (CVP), le laitier (GGBS), le ciment et le sable et ainsi que les techniques expérimentales. Les constituants de tout les mélanges de mortier ont été présentés et également la méthode de fabrication, le compactage et les condition de cure. La dernière partie de ce chapitre a été consacré à la présentation des résultats de la phase 0 et la phase I de cette étude. La relation entre le poids volumique, la résistance en compression et également la distribution des pores d'échantillons a permis d'optimiser la quantité d'eau nécessaire, autrement dit le ratio E/L et ainsi le niveau d'énergie optimal.

# Chapitre 3

# Étude des mélanges

## 3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement mécanique en relation avec le poids volumique, la capacité d'adsorption et la distribution des pores pour les mélanges des phases II, III et IV. Dans ce chapitre, on présente l'ensemble des résultats pour les différentes phases d'étude et en particulier les résultats qui ont permis de choisir deux meilleures formulations. La formulation de ces mélanges est donnée dans les tableaux 2.15 à 2.21.

Tous les mélanges de ces phases, au moment du remplissage dans le moule ont été compactés avec une énergie de compactage égale à 600 $kN.m/m^3$, ce niveau d'énergie optimal a été obtenu et justifié précédemment dans le chapitre 2.

## 3.2 Comportement mécanique des mélanges de la phase II, échantillons témoins avec activateurs

Les détails de la formulation des mélanges de cette phase sont donnés dans les tableaux 2.16 et 2.17. Trois types d'activateurs ont été testés pour formuler les mélanges de la phase II : un carbonate de sodium, un métasilicate de sodium et un chlorure de calcium. Comme rappelé avant, le but est ici, d'étudier l'effet de chaque activateur sur le type de liant et de mener une comparaison avec les résultats de la phase 0. La formulation de la phase 0 est dans le tableau 2.13.

Les mortiers préparés avec 100% de CVP sont dénommés « CVP » et les mortiers préparés avec 100% de laitiers GGBS sont référencées laitier sur la figure 3.1. Pour rappel, ces mélanges ont été formulés selon la formulation de base pour un mortier normal qui contient du sable également. Les mélanges étaient destinés à être préparés avec le ratio E/L=0.5, le ratio classique utilisé pour un mortier normalisé, mais en raison de la quantité élevée d'eau, il a été impossible de les compacter. Alors, les échantillons ont été préparés avec un ratio E/L=0.4. C'est pour cette raison qu'il n'existe pas de données dans les tableaux 2.16 et 2.17 pour le ratio E/L=0.5.

La figure 3.1 montre la résistance en compression simple de ces échantillons comparée à celles des échantillons témoins sans activateur. Le mortier normal avec 100% de ciment comme liant a une résistance très élevée (45 $MPa$) après 28 jours de cure. Ce mortier montre également une résistance mécanique assez élevée à court terme, après 2 jours de cure. Mais les échantillons de la phase II (comme ceux de phase III) préparés avec 100% de CVP ou 100% de laitier, sans ou avec activateur, sont nettement moins résistants ; la

résistance obtenue est inférieure à 3 $MPa$ après 2 jours de cure.

Après 7 jours de cure, la résistance augmente légèrement pour les échantillons de 100% de CVP plus activateur, mais augmente considérablement pour les échantillons de 100% laitier plus activateur (voir figure 3.1-b). On observe également après 28 jours de cure, que cette augmentation est plus élevée pour les mortiers préparés avec 100% laitier plus activateur.

On peut conclure que, les trois activateurs ont un effet positif sur la performance mécanique des mélanges à 100% de laitier. Avec un ajout de 3% de carbonate de sodium, la résistance après 28 jours augmente jusqu'à 42.4 $MPa$, qui est proche de celle du mortier normal. Le problème, c'est le temps de prise très long et la résistance très faible de ces échantillons à 2 jours (voir figure 3.1-b).

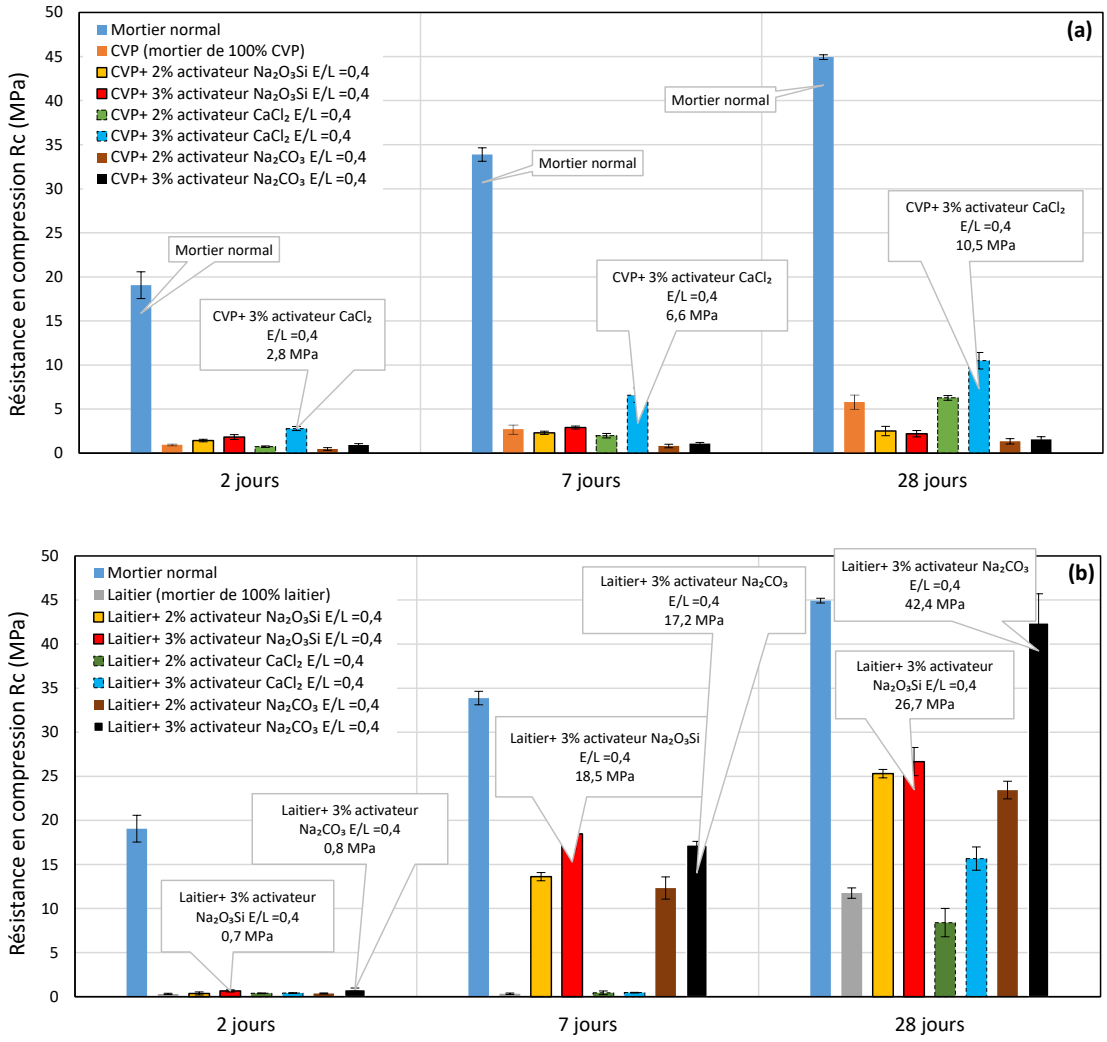



*Figure 3.1. Résistance en compression Rc en fonction du type d'activateur et du dosage pour les mélanges de la phase II et de la phase 0 pour les différentes périodes de cure, a) échantillons témoins de CVP, b) échantillons témoins de laitier.*

L'effet de l'ajout de ces activateurs est moins évident pour les mortiers de 100% CVP. Sur la figure 3.1-a, on constate que l'activateur chlorure de calcium est l'activateur le plus efficace pour les mélanges à base de 100% CVP avec une résistance de 10.5 $MPa$ après 28 jours de cure. Dans ces travaux on s'intéresse à valoriser le plus de cendre volante papetière, même si le laitier réagit mieux avec l'ajout des activateurs.

## 3.3 Étude du comportement mécanique des mélanges de la phase III, échantillons CVP-laitier avec activateurs

Les trois mêmes types d'activateur ont été testés dans les mélanges de la phase III, à savoir, le carbonate de sodium, le métasilicate de sodium et le chlorure de calcium.

D'après les essais d'optimisation de la méthode de compactage et de la quantité d'eau rapportés dans le chapitre 2, notamment pour la phase I, tous les mélanges de la phase III sont préparés avec un niveau d'énergie égale à 600 $kN.m/m^3$ pour deux ratios E/L de 0.5 et 0.6.

### 3.3.1 Premier activateur : le carbonate de sodium

La figure 3.2 présente la résistance en compression des mortiers activés par du carbonate de sodium à différents dosages selon le tableau 2.18. Le compactage de ces mortiers a été fait avec un seul niveau d'énergie en réalisant soit deux couches ou soit une couche selon le dosage de l'activateur. Cette différence du nombres de couche s'explique par le fait suivant. En effet, au cours de la préparation des mélanges, le mortier a commencé à faire prise rapidement même avant d'effectuer le compactage. Pour éviter, ce problème et accélérer la préparation, on a réalisé l'échantillon en une seule couche pour le compacter au lieu de deux couches initialement prévues. Pour obtenir la même énergie de 600 $kN.m/m^3$, la couche a été compactée deux fois pour 3 cycles.

La figure 3.2 montre la résistance en compression obtenue pour les différents dosages d'activateur utilisés en fonction de la teneur en eau du mortier et pour les différentes périodes de cure. Ces résultats ont été comparés aux résultats équivalents de la phase I mais sans activateur. Ces valeurs sont indiquées « sans activateur » sur la figure 3.2.

Les histogrammes de la figure 3.2-a illustrent la faible différence des résistances selon les dosages en carbonate de sodium quel que soit le ratio E/L. Par ailleurs les valeurs de

la résistance sont voisines des valeurs des mortiers sans activateur.

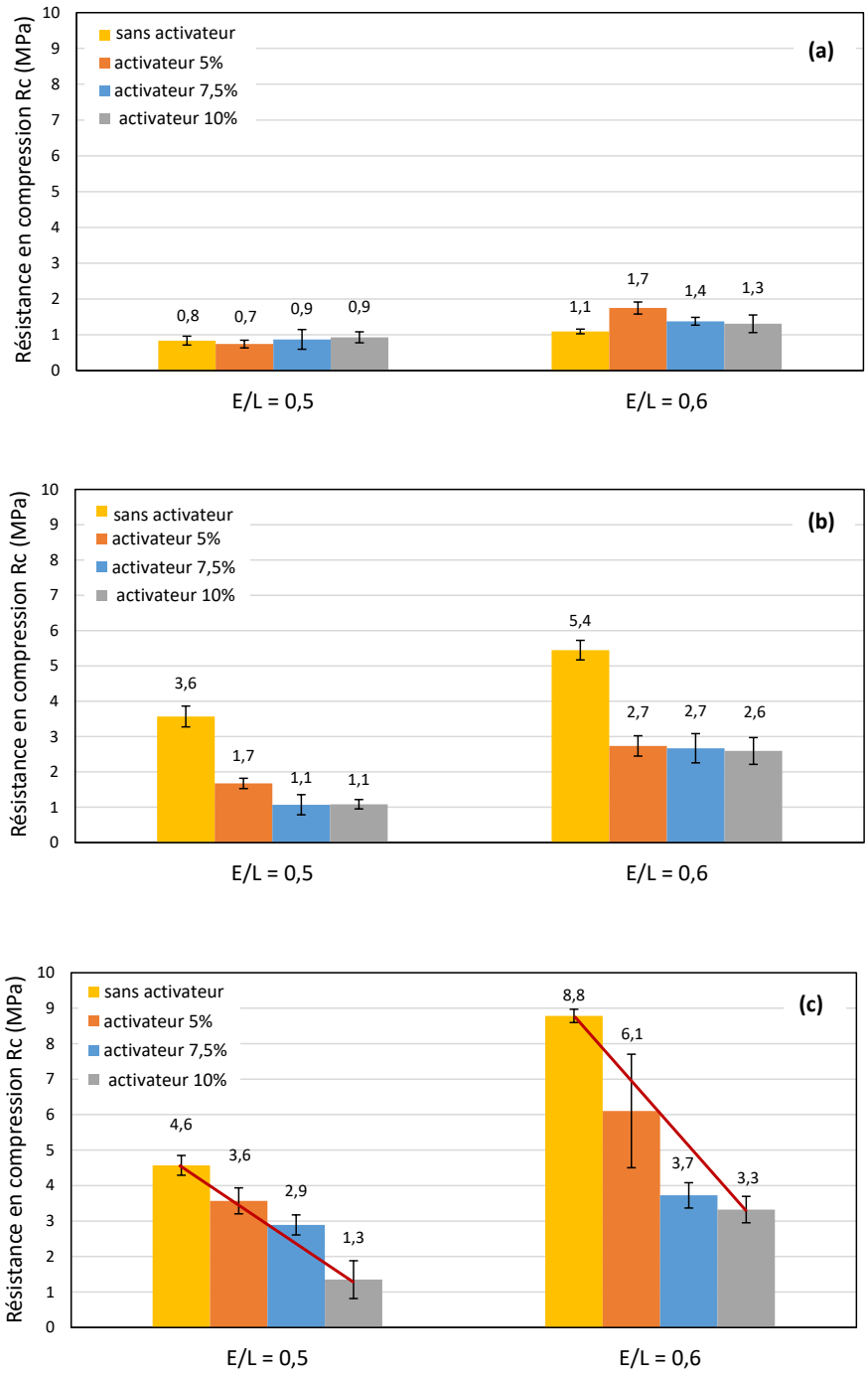



*Figure 3.2. Résistance en compression Rc en fonction du dosage en activateur carbonate de sodium ($Na_2CO_3$) et E/L après, a) 2 jours, b) 7 jours, c) 28 jours de cure.*

En conclusion, après deux jours de cure la résistance n'a pas vraiment évolué en présence de carbonate de sodium. Les histogrammes comparatifs de la figure 3.2-b et c, montrent l'évolution de la résistance en fonction de la teneur en eau pour 7 et 28 jours de cure. La figure 3.2-b met en évidence une légère baisse de Rc lorsque le dosage de carbonate de sodium augmente. Ces valeurs sont bien inférieures aux valeurs des mortiers

de référence, c'est-à-dire, sans activateur.

La résistance après 28 jours de cure (voir figure3.2-c), reste toujours bien inférieure aux valeurs des mortiers sans activateur. Sur cette figure, la différence de résistance Rc pour un faible dosage de carbonate sodium (5%) est moins marquée mais lorsque la teneur en carbonate de sodium augmente, la résistance chute rapidement.

La prise et le durcissement jouent un rôle important quand le dosage de l'activateur devient élevé. Les mélanges avec 7.5% et 10% de carbonate de sodium ont été préparés en seule couche de compactage, ceci était dû à une prise très rapide. Les échantillons avec 5% d'activateur ont été compactés en deux couches comme initialement prévu. Si l'on se réfère aux résultats des mortiers sans activateur, on ne voit pas d'accroissement significatif de la résistance. Les résultats obtenus après 2 jours de cure avec ou sans activateur sont plus ou moins similaires.

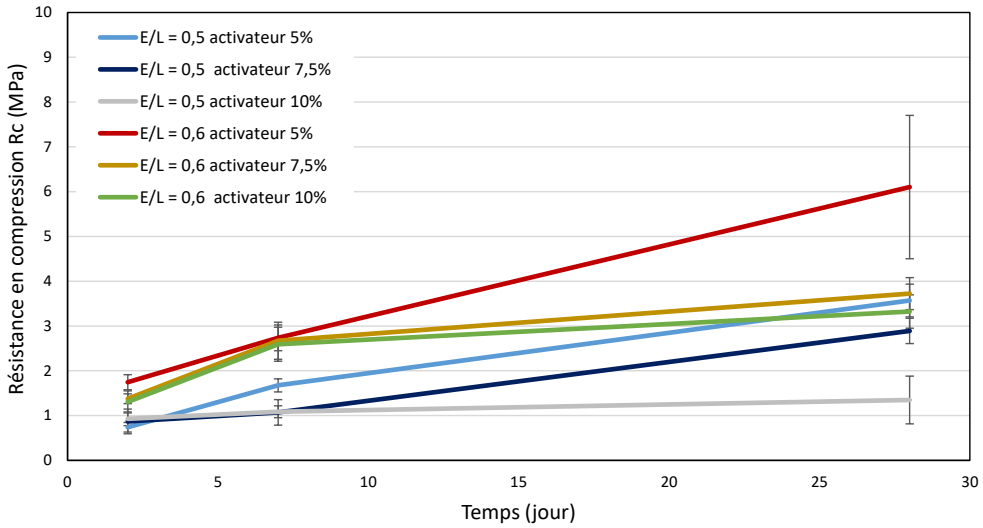



*Figure 3.3. Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour les échantillons activés par du $Na_2CO_3$.*

La résistance des mélanges avec l'ajout d'activateur est toujours faible quel qu'en soit le dosage et le rapport E/L. Entre les différents dosages de carbonate de sodium, le meilleur résultat correspond à un dosage de 5%. Après 7 jours de cure, la résistance maximale des mortiers est égale à 2.7 $MPa$ pour le mélange avec un ratio E/L =0.6 (la moitié de la valeur du mortier sans activateur). Après 28 jours, la valeur de Rc la plus élevée, obtenue sur le mortier activé, est voisine de 6.1 $MPa$ pour le même dosage d'activateur et le même ratio de E/L. Les valeurs de résistance pour le ratio de 0.6 restent toujours supérieures à celles des mélanges avec un ratio de 0.5, quel que soit le temps de cure.

La figure 3.3 montre l'évolution avec le temps de cure des mortiers activés. La valeur

de résistance en compression maximale est obtenue pour le ratio E/L= 0.6 avec 5% de carbonate de sodium. Ce point est tout à fait particulier, voire anormal.

Bernal et al. (2015), a montré qu'après 4 jours de cure, la résistance d'un laitier activé par un carbonate de sodium peut atteindre 9 $MPa$, mais le mortier étudié était constitué que de laitier sans cendres volantes. On peut déduire que dans notre cas, la combinaison de ces matériaux tend à diminuer la résistance annoncée par Bernal et al. (2015).

### 3.3.2 Deuxième activateur : le métasilicate de sodium

Un deuxième activateur, du métasilicate de sodium a été utilisé dans les mélanges. Les mélanges ont été préparés avec trois dosages différents (2%, 3% et 6%) de métasilicate de sodium dont la formulation est donnée dans le tableau 2.18. Le compactage a été réalisé en deux couches pour deux ratios E/L de 0.5 et 0.6. A la suite des mélanges, des essais de compression ont été menés.

La figure 3.4 montre la résistance en compression après avoir ajouté trois dosages de métasilicate de sodium en fonction de la période de cure. Par rapport à la quantité d'eau, deux comportements mécaniques différents ont été observés en fonction du dosage de cet activateur. La résistance en compression simple pour les échantillons préparés avec le ratio E/L=0.6 quelle que soit la durée de cure, augmente avec le dosage en activateur. Après 2 jours de cure, la résistance reste faible et voisine de 3 $MPa$ pour un dosage de 6% de métasilicate de sodium. Après 7 jours de cure, on constate que la résistance augmente légèrement, jusqu'à 28 jours de cure la résistance atteint 10.5 $MPa$ (voir figure 3.4-c). Il apparaît que l'activateur apporterait un complément de résistance important par rapport aux valeurs des mortiers non activés.

Le comportement mécanique des échantillons avec un ratio E/L=0.5 est différent. On a observé un optimum de dosage d'activateur pour avoir un mélange plus performant. La résistance mécanique quelle que soit la durée de cure, pour un pourcentage de métasilicate de sodium montre un optimum. Cette résistance optimale a été observée et égale à 5.6 $MPa$ et 10.3 $MPa$ respectivement après 7 et 28 jours de cure. On constate toujours que la résistance maximale quel que soit le ratio E/L après 28 jours de cure reste similaire, mais cette résistance est obtenue pour un dosage d'activateur moindre pour le ratio E/L=0.5 comparativement au ratio de 0.6.

En conclusion, le maximum de résistance en compression est atteint pour les échantillons après 28 jours préparés avec deux pourcentages d'activateur : pour 3% d'activateur et pour E/L=0.5, il est égal à 10.3 $MPa$ et pour 6% de métasilicate de

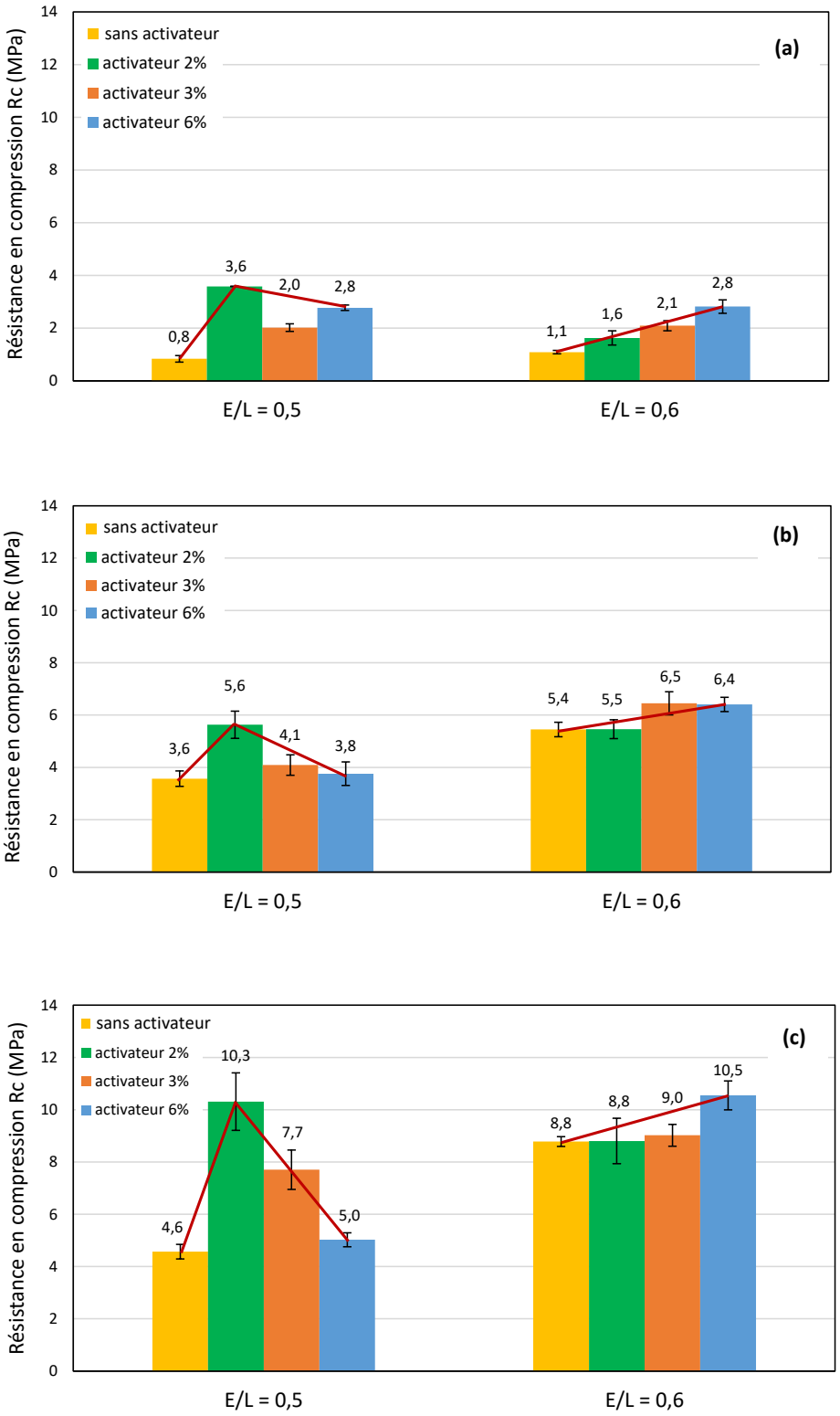



*Figure 3.4. Résistance en compression Rc en fonction du dosage en activateur métasilicate de sodium ($Na_2O_3Si$) et E/L après, a) 2 jours, b) 7 jours, c) 28 jours de cure.*

sodium avec le ratio E/L=0.6, il est de 10.5 $MPa$. La figure 3.5 montre l'évolution de la résistance mécanique de ces mortiers durant le temps de cure.

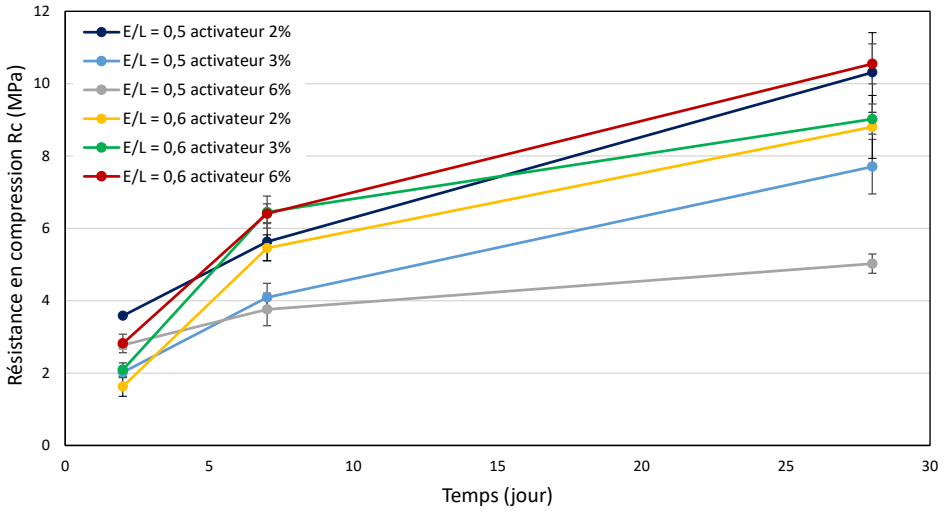



*Figure 3.5. Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour les échantillons activés par du $Na_2O_3Si$.*

### 3.3.3 Troisième activateur : le chlorure de calcium

Un troisième activateur, le chlorure de calcium ($CaCl_2$) a été utilisé. La figure 3.6 montre la résistance mécanique des mélanges préparés avec deux dosages d'activateur (2% et 3%). Le chlorure de calcium améliore l'ouvrabilité des matériaux cimentaires, il augmente la fluidité de mélange et également le temps de prise, et cet effet augmente en fonction de son dosage.

Dans nos mélanges, l'ajout de 2% de chlorure de calcium ne pose aucun problème quel que soit le ratio E/L. Par contre en passant à 3% avec le ratio E/L=0.6, on a constaté premièrement que les mélanges ne sont plus assez secs pour être compactés. Une série d'échantillons a été réalisée sans compactage, mais on a constaté que les mélanges restaient humides très longtemps sans durcir. De fait les échantillons n'étaient pas assez consistants pour effectuer un essai mécanique ou acquérir un minimum résistance (démoulage). Rappelons que les mortiers secs formulés doivent durcir assez rapidement. Cette formulation n'a pas été retenue par la suite. Ceci explique l'absence de valeurs de résistance pour un mélange de 3% de $CaCl_2$ avec le ratio E/L=0.6 sur la figure 3.6 ; ces valeurs ont été considérées comme nulles.

Les résultats obtenus avec une quantité d'eau moindre (E/L=0.5) restent nettement plus élevées que celles des mélanges avec un ratio de 0.6. Au niveau de la résistance en compression on n'a pas observé de grandes différences entre les deux dosages de chlorure de calcium, notamment pour le ratio E/L=0.5. Une valeur voisine de 8 $MPa$ est acquise après 7 jours quel que soit le pourcentage de $CaCl_2$ et, après 28 jours de cure, le maximum

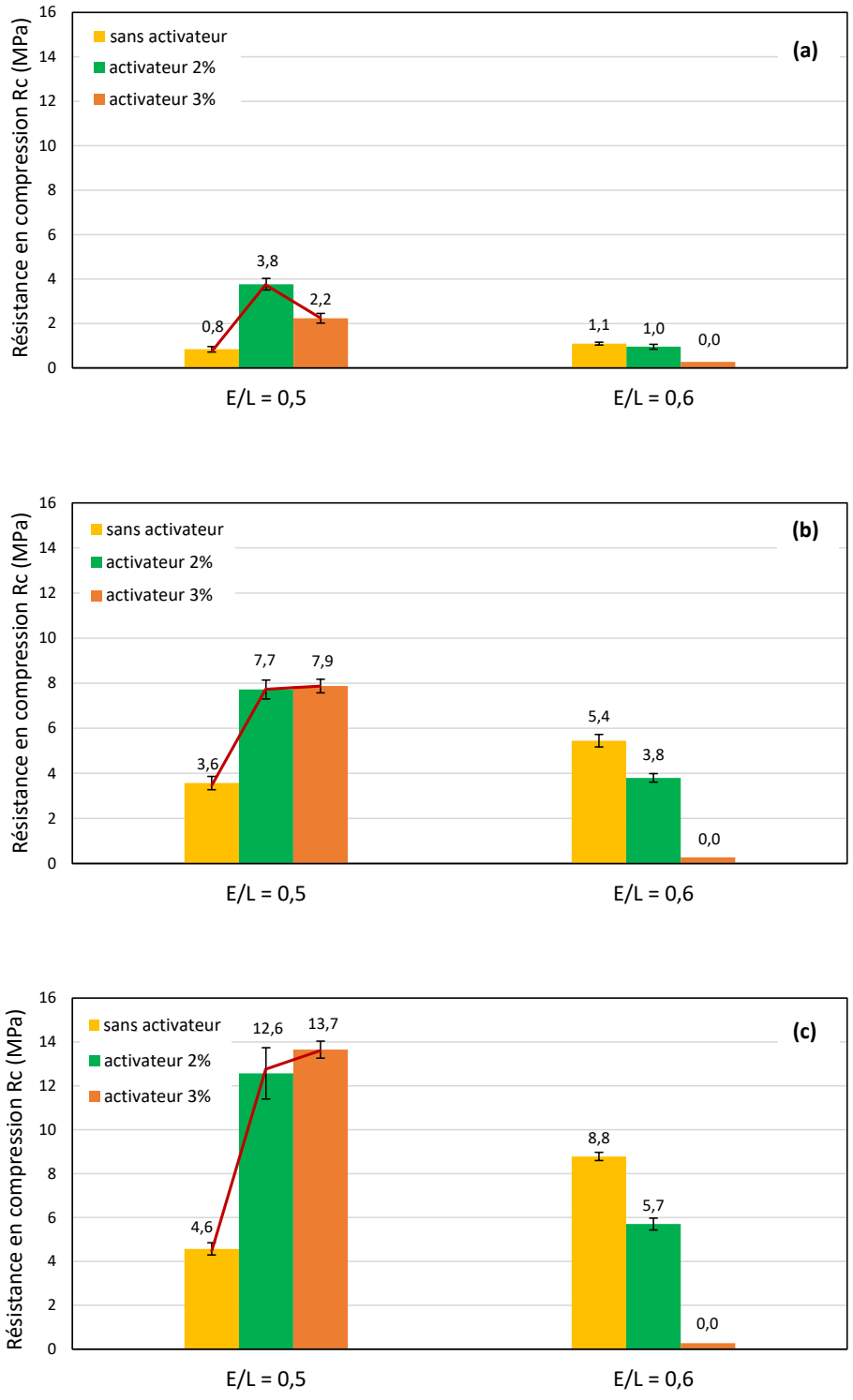



*Figure 3.6. Résistance en compression Rc en fonction du dosage en activateur chlorure de calcium ($CaCl_2$) et E/L après, a) 2 jours, b) 7 jours, c) 28 jours de cure.*

résistance en compression atteint 12.6 $MPa$ et 13.7 $MPa$ pour les mélanges avec un ajout de 2% et 3% de chlorure de calcium respectivement.

La figure 3.7 montre l'évolution de la résistance mécanique de ces mortiers avec l'ajout

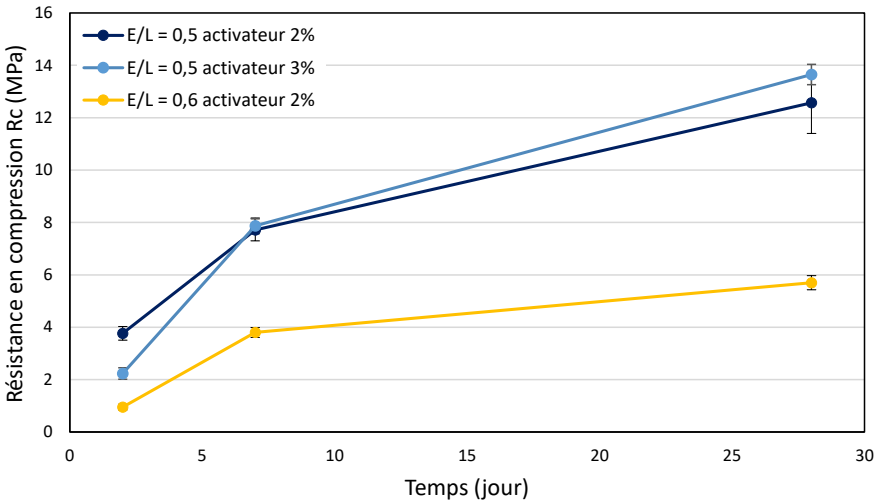



*Figure 3.7. Évolution de la résistance en compression en fonction du temps pour les échantillons activés par du $CaCl_2$.*

de l'activateur $CaCl_2$ en fonction de temps. Cette figure met en évidence que les mélanges sont plus performants avec la quantité d'eau la plus faible. Tout bien considéré, le dosage de 2% est plus efficace à très court terme (voir figure 3.6-a) et par la suite avec le temps, la résistance des mélanges avec 2% reste plus ou moins similaire à celle obtenue avec 3%.

## 3.4 Relation entre la résistance en compression et le poids volumique des échantillons de la phase III

La figure 3.8 montre les résistances en compression (Rc) en fonction du poids volumique $\gamma$, des échantillons de la phase III, avec les activateurs que sont le carbonate sodium, le métasilicate de sodium et le chlorure de calcium.

Il apparait que, quel que soit l'âge des échantillons, la résistance en compression augmente avec le poids volumique et avec le temps de cure. Plus le matériau est dense, plus il présente des propriétés mécaniques intéressantes au niveau du durcissement et de la résistance. Le poids volumique des échantillons avec activateur varie entre 16 $kN/m^3$ et 22 $kN/m^3$.

On constate sur la figure 3.8 que, chaque type d'activateur montre une gamme différente de poids volumique. D'après les résultats de la résistance en compression, on a observé que les échantillons activés par l'activateur $CaCl_2$ ont développé le maximum de résistance parmi tous les échantillons activés. Par ailleurs, ces échantillons présentent également un poids volumique élevé.

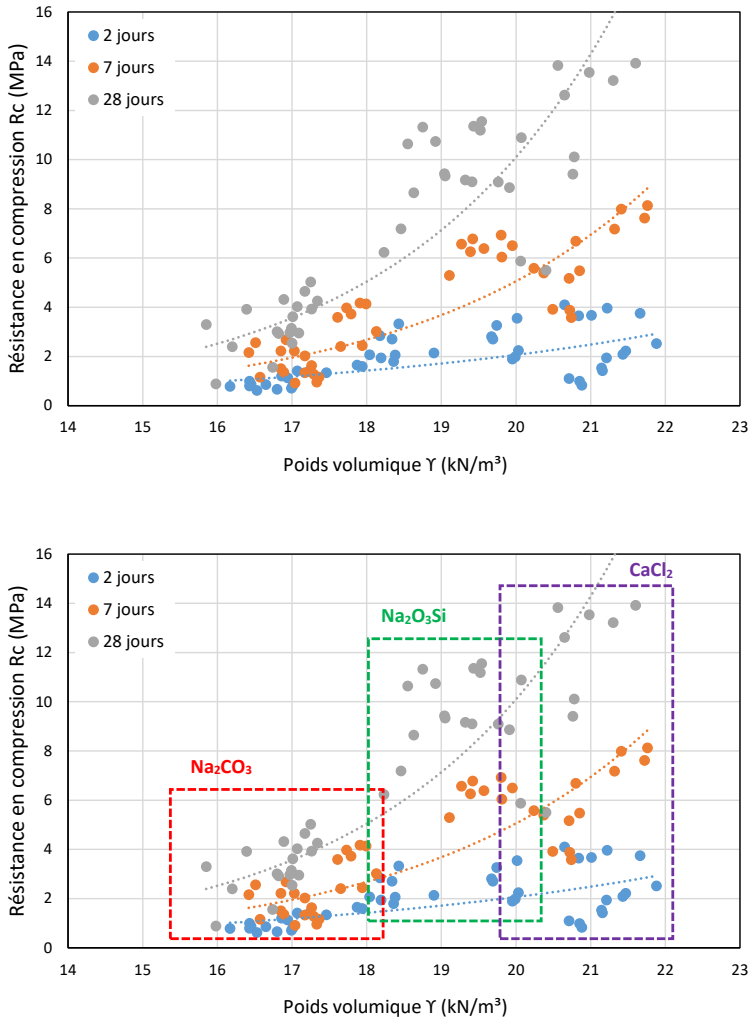



*Figure 3.8. Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour les échantillons avec 3 types d'activateurs.*

## 3.5 Essais d'adsorption/désorption de gaz pour la phase III

Cet essai a été mené pour la plupart des échantillons de la phase III ; ces échantillons sont des mortiers préparés avec trois types d'activateurs. Les courbes isothermes ainsi obtenues sont présentées sur les figure 3.9, 3.10 et 3.11.

Les isothermes relatives aux échantillons avec l'ajout de l'activateur carbonate de sodium montrent une nette différence au niveau du volume adsorbé. Ce phénomène est bien expliqué sur la figure 2.35 dans le chapitre 2. L'effet « bouteille d'encre » est plus présent pour les échantillons préparés avec une quantité d'eau plus élevée (voir figure 3.9).

Ce phénomène est un peu différent pour les échantillons activés par le métasilicate de sodium. On n'observe pas la différence de la forme d'hystérésis concernant la quantité

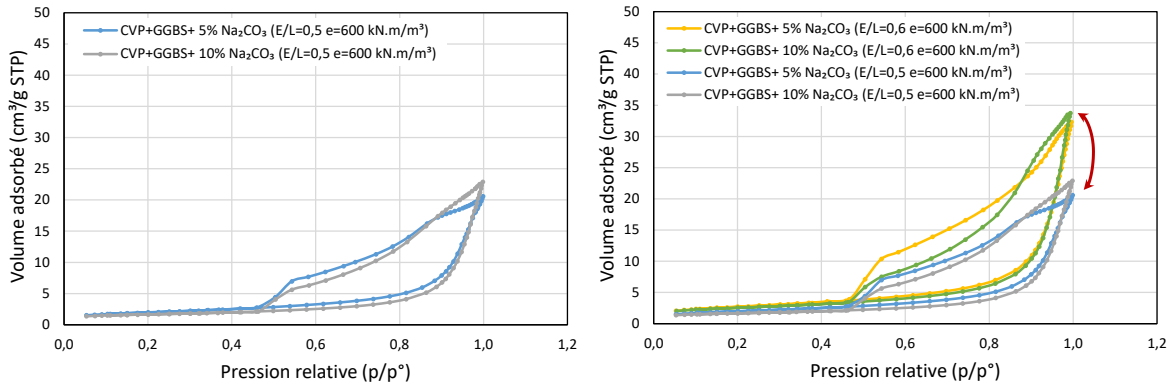



*Figure 3.9. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons activés par du $Na_2CO_3$.*

d'eau. Cette différence a été observée au niveau du dosage de cet activateur.

Sur la figure 3.10, à gauche, on voit les hystérésis de l'ajout de 6% de métasilicate de sodium pour les deux ratios E/L. Les deux courbes isothermes ont la même allure. Sur la figure 3.10 à droite, on observe deux courbes différentes : celles des échantillons avec 3% d'ajout d'activateur qui montrent une même allure et celles de 6% avec un volume d'adsorption assez remarquable. Cette différence est indiquée à l'aide des flèches sur la figure.

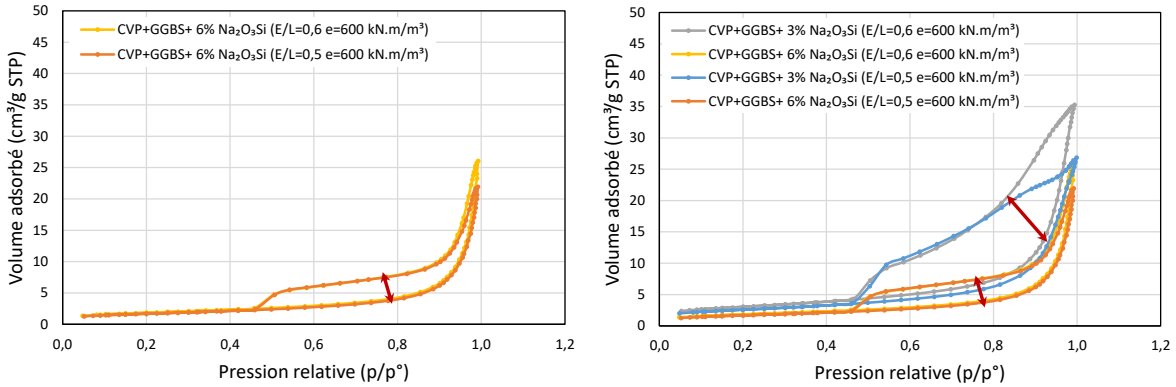



*Figure 3.10. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons activés par du $Na_2O_3Si$.*

On peut déduire de ces observations que, plus on augmente le dosage de l'activateur métasilicate de sodium, quelle que soit la quantité d'eau, plus la capacité de rétention de liquide augmente pour ce matériau. Cette information est confirmée également par les valeurs de la surface spécifique déterminées (voir tableau 3.1). Plus la surface spécifique est grande, plus l'effet d'isotherme avec hystérésis est présent. Les valeurs de la surface spécifique des échantillons avec l'ajout de 3% de métasilicate sodium sont proches l'une de l'autre quel que soit le ratio E/L, ceci confirme la forme similaire des courbes avec une

hystérésis très prononcé.

*Tableau 3.1. Surface spécifique BET des échantillons de la phase III.*

| Échantillon | Surface spécifique BET($m^2/g$) |
|---|---|
| CVP+GGBS*+5% $Na_2CO_3$, E/L=0.5 | 6.91 |
| CVP+GGBS+10% $Na_2CO_3$ , E/L=0.5 | 5.63 |
| CVP+GGBS+5% $Na_2CO_3$, E/L=0.6 | 9.41 |
| CVP+GGBS+10% $Na_2CO_3$, E/L=0.6 | 8.75 |
| CVP+GGBS+3% $Na_2O_3Si$, E/L=0.5 | 9.01 |
| CVP+GGBS+6% $Na_2O_3Si$, E/L=0.5 | 5.88 |
| CVP+GGBS+3% $Na_2O_3Si$, E/L=0.6 | 10.64 |
| CVP+GGBS+6% $Na_2O_3Si$, E/L=0.6 | 6.43 |
| CVP+GGBS+2% $CaCl_2$, E/L=0.5 | 4.73 |
| CVP+GGBS+3% $CaCl_2$, E/L=0.5 | 3.33 |

Note : * Un mortier à base de CVP et de laitier (GGBS)

La figure 3.11 montre les courbes avec une hystérésis très peu marquée, obtenues pour les échantillons avec l'ajout de chlorure de calcium pour un ratio E/L=0.5. Ces deux courbes présentent un volume adsorption/désoprtion très faible par rapport aux échantillons activés par les deux précédents activateurs. Leurs surfaces spécifiques sont également faibles d'après les données du tableau 3.1.

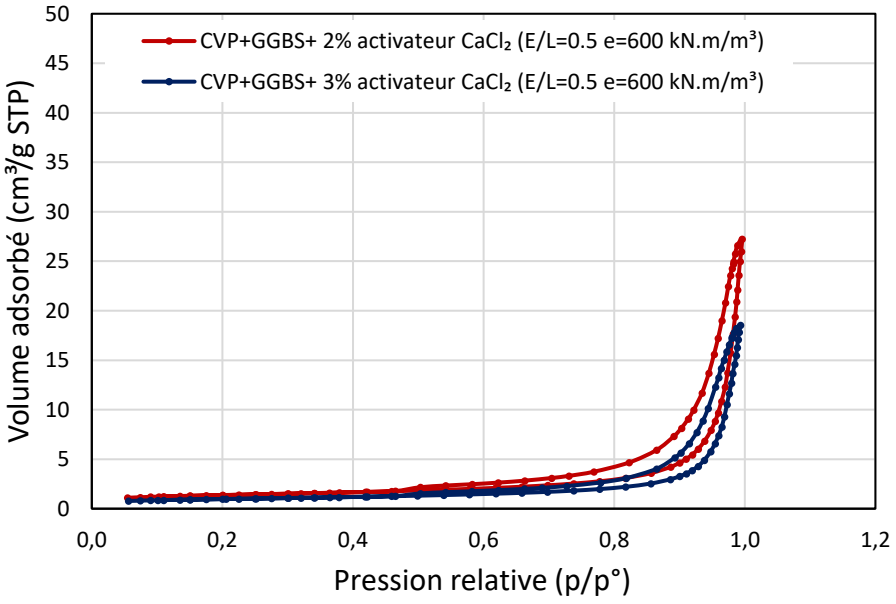



*Figure 3.11. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons activés par du $CaCl_2$.*

## 3.6 Distribution de la taille des pores par la méthode de BJH pour la phase III

La figure 3.12 présente les courbes relatives aux échantillons de la phase III, activés avec 3 types d'activateurs. Toutes les courbes montrent une répartition en taille des pores de type multimodal. Sur la figure 3.12-a, on observe quatre populations de pores pour le ratio E/L=0.6 quel que soit le dosage de $Na_2CO_3$ et trois populations de pores pour le ratio E/L=0.5. Mais pour tous les cas, la taille de pore dominante est comprise entre 0.03 et 0.04 $\mu m$, il s'agit de mésopores par le classement rappelé dans le chapitre 2 à la section 2.7.4.

*Tableau 3.2. Relation entre le volume des pores, la résistance mécanique et la surface spécifique BET.*

| Échantillon | BJH adsorption, volume des pores ($cm^3/g$) | BJH désorption, volume des pores ($cm^3/g$) | Différence ($cm^3/g$) | Rc ($MPa$) | BET ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|---|---|
| CVP+GGBS*+5% $Na_2CO_3$, E/L=0.5 | 0.0304 | 0.0436 | 0.0132 | 3.57 | 6.91 |
| CVP+GGBS+10% $Na_2CO_3$ , E/L=0.5 | 0.0343 | 0.0477 | 0.0134 | 1.35 | 5.63 |
| CVP+GGBS+5% $Na_2CO_3$, E/L=0.6 | 0.0488 | 0.0689 | 0.0201 | 6.10 | 9.41 |
| CVP+GGBS+10% $Na_2CO_3$, E/L=0.6 | 0.0527 | 0.0677 | 0.0150 | 3.32 | 8.75 |
| CVP+GGBS+3% $Na_2O_3Si$, E/L=0.5 | 0.0397 | 0.0581 | 0.0184 | 7.71 | 9.01 |
| CVP+GGBS+6% $Na_2O_3Si$, E/L=0.5 | 0.0342 | 0.0412 | 0.0070 | 5.02 | 5.88 |
| CVP+GGBS+3% $Na_2O_3Si$, E/L=0.6 | 0.0550 | 0.0708 | 0.0158 | 9.02 | 10.64 |
| CVP+GGBS+6% $Na_2O_3Si$, E/L=0.6 | 0.0405 | 0.0471 | 0.0066 | 10.55 | 6.43 |
| CVP+GGBS+2% $CaCl_2$, E/L=0.5 | 0.0402 | 0.0446 | 0.0044 | 12.57 | 4.73 |
| CVP+GGBS+3% $CaCl_2$, E/L=0.5 | 0.0288 | 0.0304 | 0.0016 | 13.65 | 3.33 |

D'après les volumes totaux adsorbés par les pores (voir tableau 3.2), l'échantillon contenant 5% $Na_2CO_3$ avec le ratio E/L=0.5, présente une valeur faible de 0.0304 $cm^3/g$ par rapport aux autres échantillons de cette série avec l'ajout de $Na_2CO_3$. Cela est bien en accord avec la courbe relative de cet échantillon dont l'aire est moindre par rapport aux autres (voir 3.12-a, courbe en bleue). L'aire de la courbe est représentative du volume des vides dans la structure. Pour établir un lien entre la résistance mécanique et la capacité d'adsorption de chaque échantillon, il faut relier les valeurs de la surface spécifique BET et également les valeurs de la différence en volume d'adsorption/désorption des pores. Dans cette série d'échantillons, celui avec 5% $Na_2CO_3$ et un ratio E/L=0.6, montre une grande différence entre le volume d'adsorption et le volume de désorption des pores de 0.0201 $cm^3/g$ et, par ailleurs, cet échantillon a une surface spécifique élevée. Cela suggère, une taille de pores très petite et la possibilité de rétention du gaz/liquide dans les pores, et par conséquence une résistance mécanique élevée de 6.10 $MPa$ qui est la plus élevée

dans cette série.

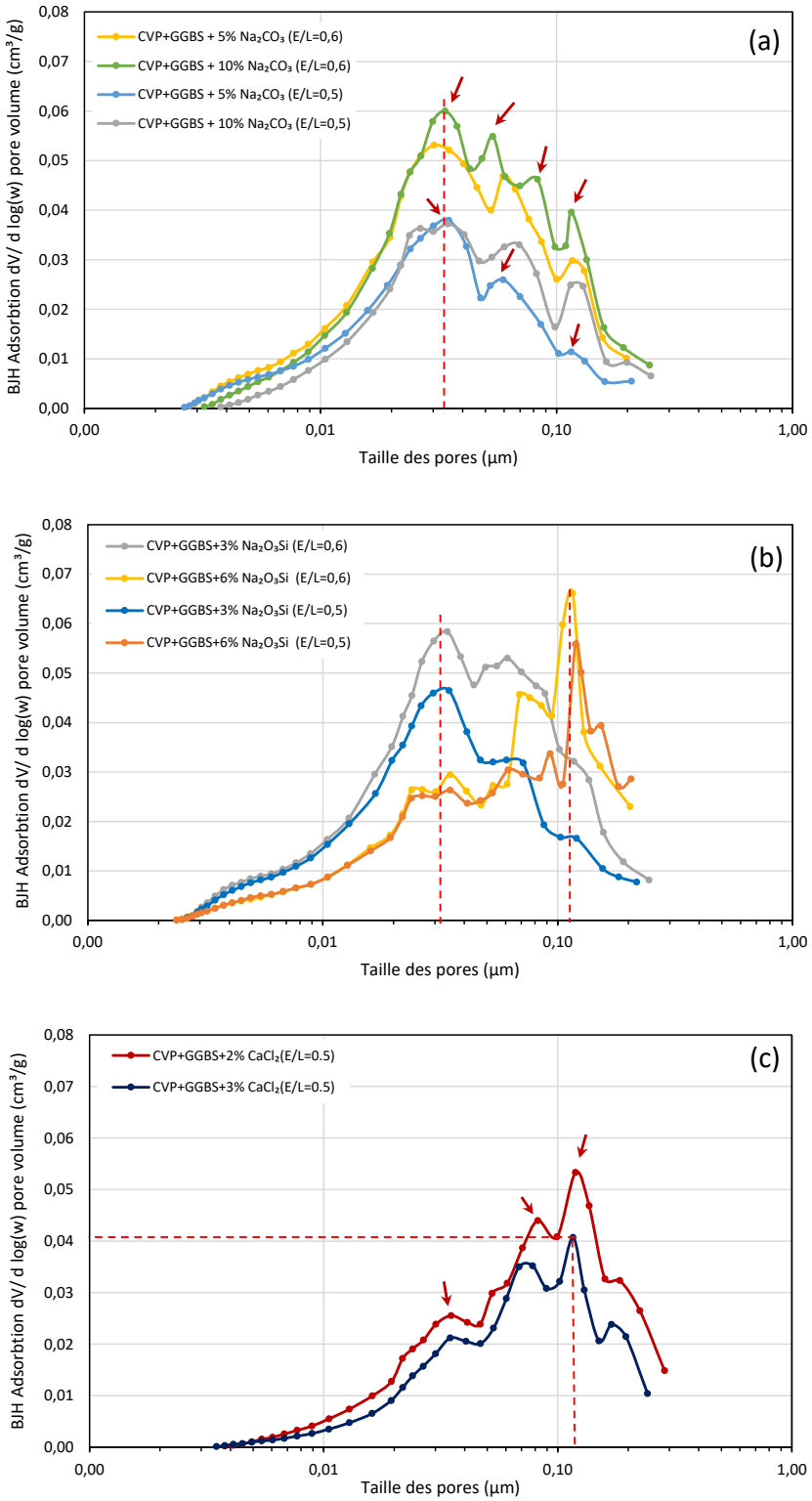



*Figure 3.12. Distribution de la taille des pores.*

Dans la figure 3.12-b, ce sont les courbes de la distribution des pores pour les échantillons activés par du $Na_2O_3Si$. La taille de pore dominante pour le dosage de 6%

est plus grande que celle avec 3%; cette taille correspond à 0.1 et 0.03 $\mu m$ respectivement. L'échantillon activé par 3% de $Na_2O_3Si$ a un volume d'adsorption plus élevé que les autres (0.0550 $cm^3/g$) ce qui correspond au volume des vides de matériau au moment de l'adsorption. Cet échantillon a une surface spécifique assez élevée et il en résulte une résistance égale à 9.02 $MPa$. On peut peut-être conclure, l'existence de plusieurs pores de petite taille.

Sur la figure 3.12-c, on observe également, une répartition en taille des pores multimodale pour laquelle au moins trois populations de taille des pores sont présentes. L'échantillon activé par 3% de $CaCl_2$ montre une volume d'adsorption très faible ce qui est à relier au volume des vides dans le matériau. D'après la surface spécifique faible de cet échantillon et une différence faible en volume adsorption/désorprtion, on peut conclure qu'il n'existe pas des pores forcément de petite taille, mais ils sont en faible quantité. Et de plus, cet échantillon présente la résistance mécanique la plus élevée dans la phase III.

## 3.7 Comportement mécanique des mélanges de la phase IV, échantillons CVP-laitier avec des activateurs et du ciment

Dans cette section, les résultats de la résistance mécanique de mortiers avec un ajout de ciment avec ou sans activateur sont présentés. La formulation de ces mortiers a été donnée dans les tableaux 2.19, 2.20 et 2.21 .

### 3.7.1 Utilisation de ciment sans activateur

Seuls deux dosages en ciment : 5% et 10% ont été retenus pour fabriquer ces mélanges. Ce sont des dosages dits économiques. Les résistances en compression après 2, 7, 14(15) et 28 jours de cure sont représentées sur des histogrammes, comme montré à la figure 3.13.

En ajoutant 5% et 10% de ciment dans le mélange de la cendre CVP et de laitier moulu, on constate un net accroissement de la résistance en compression par rapport aux mortiers sans ciment. La résistance atteint une valeur stable en fonction de temps, cela est illustré dans la figure 3.13 à l'aide des lignes rouges. Après 15 jours de cure, la résistance tend à se stabiliser sauf pour l'échantillon préparé avec le ratio E/L=0.5 et un ajout de 5% de ciment (voir figure 3.13-a). La résistance augmente jusqu'à 15.4 $MPa$ à 28 jours.

La résistance la plus élevée est obtenue pour les mortiers qui contiennent 10% de

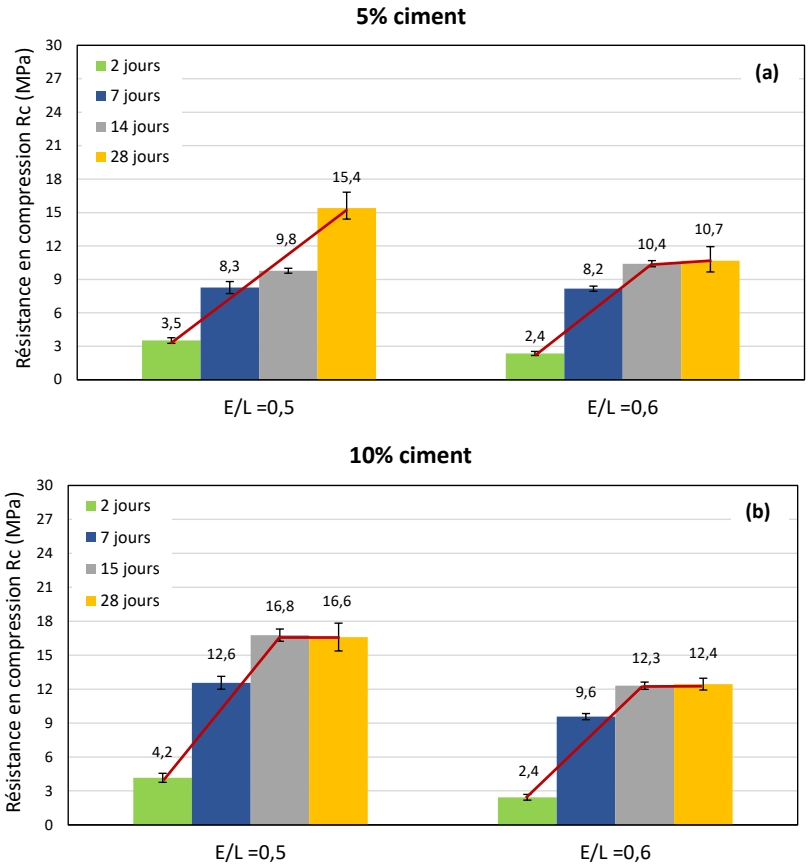



*Figure 3.13. Résistance en compression Rc en fonction du temps et du ratio E/L, a) mortier à base de CVP-laitier avec un ajout de 5% de ciment, b) avec un ajout de 10% de ciment.*

ciment avec un ratio E/L de 0.5, elle est d'environ 17 $MPa$ après 28 jours de cure. Quel que soit le temps de cure, les valeurs de résistance pour le ratio E/L=0.5 sont supérieures à celles obtenues avec le ratio E/L de 0.6.

### 3.7.2 Utilisation de ciment avec activateur

Les deux activateurs utilisés dans cette phase sont : le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et le métasilicate de sodium ($Na_2O_3Si$). La figure 3.14 montre tous les résultats obtenus avec l'ajout d'un activateur en présence de ciment, pour deux ratios E/L : 0.5 et 0.6.

D'une part des mortiers avec 5% de ciment ont été confectionnés avec un ajout de 2% et 3% de chlorure de calcium. D'autre part, d'autres mortiers ont été préparés avec un ajout de métasilicate de sodium pour deux dosages, à savoir de 2% et 3%.

On a étudié l'influence de ces activateurs en présence de ciment dans les mortiers. Tout en diminuant la quantité de ciment utilisé mais en ajoutant un activateur faiblement dosé, l'objectif de cette série d'échantillons, est de tenter de vérifier si la résistance est similaire à celle d'un mortier à base de 10% ciment. C'est-à-dire la diminution de quantité de ciment

peut-elle être compensée par l'ajout d'un activateur ou pas ?

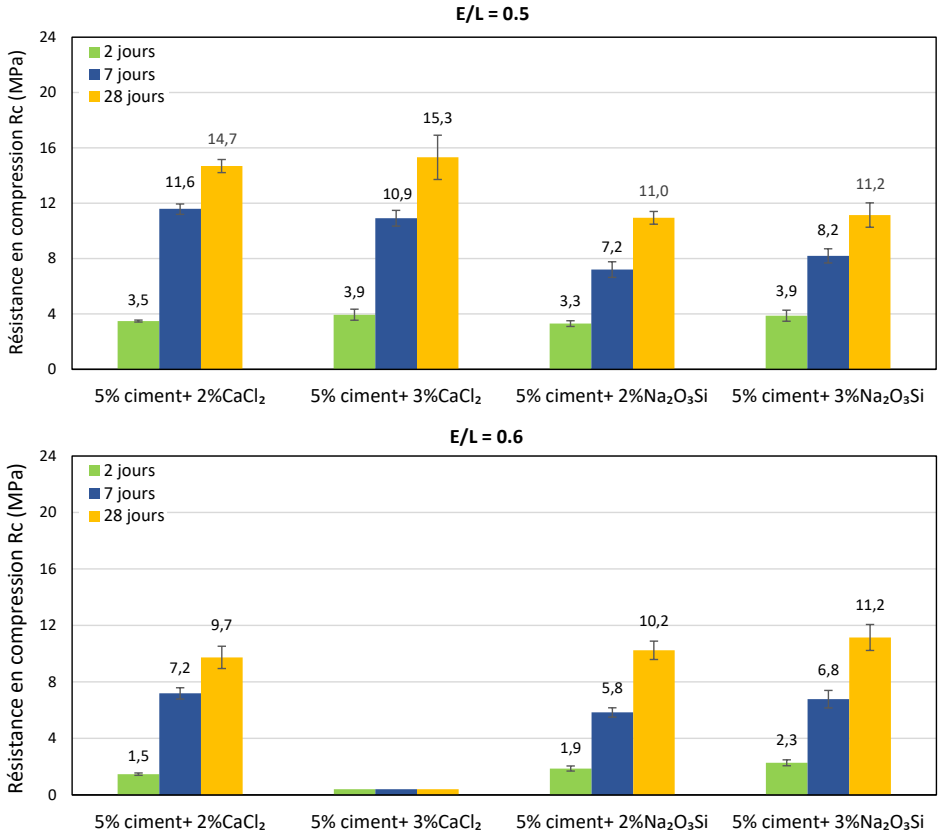



*Figure 3.14. Résistance en compression Rc en fonction du temps et du ratio E/L pour les mortiers à base de CVP-laitier avec un ajout de ciment et d'activateur.*

On constate que, quelle que soit la quantité d'eau dans le mortier, la résistance augmente en fonction du temps. Une exception a été constatée pour les échantillons avec 5% de ciment plus 3% de $CaCl_2$ préparés avec le ratio E/L=0.6. Les échantillons n'étaient pas assez fermes pour être compactés. Pour ces échantillons, on a rempli le moule et laissé le mortier à durcir sans compactage pour vérifier l'état de ce mortier au cours de temps. Ces échantillons étaient toujours humides après 2 jours de cure, donc aucun essai n'a été effectué au delà, à 7 et 28 jours.

En conclusion pour cette phase, la résistance la plus élevée est obtenue pour le mélange de 10% de ciment avec le ratio E/L=0.5. On n'a pas constaté une grande différence au niveau de la résistance mécanique pour les mortiers avec 5% de ciment sans activateur et les mortiers de 5% de ciment avec un ajout de chlorure de calcium, la résistance reste comprise entre 14.7 et 15.3 $MPa$. Mais c'est clair que l'effet de l'activateur $CaCl_2$ est plus remarquable que celui du métasilicate de sodium.

L'activation calcique par du $CaCl_2$ augmente la possibilité de formation des phases

C-S-H accompagnées par les autres phases qui se produisent lors de l'hydratation. Ces phases formées sont des phases qui peuvent augmenter la résistance mécanique. C'est pour cela que l'effet de l'ajout de chlorure de calcium est plus positif par rapport à un ajout de métasilicate de sodium. La figure3.15 rassemble les courbes de la résistance mécanique en fonction de temps de cure pour tous les échantillons de la phase IV.

Pour rappel, ces mortiers sont à base de CVP-laitier avec un ajout de ciment et d'un activateur comme liant, plus du sable et de l'eau.

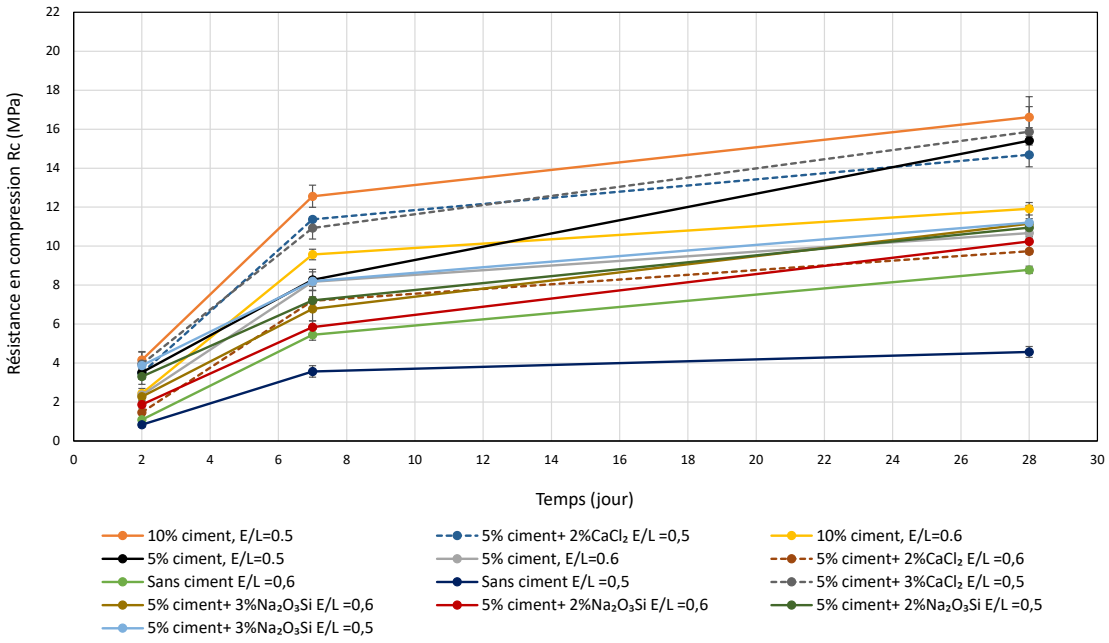



*Figure 3.15. Courbes résistance Rc-temps pour tous les mortiers de la phase IV.*

## 3.8 Relation entre la résistance en compression et le poids volumique pour les échantillons avec du ciment et un activateur

La relation entre les résistances mécaniques en compression et le poids volumique est montrée sur la figure 3.16. Cette figure rassemble les résistances de tous les échantillons avec 5% de ciment et les 2 types d'activateur. La résistance en compression croît avec le poids volumique et avec le temps. Cette croissance est plus nette pour l'âge de 28 jours, mais après 2 jours de cure les valeurs de résistance restent stables. Il est possible d'observer que, les échantillons activés par du $CaCl_2$ présentent un poids volumique plus élevé pour tous les âges de cure par rapport à l'activateur $Na_2O_3Si$. L'évolution entre la résistance

et le poids volumique pour tous les échantillons de cette phase est présenté dans l'annexe F.

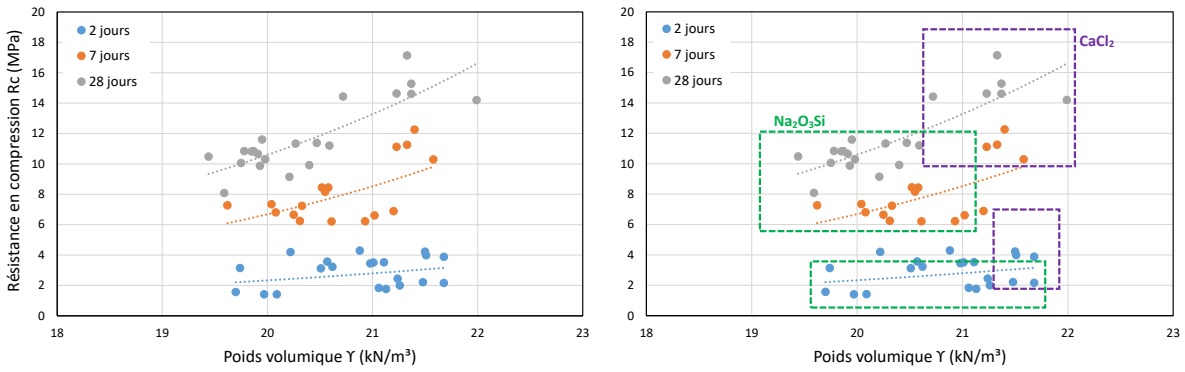



*Figure 3.16. Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour les échantillons avec 2 types d'activateur.*

## 3.9 Essais d'adsorption/désorption de gaz pour la phase IV

L'essai d'adsorption/désorption a aussi été mené sur les échantillons de la phase IV mais seulement avec les mélanges de ratio E/L=0.5, parce qu'ils montraient une résistance mécanique la plus élevée. Les courbes isothermes avec ou sans hystérésis pour les échantillons avec du ciment mais sans activateur sont présentées sur la figure 3.17.

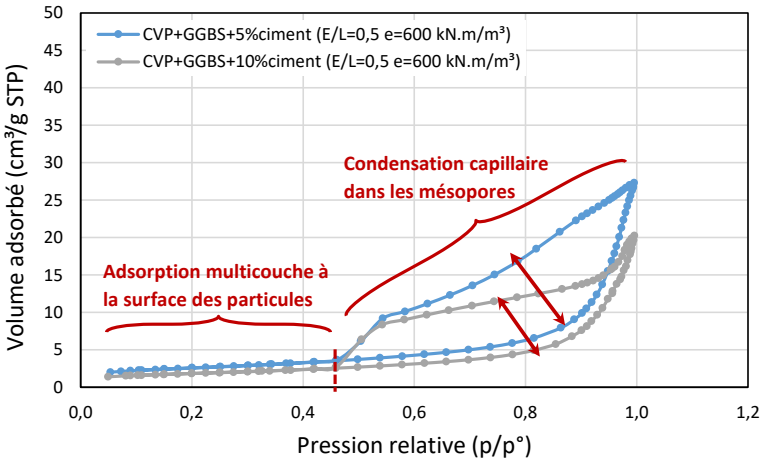



*Figure 3.17. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons avec des ajouts de 5% et 10% de ciment.*

La première partie de la courbe sans hystérésis correspond à une adsorption multi-couche à la surface des particules, et dans la deuxième partie, le phénomène

d'hystérésis correspond à la condensation capillaire dans les mésopores. Le terme de condensation capillaire indique que le matériau poreux se remplit de liquide/gaz à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du fluide pur ; autrement dit, le fluide est déjà condensé à l'intérieur du milieu poreux tandis qu'il se trouve encore à l'état gazeux à l'extérieur. Pour une température suffisamment basse, la condensation capillaire s'accompagne toujours d'hystérésis. Dans l'étude du phénomène de condensation capillaire, les interrogations essentielles portent sur l'origine de l'hystérésis, les propriétés de la « boucle » correspondante et son lien avec la microstructure du matériau. L'hystérésis peut être observée dans les pores avec une taille unique ainsi que dans les réseaux de pores. Selon le système de classification des isothermes d'adsorption, rappelé à la section 2.7.3, les boucles de la figure 3.17 ressemblent au type IV et au type hystérésis H3. L'hystérésis au-dessus de $P/P^0 \sim 0.4$ est due à la présence de mésopores (Spivey and Han, 2018).

La figure 3.18 rassemble toutes les courbes isothermes d'échantillons de la phase IV avec le ratio E/L=0.5. On constate que l'ajout d'activateur en présence de ciment augmente légèrement le ratio $P/P^0$ qui suggère toujours des mésopores mais de taille un peu plus grande par rapport aux échantillons sans activateur de cette série. Cela a été signalé sur cette figure à l'aide de traits rouges en pointillés. Ce phénomène est en accord avec les valeurs de la surface spécifique BET du tableau 3.3. Les valeurs de BET pour les échantillons avec un ajout d'activateur sont faibles par rapport à celles des mortiers non activés.

*Tableau 3.3. Relation entre le volume des pores, la résistance mécanique et la surface spécifique BET.*

| Échantillon | BJH adsorption, volume des pores ($cm^3/g$) | BJH désorption, volume des pores ($cm^3/g$) | Différence ($cm^3/g$) | Rc ($MPa$) | BET ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|---|---|
| CVP+GGBS+5%Ciment, E/L=0.5 | 0.0416 | 0.05862 | 0.0170 | 15.40 | 8.99 |
| CVP+GGBS+5%Ciment+2% $CaCl_2$, E/L=0.5 | 0.04453 | 0.06528 | 0.0207 | 14.70 | 9.89 |
| CVP+GGBS+5%Ciment+3% $CaCl_2$, E/L=0.5 | 0.03213 | 0.03603 | 0.0039 | 15.30 | 3.90 |
| CVP+GGBS+5%Ciment+2% $Na_2O_3Si$, E/L=0.5 | 0.02168 | 0.02463 | 0.0029 | 11.00 | 3.06 |
| CVP+GGBS+5%Ciment+3% $Na_2O_3Si$, E/L=0.5 | 0.02243 | 0.02531 | 0.0028 | 11.20 | 2.92 |
| CVP+GGBS+10%Ciment, E/L=0.5 | 0.03012 | 0.04487 | 0.0147 | 16.60 | 6.47 |

Sur la figure 3.18, il existe une exception pour l'échantillon de 5% ciment avec 2% $CaCl_2$ qui présente une boucle très similaire à celle de échantillon avec 5% ciment et sans activateur.

Le mélange CVP-laitier+5%ciment et activé par 2% $CaCl_2$ montre une nette différence entre le volume adsorbé et le volume désorption des pores ($0.0207\,cm^3/g$) et cet échantillon

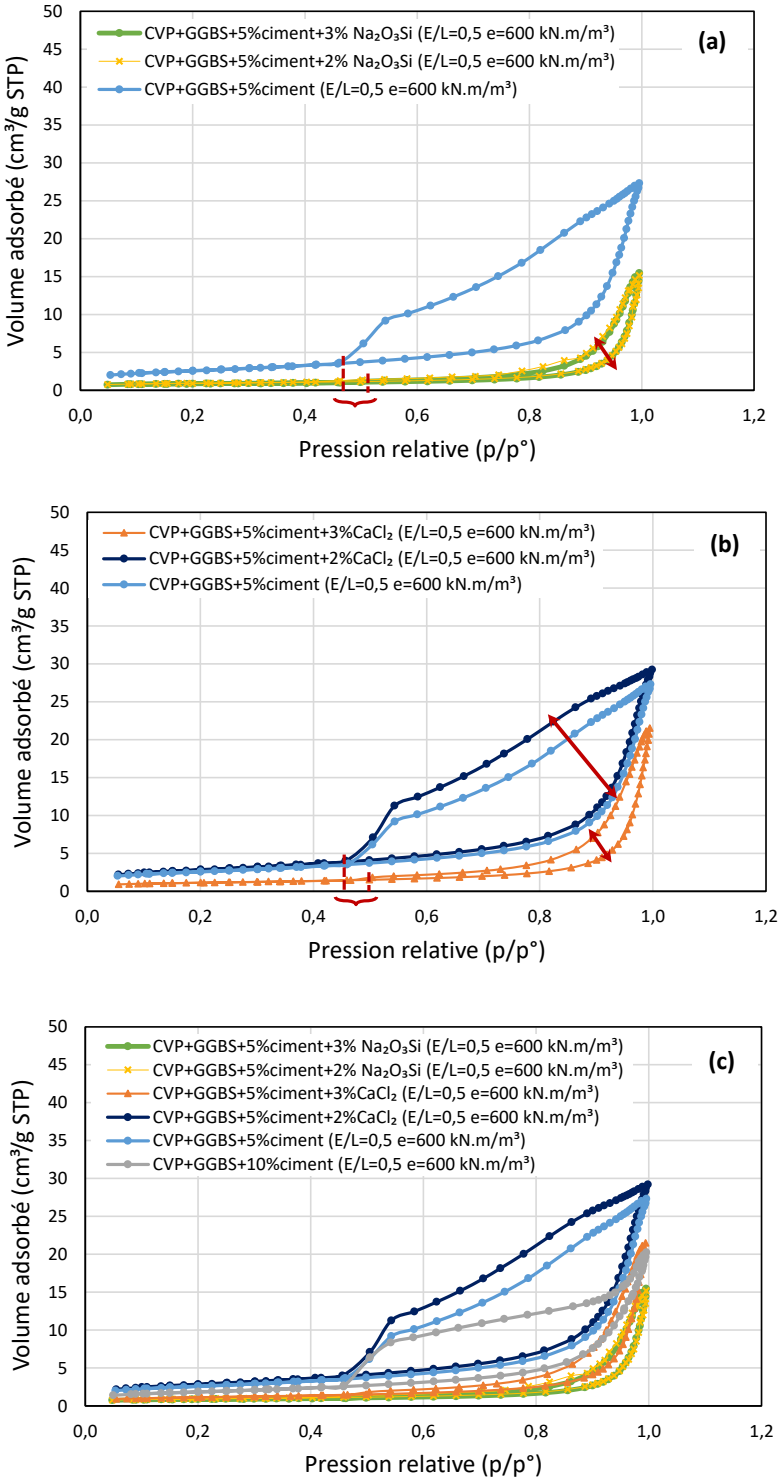



*Figure 3.18. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons de la phase IV, a) avec 5% de ciment et un ajout de métasilicate de sodium, b) avec 5% de ciment et un ajout de chlorure de calcium, c) tous les échantillons de la phase IV avec le ratio E/L=0.5.*

a une surface spécifique élevée, cela suggère que la taille des pores est très petite et la possibilité que le gaz soit piégé dans les pores est aussi élevée ; de plus cet échantillon a la résistance la plus élevée dans cette série.

## 3.10 Distribution de la taille des pores par la méthode de BJH pour la phase IV

La distribution des pores pour les mortiers de la phase IV est présentée sur la figure 3.19.

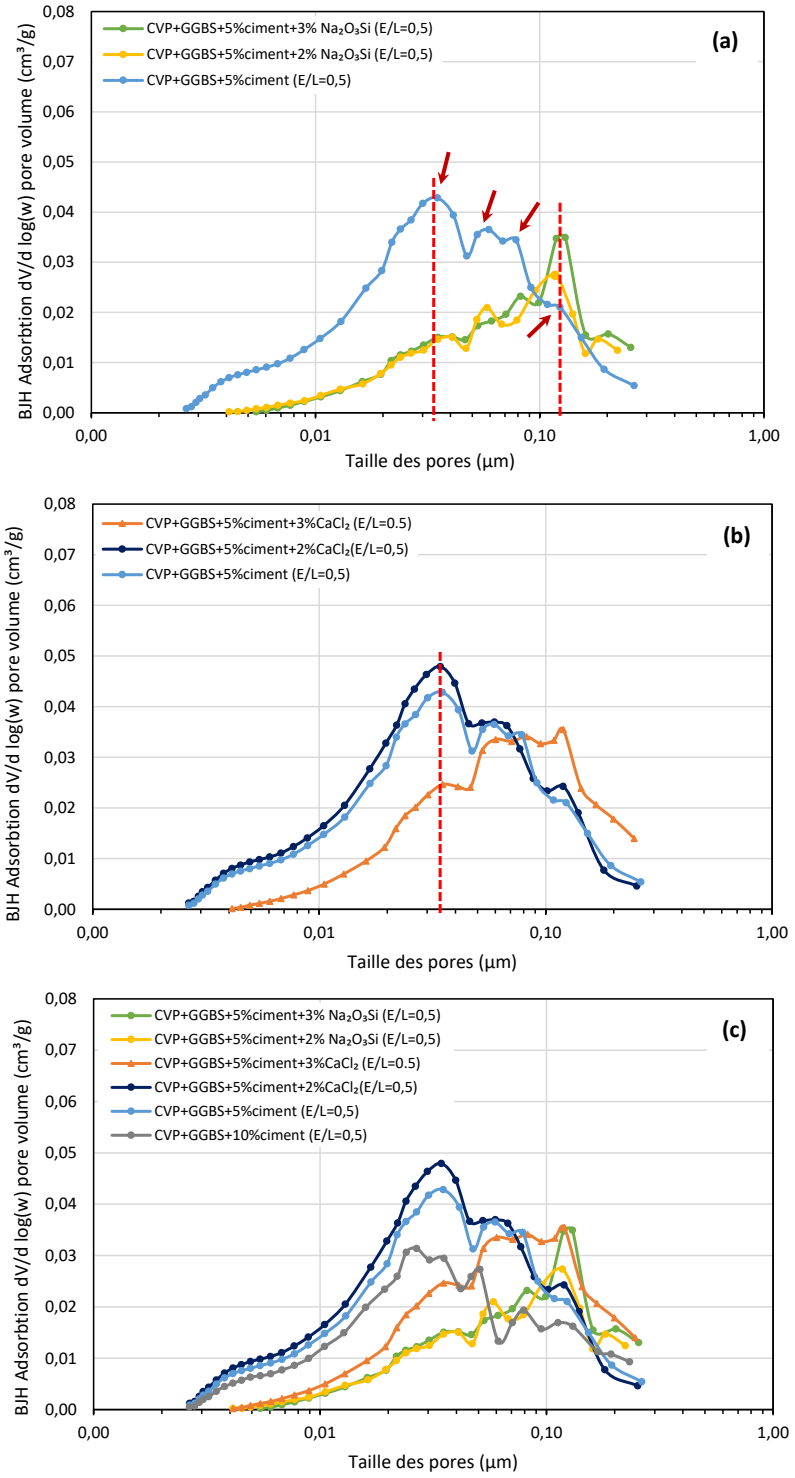



*Figure 3.19. Distribution de la taille des pores.*

Toutes les courbes montrent une répartition en taille de pores dite multimodale et, on constate au moins quatre populations de pores pour l'échantillon avec 5% de ciment et la taille des pores dominante est entre 0.03 et 0.04 $\mu m$.

La taille des pores dominante pour les échantillons activés par du métasilicate de sodium sur la figure 3.19-a, est supérieure à celle des échantillons non activés. Cette taille est proche de 0.1 $\mu m$. Cette observation est en accord avec la figure 3.18-a qui montre un ratio $P/P^0$ plus élevé que les autres échantillons.

## 3.11 Relation entre la résistance mécanique en compression et la flexion

Dans ces travaux toutes les éprouvettes sont soumises à un essai de flexion (Pontus, 2017) en trois point avant l'essai de la compression, pour rappel voir la section 2.3.3. On n'a pas présenté les valeurs de la résistance en traction par flexion mais dans cette section, on étudie la relation entre les valeurs de la résistance en compression et la flexion pour plus tout les échantillons, à quelques échantillons près.

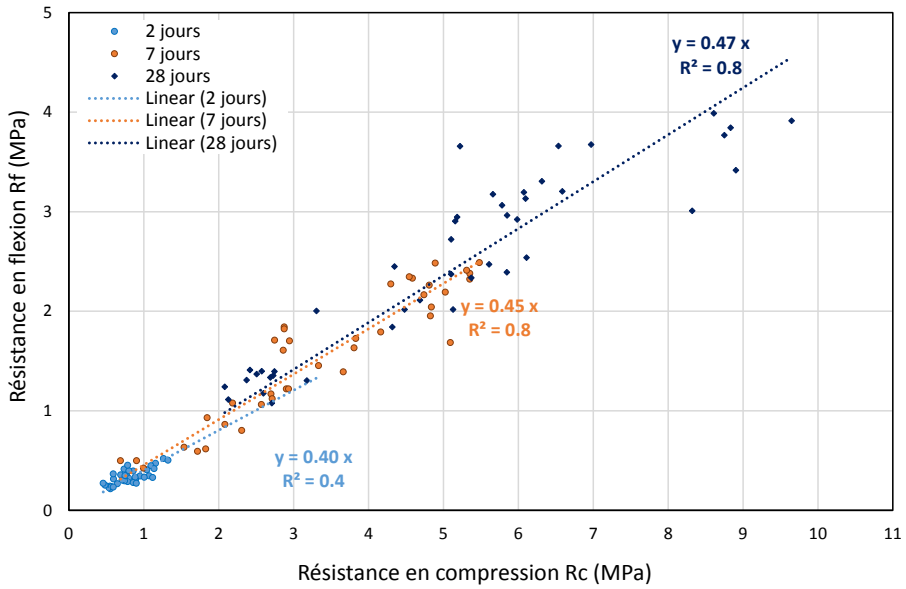



*Figure 3.20. Analyse comparative de la résistance en compression et la flexion pour tous les échantillons de la phase I.*

La figure 3.20 montre la relation obtenue pour toutes les éprouvettes testés de la phase I et pour tous les âges. Sur cette figure, on constate que la résistance mécanique en flexion augmente d'une manière linéaire en fonction de la résistance en compression, quelle que soit la durée de cure. La pente augmente légèrement de 2 jours de cure à 28 jours de cure.

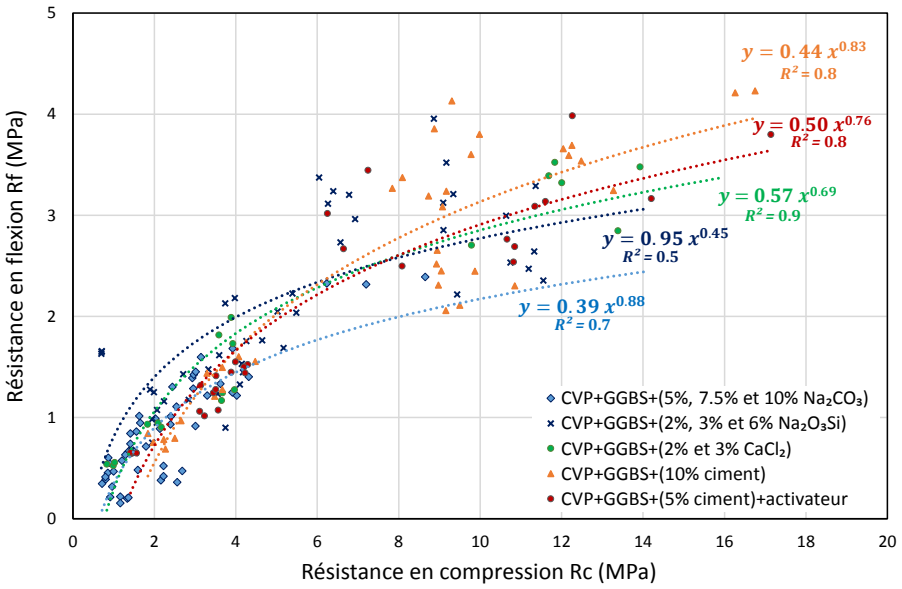



*Figure 3.21. Analyse comparative de la résistance en compression et la flexion pour les échantillons de la phase III et IV.*

La relation entre la résistance en compression (Rc) et la résistance en flexion (Rf) a été étudiée par plusieurs chercheurs de différents pays. Ils ont établi et proposé diverses formules basées sur des relations empiriques entre la compression et la flexion (Yusuf et al., 2016). Cette relation peut prendre la forme de l'équation suivante :

$$R_f = k.R_c^{\,n} \tag{3.1}$$

L'équation 3.1 est une équation générale qui est valable pour les bétons et elle est applicable pour des éprouvettes cylindriques, prismatiques et cubiques. Dans tous les cas, le paramètre $k$ varie entre 0.33 et 1, et le facteur $n$ entre 0.50 et 0.66 (Ahmed et al., 2016). Ces coefficients dependent de la minéralogie des constituants, du niveau de résistance du matériau, de la quantité d'eau, de la condition de cure, de la méthode de confection, de la géometrie de l'échantillon etc .... Ahmed et al. (2008).

Selon Razak and Wong (2004), le coefficient $n = 0.66$ est plus adéquat pour les bétons et les produits à hautes pérformances pour la construction par rapport à la valeur $n = 0.5$. La figure 3.21 montre l'équation proposée relative aux échantillons de la phase III et IV. Le coefficient $k$ se situe entre 0.39 et 0.95, ces valeurs seraient en accord avec celles proposées par la littérature. Le coefficient $n$ n'est pas complétement en accord avec ce que Ahmed et al. (2016) ont proposé. Cette différence est premièrement liée au fait que dans notre étude il s'agit de mortiers et non des de bétons. Deuxièmement, à cause de la nature des

liants utilisés dans nos mortiers qui ne contiennent pas de ciment ou n'en contiennent qu'un faible pourcentage. On peut conclure tout de même que, cette équation reste valide avec une nouvelle propositions des facteurs $k$ et $n$ pour les mortiers fabriqués à base de CVP-laitier avec ou non activateur.

## 3.12 Conclusions

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats d'essai obtenus sur les échantillons de la phase II, III et IV dans l'intérêt d'étudier les différents mélanges de mortiers au niveau de la performance mécanique (résistance en compression), l'état physique (le poids volumique) et la structure (la surface spécifique et la distribution des pores) pour vérifier l'effet de chaque additif sur un mélange à base de CVP-laitier. Un récapitulatif de tous les résultats des résistances en compression obtenues au cours de temps, pour les phases 0, I, II, III et IV sont rassemblés dans l'annexe G.

Dans le chapitre suivant, on va tenter de retenir les deux meilleures formulations qui présentent une résistance mécanique optimale tout en considérant l'aspect économique et environnemental.

# Chapitre 4

# Choix de formulations : analyse et discussion

## 4.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'une part de sélectionner deux formulations parmi les échantillons fabriqués en considérant les critères techniques suivants :

- Une résistance mécanique minimale à court terme, après 2 jours de cure ;
- Une résistance plus élevée parmi les différents mélanges ;
- Une bonne réactivité de l'activateur parmi les trois types testés
- L'aspect économique et le coût des additifs utilisés.

Le choix devait porter sur, une formulation parmi les mélanges de la phase III et une formulation issue des mélanges de la phase IV. Ces deux formulations sont considérées comme les meilleures ou optimales au regard de l'ensemble de ces critères.

D'autre part ces deux meilleures formulations sont de nouveau testées sur des mélanges avec d'autres types de cendre volante papetière de granulométrie différente. Ceci permet d'introduire le fait que, du point de vue industriel, un gisement de cendres volantes papetières peut être composé de cendres de différentes origines ou sources d'approvisionnement. Les mélanges sont de nouveau, caractérisés incluant des analyses de durabilité et de la microstructure avec DRX et images MEB.

## 4.2 Synthèse des résistances mécaniques de la phase III et IV en comparaison avec la phase I

La figure 4.1 rassemble les résistances en compression jusqu'à 28 jours de cure obtenues pour tous les échantillons de la phase III avec, pour référence un résultat d'un mélange de la phase I, dénommé « sans activateur » sur la figure. Pour rappel ce mélange de la phase I contient :

→ Liant (72% CVP+28% laitier) + sable + eau (voir tableau 2.15)

Tous les échantillons reportés sur cette figure ont été préparés avec un niveau d'énergie de 600 $kN.m/m^3$ pour deux ratios eau/liant de 0.5 et 0.6. Ce sont des mortiers à base de cendre volante papetière (72%) et laitier moulu (28%) avec un ajout de trois types d'activateurs. Le carbonate de sodium ($Na_2CO_3$) a un prix estimé de 210-320 \$/tonne, le métasilicate de sodium ($Na_2O_3Si$) a une valeur de 560-650 \$/tonne et le chlorure de calcium ($CaCl_2$) est au prix de 150-300 \$/tonne [1].

1. source : https ://french.alibaba.com/

Dans nos mélanges, il y a 72% de cendre volante papetière dans la matrice liante, une quantité bien supérieure à celle du laitier (28%). En conséquence, la réactivité de la cendre vis-à-vis des activateurs est plus importante. D'après les résultats de la phase II et l'étude de l'effet de chaque activateur sur le type de liant, on a constaté que le $CaCl_2$ est plus réactif par rapport aux autres activateurs avec la cendre volante (voir figure 3.1-a).

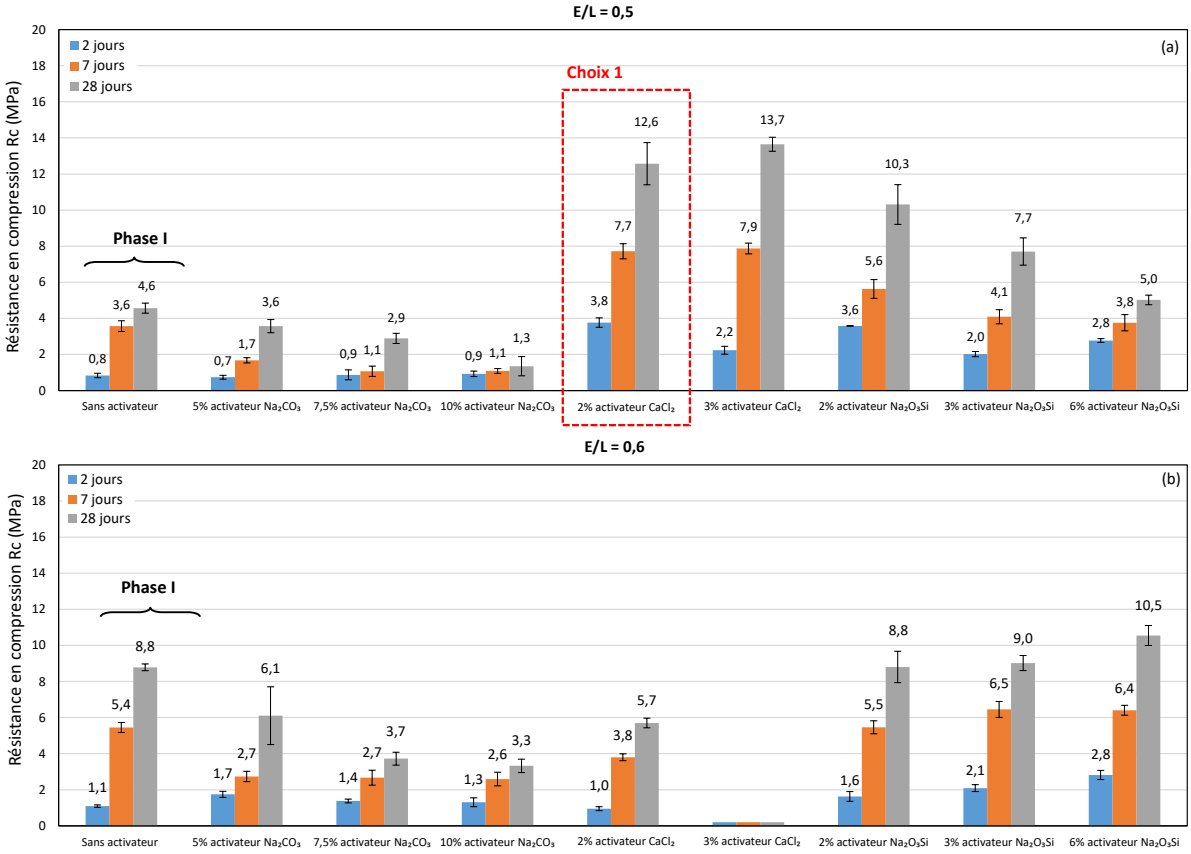



*Figure 4.1. Résistance en compression Rc en fonction de dosage d'activateur pour la phase III, a) pour le ratio E/L=0.5, b) pour le ratio E/L=0.6.*

La performance mécanique de ces échantillons au cours du temps a été étudiée. Notre premier choix concerne le mélange activé par 2% chlorure de calcium ; ce choix est encadré sur la figure 4.1-a. Ce choix parmi les mélanges de la phase III préparés sans ciment mais activés, est justifié par la suite.

- **Choix 1 :**

  Parmi les mortiers fabriqués de la phase III, les échantillons activés par du carbonate de sodium sont plus résistants en présence de plus d'eau (E/L=0.6) mais le chlorure de calcium a un effet plus important sur la résistance mécanique avec moins d'eau (E/L=0.5). L'effet positif du chlorure de calcium sur la cendre volante a déjà été observé et constaté. Par ailleurs cet activateur coûte le moins cher. Ainsi le meilleur

choix va concerner les mortiers activés par 2% et 3% de $CaCl_2$ avec le ratio E/L=0.5 qui nécessite le moins d'eau. La résistance en compression après 28 jours de cure est similaire entre les deux. Le mélange réalisé avec de 2% $CaCl_2$ est légèrement moins résistant après 28 jours, mais il présente une *résistance plus élevée à court terme* égale à 3.8 $MPa$ par rapport à 2.2 $MPa$ pour le mélange activé avec 3% chlorure de calcium. Le mortier activé par 2% de chlorure de calcium, pour des raisons *d'économie d'eau*, comme *de quantité d'activateur* et de la *réactivité* de ce dernier, est finalement retenue. Pour rappel ce mortier contient :

→ Liant (72% CVP+28% laitier) + 2% $CaCl_2$ + sable + eau (voir tableau 2.18)

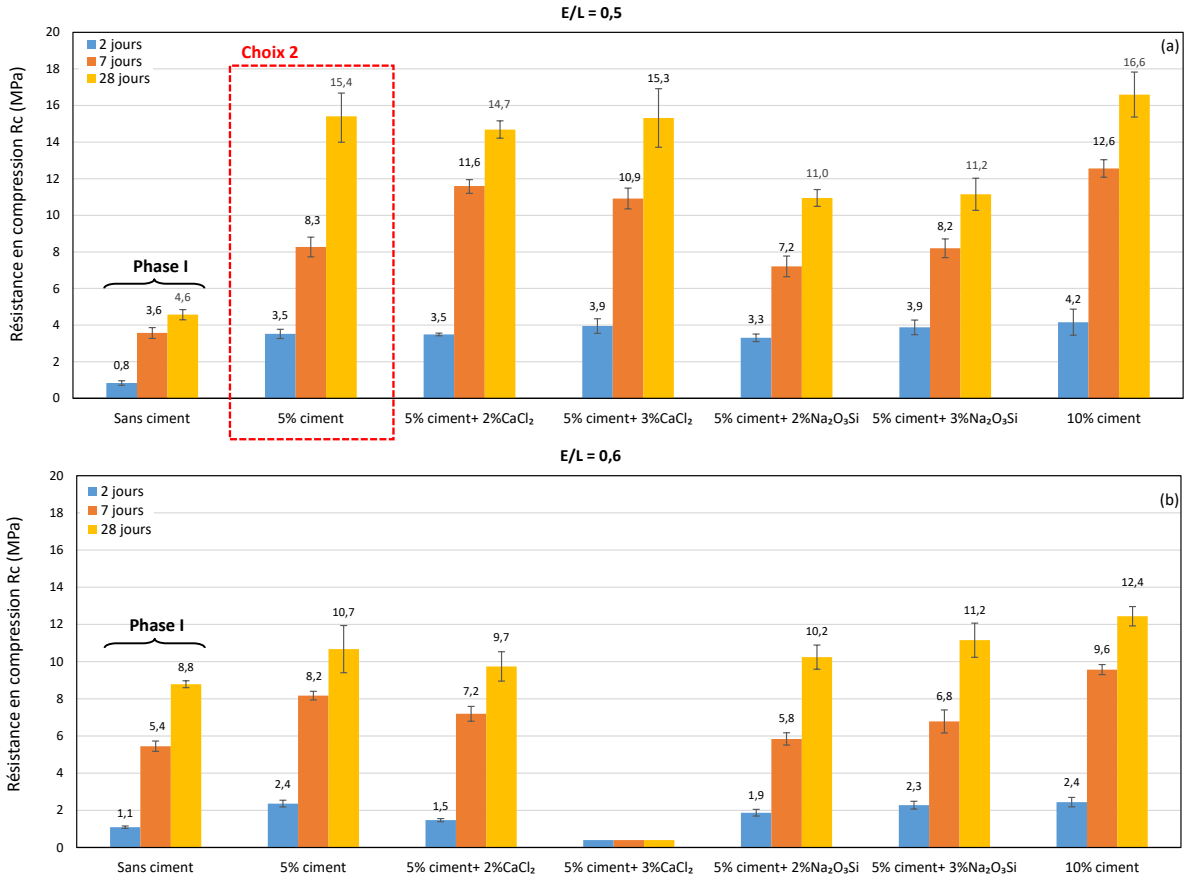



*Figure 4.2. Résistance en compression Rc en fonction de dosage d'activateur pour la phase IV, a) pour le ratio E/L=0.5, b) pour le ratio E/L=0.6.*

La figure 4.2 récapitule les résistances mécaniques en compression obtenues pour tous les échantillons de la phase IV, avec ajout de ciment en présence ou non d'un activateur. Ces valeurs ont été déterminées jusqu'à 28 jours de cure. Le deuxième choix intéresse le mélange avec l'ajout de 5% de ciment. La justification est donnée ci-après.

- **Choix 2 :**

  Parmi ces mélanges, il apparait clairement que la résistance est plus élevée pour tous les mélanges du ratio E/L=0.5. Si l'on ne compare que les mélanges avec 5% et 10% de ciment (sans activateur), il est évident lorsque la quantité de ciment augmente la résistance augmente également. Un des objectifs des travaux est d'utiliser le moins possible le ciment. Si l'on considère les deux types activateurs, comme montré et rappelé précédemment, le chlorure de calcium en terme de réactivité est plus efficace que le métasilicate de sodium. Alors le choix est à faire entre les échantillons avec 5% de ciment avec ou non du chlorure de calcium. Ces trois mélanges montre une résistance en compression après 28 jours de cure plus ou moins similaire, qui est environ 15 $MPa$. Alors pour *économiser l'utilisation d'un activateur*, notre deuxième choix se porte sur le mélange avec 5% de ciment. Ce choix permet ainsi *d'économiser une quantité d'eau (E/L=0.5)* et d'activateur et ce mélange montre une résistance mécanique assez élevée. Pour rappel ce mortier contient :

  → Liant (67% CVP+28% laitier+5% ciment) + sable + eau (voir tableau 2.19)

## 4.3 Mélanges de cendres volantes de type II et III, selon les deux formulations retenues

Toutes les formulations des phases I à IV ont été appliquées à des mélanges élaborés à partir de cendre de type I avec une granulométrie très fine. Les cendres volantes papetières différent de par leur taille selon les niveaux de récupération dans la chaudière biomasse (fond ou cheminée) et selon leur origine. Un gisement industriel sera inévitablement le résultat d'un mélange de cendre grossières et fines. C'est pourquoi un intérêt a été porté sur des cendres volantes papetières plus grossières. Pour cette partie d'étude, on s'intéresse donc à l'effet de la granulométrie de la cendre volante papetière pour les deux formulations retenues (choix 1 et 2). Le tableau 4.1 montre la différence de la taille des particules pour les trois types de cendres utilisées.

*Tableau 4.1. Caractéristiques granulométriques des cendres volantes papetières, type I, II et III.*

| Cendre volante papetière | $D_{10}$ ($\mu m$) | $D_{50}$ ($\mu m$) | $D_{90}$ ($\mu m$) |
|---|---|---|---|
| Cendre type I | 0.53 | 10.49 | 30.32 |
| Cendre type II | 7.29 | 93.51 | 314.32 |
| Cendre type III | 4.83 | 32.87 | 141.83 |

La formulation des mélanges correspondant aux choix 1 et 2 a été faite en utilisant

les types de cendres II et III, le type de laitier et le sable étant conservés par ailleurs. Comme le ratio E/L=0.6 n'a pas fourni de résultats acceptables, seuls des échantillons ont été confectionnés avec des ratios E/L de 0.4 et 0.5, pour étudier l'influence de E/L.

Sur la figure 4.3, on observe les valeurs de la résistance en compression obtenues pour les choix 1 et 2, après 2, 7, 14, 28 et 90 jours de cure. Il apparait que la résistance se stabilise après 28 jours de cure et on note même une légère augmentation jusqu'à 90 jours de cure. A part l'échantillon (choix 2, E/L=0.4) à base de cendres de type III, la résistance en compression après 90 jours de cure, se situe aux alentours de 7 $MPa$. Sur la figure 4.4, où le ratio E/L est de 0.5, la cendre de type III montre une nette augmentation en résistance en compression entre 28 jours de cure et 90 jours de cure.

Avec ce ratio E/L=0.5, on constate que la résistance en compression pour le choix 2 est supérieure à celle du choix 1. On avait également observé cette différence pour les échantillons fabriqués avec de la cendre de type I.

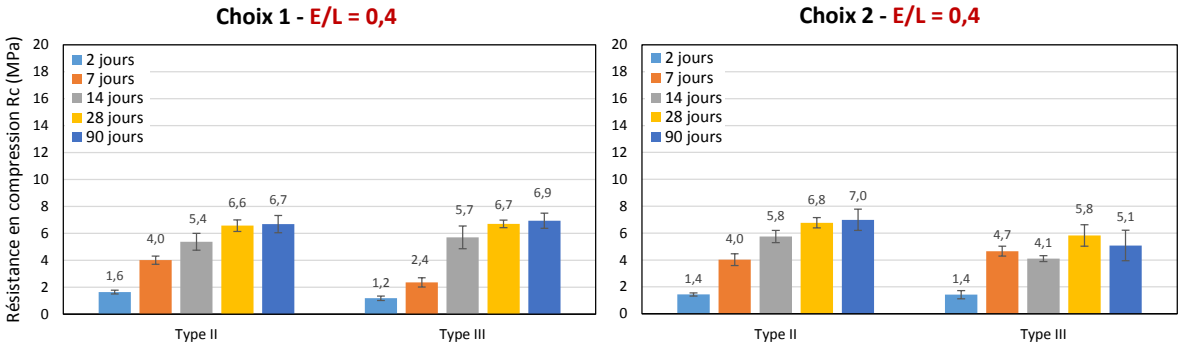



*Figure 4.3. Résistance en compression Rc des choix 1 et 2 pour les cendre type II et III avec le ratio E/L=0.4.*

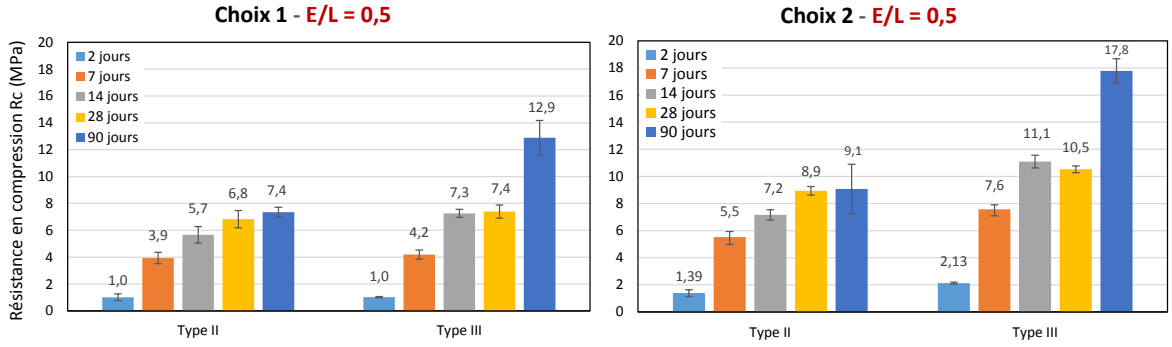



*Figure 4.4. Résistance en compression Rc des choix 1 et 2 pour les cendre type II et III avec le ratio E/L=0.5.*

La résistance la plus élevée est observée pour le choix 2, E/L=0.5 pour les mélanges avec des cendres de type III. On pourrait alors conclure, lorsque la taille des particules

augmente, la résistance mécanique diminue. On observe aussi que des cendres de type I présente des résultats plus élevés par rapport aux cendres de types II et III et pourtant le type I a la granulométrie la plus fine (voir chapitre 3). Le type II est la cendre la plus grossière qui montre fait une résistance plus faible que les autres.

La résistance à 28 jours du mélange de choix 1 avec le type II de cendre, a diminué de 30% par rapport au mélange fabriqué avec la cendre de type I. De même, la résistance en compression après 28 jours de cure du mélange de choix 2 fabriqué avec la cendre de type II a diminué de 40% par rapport au mélange préparé avec la cendre de type I. On peut déduire puisque les trois types de cendres sont similaires au niveau de la composition chimique, que c'est la granulométrie qui joue *a priori* un rôle sur le comportement mécanique des mélanges avec les trois types de cendres.

La finesse des cendres volantes est l'un des principaux facteurs qui déterminent la possibilité de leur utilisation dans la production de béton puisque la taille de la cendre utilisée dans le ciment affecte de manière significative les propriétés du produit à base de cendres (Erdoğdu and Türker, 1998). Les avantages à utiliser des cendres volantes plus fines pour augmenter la résistance à la compression, diminuer le retrait et réduire la dilatation, ont été démontré par Chindaprasirt et al. (2004). Les cendres volantes grossières se révèlent moins réactives et nécessitent plus d'eau, ce qui rend le mortier plus poreux. Si les effets négatifs des cendres volantes plus grossières sont souvent signalés comme une réduction de la résistance, un retrait au séchage, une réduction de l'attaque aux sulfates. Les cendres volantes plus grossières sont plus efficaces contre les attaques à l'acide sulfurique. L'effet positif de la finesse des cendres volantes sur les propriétés mécaniques des mortiers et également du béton quant à l'augmentation de la résistance à la compression, a été observé par Yazici and Arel (2012).

Selon Jones et al. (2006), une réduction importante de la taille des particules de cendres volantes, augmente la teneur en $SiO_2$ amorphe et tend à diminuer la quantité de $SO_3$ qui peut empêcher la réaction d'hydratation des ions nocifs dans le béton ou le mortier.

## 4.4 Analyse du comportement durable des mélanges établis selon les deux formulations retenues

La durabilité du béton et des matériaux cimentaires dépend principalement de leur environnement et de leur composition. Les conditions climatiques rigoureuses peuvent soumettre les produits cimentaires à une véritable agression à l'intérieur et l'extérieur.

La dégradation du béton ou des matériaux cimentaires est associée à leur exposition à des ambiances ou conditions sévères ; les matériaux subissent des dommages qui peuvent conduire à leur destruction.

Deux types d'essai de durabilité en particulier pour notre étude ont été mis en œuvre. Ce sont des essais de gel/dégel et de mouillage/séchage. La perte de masse due aux différents cycles de gel/dégel a été étudiée en relation avec la dégradation visuelle de l'échantillon. Pour l'essai de mouillage/séchage, seul le changement de masse a été suivi pendant les cycles.

Le but de ces essais est de comparer les résistances mécaniques en compression simple d'éprouvettes à l'âge de 28 jours et ayant subi des cycles de gel/dégel (g/d) et mouillage/séchage (m/s) avec des éprouvettes témoins du même âge, conservées à la température ambiante. Les échantillons pour ces essais, ont été élaborés selon les formulations retenues : choix 1 et choix 2. Le type de cendre utilisé est du type III à granulométrie intermédiaire (voir tableau 4.1).

### 4.4.1 Essai de gel/dégel

L'essai de gel/dégel noté essai g/d est décrit par les normes NF P18-424 et NF P18-425 pour un béton durci, mais dans notre cas, on a fait référence à la norme NF P98-234-1 dédiée aux matériaux traités aux liants hydrauliques et à l'essai de résistance au gel/dégel. L'essai consiste à déterminer le rapport des résistance en compression d'éprouvettes de matériaux soumises et non soumises à des cycles de g/d.

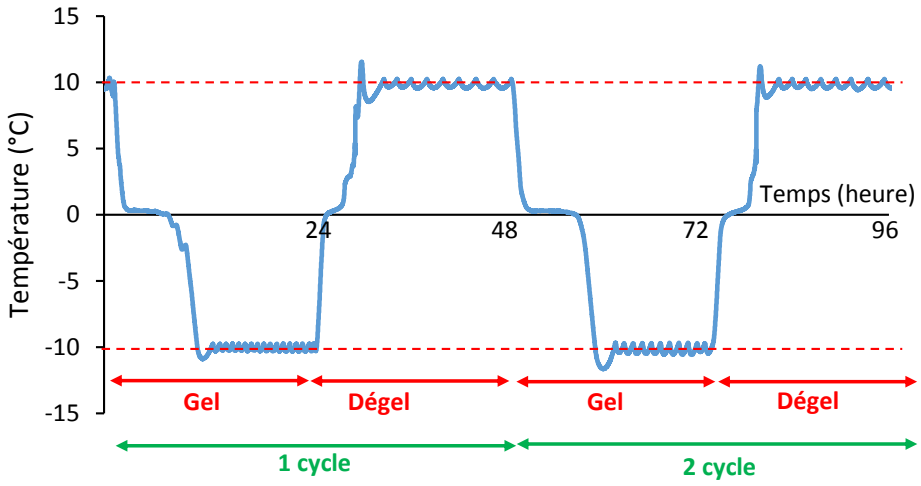



*Figure 4.5. Profil des cycles de gel/dégel.*

Pour chaque choix de formulation (choix 1 et 2), trois éprouvettes ont été fabriquées.

Elles sont conservées jusqu'à 7 jours et au 8ème jour, elles sont mises dans une enceinte climatique pour commencer les cycles de g/d. Cette enceinte permet de reproduire de manière continue des cycles de gel/dégel préprogrammés. Un cycle de g/d consiste à une phase de gel pour 24h et ensuite une phase de dégel de 24h. La phase de gel atteint la température de -10 ° C et la phase de dégel atteint la température de +10 ° C. Le profil de deux cycles appliqués est présenté sur la figure 4.5.

La figure 4.6 montre l'état des échantillons au cours de la procédure de gel/dégel. Au cours de l'essai, la masse de l'échantillon a été suivie après chaque cycle, et un cycle de gel/dégel est répété 10 fois. La dégradation et la fissuration interne, se manifestent par l'apparition d'une intense microfissuration de l'échantillon en surface, mais aussi à l'intérieur de la masse. Celle-ci peut conduire à une perte de cohésion du matériau, réduisant ses caractéristiques mécaniques, la forme et sa perméabilité. D'une manière générale, la dégradation due aux différents cycles de gel/dégel est causée principalement par l'augmentation du volume de l'eau contenue dans les pores de la pâte de ciment et les granulats ; ce phénomène conduit à une perte de masse après plusieurs cycles de gel/dégel. La perte de masse est évidente à la fin de ces cycles, elle est montrée à l'aide de flèches sur la figure 4.6, il s'agit d'un écaillage de la surface.

*Figure 4.6. Procédure de l'essai de gel/dégel.*

Après avoir subi 10 cycles de g/d pour une durée de 20 jours, les échantillons sont soumis à un essai de compression simple.

Au niveau de l'observation visuelle, la figure 4.7 montre l'état de la surface et la forme d'échantillon à la fin des cycles 1, 4, 6 et 10. Parmi les 6 éprouvettes fabriquées avec la méthode de compactage en deux couches de matériau, 3 éprouvettes ont montré une séparation à l'interface entre les deux couches après avoir subi des cycles de gel/dégel. Ce dommage résulte d'un compactage mal réalisé ou d'une scarification insuffisante. On observe également qu'à la fin des 10 cycles, les angles ou arêtes des éprouvettes ont commencé à s'arrondir et ce relation avec la perte de masse pendant l'essai de gel/dégel.

La perte de masse a été mesurée pendant les 10 cycles de cet essai g/d. La figure 4.8 présente les courbes de perte de masse pour les deux formulations choisies. On observe des pertes de masse relativement faibles jusqu'à 3 cycles de gel/dégel pour les deux formulations. Jusqu'à la fin des 10 cycles, on constate que pour les deux choix, la perte de masse se situe entre 1 et 2 %. Mais elle augmente régulièrement en fonction du nombre de cycles

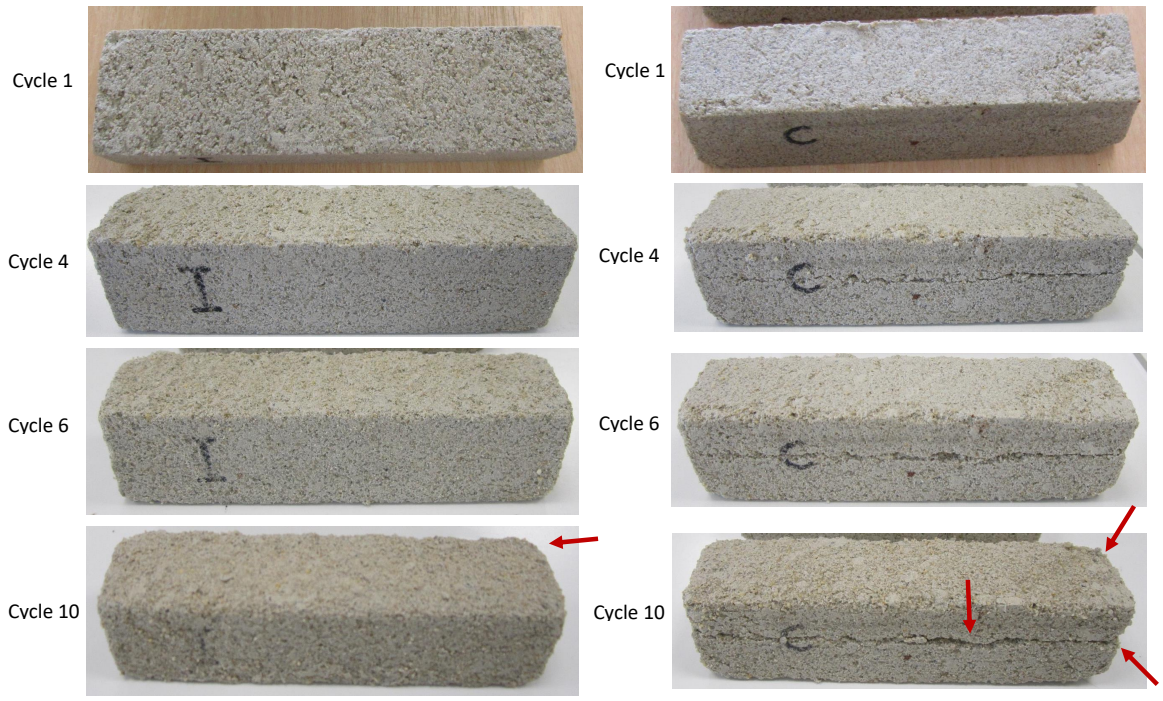



*Figure 4.7. Aspect visuel d'un échantillon de choix 1 (à droite) et de choix 2 (à gauche) soumis à l'essai de gel/dégel au cours de différents cycles,*

Il semblerait que le choix 1 résiste mieux aux cycles de gel/dégel que le choix 2.

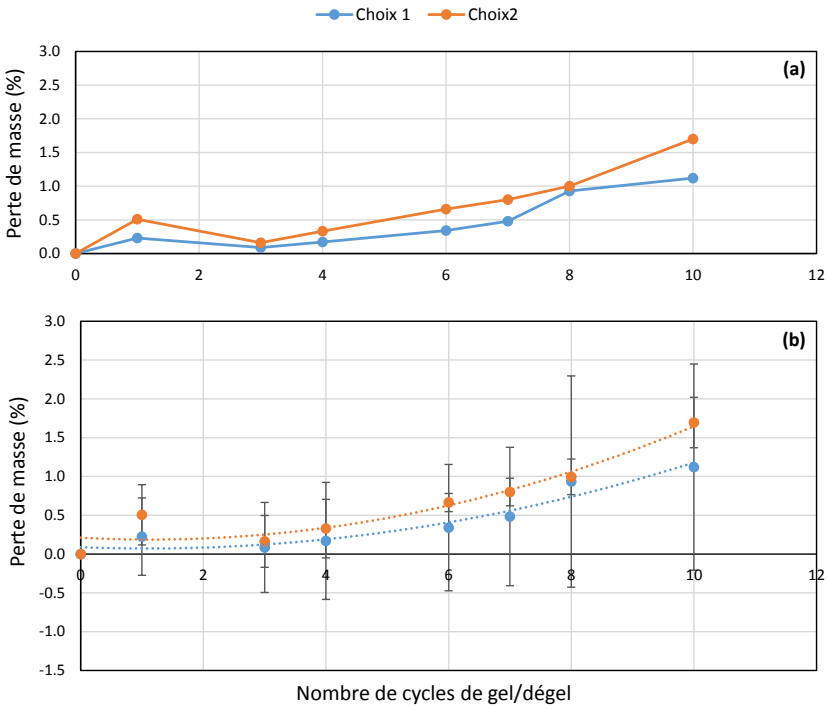



*Figure 4.8. Évolution de la perte de masse pour les choix 1 et 2 soumis à des cycles de gel/dégel, a) sans écart-type, b) avec écart-type.*

### 4.4.2 Essai de mouillage/séchage

L'essai de durabilité face au mouillage/séchage a été établi pour les mêmes deux formulations choisies. Le but de l'essai est d'étudier la durabilité des échantillons lorsqu'ils sont soumis à des cycles répétés de mouillage/séchage. L'essai m/s consiste à suivre la masse d'échantillon au cours des cycles, les caractéristiques physiques et au final la résistance mécanique. La méthodologie d'essai a été définie selon Stegemann and Cote (1992).

Chaque cycle est composé d'une phase de mouillage par immersion totale dans l'eau potable de robinet pour 24h, suivie par une phase de séchage également fixée à 24h dans l'étuve de 50 ° C. Les 10 cycles d'essai sont réalisés à partir de 8ème jour sur une durée de 20 jours.

La figure 4.9 montre la procédure de cet essai de durabilité face au mouillage/séchage. Au moment de l'immersion des échantillons dans l'eau, on observe des bulles d'air qui sortent de l'échantillon (imbibition) ; ceci est illustré à l'aide de flèches rouges sur la figure pour la phase de mouillage. La masse de l'échantillon a été mesurée avant le démarrage de l'essai ($m_0$) et également après chaque phase, cette masse est égale à $m$. La figure 4.10 montre les valeurs de $m/m_0$ en fonction de temps.

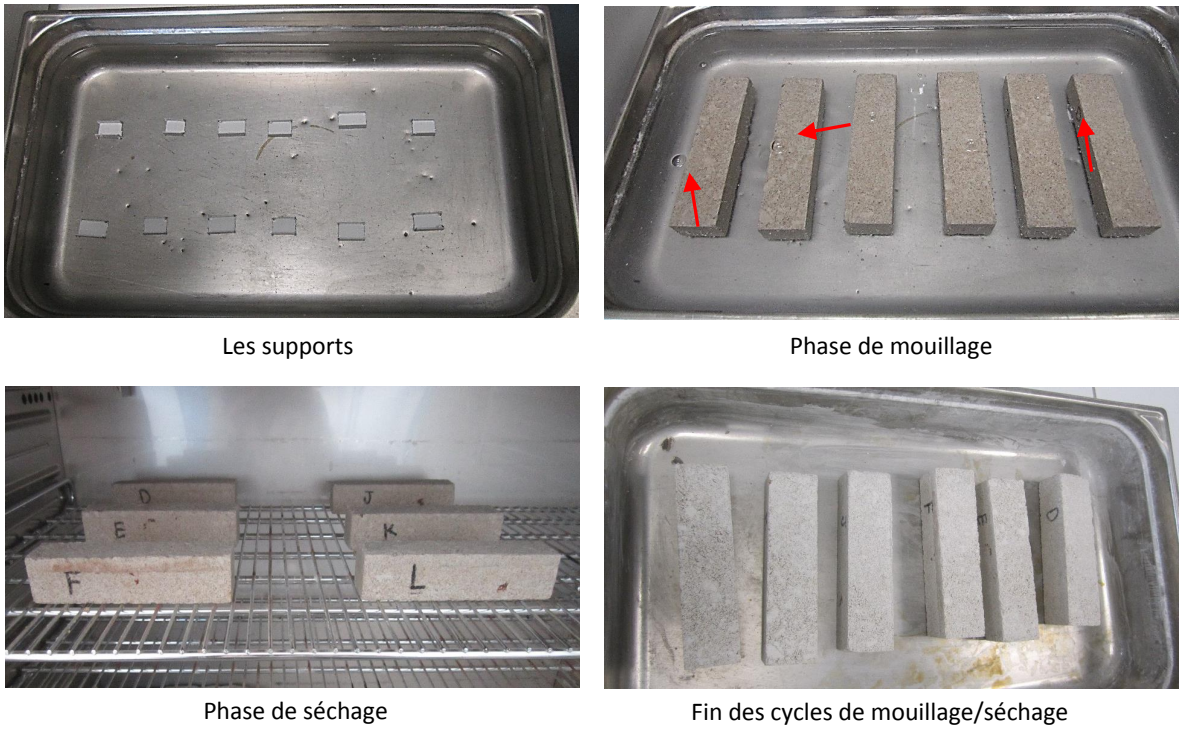



*Figure 4.9. Procédure de l'essai de mouillage/séchage.*

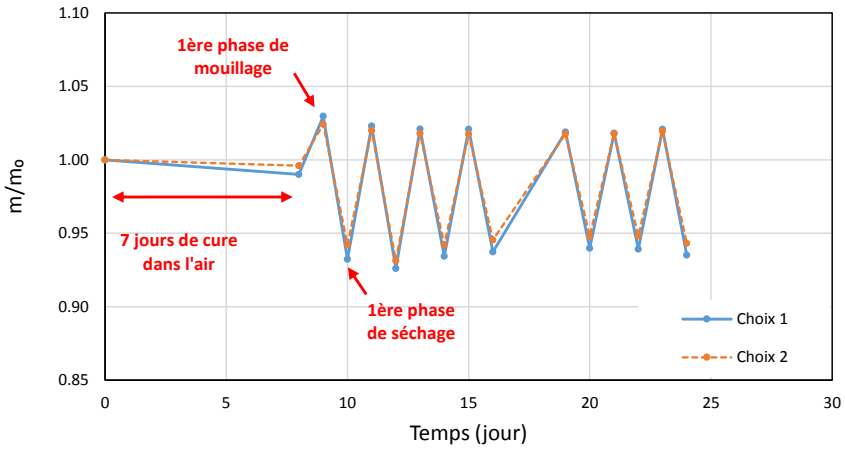



*Figure 4.10. Évolution de la masse pour le choix 1 et choix 2 soumis à des cycles de mouillage/séchage.*

Les deux choix présente le même comportement, à chaque phase de mouillage la masse augmente de 5% et à la phase de séchage, la masse diminue d'environ 7%, mais les évolutions restent similaires pour les deux formulations choisies.

### 4.4.3 Résistance à la compression après les essais de durabilité

En général, les essais de durabilité qui provoquent une dégradation sont de trois types : faible, modéré et sévère, en fonction de l'environnement. Les mécanismes de dégradation

du béton ou des produits cimentaires sont liés à l'alternance de cycles répétés de phases de gel/dégel et/ou mouillage/séchage. Les deux essais retenus dans cette étude sont des essais peu sévères (de type très faibles).

Dans la phase de gel de la procédure de gel/dégel, jusqu'à une température légèrement inférieure à zéro comme -3 ° C, il reste toujours une partie d'eau liquide dans les pores. Le passage de l'eau, de l'état liquide à l'état solide, montre une augmentation de volume massique de l'ordre de 9% et ce passage fonctionne par rapport aux diamètres des pores. Seule l'eau contenue dans les pores les plus gros (porosité capillaire) gèle et l'eau qui est chimiquement liée ou adsorbée sur les parois des pores fins avec une structure compliquée ne peut être gelée qu'à une température inférieure à -78 ° C. Cette température naturellement n'aura jamais lieu.

Alors d'une part, le changement d'état de l'eau dans les pores les plus gros et, d'autre part les pressions hydrauliques sur l'eau des capillaires restée à l'état liquide sont les causes principales des dégradations du béton face au gel (Page, 2017).

La procédure de mouillage/séchage est représentative des mécanismes des matériaux cimentaires soumis aux milieux agressifs ou neutre. Cet essai m/s a pour objectif de décrire le phénomène d'extraction progressive des ions calcium, autrement dit la dissolution de ($Ca(OH_2)$) et la décalcification des C-S-H.

La dissolution des hydrates, accompagnée ou non de la précipitation de composés nouveaux, a deux effets majeurs :

- d'une part, un accroissement de la porosité du béton qui a pour conséquence une augmentation de sa perméabilité et de sa diffusivité. L'augmentation de porosité se traduit également par une dégradation des caractéristiques mécaniques comme le module d'Young ;
- d'autre part, selon la nature, la solubilité et les conditions de précipitation des composés néoformés, un gonflement et une fissuration plus ou moins importants du matériau : ce peut être le cas, par exemple, de l'ettringite due à une agression par des sulfates d'origine externe.

Dans notre cas, les échantillons sont mis en contact avec de l'eau potable de robinet pour la phase de mouillage qui est un milieu faible pour la dégradation des produits cimentaires.

Les échantillons à la sortie des cycles répétés de gel/dégel et mouillage/séchage ont été soumis à l'essai de résistance mécanique. Sur la figure 4.11, on constate une différence de

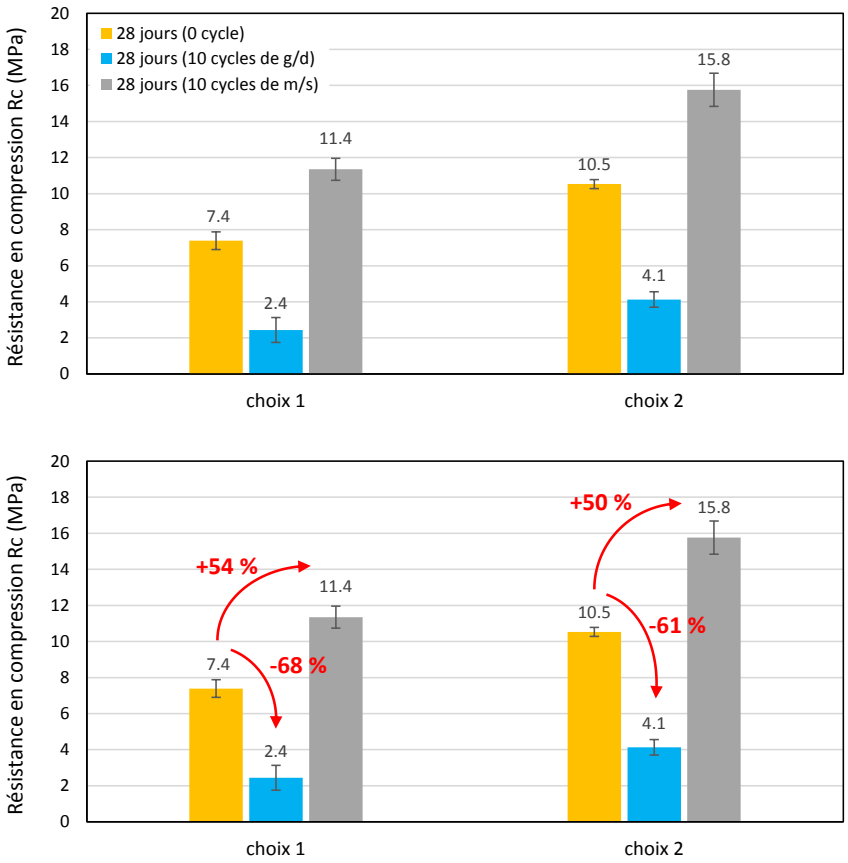



*Figure 4.11. Résistance mécanique à 28 jours pour l' échantillon conservé à la température ambiante et les échantillons ayant subi les cycles de gel/dégel et de mouillage/séchage.*

résistance en compression pour les essais de durabilité en comparaison avec les échantillons conservés à la température ambiante et n'ayant pas subi de cycles répétés. On constate que, quel que soit le type d'essai, la résistance en compression du choix 2 est supérieure à celle du choix 1.

La résistance après l'essai de gel/dégel diminue de 68% pour le choix 1 et de 61% pour le choix 2. Mais le comportement mécanique des échantillons ayant subi des cycles de mouillage/séchage s'améliore. La résistance au mouillage/séchage par rapport à celle de l'échantillon témoin (sans cycle) montre une augmentation de 54% pour le choix 1 et de 50% pour le choix 2.

Pour l'expression des résultats d'après la norme NF P98-234-1, on peut calculer le coefficient de résistance comme suit :

$$G = \frac{R'_c}{R_c} \tag{4.1}$$

avec :

- $R'_c$ moyenne des résistances en compression simple de trois éprouvettes ayant subi des cycles de gel/dégel ou mouillage/séchage ($MPa$) ;
- $R_c$ moyenne des résistances en compression simple de trois éprouvettes témoins ($MPa$).

Les valeurs de ce coefficient de résistance sont : $G = 1.54$ pour le choix 1 et $G = 1.50$ pour le choix 2 (voir l'équation 4.1) pour l'essai de mouillage/séchage et $G = 0.32$ pour le choix 1 et $G = 0.39$ pour le choix 2 pour l'essai de gel/dégel. On peut conclure que le mortier fabriqué avec la formulation du choix 2 qui ne contient que 5% de ciment est légèrement plus résistant aux essais de durabilité face au gel/dégel et mouillage/séchage. Cela peut être expliqué par la formation des phases résistantes comme l'éttrengite et le C-S-H ; ce phénomène est plus probable lorsqu'il y a du ciment dans la formulation.

La résistance au gel/dégel diminue par rapport aux éprouvettes témoins, cela suggère un degré de saturation assez élevé par la quantité d'eau. Dans notre cas, on peut déduire que le mortier de choix 1 est plus saturé que celui du choix 2 en considérant que la résistance a été diminuée de 68% et de 60% respectivement. Ce phénomène met en évidence la microstructure des deux choix au niveau de la distribution des pores. On peut conclure que les pores dans la structure du mortier de choix 1 sont plus gros que ceux du mortier avec le choix 2. Le mortier de choix 1 adsorbe plus d'eau et au moment de la phase de gel et le changement de l'état de l'eau, il subit plus d'endommagement que le choix 2 (voir figure 4.7).

### 4.4.4 La surface spécifique et la distribution des pores pour les deux formulations retenues

La structure poreuse des bétons et également des matériaux cimentaires est constituée de pores capillaires (les plus gros) et de pores d'hydrates (les plus petits). Une structure ouverte induit une pression hydraulique importante sur les parois des pores et endommage vite la structure (Nguyen, 2014). La figure 4.12 montre la distribution des pores pour les choix 1 et 2. D'après le classement rappelé ci-avant (voir section 2.7.4), on constate que la taille de pore dominante pour le choix 1 (sans ciment) est supérieure à celle du choix 2 et elle se situe dans les pores macropores. La taille dominante pour le choix 2 est égale à 0.034 $\mu m$ qui est nettement inférieure à celle du choix 1.

Alors on peut déduire que le choix 2 subit un endommagement faible face au gel/dégel par rapport au choix 2, à cause de la taille des pores plus petits. Autrement dit, lorsque

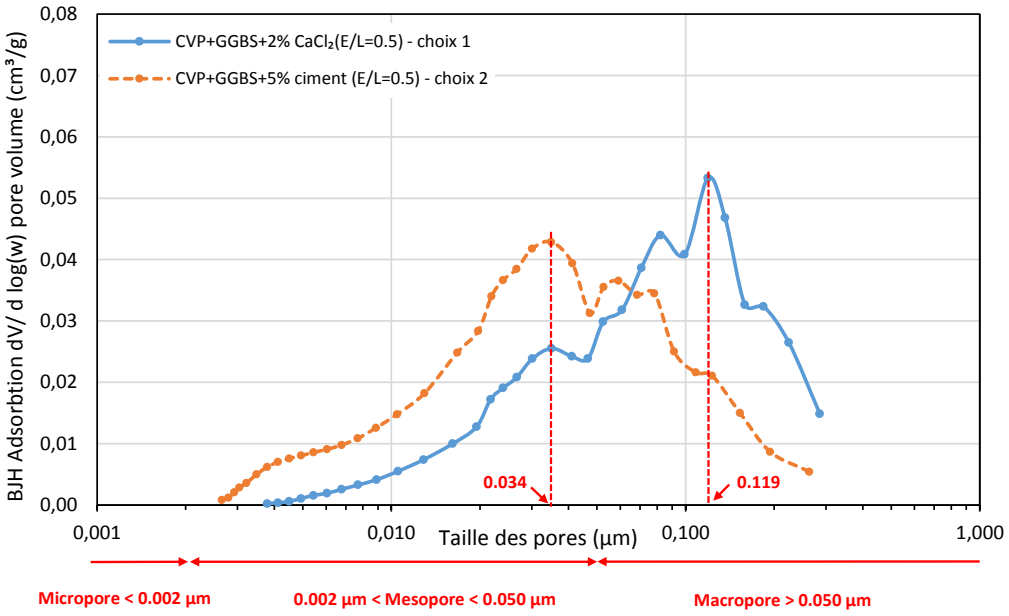



*Figure 4.12. La distribution de la taille des pores pour les deux formulations choisies.*

la taille des pores dans la structure est plus grosse et s'approche de la taille des pores capillaires, l'eau a plus de possibilité de passer à l'état solide. Ceci a pour effet une augmentation de volume suivie d'endommagement voire destruction de la structure de matériau. La différence en taille des pores entre les deux choix est en accord avec les données de la surface spécifique BET (voir les tableaux 3.2 et 3.3). La surface spécifique du mortier de la formulation du choix 2 est égale à 8.99 $m^3/g$ qui est deux fois celle du choix 1, égale à 4.73 $m^3/g$. L'augmentation de la surface spécifique BET est liée au développement des phases C-S-H qui contiennent des pores plus fins (Ollivier and Torrenti, 2008).

## 4.5 Analyse minéralogique par DRX des deux formulations retenues

Pour la caractérisation minéralogique des deux choix de formulation, on a utilisé la méthode de la diffraction des rayons X. La figure 4.13 montre les diffractogrammes du choix 1 en comparaison avec le choix 2, sans l'analyse quantitative. Dans un premier temps, on ne constate pas de grande différence de la forme et des pics sur cette figure.

Une analyse quantitative a été faite pour étudier en détails les phases minéralogiques et leurs quantités dans chaque formulation choisie. Les figures 4.15 et 4.14 montre les phases présentes dans la formulation de choix 1 et choix 2 avec leurs pourcentages. Les

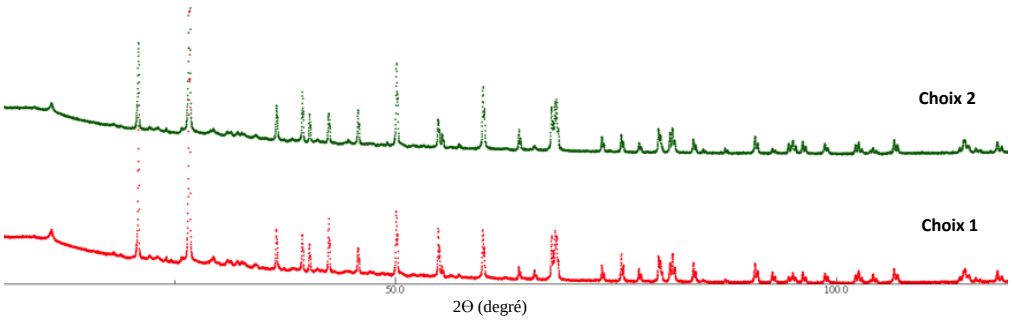



*Figure 4.13. Diffractogrammes des mortiers de choix 1 et 2.*

minéraux présents avec certitude dans ce mortier sont : le quartz ($SiO_2$), le gypse ($CaSO_4 2H_2O$), la larnite ($Ca_2SiO_4$), la Portlandite ($CaOH_2$), la géhlénite ($Ca_2Al_2SiO_2$), la calcite ($CaCO_3$), la chaux ($CaO$).

**La présence de quartz :**

En raison de la présence de sable, trois fois plus que la quantité de liant dans le mortier, on a observé premièrement les pics correspondants au quartz à 88.4 % dans le mélange de choix 2.

**La présence de gypse :**

Les 5% de ciment Portland utilisé dans cette formulation contiennent du clinker, de la calcite et du gypse (sulfate de calcium). Le clinker est également constitué d'un assemblage de plusieurs phases $C_3S$ (50-70%), $C_2S$ (15-30%), $C_3A$ (5-10%) et $C_4AF$ (5-15%) ainsi qu'un peu de chaux libre et de sulfates alcalins (Gmira, 2003).

La dissolution des silicates de calcium (silicates tricalciques ; $3CaO.SiO_2$ et les silicates bicalciques ; $2CaO.SiO_3$) et la précipitation des aluminates de calcium hydratés en l'absence de gypse sont immédiats. Les aluminates précipités enrobent les grains de silicate de calcium qui empêchent leurs dissolution, ce phénomène est celui de la prise flash (Martinet and Souchu, 2009). Pour l'éviter, on ajoute du gypse dans la composition de ciment pour régulariser la prise et la retarder. On constate bien la présence de gypse.

**La présence de silicate de calcium (larnite) et Portlandite :**

La larnite est un minéral de silicate de calcium de formule $Ca_2SiO_4$ dénommé $C_2S$. Il est présent dans la cendre volante pure en poudre sur la diffractogramme de la figure

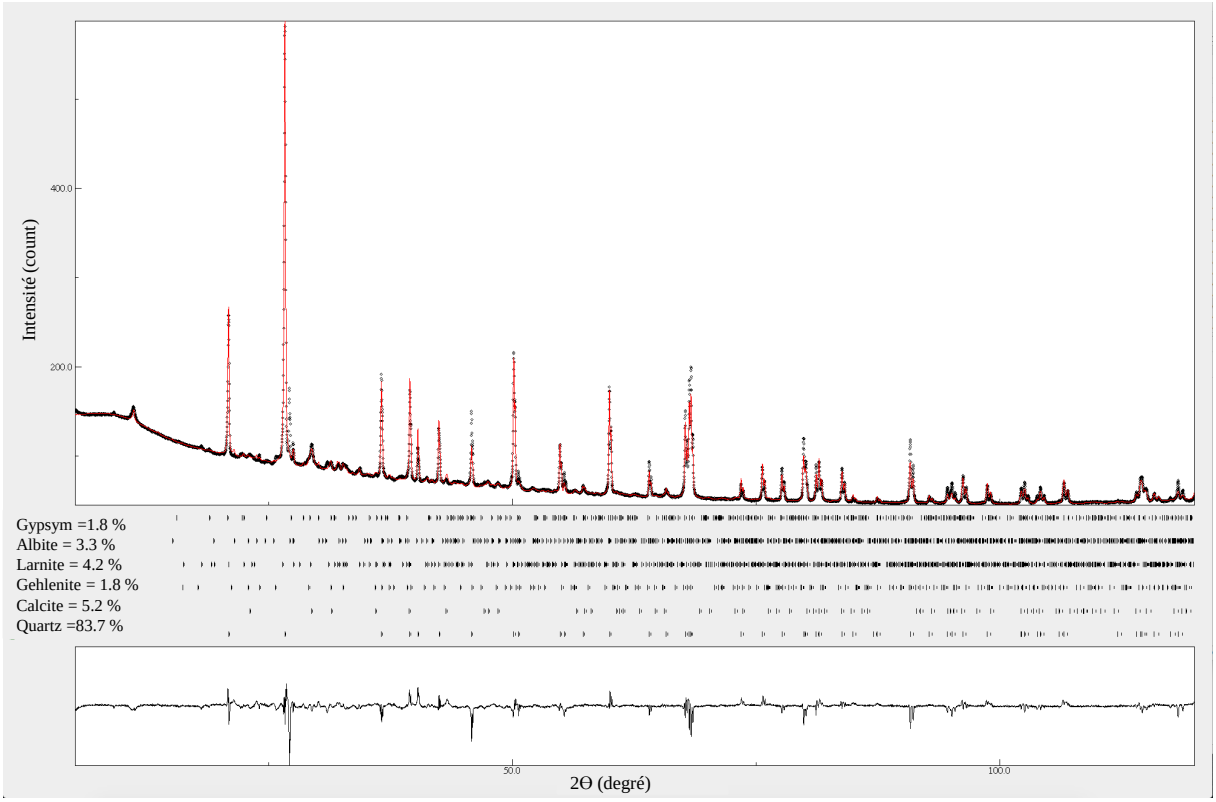



*Figure 4.14. Analyse quantitative des diffractogrammes de mortiers choix 1.*

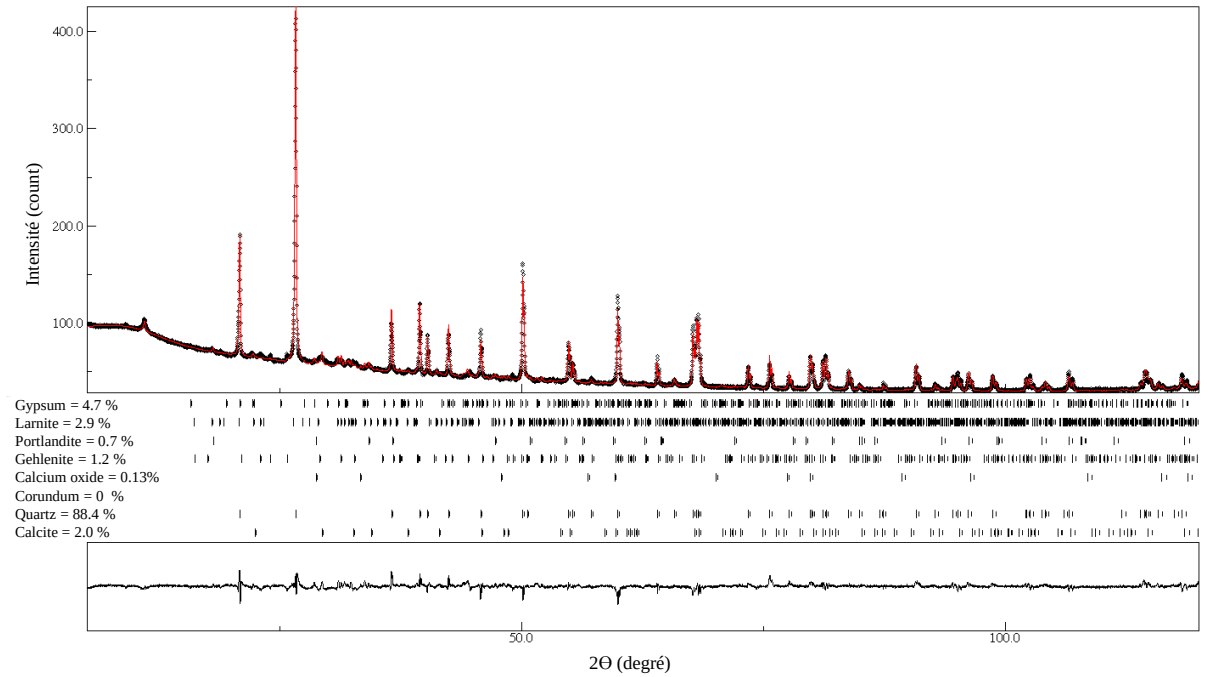



*Figure 4.15. Analyse quantitative des diffractogrammes de mortiers choix 2.*

2.15. La quantité a diminué à cause de sa transformation en phases de silicates de calcium hydratés et de Portlandite. Les mécanismes d'hydratation du $C_3S$ et $C_2S$ sont relativement similaires. L'équation est donnée dans la section 1.2.5.

Les phases C-S-H correspondent à des composés non cristallins ou très peu cristallins, alors on ne peut pas les observer sur le diffractrogramme de la figure 4.15, mais la forme du diffractoramme suggère une quantité amorphe dans le matériau. Les gels C-S-H possèdent une composition variable, leur formule générale est la suivante : $x(CaO).y(SiO_4).z(H_2O)$ avec $0.6< x/y <2$ et $1< z <4$. Leur composition moyenne est proche de $1.7(CaO).(SiO_4).4(H_2O)$. L'enchevêtrement du gel C-S-H donne sa solidité au ciment : les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés et comblent progressivement les interstices capillaires entre les grains. Les quantités de phases C-S-H et Portlandite formées dépendent du rapport eau/ciment et du temps de réaction. Dans notre cas, la quantité de ciment est trop faible et le diffractogramme a été réalisé après 28 jours de cure. En général, une pâte de ciment hydratée contient entre 50 et 70% des phases C-S-H et de 25 à 27 % de Portlandite. Ces phases sont observées également à l'aide de l'analyse microscopique.

**La présence de géhlénite :**

Le géhlénite ou alumino-silicate de calcium hydraté est un produit d'hydratation des phases majeures existant dans la composition de la cendre et du ciment. Bai et al. (2003) ont trouvé également la même phase dans un mélange de CVP-laitier.

**La présence de calcite :**

Le carbonate de calcium ou calcite ($CaCO_3$) résultant de la carbonatation de $Ca(OH)_2$ provient de l'hydratation de la chaux libre ($CaO$). Le composé, très peu soluble, est pratiquement inerte.

**La présence de l'oxyde de calcium ou de la chaux**

La quantité de chaux observée dans le diffractogramme de ce mortier a diminué par rapport à celle obtenue pour la cendre volante pure en poudre voir figure 2.15. Cette chaux contenue dans la cendre est hydratée et en partie transformée en Portlandite.

A la fin de cette discussion, selon Bai et al. (2003), la présence de brédigite ($Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$) est possible mais il n'est pas facile d'observer parce que ce minéral possède les mêmes pics que le silicate de calcium. L'éttringite ou les sulfo-aluminates de calcium hydratés sont possibles à être observés dans cette formulation qui possède du ciment mais à cause de sa faible quantité, il n'ont pas pu être détectés sur le diffractogramme.

## 4.6 Analyse des essais de calorimétrie

L'étude de la cinétique d'hydratation, la mesure de ses caractéristiques et le comportement thermique des mortiers et des bétons sont aujourd'hui un enjeu important et un problème en génie civil (Kada-Benameur et al., 1997). L'hydratation du ciment est une réaction fortement exothermique avec un dégagement de chaleur important. Ce phénomène est d'autant plus important dans fondations des grands ouvrages et barrages, en particulier lors du coulage en masse importante. Le dégagement de la chaleur au cœur du matériau durant la prise provoque des effets thermo-mécaniques dans le milieu, qui peut produire une fissuration et retrait important au cours du refroidissement. Alors ce phénomène ainsi que sa cinétique est important à contrôler.

Dans notre étude, on s'intéresse à l'effet de la cendre volante et du laitier sur la température et la chaleur dégagée des mortiers. La figure 4.16 montre les courbes issues des essais de la calorimétrie normalisées par la température initiale de chaque mélange de mortier. Les données ont été enregistrées pendant 24h pour tous les mélanges.

On constate que le comportement du mortier normal est nettement différent par rapport aux mortiers à base de CVP-laitier. Ces derniers montrent une cinétique rapide, la température atteint un maximum en plus ou moins 1h. Mais la température du mortier normal augmente doucement jusqu'à d'environ 14h où elle atteint une température maximale de 50 $^\circ$ C.

Sur la figure 4.16, à part la courbe de mortier normal, on observe que pour le mortier avec 100% CVP, la courbe est supérieure (limite supérieure) aux autres mélanges CVP-laitier, alors que celle du mortier avec 100% laitier (GGBS) représente une limite inférieure. En conséquence, la courbe du mortier de témoin préparé avec 72% CVP et 28% GGBS se situe entre ces deux courbes. Les courbes relatives aux mélanges de choix 1 et 2 se situent entre celle-ci et la limite supérieure du mortier à 100% CVP, ce phénomène s'explique à cause de l'ajout de ciment et/ou de l'activateur de $CaCl_2$. Pourtant le mortier de choix 2 avec un ajout de ciment montre une température maximale légèrement plus élevée que le choix 1. L'augmentation de la température initiale est attribuée principalement à l'hydratation de la chaux libre contenue dans la cendre. Après les premières minutes d'augmentation rapide de température, elle se maintient plus moins au même niveau jusqu'à 24h et selon Mozaffari et al. (2009) cette évolution de manière continue de la chaleur est attribuée à l'hydratation des composants hydrauliques au sein de la cendre,

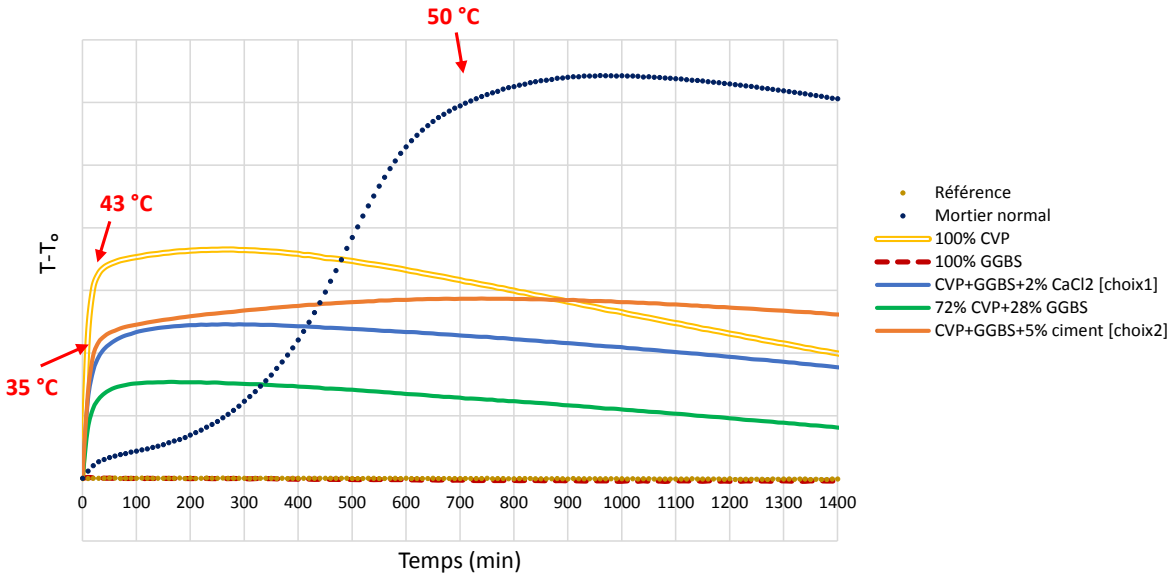



*Figure 4.16. Courbes calorimétriques pour les mortiers de choix 1 et 2 en comparaison avec le mortier normal et les échantillons de références.*

c'est-à-dire la phase $C_2S$ (Larnite).

Ce phénomène est mieux representé sur la figure 4.17. Cette figure montre la chaleur dégagée sous forme de chaleur cumulée pour les mortiers de choix 1 et 2. L'allure des courbes est similaire à celles de la figure 4.16 mais les courbes se stablisient plus ou moins après 24h et la cinétique d'hydratation du mortier normal est bien différente avec une chaleur cumulée plus élevée que les autres. Selon Barry (1989), les cendres volantes siliceuses sont connues pour leur effet de réduction de la chaleur d'hydratation. Ceci est verifié pour tous les mortiers qui montrent une chaleur cumulée inférieure à celle du mortier normal. La figure 4.17 met en évidence l'effet de l'ajout de laitier au mortier de 100% CVP. On peut observer notamment la diminuation de la chaleur d'hydratation lorsque la quantité de cendre diminue et est substituée par du laitier (de la courbe jaune vers la courbe verte). La surface spécifique de la cendre volante papetière est plus élevée que celle du ciment (voir tableau 2.11). Selon Mounir (2007), plus la surface spécifique du liant est grande dans un mélange de mortier, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée. Les courbes de la figure 4.17 confirme ce phénomène.

Sow (2016) a montré qu'en passant de 15% à 35% de cendre volante dans un mélange de mortier contenant du ciment et des CVP, la chaleur cumulée diminue. Dans notre étude, on observe une réduction de la chaleur cumulée de 60 $J/g$ en passant du mortier normal (100% ciment) à un mortier de 100% CVP. Ensuite, un ajout de laitier au mortier 100% CVP a encore un effet sur la réduction de la chaleur cumulée de 145 $J/g$, mais la

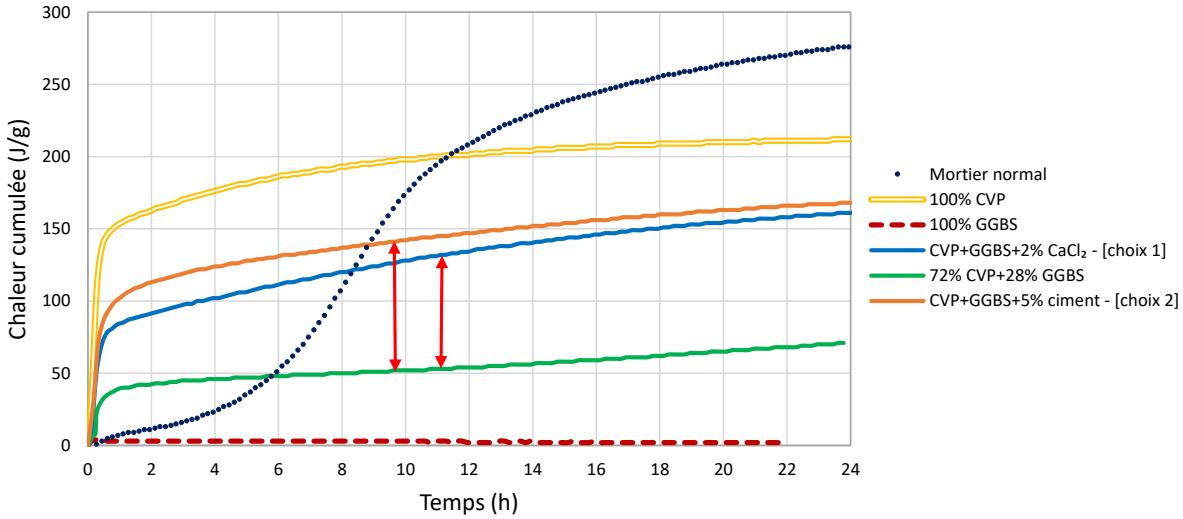



*Figure 4.17. Chaleur cumulée dégagée des mortiers pendant 24h d'hydratation.*

cinétique d'hydratation reste similaire.

Le temps de début de prise, c'est le début de dégagement de chaleur pour un pâte de ciment. Dans notre étude la cinétique d'hydratation très rapide des mortiers à base de CVP-laitier et la vitesse de dégagement de chaleur confirme une prise très rapide. Entre les choix 1 et 2, la chaleur cumulée du choix 2 est légèrement plus élevée que celle du choix 1 (courbes orange et bleue).

On peut conclure qu'en remplaçant le ciment par des CVP et du laitier, la chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation diminue, mais la prise débute plutôt par rapport au mortier normal et montre une cinétique rapide.

## 4.7 Analyse des images MEB pour les deux formulations retenues

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été menées pour l'analyse des propriétés morphologiques. Les images sont présentées sur les figures 4.18, 4.19, 4.20 et 4.21 pour les mélanges de choix 1 et 2 après 28 jours de cure. Les images au MEB sont couplées à l'EDS qui fournit les éléments chimiques prédominants dans les échantillons.

On a choisi quatre points ou sites (de 1 à 4) pour observer la morphologie du mortier choix 1. Pour rappel ce mélange contient de la cendre volante papetière, du laitier moulu avec un ajout de 2% $CaCl_2$ et du sable.

La quantité de l'élément $Cl$ est trouvée plus élevée que celle du choix 2, ce qui confirme la présence de l'activateur chlorure de calcium dans ce mortier. La morphologie des produits d'hydratation de la cendre activée par du $CaCl_2$ a été identifiée par Shi (1996), ils ont observé la formation d'une phase solide de formule $Ca_4Al_2[(SO_4^{-2})_x.(Cl^-)_y.(OH^-)_{2-2x-y}].nH_2O$, ($x < 1$ et $y < 2$) en présence de $CaCl_2$. La formation de cette phase accélérerait et favoriserait la dissolution des particules de cendres volantes et la réaction pouzzolanique qui mène à produire des gels C-S-H.

A la figure 4.18, sur l'image (en haut) avec les quatre points notés, on observe des particules assez denses avec une surface fracturée et selon Shi (1996), ce sont des produits formés par l'activation de la cendre par du $CaCl_2$. On a essayé d'expliquer la morphologie des produits d'hydratation sur la surface des grains fracturés et non fracturés sur quelques sites ou zones.

Le premier produit issu de l'hydratation de la cendre et du laitier est le gel C-S-H (silicates de calcium hydraté), cette phase est le résultat de la réaction entre les phases de silicates. Sur la microscopie MEB, le C-S-H ne présente aucune forme cristalline spécifique et il se manifeste généralement sous forme de paillettes ou fibrilles (Beaudoin, 2011).

En conséquence sur les images agrandies des sites de la figure 4.18, on ne constate pas vraiment des phases cristallines. Pour le point 1, il s'agit probablement des phases hydratées de C-S-H vu que l'analyse EDS présente de l'aluminium, du carbone, de l'oxygène et du silicium en majorité (Davidenko, 2015). La proportion atomique de l'élément $Ca$ sur $Si$ doit être entre 0.6 et 2 pour qu'il corresponde à la phase silicate de calcium hydraté (voir la section 4.5). Alors pour le point 1, $Ca/Si = 2.17$, ce qui confirme l'existence de la phase formée par l'activation du chlorure de calcium.

Le point 2, représente un grain de la taille d'environ 100 $\mu m$ riche en éléments $Si$ et $O$, on suppose que c'est du quartz avec des gels C-S-H formés sur la surface. Sur la figure 4.18, pour le point 3, on constate la présence d'une autre forme de gel, ce peut être des gels C-S-H peu hydratés, sachant que le ratio $Ca/Si = 0.53$ est un peu faible pour représenter ces gels.

Pour le point 4 de l'image MEB de la figure 4.18, on observe des silicates de calcium hydratés formés autour de grains de cendre non hydratée (les flèches rouges). Ce point présente une particule quasiment sphérique de cendre enrobée par des produits d'hydratation. Les grains de cendres présentent une variation de leur composition minéralogique, alors chaque grain peut présenter une composition différente par EDS. Les grains de laitiers de haut-fourneau sont plus anguleux et allongés, ils montrent des

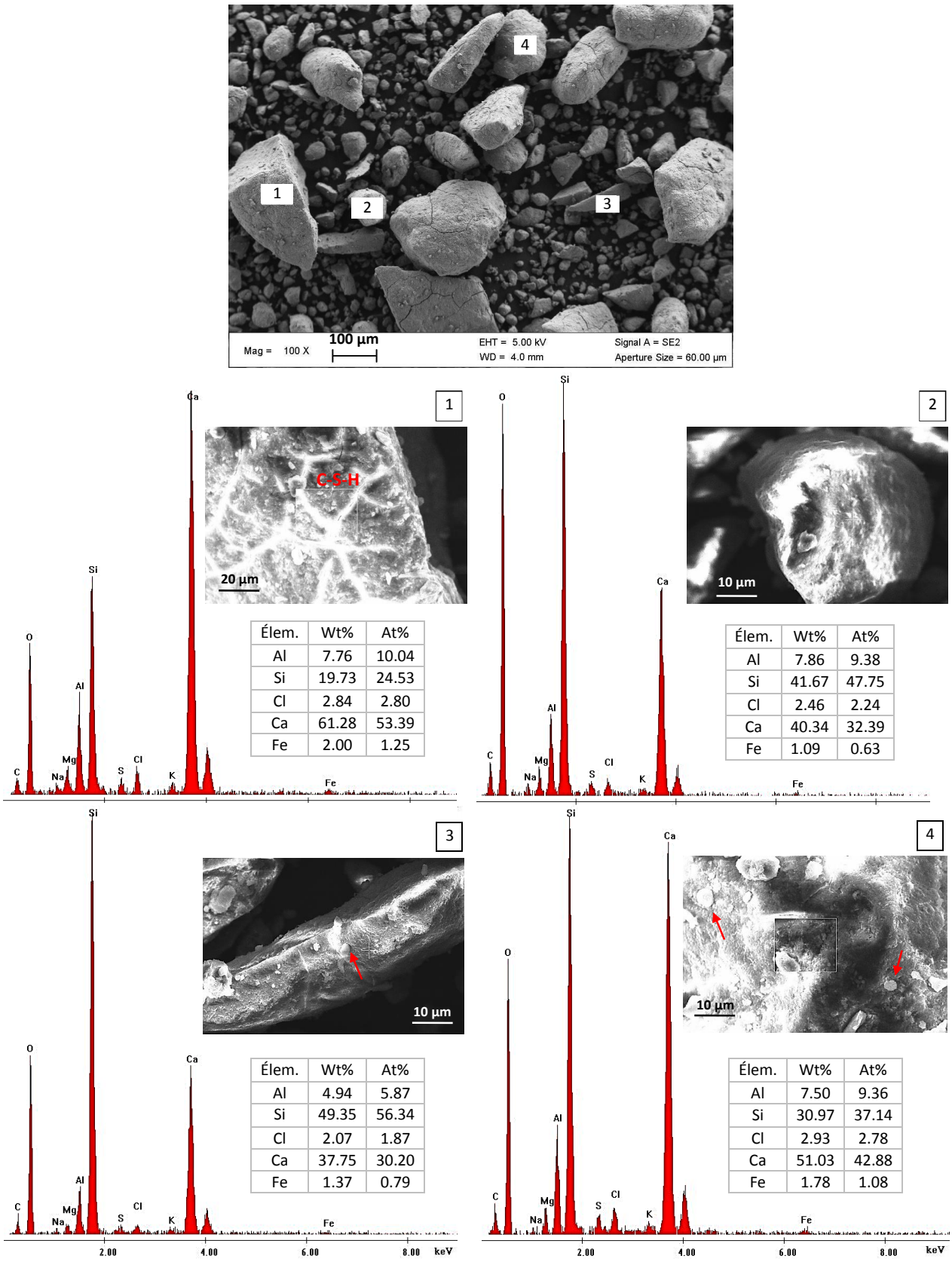



*Figure 4.18. Microstructure du mortier de choix 1.*

arêtes plus marquées limitant des surfaces sub-conchoïdales caractéristiques des faciès de rupture des verres (Nicolas, 2012). Dans la composition élémentaire par EDS, on observe toujours une faible quantité de $Na$ qui vient probablement du sable, à cause de son origine.

La figure 4.19 montre l'image microscopique du mortier de choix 2. Pour rappel ce mortier contient de la cendre, du laitier et de 5% de ciment et du sable. On a choisi trois points ou sites pour observer la morphologie du mortier de choix 2.

On observe très peu de fractures sur la surface des grains de mortier de choix 2 par rapport de celui du choix 1. L'image du point 1 présente des grains non hydratés de la cendre, ou probablement des grains de laitier car ils ne sont pas sphériques mais plutôt anguleux, et n'ont pas réagi dans le procédé d'hydratation. Au milieu de l'image on observe des silicates hydratés, selon l'EDS le ratio $Ca/Si = 0.62$ confirme la présence de gel C-S-H. La présence de $Si$ est remarquable, probablement liée à la présence des grains de quartz de sable. Selon les images de MEB, dans ce mélange on a observé la présence de Portlandite, d'ettringite, de gel de C-S-H et probablement d'aluminoferrite de calcium hydraté.

Le point 3 est intéressant à étudier à cause de la forme non sphérique observée du grain. On a choisi deux zones pour voir sa morphologie en détail. On observe une structure non cristallisée sur la surface du point 2 sur la figure 4.20, la zone à gauche, qui représente des silicates de calcium hydratés. L'analyse EDS sur ce point a montré la présence de $Ca$, $Si$ et $O$ en majorité et ainsi que $S$ et $Mg$ en traces, ce qui indique une phase C-S-H probablement mélangée avec de l'ettringite et d'autres hydrates. Sur le point 2, la zone à droite, on a constaté une surface très riche en $Fe$ selon l'analyse EDS, on suppose que cette phase est de l'aluminoferrite de calcium ($C_4AF$) qui est peu hydratée.

De nombreuses études ont montré que l'hydratation des phases $C_4AF$ est semblable à celle de $C_3A$. Selon Taylor (1997), si les conditions d'hydratation sont similaires, les phases d'aluminates de calcium et d'aluminoferrite de calcium s'hydratent de même façon. Par contre la cinétique d'hydratation des $C_4AF$ est beaucoup plus lente que celle de l'aluminate de calcium à température ambiante et s'accélère vers 50 °C. Les premiers produits d'hydratation contiennent du $Fe^{3+}$ pour aluminoferrite de calcium, comme du $Al^{3+}$ pour aluminate de calcium (Gmira, 2003).

La figure 4.21, montre la morphologie du point 3 en détail. La Portlandite et la calcite se sont cristallisés sous forme de plaquettes hexagonales. Les cristaux de Portlandite remplissent des pores microscopiques et normalement se forment dans les zones poreuses

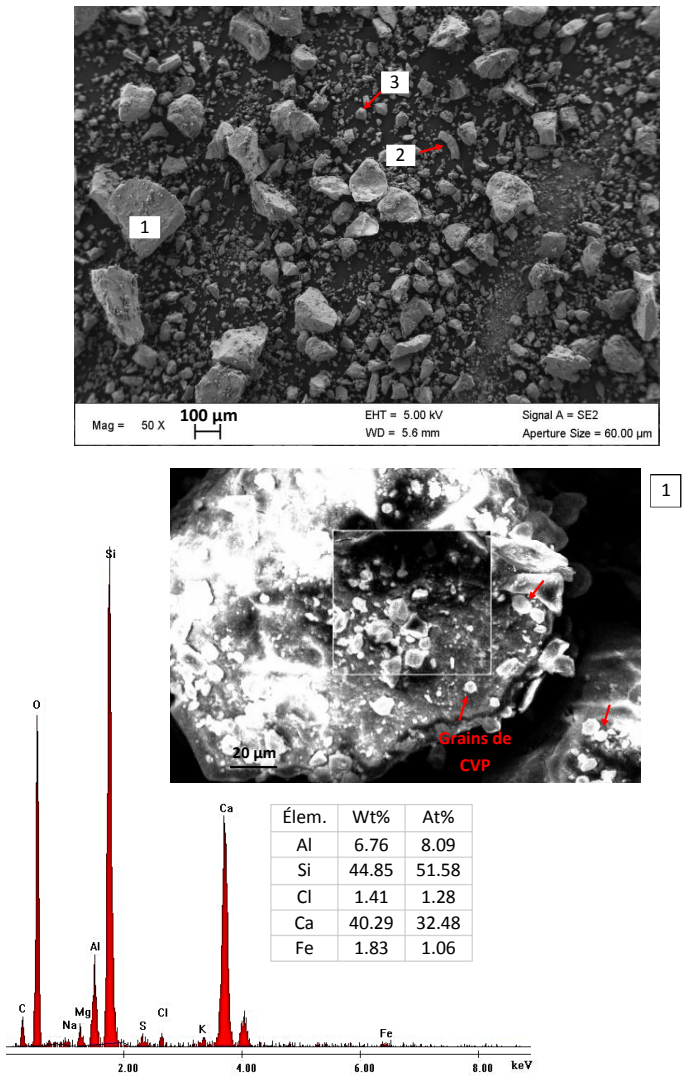
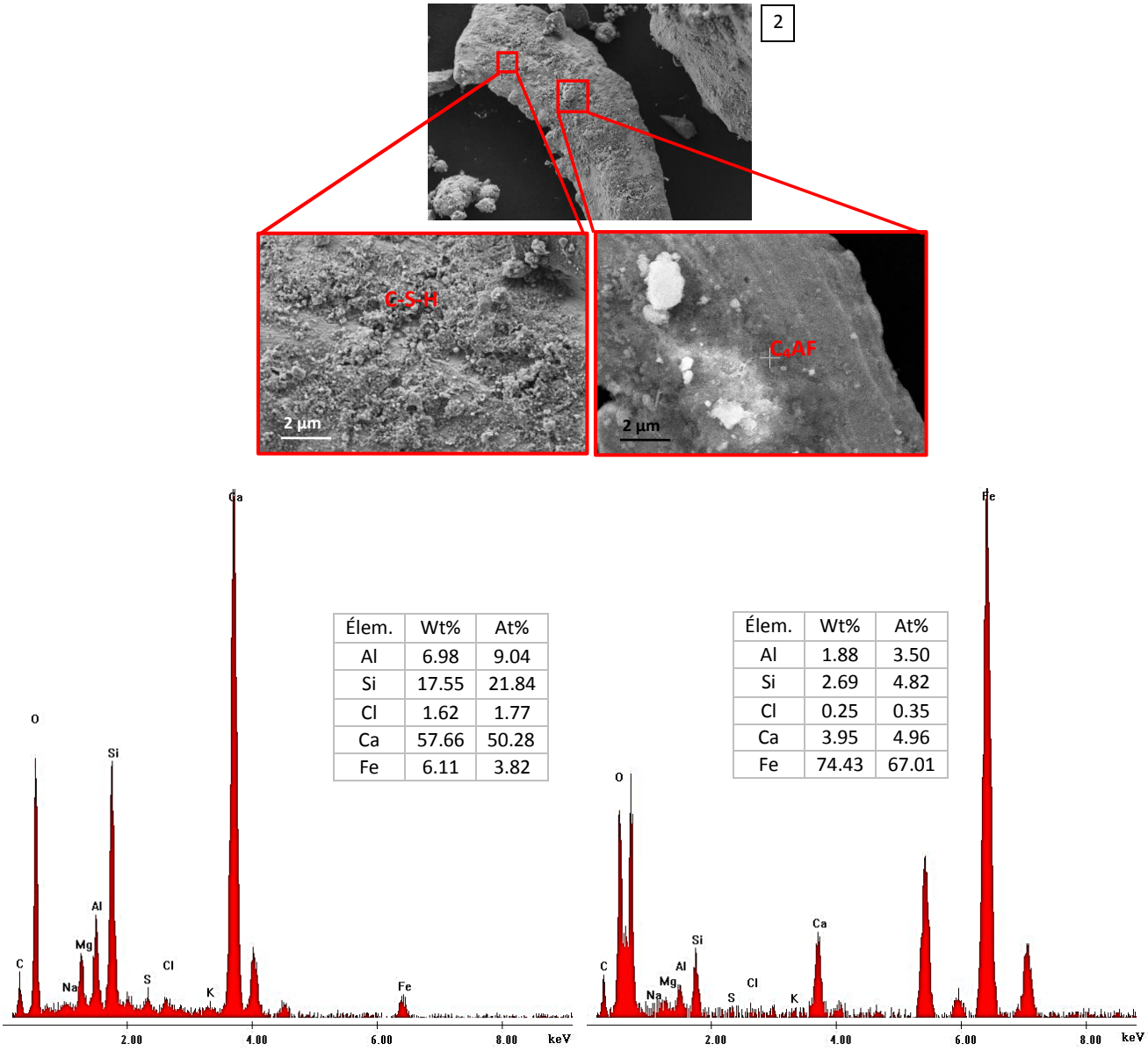



*Figure 4.19. Microstructure du mortier de choix 2 - point numéro 1.*

après 28 jours, ceci est indiqué à l'aide d'une flèche dans une zone encadrée sur la figure 4.21 ; avant 28 jours la Portlandite est moins cristallisée. La calcite est plutôt en forme de plaque couverte par des phases de C-S-H (Couvidat et al., 2016). Pour un mélange contenant du ciment, les quantités hydratées de C-S-H et de Portlandite dépendent du ratio eau/liant et la durée de cure. Pour une pâte de ciment, la quantité de C-S-H entre 50 et 70% et de 25 à 27% pour la Portlandite. La présence de Portlandite est confirmée par l'analyse DRX.

La phase de géhlénite hydratée, est une phase que l'on a observé par analyse des rayons X pour le mélange de choix 2, elle se présente sous forme de cristaux lamellaires hexagonaux selon Baroghel-Bouny (1994), alors les cristaux observés sur l'image du point 3 sous forme des plaquettes, peuvent être un mélange de géhlénite et de calcite. L'analyse EDS de cette zone sur la figure 4.21 a montré la présence de $Ca$, $O$ et de $Si$, ainsi que de



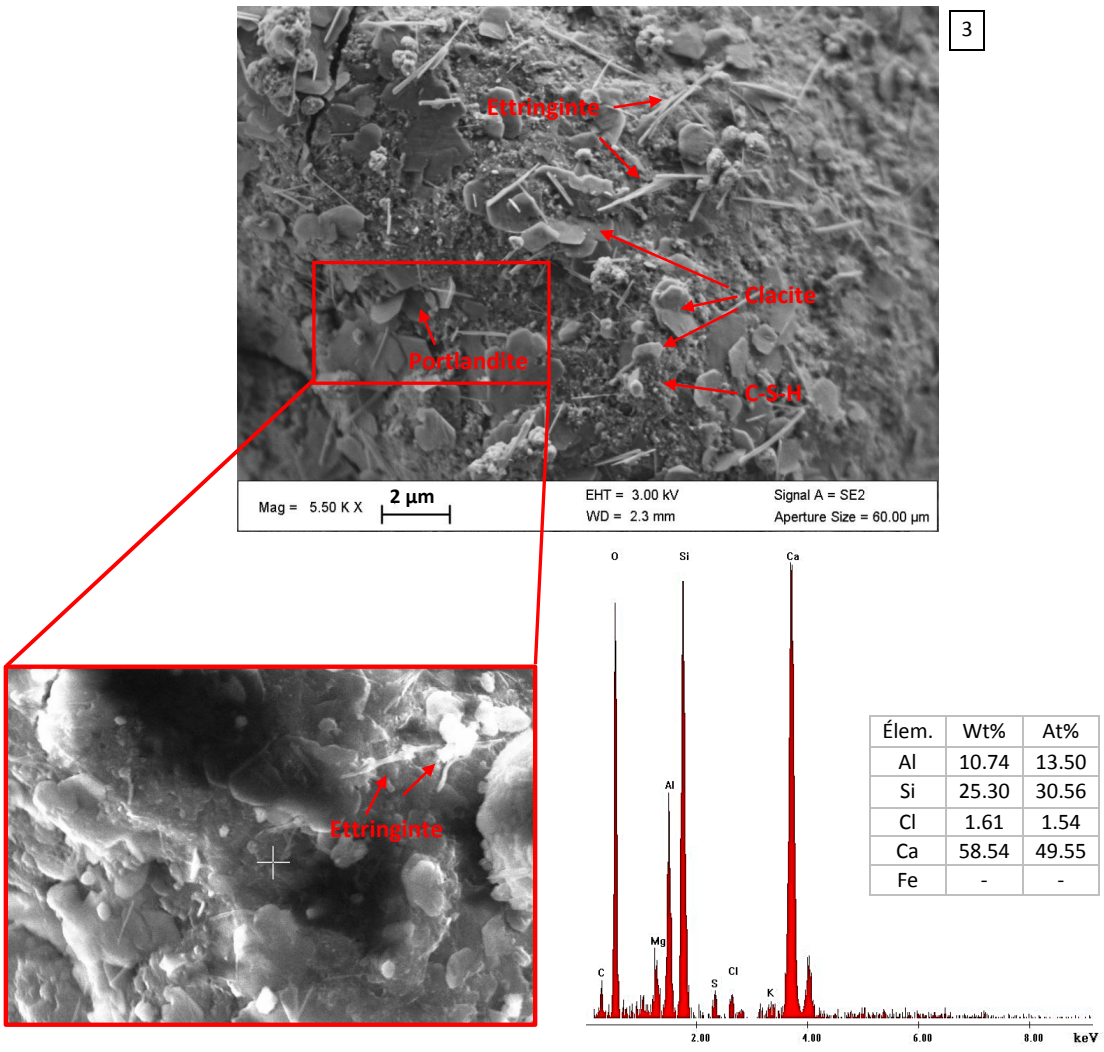

| Élem. | Wt% | At% |
|---|---|---|
| Al | 6.98 | 9.04 |
| Si | 17.55 | 21.84 |
| Cl | 1.62 | 1.77 |
| Ca | 57.66 | 50.28 |
| Fe | 6.11 | 3.82 |

| Élem. | Wt% | At% |
|---|---|---|
| Al | 1.88 | 3.50 |
| Si | 2.69 | 4.82 |
| Cl | 0.25 | 0.35 |
| Ca | 3.95 | 4.96 |
| Fe | 74.43 | 67.01 |

*Figure 4.20. Microstructure du mortier de choix 2 - point numéro 2.*

$S$ et d'$Al$ et de $Mg$ et de $C$ en traces, ce qui confirme la présence des deux phases.

L'ettringite a été également observée sous forme d'aiguilles longues de 2 $\mu m$. Davidenko (2015) a observé des aiguilles de la taille d'environ 10-20 $\mu m$, sachant qu'elles ont été observées dans une pâte de ciment mais notre mélange ne contient que 5% de ciment. La différence de la taille peut être liée à la quantité de ciment dans le mélange. La faible quantité de $S$ peut être la cause de la présence de gypse dans cette zone, notamment qui se forme en aiguille.




| Élem. | Wt% | At% |
|---|---|---|
| Al | 10.74 | 13.50 |
| Si | 25.30 | 30.56 |
| Cl | 1.61 | 1.54 |
| Ca | 58.54 | 49.55 |
| Fe | - | - |

*Figure 4.21. Microstructure du mortier de choix 2 - point numéro 3.*

## 4.8 Conclusions

Dans ce chapitre on a justifié le choix de deux formulations parmi plusieurs mélanges étudiés, les deux formulations paraissent être les meilleures à retenir. L'étude de l'effet de la granulométrie de la cendre volante sur la résistance en compression a été présentée puis les analyses de durabilité pour vérifier la résistance des échantillons ayant subi des cycles répétés de gel/dégel et mouillage/séchage ont été discutées.

Le procédé d'hydratation des mortiers des deux choix a été étudié et comparé avec un mortier normal pour mettre en évidence la différence au niveau de la cinétique de prise et de durcissement. En fin de chapitre, la microstructure des mortiers de choix 1 et 2 a été comparée selon la distribution des pores et également de la morphologie observée à l'aide de la microscope électronique.

# Chapitre 5

# Mise en pratique des formulations retenues

## 5.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter la fabrication potentielle d'un produit de construction à partir des deux formulations retenues dans le chapitre précédent. Tout d'abord il s'agit de vérifier la maniabilité de ces mélanges réalisés en grande quantité pour des blocs comme matériaux de construction et en semi grandeur. Un bloc de taille utilisée dans l'industrie ayant la dimension de 15*15*15 $cm^3$ a été retenu. L'étude de la résistance mécanique de ces blocs a servi comme grandeur comparative entre les échantillons fabriqués en laboratoire et en semi grandeur.

Il existe des différences au niveau de la mise en œuvre des blocs à l'échelle industrielle intermédiaire comparativement aux conditions de fabrication des éprouvettes en laboratoire. Le niveau d'énergie de compactage pour les éprouvettes de 4*4*16 $cm^3$ était connu et fixé à une valeur 600 $kN.m/m^3$. Mais le compactage réalisé avec la machine de fabrication des blocs se fait par la chute libre du contre-moule. Cette énergie potentielle dépend du poids du contre moule et de la hauteur de la chute.

Le compactage en laboratoire est effectué pour deux couches mais pour les blocs, le mélanges a été compacté en une seule couche. Comme observé sur les éprouvettes de mortiers soumises à l'essai de durabilité, au niveau de l'interface des deux couches, il y avait une séparation entre les couches (voir figure 4.7, à droite), alors on a ainsi décidé de remplir les moules en une seule fois et les compacter après remplissage total du moule. Le moule a été vibré deux fois au cours du remplissage, la vibration est effectuée par un système de vibration interne et automatique de la machine-presse.

## 5.2 Fabrication des blocs

La fabrication des blocs a été faite à l'aide d'une machine-presse de la société Tetra Structure, dont l'ensemble est présenté à la figure 5.1. Cette société conçoit et réalise des matériels destinés à la fabrication d'éléments en béton. La machine utilisée correspond au modèle PM 60-45 TE.

Un moule de douze compartiments adapté à la machine-presse a été installé pour fabriquer des blocs de dimensions de 15*15*15 $cm^3$.

La cendre volante papetière utilisée pour fabriquer les blocs est la cendre de type II, qui est la plus grossière parmi trois types de cendre retenus dans ces travaux expérimentaux, voir le tableau 4.1. Le laitier moulu est le produit ECOCEM identique pour la confection des mortiers de laboratoire. Le sable utilisé est un sable fin (0/2) dont la fiche technique

est donnée dans l'annexe H.

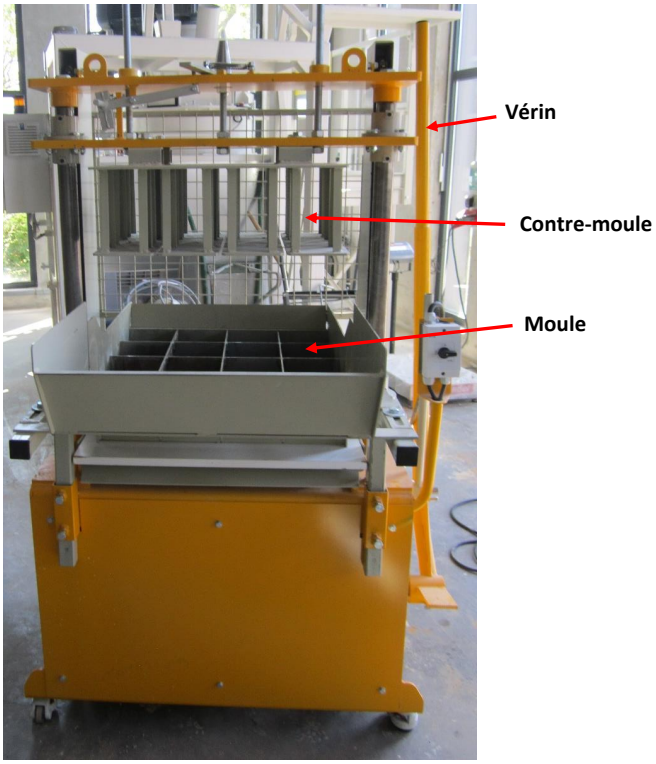



*Figure 5.1. La presse fixe TOUTAGGLO.*

Pour rappel les deux formulations retenues sont les suivantes :

- Choix 1 : liant (72% CVP+28% laitier) + sable + eau (E/L=0.5)
- Choix 2 : liant (67% CVP+28% laitier+5% ciment) + sable + eau (E/L=0.5)

Les deux mélanges ont été préparés dans un malaxeur à béton de capacité de 100 $l$, (voir figure 5.2-a). La procédure de fabrication des douze blocs est la suivante ;

- remplissage des compartiments du moule de dimensions 15*15*15 $cm^3$, adapté à la machine-presse en une seule couche de mélange sans compactage ;
- vibration pendant 45 secondes ;
- remplissage des compartiments après la vibration appliquée ;
- déverrouillage du contre-moule pour assurer sa chute libre et compacter le mélange dans le moule et puis finalement assurer de nouveau la vibration pour 45 secondes (voir figure 5.2-d) ;
- démoulage immédiat (voir figure 5.2-e).

Pour chaque formulation de choix 1 et 2, douze blocs ont été préparés et conservés

pendant 2, 7, 14 et 28 jours de cure à la température ambiante de 20±2 ° C. Ensuite, ils ont été soumis à un essai de résistance en compression simple.

*Figure 5.2. Procédure de fabrication des blocs, a) le malaxeur à béton, b) le remplissage du moule, c) les douze compartiments remplis, d) le compactage, e) les blocs démoulés.*

## 5.3 Étude comparative des résultats d'essai entre blocs et éprouvettes de laboratoire

### 5.3.1 Poids volumique

La figure 5.3 montre l'évolution du poids volumique des blocs obtenus en fonction du temps de cure pour les deux formulations retenues. Le poids volumique des blocs a été déterminé par les mesures dimensionnelles et la masse de blocs. Cette valeur se situe entre 17.3 et 18.2 $kN/m^3$.

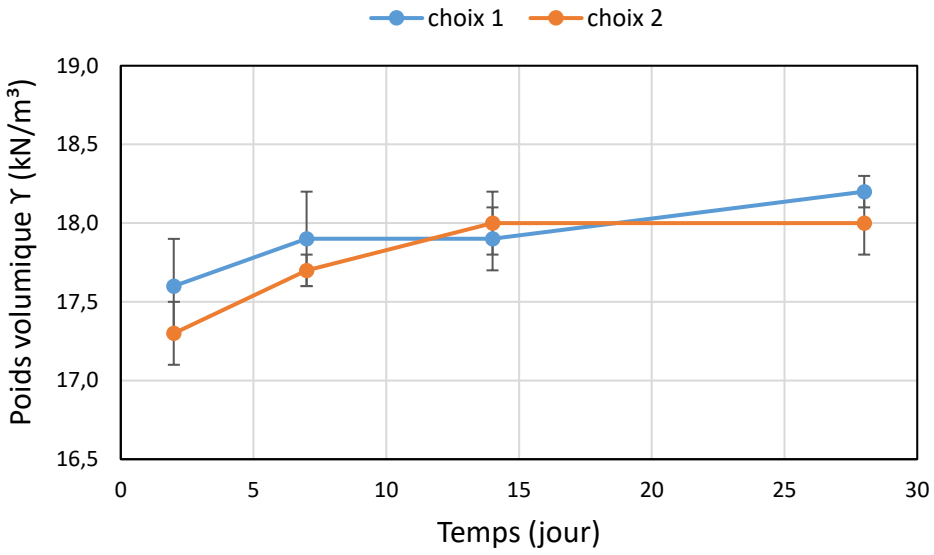



*Figure 5.3. Poids volumique des blocs pour les deux choix de mélanges en fonction du temps.*

Comme expliqué dans le chapitre 2, le poids volumique varie en fonction de l'énergie de compactage appliquée et également du rapport eau/liant. Le poids volumique des éprouvettes de laboratoire pour les deux choix avec le ratio E/L=0.5 varie de 20.5 à 21.9 $kN/m^3$, valeurs nettement supérieurs à celles des blocs.

Lorsque le niveau d'énergie de compactage augmente, pour un volume fixe, la masse du mélange compacté augmente jusqu'à un optimum, en conséquence le poids volumique augmente. On peut alors déduire que les échantillons préparés au laboratoire de dimensions 4*4*16 $cm^3$ sont plus et mieux compactés que les blocs, ceci explique pour une part un poids volumique plus élevé. Les poids volumiques des blocs pour le choix 1 et 2 sont similaires, voir la figure 5.3.

### 5.3.2 Retrait ou gonflement

Comme observé pour les éprouvettes de laboratoire, le retrait a été évalué entre 8 et 9% et aucun gonflement n'a été observé.

### 5.3.3 Résistance mécanique en compression

La figure 5.4 montre l'aspect visuel des blocs testés avant et après essai en compression.

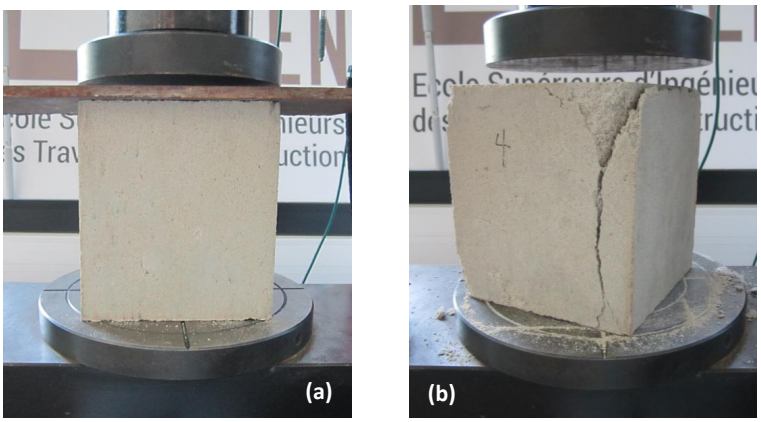



*Figure 5.4. Essai en compression simple.*

La figure 5.5 montre les résistances sur prisme moyennes en compression simple obtenues pour les blocs en comparaison avec celles des éprouvettes de laboratoire préparées avec les mêmes formulations de choix 1 et 2 et le même type de cendre.

Les résistances des blocs de dimensions 15*15*15 $cm^3$ sont inférieures à celles des éprouvettes de laboratoire de dimensions 4*4*16 $cm^3$. Pour le choix 1, cette valeur de résistance en compression simple a diminué de 46% (de 6.8 $MPa$ à 3.7 $MPa$) et pour le choix 2 a diminué de 56% (de 8.9 $MPa$ à 3.9 $MPa$).

On ne constate pas une grande différence entre la résistance maximale entre la formulation du choix 1 et de choix 2 pour les blocs. Après 28 jours de cure, la résistance est de 3.9 $MPa$ pour le choix 2, ce qui est légèrement supérieur à celle du choix 1 (3.7 $MPa$). La différence entre les deux formulations est plus remarquable pour les échantillons confectionnés avec la cendre de type I (la plus fine) pour les éprouvettes de 4*4*16 $cm^3$, voir les figures 4.1 et 4.2.

La méthode de compactage des blocs joue un rôle important sur les résultats obtenus de Re. On ne pouvait pas contrôler le niveau d'énergie de compactage pour la fabrication des blocs mais la mise en œuvre des échantillons a été faite sans problème.

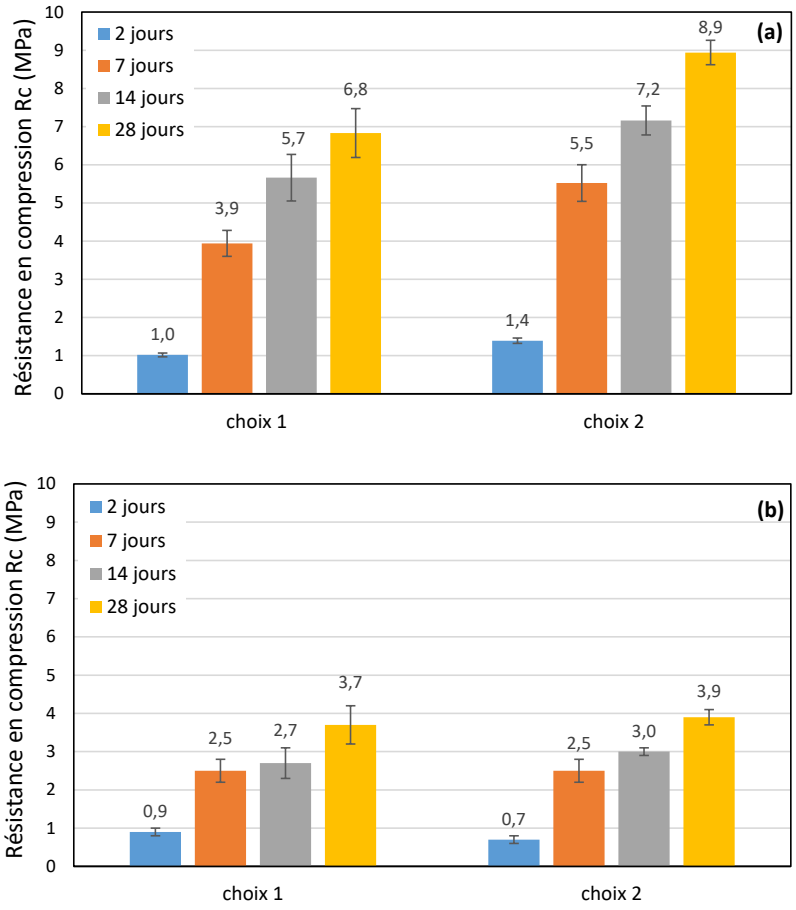



*Figure 5.5. Résistance en compression des blocs pour les formulations de choix 1 et 2, a) éprouvettes 4*4*16 $cm^3$, b) blocs 15*15*15 $cm^3$.*

## 5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, on a constaté que les mélanges des deux choix retenus montrent une résistance inférieure à celle des échantillons de laboratoire. Ceci d'une part, est dû à la différence au niveau de l'énergie et de la méthode de compactage et d'autre part, aux dimensions différentes entre les blocs et les éprouvettes de laboratoire. La forme des échantillons joue un rôle dans l'homogénéisation des éprouvettes au cours de la mise en œuvre et du compactage. Il est plus facile d'assurer le contrôle du compactage d'une éprouvette de dimension 4*4*16 $cm^3$ que d'un bloc de dimensions 15*15*15 $cm^3$.

Quant à l'ouvrabilité et la confection des mélanges aucun problème n'a été observé. A l'échelle de l'industrie, le contrôle de l'énergie de compactage pourra être amélioré pour atteindre de meilleurs résultats pour Rc.

# Chapitre 6

# Conclusions et perspectives

## 6.1 Conclusions générales

Les cendres volantes papetières issues de l'industrie de papier et le laitier moulu venant de la fabrication de la fonte de haut-fourneau sont des déchets ou des co-produits non-dangereux. Du point de vue industriel, les cendres et le laitier sont disponibles et la quantité produite de ces matériaux est très importante en France et également en Europe. Du point de vue économique, ces matériaux ont un prix d'achat très bas, voir nul pour les cendre volantes papetières.

Par ailleurs, ces résidus nécessitent d'être recyclé ; valoriser ces matériaux en les transformant en une nouvelle ressource pour certaines applications dans l'industrie de construction, apparaît comme étant une vraie solution pour leur élimination. Ces deux résidus sont composés principalement de chaux (50%), de silice (entre 20% et 35%) et d'alumine et d'oxyde de magnésium et d'oxyde de fer en trace. Cette combinaison de résidus montre que la composition chimique est proche de celle d'un ciment, ce qui rend ces matériaux à recycler intéressants pour se substituer ou remplacer des ciments.

L'objectif des travaux de cette étude était de valoriser au maximum les cendres volantes papetières dans l'intérêt de propose et concevoir un liant hydraulique et écologique pour remplacer partiellement le ciment et trouver une application potentielle en mortiers secs comme la fabrication de blocs, de parpaings, de pavés etc.

### 6.1.1 Fabrication d'un liant écologique

Les études préliminaires de ce projet se sont appuyées sur la caractérisation physico-chimique, sur la microstructure et sur les aspects minéralogiques des différents types de cendres et du laitier moulu. Après avoir analysé ces matières premières, l'étude principale a été menée en trois parties :

**Partie 1 :** La fabrication d'une matrice liante à partir de cendre volante papetière et de laitier moulu et la préparation de plusieurs formulations de mortiers secs afin d'étudier l'effet d'ajout de différents activateurs.

**Partie 2 :** La caractérisation de ces mélanges de mortier secs au niveau de la microstructure, de la distribution des pores et de la résistance en compression et flexion.

**Partie 3 :** Le choix de deux formulations optimales pour développer un matériau à l'échelle industrielle.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des mélanges étudiés et leur analyse ont permis de mettre en avant les aspects scientifiques suivants :

- Les cendres volantes papetières et le laitier moulu sont réactifs au contacte de l'eau et grâce à l'hydratation de l'oxyde de calcium et la formation de phases cimentaires, ils présentent la caractéristique d'un liant hydraulique comme le ciment. Cette propriété peut être améliorée en présences d'un activateur, notamment le chlorure de calcium.
- La granulométrie de la cendre papetière est importante vis-à-vis de l'obtention de performances mécaniques satisfaisantes. Plus la cendre volante est fine, plus la résistance augmente pour une même formulation et la même méthode de préparation.
- Les formulations de mortiers proposées concernent des mélanges secs compactés ; lorsque le niveau d'énergie de compactage augmente la résistance mécanique en compression augmente également. L'hydratation de ces mélanges et le temps de prise est rapide. Ainsi, ils présentent une durée courte pendant laquelle le mortier reste ouvrable, mais permettent de faire le démoulage immédiatement, le mélange ayant déjà acuis un niveau de durcissement suffisant à la fin du compactage.
- En ajoutant seulement 5% de ciment au mélange de CVP+laitier, il a été observé que la taille des pores diminue, et que, la résistance en compression augmente.
- La résistance a été augmentée de 50% après un cycle répété de mouillage/séchage pour les deux formulations optimales.
- La présence de ciment, pour une faible quantité de 5%, montré la formation d'éttringite qui augmente la performance mécanique.

La figure 6.1, présente les résultats de la résistance en compression jusqu'à 28 jours de cure pour les trois types de cendre volante papetière et notamment pour les deux formulations optimales, dénommées choix 1 et choix 2. Les types de cendres sont différentes au niveau de la granulométrie. La résistance des échantillons ayant subi un cycle mouillage/séchage (m/s) a été ajoutée dans cette figure, pour en montrer l'influence. Cet essai de mouillage/séchage n'a été effectué que pour la cendre type III, comme présenté pour les deux formulations optimales dans le chapitre 4.

On peut observer que, même si une cendre volante de l'industrie de type grossière n'a pas une résistance suffisamment élevée par rapport à celle d'une cendre fine, sa résistance pourrait éventuellement être modifiée avec un cycle mouillage/séchage.

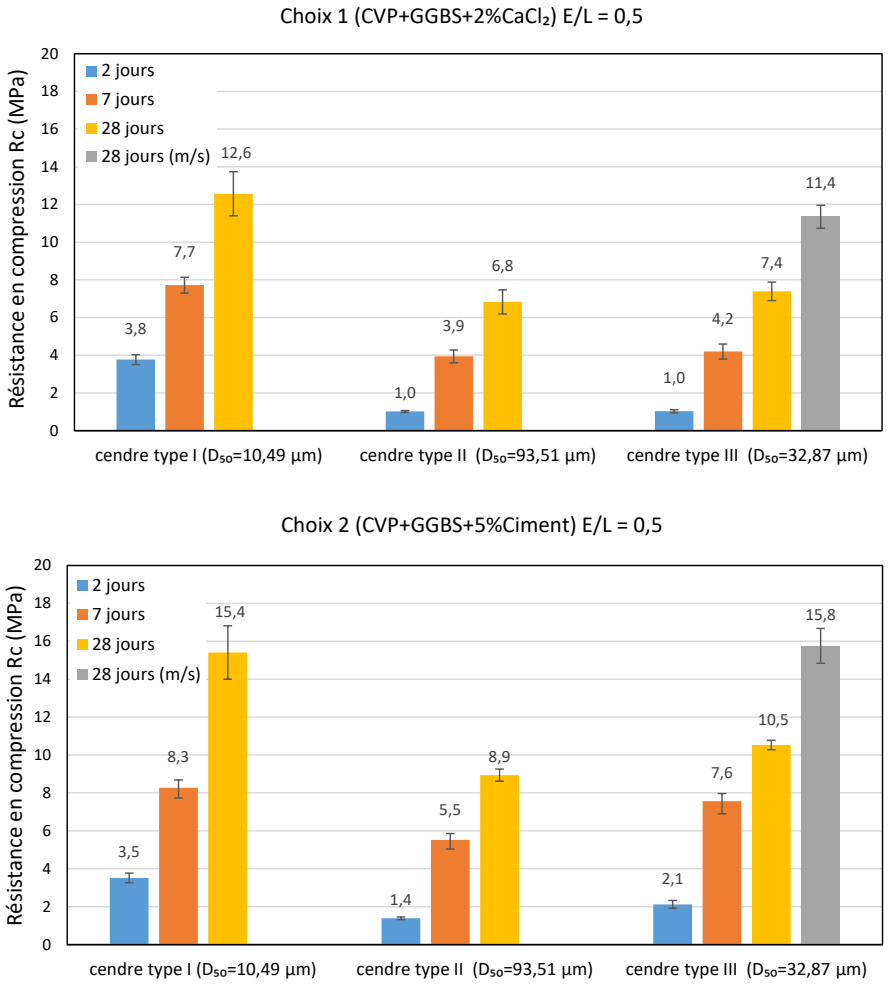



*Figure 6.1. Synthèse des résultats pour des mélanges de choix 1 et 2 pour trois types de cendres.*

Sur la figure 6.1, on constate que la résistance en compression des échantillons fabriqués avec la cendre de type III ayant une granulométrie moyenne ($D_{50} = 32.87\ \mu m$), a été augmentée pour atteindre le niveau de la résistance des échantillons préparés avec la cendre la plus fine ($D_{50} = 10.49\ \mu m$ ) après un cycle de mouillage/séchage. La résistance des mélanges avec la cendre de type III est de 11.4 $MPa$ après le mouillage/séchage, cette valeur est proche de celle des mélanges réalisés avec la cendre de type I (12.6 $MPa$) pour le choix 1. Pour le choix 2, ces deux résultats sont très similaires.

### 6.1.2 Vers une potentielle application

Ces travaux ont permis d'aboutir à deux formulations optimales au niveau de la résistance mécanique et de la microstructure tout en considérant l'aspect économique. Pour ces deux formulations retenues, une application de type industriel a été suggérée compte-tenu des propriétés révélées par ces deux formulations.

La norme NF EN 1328-1 , définit et fournit les spécifications applicables aux liants hydrauliques routiers à durcissement rapide, adaptés au traitement des matériaux utilisés pour les couches de base, les couches de fondation et les couches de forme ainsi que pour les travaux de terassement pour des structures routières, ferroviaires, aéroportuaires et autres types d'infrastructure. Les liants hydrauliques routiers ne sont pas uniquement utilisés pour la construction de route mais également pour d'autres applications dans le domaine du BTP.

D'après cette norme, trois classes de résistance sont définies, voir la figure 6.2. Les classes de résistance sont incluses dans le but de classer la performance du produit et de procéder à l'attestation de conformité mais elles ne sont pas associées aux performances mécaniques des sols ou autres matériaux traités avec les liants hydrauliques routiers à durcissement rapide.

| Classe de résistances | Résistance à la compression, en MPa | | |
|---|---|---|---|
| | à 7 jours | à 28 jours | |
| E 2 | ≥ 5,0 | ≥ 12,5 | ≤ 32,5 |
| E 3 | ≥ 10,0 | ≥ 22,5 | ≤ 42,5 |
| E 4 | ≥ 16,0 | ≥ 32,5 | ≤ 52,5 |

*Figure 6.2. Exigences mécaniques définies en termes de valeurs caractéristiques pour les liants hydrauliques (la norme NF EN 1328-1).*

Les liants hydrauliques routiers à durcissement rapide sont désignés par la lettre E. La résistance à la compression de ces liants a été déterminée conformément à la norme EF EN 196-1, en remplaçant le ciment par le liant hydraulique. La préparation des échantillons est en accord avec celles de nos échantillons, donc on peut comparer les résultats de la figure 6.1 avec les classes de résistance de la norme NF EN 1328-1. On peut conclure ceci :

**Choix 1 :** Cette formulation pourrait appartenir à la classe E2, pour le mélange préparé avec la cendre de type I, mais les cendres relevant du type II et III ne présentent pas une résistance suffisante pour être dans cette classe, mais le type III reste très proche de ce classement E2.

**Choix 2 :** Cette formulation concernant le mélange fabriqué avec de la cendre de type I est conforme à la classe E2. Le mélange contenant la cendre de type III ayant subi un cycle de mouillage/séchage également pourrait accéder à cette classification.

En conclusion, l'application proposée pour des blocs à base de mortiers secs, et les mélanges optimaux pourrait aussi convenir pour un usage en tant que liant hydraulique routier de classe résistance E2. L'avantage de notre liant est d'être écologique et d'un coût relativement faible, par rapport aux liants hydrauliques à base de ciment.

## 6.2 Perspectives

Cette étude a permis de mettre en évidence un possible moyen de valoriser les cendres volantes papetières. Quelques voies de recherche peuvent être proposées pour d'une part améliorer les formulations retenues et les adapter à des filières industrielles (mortiers secs de construction et liants hydrauliques routiers) et, d'autre part pour faire évoluer ces formulation dans un contexte de développement durable. Ainsi on peut suggérer d' :

- Optimiser la proportion de cendre et laitier dans les formulations, par exemple diminuer la quantité de cendres et augmenter la quantité de laitier ;
- Incorporer d'autres types d'activateur pour étudier leurs effets sur la résistance des mélanges ;
- Associer d'autres types de déchets : des cendres d'autres origines (cendre de bois...), des sédiments dragués ou des fibres déchets pour fabriquer un nouveau liant on matériau.

# Bibliographie


Abdalqader, A. F., Jin, F., and Al-Tabbaa, A. (2016). Development of greener alkali-activated cement : utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 113 :66–75.

Ahmad, S., Malik, M. I., Wani, M. B., and Ahmad, R. (2013). Study of concrete involving use of waste paper sludge ash as partial replacement of cement. *IOSR Journal of Engineering*, 3(11) :06–15.

Ahmadi, B. and Al-Khaja, W. (2001). Utilization of paper waste sludge in the building construction industry. *Resources, conservation and recycling*, 32(2) :105–113.

Ahmed, M., Dad, K. M., and Wamiq, M. (2008). Effect of concrete cracking on the lateral response of rcc buildings. *Asian journal of civil engineering (building and housing)*.

Ahmed, M., Mallick, J., and Hasan, M. A. (2016). A study of factors affecting the flexural tensile strength of concrete. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 28(2) :147–156.

Alexandre, J. and Sebileau, J.-L. (1988). Le laitier de haut-fourneau, élaboration, traitements, propriétés, emploi. *CTPL, Paris, France*.

Aßbrock, O., Brameshuber, W., Droll, K., Lang, E., Motz, H., Müller, C., Pierkes, R., Urbonas, L., and Siebel, E. (2007). Ground granulated blast furnace slag (GGBS) as a concrete additive. *Germany : The Federal Association of the German Ready-Mixed Concrete Industry, FEhS–Institute for Building Materials-Research, Association of German Cement Works*, page 135.

Azar, M. (2009). *Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : cas d'une alumine de transistion*. PhD thesis, INSA de Lyon.

Bai, J., Chaipanich, A., Kinuthia, J., O'farrell, M., Sabir, B., Wild, S., and Lewis, M. (2003). Compressive strength and hydration of wastepaper sludge ash–ground

granulated blastfurnace slag blended pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(8) :1189–1202.

Banfill, P. and Frias, M. (2007). Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. *Cement and concrete research*, 37(2) :184–190.

Baroghel-Bouny, V. (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances.* PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Baroghel-Bouny, V. (2007). Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials : Part i : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :414–437.

Barry, E. (1989). Beneficiated fly ash : hydration, microstructure, and strength development in portland cement systems. *Special Publication*, 114 :241–274.

Beaudoin, J. J. (2011). On the validity of colloidal models for hydrated cement paste.

Bernal, S. A., Provis, J. L., Myers, R. J., San Nicolas, R., and van Deventer, J. S. (2015). Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures*, 48(3) :517–529.

Boher, C. (2012). *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux verres Vycor, géopolymères et pâte de ciment CEM V.* PhD thesis, Toulouse, INSA.

Bonavetti, V., Rahhal, V., and Irassar, E. (2001). Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31(6) :853–859.

Boughriet, R. (2012). La banque mondiale alerte d'une crise de la gestion urbaine des déchets.

Brunaud, C. (2016). Analyse de la taille des particules par granulométrie laser. *Fiche technique de l'instrument, Laboratoire M2C, Caen.*

Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2) :309–319.

Chindaprasirt, P., Homwuttiwong, S., and Sirivivatnanon, V. (2004). Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 34(7) :1087–1092.

Cokca, E. (2001). Use of class c fly ashes for the stabilization of an expansive soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 127(7) :568–573.

COPACEL (2004). L'industrie papetière française, une industrie active pour le respect de l'environnement.

Couvidat, J., Benzaazoua, M., Chatain, V., Bouamrane, A., and Bouzahzah, H. (2016). Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars. *Construction and Building Materials*, 112 :892–902.

Dailly, J. (2007). *Valorisation de cendre volante de papeterie en techniques routières.* PhD thesis, INSA de Strasbourg.

Daimon, M. (1995). Mechanism and kinetics of slag cement hydration. In *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980*, volume 1.

Davidenko, T. (2015). *Hydratation D'un Système Cimentaire Binaire Contenant Des Cendres Volantes de Biomasse.* PhD thesis, Université de Sherbrooke.

De la Villa, R. V., Frías, M., de Rojas, M. I. S., Vegas, I., and García, R. (2007). Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace. *Applied Clay Science*, 36(4) :279–286.

De Silva, P. and Glasser, F. (1990). Hydration of cements based on metakaolin : thermochemistry. *Advances in Cement Research*, 3(12) :167–177.

Demeyer, A., Nkana, J. V., and Verloo, M. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake : an overview. *Bioresource technology*, 77(3) :287–295.

Divet, L., Le Roy, R., and Van Rompaey, G. (2006). L'hydratation des laitiers de haut-fourneau. *LCPC, ENPC, HOLCIM Paris, Marne-la-Vallée, Belgique.*

Dron, R. (1974). *Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline.* Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).

El-Ouazzani, D. C., Mansouri, K., and Fokam, C. B. (2013). Etude préliminaire de la valorisation des boues de papeterie comme matières premières secondaires dans les mortiers de ciment portland. *Nature and Technology*, (9) :13.

Erdoğdu, K. and Türker, P. (1998). Effects of fly ash particle size on strength of portland cement fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, 28(9) :1217–1222.

Fava, G., Ruello, M. L., and Corinaldesi, V. (2010). Paper mill sludge ash as supplementary cementitious material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(6) :772–776.

Feldman, R. (1986). Influence of condensed silica fume and sand/cement ratio on pore structure and frost resistance of portland cement mortars. *Special Publication*, 91 :973–990.

Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A. (2003). Characterisation of fly ashes, potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 82(18) :2259–2265.

Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder : Effect of the activator. *Cement and concrete research*, 35(10) :1984–1992.

Gailius, A. and Laurikietytė, Ž. (2003). Waste paper sludge ash and ground granulated blast furnace slag as binder in concrete. *Journal of Civil Engineering and Management*, 9(3) :198–202.

Gluth, G. J., Lehmann, C., Rübner, K., and Kühne, H.-C. (2014). Reaction products and strength development of wastepaper sludge ash and the influence of alkalis. *Cement and Concrete Composites*, 45 :82–88.

Gmira, A. (2003). *Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment.* PhD thesis, Université d'Orléans.

Guerrere, V. (2014). Réglement applicable aux cendres. *Guides d'utilisation des matériaux lorrains en technique routière.*

Guetteche, M. and Houari, H. (2001). Caractérisation et activation des laitiers de haut-fourneau d'El Hadjar par le clinker. *Sciences and Technologie A*, (15) :131–135.

Hanjitsuwan, S., Phoo-ngernkham, T., Li, L.-Y., Damrongwiriyanupap, N., and Chindaprasirt, P. (2018). Strength development and durability of alkali-activated fly ash mortar with calcium carbide residue as additive. *Construction and Building Materials*, 162 :714–723.

Hegger, M., Auch-Schwelk, V., Fuchs, M., and Rosenkranz, T. (2009). Construire. *Atlas des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes (280 pp).*

Hemalatha, T. and Ramaswamy, A. (2017). A review on fly ash characteristics–towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. *Journal of cleaner production*, 147 :546–559.

Hoornweg, D. and Bhada-Tata, P. (2012). What a waste : a global review of solid waste management.

Houzé, C. (2013). *Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse.* PhD thesis, Université de Paris Est.

Jackson, M. D., Moon, J., Gotti, E., Taylor, R., Chae, S. R., Kunz, M., Emwas, A.-H., Meral, C., Guttmann, P., Levitz, P., Hans-Rudolf, W., and Monteiro, P. J. (2013). Material and elastic properties of al-tobermorite in ancient roman seawater concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(8) :2598–2606.

Jacquemot, F. (2014). *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton.* PhD thesis, Université de Lille 1.

Jones, M., McCarthy, A., and Booth, A. (2006). Characteristics of the ultrafine component of fly ash. *Fuel*, 85(16) :2250–2259.

Kada-Benameur, H., Duthoit, B., Lejeune, G., and Acker, P. (1997). Dispositif d'étude de la cinétique d'hydratation des bétons par calorimétrie isotherme. *Bulletin-laboratoires des ponts et chaussees*, pages 31–40.

Khalid, N., Mukri, M., Kamarudin, F., and Arshad, M. F. (2012). Clay soil stabilized using waste paper sludge ash (wpsa) mixtures. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 17 :1215–1225.

Koshikawa, M. and Isogai, A. (2004). Analyses of incinerated ash of paper sludge : comparison with incinerated ash of municipal solid waste. *Journal of material cycles and waste management*, 6(1) :64–72.

Kovtun, M., Ziolkowski, M., Shekhovtsova, J., and Kearsley, E. (2016). Direct electric curing of alkali-activated fly ash concretes : a tool for wider utilization of fly ashes. *Journal of Cleaner Production*, 133 :220–227.

Li, Y. and Sun, Y. (2000). Preliminary study on combined-alkali–slag paste materials. *Cement and concrete research*, 30(6) :963–966.

Maché, A. (1935). *Ciments et mortiers*.

Mahmood, T. and Elliott, A. (2006). A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. *Water research*, 40(11) :2093–2112.

Martinet, G. and Souchu, P. (2009). La chaux-définitions et histoire. *Editions TI-Techniques de l'Ingénieur*.

Mauduit Bouvot, S. (2001). Etude de valorisation des cendres de chaufferies bois. *ADEME*.

Melcion, J. (2000). La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention. *Productions Animales 2 (13), 81-97.(2000)*.

Mezghiche, B. (1989). *Technologie des bétons à laitier basique pour les conditions de la république algérienne*. PhD thesis, Université de Kiev, Kiev, URSS.

Mohammed, B. S. and 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.

Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., and Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the european union. *Waste management*, 29(1) :293–308.

Moseley, D. and Glasser, F. (1981). Identity, composition and stability of bredigite and phaset. *Cement and Concrete Research*, 11(4) :559–565.

Mounir, B. (2007). *Influence de la surface spécifique des ciments aux ajouts minéraux sur le comportement mécanique du mortier et du béton à base de matériaux locaux*. PhD thesis, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

Mozaffari, E., Kinuthia, J., Bai, J., and Wild, S. (2009). An investigation into the strength development of wastepaper sludge ash blended with ground granulated blastfurnace slag. *Cement and Concrete Research*, 39(10) :942–949.

Mozaffari, E., O'Farrell, M., Kinuthia, J., and Wild, S. (2006). Improving strength development of wastepaper sludge ash by wet-milling. *Cement and Concrete Composites*, 28(2) :144–152.

Müllauer, W., Beddoe, R. E., and Heinz, D. (2015). Leaching behaviour of major and trace elements from concrete : effect of fly ash and GGBS. *Cement and Concrete Composites*, 58 :129–139.

Musikas, C. (2016). Valorisation des cendres de boues de papeteries. *fiche technique.*

Musy, A. and Soutter, M. (1991). *Physique du sol*, volume 6. PPUR presses polytechniques.

Naik, T. R., Kraus, R. N., and Kumar, R. (2001). Wood ash : a new source of pozzolanic material. *Rapport No. CBU-2001-11, College of engineering and applied science.*

Nguyen, D. H. (2014). *Etude du comportement hydromécanique des bétons drinants à base de coproduits coquilliers.* PhD thesis, Caen.

Nicolas, B. (2012). *Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux béton écorespectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable.* PhD thesis, Thèse de doctorat, Ecole doctorale Mathématiques, Sciences de l'information et de l'ingénieur, INSA.

O'Farrell, J. K. M. and Wild, B. S. S. (2001). A preliminary study of the cementitious properties of wastepaper sludge ash ground granulated blast-furnace slag (WSA-GGBS) blends. In *Recovery and Recycling of Paper : Proceedings of the International Symposium Organised by the Concrete Technology Unit and Held at the University of Dundee, Scotland, UK on 19 March 2001*, page 93. Thomas Telford.

Ollivier, J.-P. and Torrenti, J.-M. (2008). La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert. *La durabilité des bétons*, 1.

Oner, A. and Akyuz, S. (2007). An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 29(6) :505–514.

Page, J. (2017). *Formulation et caractérisation d'un composite cimentaire biofibré pour des procédés de construction préfabriquée.* PhD thesis, Normandie.

Pera, J. and Amrouz, A. (1998). Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. *Advanced Cement Based Materials*, 7(2) :49–56.

Perrot, P. (2011). Equilibres thermodynamiques en sidérurgie-laitiers et réfractaires. *Matéraux, Elaboration et recyclage des métauxv1*, V1, M7222.

Pontus, P. (2017). Mise au point d'une matrice liante à base de ggbs et de cvp pour stabiliser des sédiments. Master's thesis, Université de Caen.

Poon, C., Wong, Y., and Lam, L. (1997). The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly-ash cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 11(7-8) :383–393.

Provis, J. L. and Bernal, S. A. (2014). Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research*, 44 :299–327.

Radjy, F., Sellevold, E. J., and Hansen, K. K. (2003). Isosteric vapor pressure–temperature data for water sorption in hardened cement paste : enthalpy, entropy and sorption isotherms at different temperatures.

Rao, S. K., Sravana, P., and Rao, T. C. (2016). Abrasion resistance and mechanical properties of roller compacted concrete with GGBS. *Construction and Building Materials*, 114 :925–933.

Rashad, A. M. and Sadek, D. M. (2017). An investigation on portland cement replaced by high-volume GGBS pastes modified with micro-sized metakaolin subjected to elevated temperatures. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 6(1) :91–101.

Razak, H. A. and Wong, H. (2004). Re-evaluation of strength and stiffness relationships for high-strength concrete. *Asian Journal of Civil Engineering (building and housing)*, 5(1-2) :85–99.

Rossi, P., Gavois, L., and Raoul, G. (2009). Utilisation des sous-produits industriels-les cendres volantes : Origine, production et caractéristiques. *Techniques de l'ingénieur. Construction*, (C5373).

Saidi, H., Brahim, M., and Gueddari, M. (2004). Caractérisation granulométrique et minéralogique des sédiments de surface de la frange littorale Sidi Bou said-La Goulette.

Segui, P. (2011). *Elaboration de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane naturelle ou de cendre volante de papeterie.* PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Shi, C. (1996). Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, 26(9) :1351–1359.

Shi, C. (1997). Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag cement pastes. *X Intern. Cong. Chem, Cem (Goteborg) Vol*, 3.

Shi, C., Roy, D., and Krivenko, P. (2003). *Alkali-activated cements and concretes*. CRC press.

Siddique, R. (2012). Utilization of wood ash in concrete manufacturing. *Resources, conservation and Recycling*, 67 :27–33.

Sow, M. (2016). *Réalisation d'éco-ciments par la valorisation de cendres volantes de charbon non conventionnelles issues de centrales thermiques Spreader Stoker*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Spivey, J. J. and Han, Y.-F. (2018). *Catalysis : Volume 30*, volume 30. Royal Society of Chemistry.

Stegemann, J. and Cote, P. (1992). Protocole d'évaluation proposé pour les déchets solidifiés à base de ciment. *Série de la protection de l'environnement SPE3/HA/9, Environnement Canada*.

Tachet, J. (2012). Valorisation des cendres issues de la combustion du bois en chaudière. *CIBE*.

Tashima, M., Reig, L., Santini, M., Moraes, J. B., Akasaki, J., Payá, J., Borrachero, M., and Soriano, L. (2017). Compressive strength and microstructure of alkali-activated blast furnace slag/sewage sludge ash (GGBS/SSA) blends cured at room temperature. *Waste and Biomass Valorization*, 8(5) :1441–1451.

Taylor, H. (1964). The calcium silicate hydrates. *The chemistry of cements*, 1 :168–232.

Taylor, H. (1997). Cement chemistry, 2nd editionthomas telford publishing. *Great Britain*.

Teng, S., Lim, T. Y. D., and Divsholi, B. S. (2013). Durability and mechanical properties of high strength concrete incorporating ultra fine ground granulated blast-furnace slag. *Construction and Building Materials*, 40 :875–881.

Vegas, I., Urreta, J., Frías, M., and García, R. (2009). Freeze–thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. *Construction and Building Materials*, 23(8) :2862–2868.

Venuat, M. (1984). Adjuvants et traitements. *Chatillon-sous-Bagneux, France*.

Wang, S.-D., Scrivener, K. L., and Pratt, P. (1994). Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and concrete research*, 24(6) :1033–1043.

Weiner, B. B. (2011). What is a continuous particle size distribution. *Brookhaven Instruments, NY, USA*.

Wild, S., Kinuthia, J., Jones, G., and Higgins, D. (1998). Effects of partial substitution of lime with ground granulated blast furnace slag (GGBS) on the strength properties of lime-stabilised sulphate-bearing clay soils. *Engineering Geology*, 51(1) :37–53.

Yazici, Ş. and Arel, H. Ş. (2012). Effects of fly ash fineness on the mechanical properties of concrete. *Sadhana*, 37(3) :389–403.

Yusuf, I. T., Jimoh, Y. A., and Salami, W. A. (2016). An appropriate relationship between flexural strength and compressive strength of palm kernel shell concrete. *Alexandria Engineering Journal*, 55(2) :1553–1562.

Zeghichi, L. (1998). *Etude des liants et bétons à base des alcalis et ciments au laitier*. PhD thesis, Thèse de magister, Université de Biskra, Biskra, Algérie.

Zeghichi, L., Mezghiche, B., and Chebili, R. (2005). Study of the effect of alkalis on the slag cement systems. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 32(5) :934–939.

Zmamou, H. (2015). *Eco-conception de nouveaux agromatériaux à partir de cendre de chaudière biomasse. Relation structures-propriétés*. PhD thesis, Rouen.

Zmamou, H., Levacher, D., Boullosa-Allariz, B., Bouaziz, T., Leblanc, N., and Kubiak, J. (2015). Co-valorization of wastepaper sludge ash and natural aggregates in building material. *First International Conference on Bio-based Building Materilas (ICMBB), 22-24 une 2015, Clermont-Ferrand, France*.

# Références normatives

Article L.541-1 du code de l'environnement (aout 2015), Prévention et gestion des déchets.

Article R.541-8 du code de l'environnement (mars 2016), Dispositions générales relatives à la prévention et à la gestion des déchets.

ASTM C618-15 (2015), Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

Code rural, Article L255-1. (2015), La protection de végétaux- Mise sur le marché et utilisation des matières fertilisantes, des adjuvants pour matières fertilisantes et des supports de culture.

Décret n°2002-540 (Avril 2002), relatif à la classification des déchets.

NF EN 13282-1 (Mai 2014), Liants hydrauliques routiers — Partie 1 : Liants hydrauliques routiers à durcissement rapide — Composition, spécifications et critères de conformité.

NF EN 196-1 (Avril 2016), Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques.

NF EN 196-9 (Septembre 2004) Méthodes d'essais des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi -adiabatique.

NF EN 197-1 (Avril 2012), Ciment-Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.

NF EN 206 (Novembre 2014), Béton spécifications, performances production et conformité.

NF EN 450-1 (Octobre 2012), Cendres volantes pour béton - Partie 1 : définition, spécifications et critères de conformité.

NF EN 643 (Mars 2014), Papiers et cartons-Liste européenne des sortes standard de papiers et cartons pour recyclage.

NF EN 12620 (Juin 2008), Granulats pour béton.

NF EN 13139 (Janvier 2003), Granulats pour mortiers.

NF EN 13242 (Septembre 2015), Granulats pour matériaux traités aux liants hydrauliques et matériaux non traités utilisés pour les travaux de génie civil et pour la

construction des chaussées.

NF EN ISO 14001 (Décembre 2004), Systèmes de management environnemental exigences et lignes directrices pour son utilisation.

NF X 30-264 (2013), Management environnemental-Aide à la mise en place d'une démarche d'éco-conception.

# Références sitographiques

ADEME (2005), les déchets d'entreprises des Établissements industriels et commerciaux de 10 salariés et plus .

ADEME (2006), Le bois une énergie d'avenir pour les particuliers .

ADEME (2008), Panorama des initiatives françaises dans le domaine de l'éco conception.

ADEME (2012), Déchets, édition 2012.

ADEME (2015-a), Climat, Air et Énergie.

ADEME (2015-b), Déchets, Chiffre-clés.

ADEME (2016), Rapport d'activité 2016.

ADEME (2017), Déchets, Chiffre-clés.

ArcelorMittal (2015), Les Laitiers sidérurgiques : de véritables matériaux alternatifs (compéti-tifs, http ://www.cotita.fr/IMG/pdf/6-20150519-RessourcesEXPLOIT-LAITIERS-SANT.pdf)

Commissariat général au développement durable, Matières mobilisées par l'économie française de 1990 à 2011, (2016).

CSTB (Centre scientifique et technique du bâtiment) (2012), le futur en construction. (http ://www.cstb.fr)

Inspection des installations classées (2012),
(http ://www.installationsclassees.developpement durable.gouv.fr/Recyclage-Valorisation.html).

L'éco-conception, (http ://exploratheque.net/articles/l-eco-conception).

Planetoscope, (http ://www.planetoscope.com/dechets/614-production-de-dechets-en-france.html).

Service public de Wallonie,
(http ://environnement.wallonie.be/enviroentreprises/pages/etatenviindustrie.asp ?doc=syn-pap-dep).

Setec-LERM (2010),
(L'activation sulfatique des laitiers», http ://doc.lerm.fr/lactivation-sulfatique-des-laitiers)

Setec-LERM (2014), Qu'est ce qu'une cendre volante ?, (http ://doc.lerm.fr/quest-ce-quune-cendre-volante).

Rouzeau P. (2014), Rénovation : Faire du béton , (http ://rouzeau.net/Renovation/FaireDuBeton.) (alphabétique)

# Annexes

# Annexe A

Fiche produit CEM I 52.5

**Ciments Calcia**
**Italcementi Group**

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 24/02/2016
N° certificat CE : 0333-CPR-1602

| Fiche produit de | Ranville<br>CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF |
|---|---|

**Caractéristiques physiques et mécaniques**

| Compression en MPa | | | | Eau pâte pure en % | Début de prise en mn à 20 °C | Chaleur en J/g à 41h | Masse volumique en g/cm$^3$ | Surface Blaine en cm$^2$/g | Stabilité en mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1j | 2j | 7j | 28j | | | | | | |
| 24 | 35 | 50 | 61 | 28.0 | 155 | 338 | 3.14 | 4150 | 1 |

| Composition élémentaire (%) | | Constituants (%) | |
|---|---|---|---|
| Perte au feu | 2.2 | **Principaux** | |
| $SiO_2$ | 19.4 | Clinker (K) de *Ranville* | 97.0 |
| $Al_2O_3$ | 4.8 | Laitier (S) | |
| $Fe_2O_3$ | 3.9 | Cendres (V) | |
| $TiO_2$ | 0.3 | Calcaire (L ou LL) | |
| MnO | 0.0 | Fumées de silice (D) | |
| CaO | 64.5 | | |
| MgO | 1.2 | **Secondaires** | |
| $SO_3$ | 2.6 | Calcaire (L ou LL) | 3.0 |
| $K_2O$ | 0.81 | | |
| $Na_2O$ | 0.11 | | |
| $P_2O_5$ | 0.3 | Total | 100.0 |
| $S^{-}$ | 0.05 | | |
| $Cl^{-}$ | < 0.007 | **Sulfate de calcium** | |
| C3A+0.27*C3S NF | 20.6 | Gypse | 2.9 |
| | | Anhydrite | |
| Insoluble CEN | 0.2 | **Additifs** | |
| $Na_2O$ éq. actif | 0.62 | *Agent de mouture* | 0.030 |
| | | *Agent réducteur* | |
| Colorimétrie (L*) | 57 | *Sulfate de fer* | 0.13 |

**Caractéristiques des constituants**

| Nature | Caractéristiques | |
|---|---|---|
| Clinker (K) Ranville | $CaO/SiO_2$ | 3.2 |
| | C3S+C2S | 78 |
| | MgO (%) | 1.2 |
| | $Al_2O_3$ (%) | 5.1 |
| | C3S (%) | 70 |
| | C2S (%) | 8 |
| | C3A (%) | 7 |
| | C4AF (%) | 12 |
| Laitier (S) | Laitier vitreux (%) | |
| | $(CaO+MgO)/SiO_2$ | |
| | $CaO+MgO+SiO_2$ (%) | |
| Cendres (V) | PF (%) | |
| | CaO réactive (%) | |
| | $SiO_2$ réactive (%) | |
| Calcaire (L ou LL) | $CaCO_3$ (%) | |
| | Adsorption bleu méthylène (g/100g) | |
| | TOC (%) | |
| Fumées de silice (D) | $SiO_2$ amorphe (%) | |
| | PF (%) | |
| | Aire massique BET (m²/kg) | |

| Mouture | |
|---|---|
| Broyeur(s) | 3 |

| Stockage | |
|---|---|
| Silo(s) | cf plan de silotage |

| Etablissement | Vrac | Ensachage |
|---|---|---|
| Usine de Ranville | Oui | Non |

**Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients**

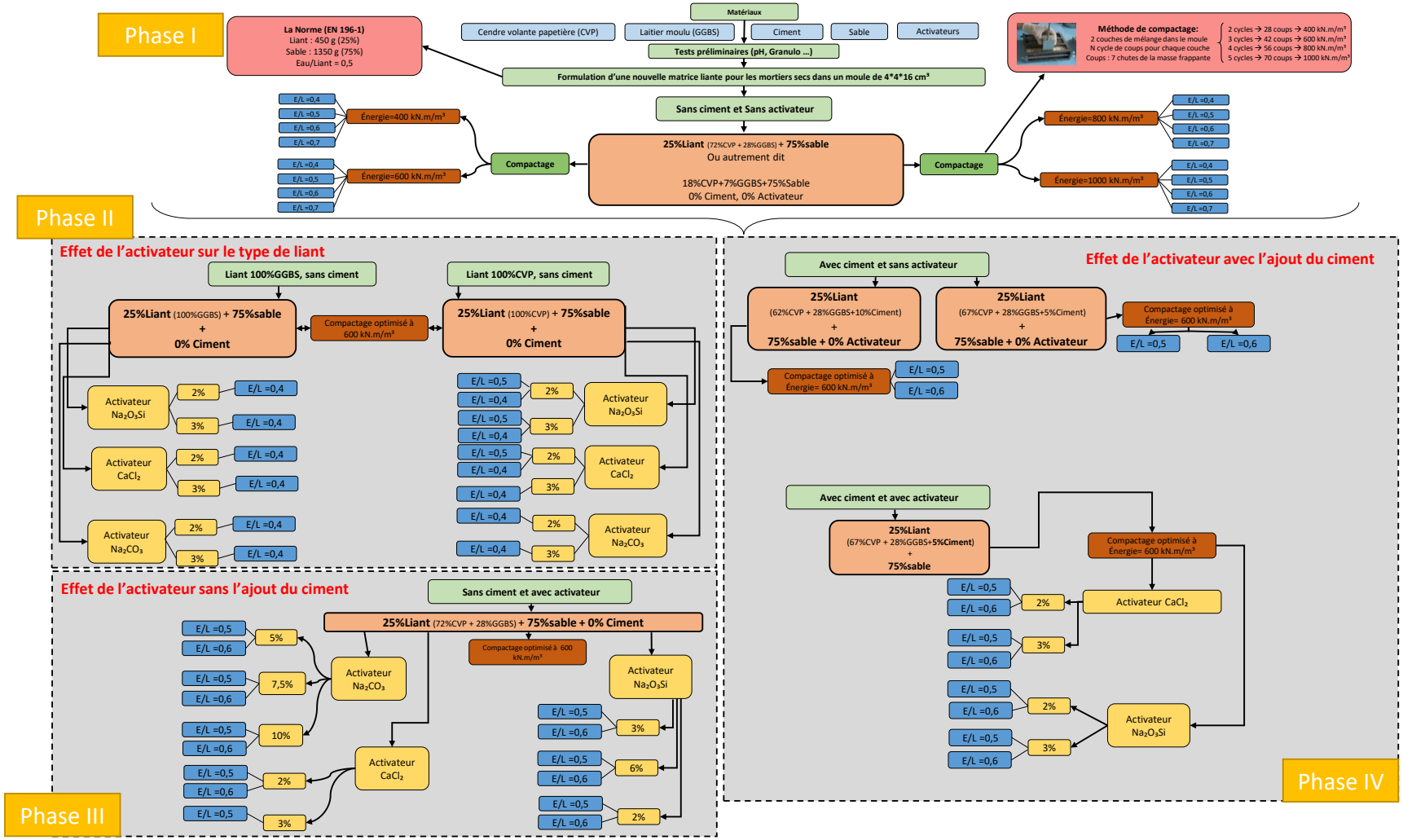
afaq ISO 9001 Qualité AFNOR CERTIFICATION

Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 00

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

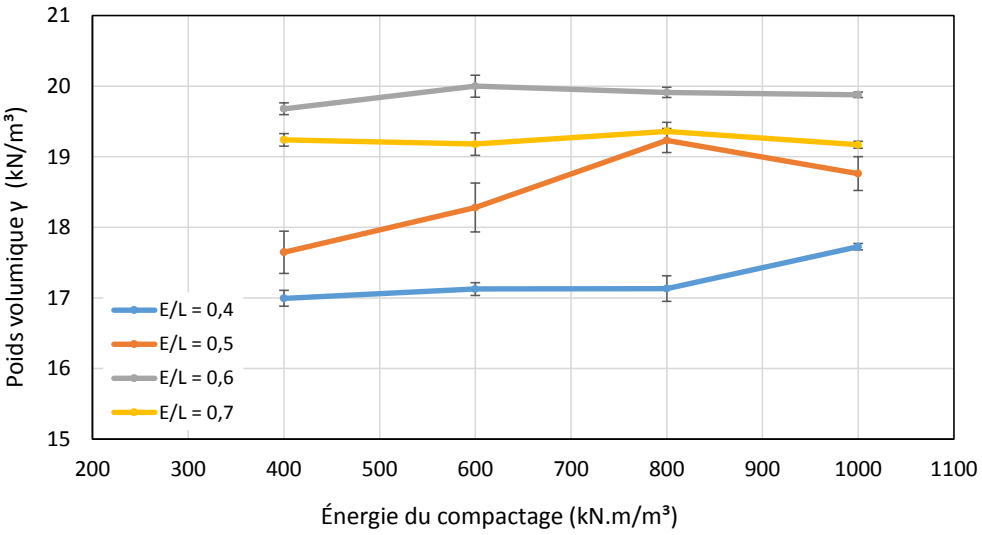
# Annexe B

Organigramme du programme expérimental.



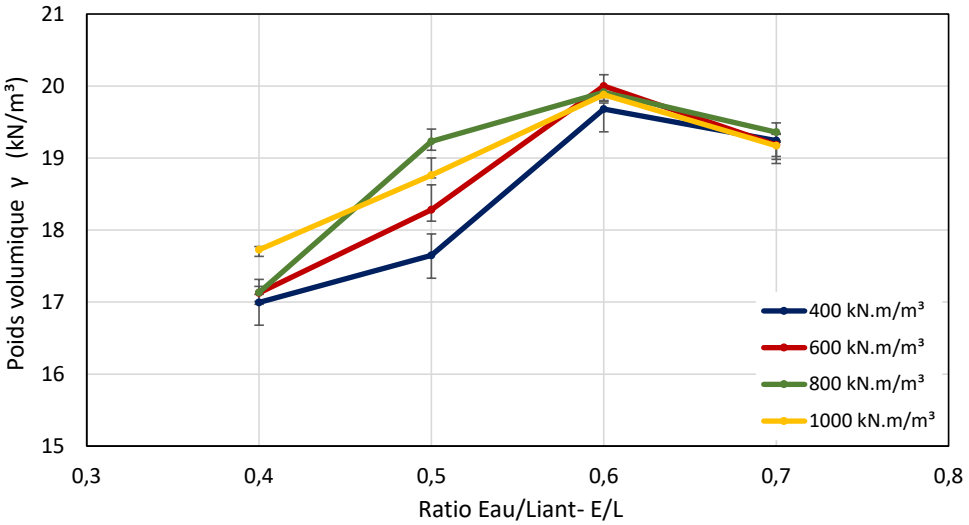
# Annexe C

Évolution du poids volumique en fonction de l'énergie de compactage après 7 jours de cure.



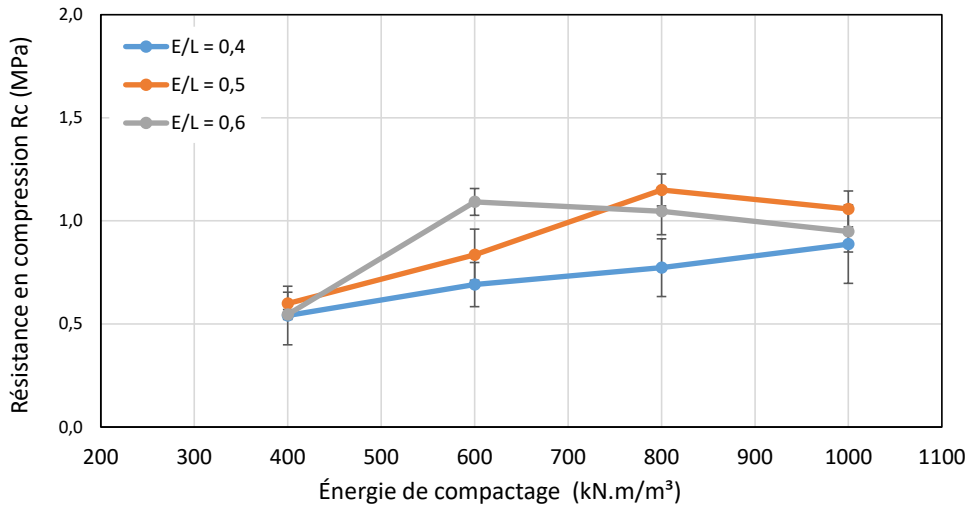

# Annexe D

Évolution du poids volumique en fonction du ratio E/L après 7 jours.



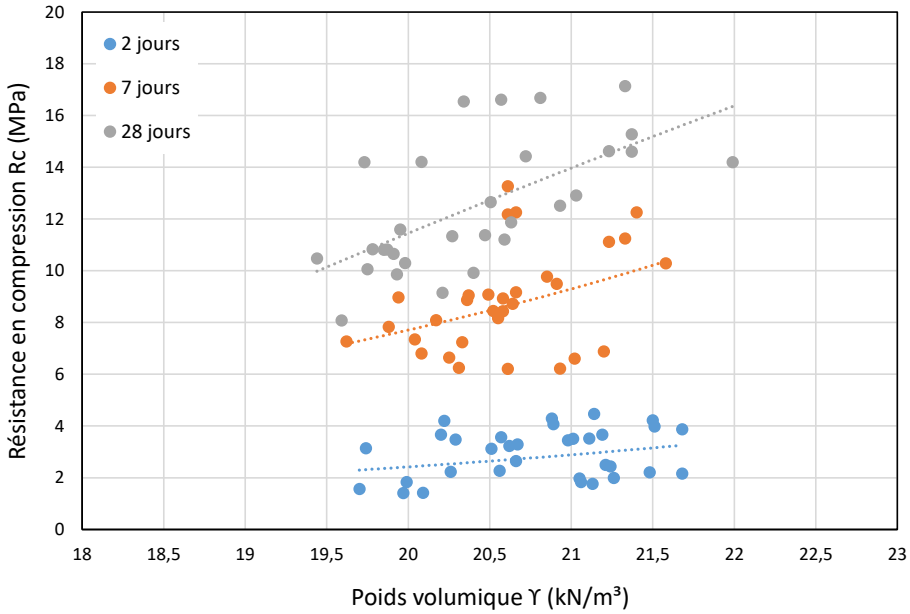
# Annexe E

Évolution de la résistance en compression simple Rc en fonction de l'énergie de compactage après 2 jours de cure.




# Annexe F

Évolution de la résistance en compression et du poids volumique à différents âges, pour tous les échantillons avec du ciment sans/avec des activateurs.



# Annexe G

Récapitulatif de l'ensemble des résultats de la résistance en compression

| Matériau | mortier | 100%CVP | 100%GGBS |
|---|---|---|---|
| Ciment | 450 g | 0 | 0 |
| CVP | 0 | 450 g | 0 |
| GGBS | 0 | 0 | 450 g |
| Eau E/L =0,5 | 225 | 225 | 225 |
| Sable | 1350 | 1350 | 1350 |

**Phase 0 (sans compactage)**

| Échantillon | Activateur (%) | E/L | Rc (MPa) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2 jours | 7 jours | 28 jours |
| mortier normal | - | 0,5 | 19,1 | 33,9 | 44,9 |
| 100%CVP | - | 0,5 | 1,0 | 2,7 | 5,8 |
| 100% GGBS | - | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 11,8 |

| Matériau | Quantité (g) |
|---|---|
| CVP | 324 |
| Laitier | 126 |
| Eau E/L =0,5<br>E/L=0,6 | 225<br>270 |
| Sable | 1350 |
| Activateur | 0 |
| Ciment | 0 |

**Phase I (compactage avec différent niveau d'énergies)**

| Échantillon | Énergie de compactage | E/L | Rc (MPa) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2 jours | 7 jours | 28 jours |
| CVP+ GGBS (références) | énergie = 400 kN.m/m³ | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 2,4 |
| | | 0,5 | 0,6 | 2,7 | 2,4 |
| | | 0,6 | 0,5 | 5,3 | 5,9 |
| | | 0,7 | - | 2,8 | 6,5 |
| | énergie = 600 kN.m/m³ | 0,4 | 0,7 | 1,5 | 2,4 |
| | | 0,5 | 0,8 | 3,6 | 4,6 |
| | | 0,6 | 1,1 | 5,4 | 8,8 |
| | | 0,7 | - | 2,8 | 5,8 |
| | énergie = 800 kN.m/m³ | 0,4 | 0,8 | 1,9 | 2,8 |
| | | 0,5 | 1,2 | 5,4 | 5,3 |
| | | 0,6 | 1,0 | 4,6 | 9,1 |
| | | 0,7 | - | 2,8 | 5,9 |
| | énergie = 1000 kN.m/m³ | 0,4 | 0,9 | 2,3 | 3,4 |
| | | 0,5 | 1,1 | 4,2 | 6,2 |
| | | 0,6 | 0,9 | 4,7 | 10,4 |
| | | 0,7 | - | 3,6 | 6,1 |

| Matériau | 100%CVP | 100%GGBS |
|---|---|---|
| Ciment | 0 | 0 |
| CVP | 450 g | 0 |
| GGBS | 0 | 450 g |
| Eau E/L =0,5<br>(0,4) | 225<br>(180) | 225<br>(180) |
| Sable | 1350 | 1350 |
| Activateur 2%<br>3% | 9 g<br>13,5 g | 9 g<br>13,5 g |

**Phase II (compactage avec l'énergie = 600 kN.m/m³)**

| Échantillon | Activateur (%) | E/L | Rc (MPa) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2 jours | 7 jours | 28 jours |
| 100% CVP (act $Na_2O_3Si$) | 2% | 0,4 | 1,4 | 2,3 | 2,5 |
| | 3% | | 1,8 | 2,9 | 2,2 |
| 100% CVP (act $CaCl_2$) | 2% | 0,4 | 0,7 | 2,0 | 6,3 |
| | 3% | | 2,8 | 6,6 | 10,5 |
| 100% CVP (act $Na_2CO_3$) | 2% | 0,4 | 0,5 | 0,8 | 1,3 |
| | 3% | | 0,9 | 1,1 | 1,6 |
| 100% GGBS (act $Na_2O_3Si$) | 2% | 0,4 | 0,4 | 13,6 | 25,3 |
| | 3% | | 0,7 | 18,5 | 26,7 |
| 100% GGBS (act $CaCl_2$) | 2% | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 8,4 |
| | 3% | | 0,4 | 0,5 | 15,7 |
| 100% GGBS (act $Na_2CO_3$) | 2% | 0,4 | 0,4 | 12,3 | 23,4 |
| | 3% | | 0,8 | 17,2 | 42,4 |

| Matériau | Quantité (g) |
|---|---|
| CVP | 324 |
| Laitier | 126 |
| Eau E/L =0,5<br>E/L=0,6 | 225<br>270 |
| Sable | 1350 |
| Activateur 2%<br>3%<br>5%<br>6%<br>7,5%<br>10% | 2,52<br>3,78<br>6,3<br>7,56<br>9,45<br>12,6 |
| Ciment | 0 |

**Phase III (compactage avec l'énergie = 600 kN.m/m³)**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| CVP+GGBS (act $Na_2CO_3$) | 5% | 0,5 | 0,7 | 1,7 | 3,6 |
| | 7,5% | | 0,9 | 1,1 | 2,9 |
| | 10% | | 0,9 | 1,1 | 1,3 |
| | 5% | 0,6 | 1,7 | 2,7 | 6,1 |
| | 7,5% | | 1,4 | 2,7 | 3,7 |
| | 10% | | 1,3 | 2,6 | 3,3 |
| CVP+GGBS (act $Na_2O_3Si$) | 2% | 0,5 | 3,6 | 5,6 | 10,3 |
| | 3% | | 2,0 | 4,1 | 7,7 |
| | 6% | | 2,8 | 3,8 | 5,0 |
| | 2% | 0,6 | 1,6 | 5,5 | 8,8 |
| | 3% | | 2,1 | 6,5 | 9,0 |
| | 6% | | 2,8 | 6,4 | 10,5 |
| CVP+GGBS (act $CaCl_2$) | 2% | 0,5 | 3,8 | 7,7 | 12,6 |
| | 3% | | 2,2 | 7,9 | 13,7 |
| | 2% | 0,6 | 1,0 | 3,8 | 5,7 |
| | 3% | | - | | |

| CVP | 301,5 |
|---|---|
| Laitier | 126 |
| Eau E/L =0,5<br>E/L=0,6 | 225<br>270 |
| Sable | 1350 |
| Activateur | 0 |
| Ciment 5% | 22,5 |

| CVP | 279 |
|---|---|
| Laitier | 126 |
| Eau E/L =0,5<br>E/L=0,6 | 225<br>270 |
| Sable | 1350 |
| Activateur | 0 |
| Ciment 10% | 45 |

| CVP | 301,5 |
|---|---|
| Laitier | 126 |
| Eau E/L =0,5<br>E/L=0,6 | 225<br>270 |
| Sable | 1350 |
| Activateur 2%<br>3% | 2,52<br>3,78 |
| Ciment 5% | 22,5 |

**Phase IV (compactage avec l'énergie = 600 kN.m/m³)**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| CVP+ GGBS+ 5% ciment | - | 0,5 | 3,5 | 8,3 | 15,4 |
| | - | 0,6 | 2,4 | 8,2 | 10,7 |
| CVP+ GGBS+ 10% ciment | - | 0,5 | 4,2 | 12,6 | 16,6 |
| | - | 0,6 | 2,4 | 9,6 | 12,4 |
| CVP+ GGBS+ 5% ciment (act $CaCl_2$) | 2% | 0,5 | 3,5 | 11,6 | 14,7 |
| | 3% | | 3,9 | 10,9 | 15,3 |
| | 2% | 0,6 | 1,5 | 7,2 | 9,7 |
| | 3% | | - | | |
| CVP+ GGBS+ 5% ciment (act $Na_2O_3Si$) | 2% | 0,5 | 3,3 | 7,2 | 11,0 |
| | 3% | | 3,9 | 8,2 | 11,2 |
| | 2% | 0,6 | 1,9 | 5,8 | 10,2 |
| | 3% | | 2,3 | 6,8 | 11,2 |

# Annexe H

Fiche technique de sable.

| SACAB | Fiche Technique Produit<br>Sable lavé 0/2 alluvionnaire siliceux | Période de validité de l'engagement<br>Du: 01/07/2017<br>Au: 31/12/2017 |
|---|---|---|

**Fournisseur:** *SACAB*
**Site d'élaboration:** *ESQUAY SUR SEULLES*
**Nature pétrographique:** *ALLUVIONNAIRE*
**Elaboration:** *LAVE - CRIBLE*

CE

**Partie Engagement du fournisseur**
Valeurs spécifiées sur lesquelles le fournisseur s'engage

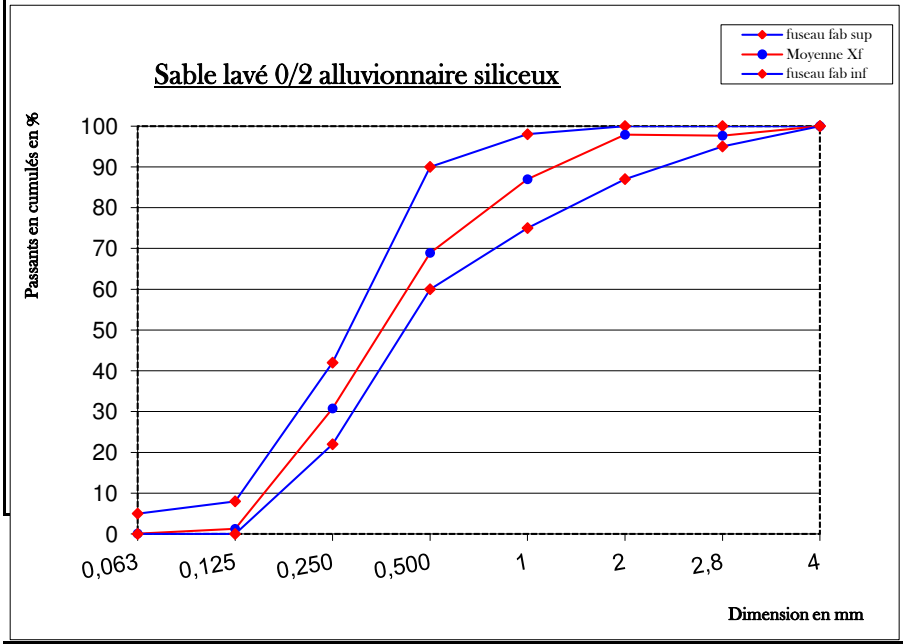
| Classe Granulaire | | Norme NF P18-545 | Code |
|---|---|---|---|
| 0 | 2 | | A |

| | 0,063 | 0,125 | 0,25 | 0,5 | 1 | D<br>2 | 1,4D<br>2,8 | 2D<br>4 | FM | WA24 | SE | S | SA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vss + u | 5,2 | 12 | 46 | 93 | 100 | | | | 2,54 | 7,0 | | 0,5 | 0,35 |
| Vss | 5 | 8 | 42 | 90 | 98 | 100 | 100 | 100 | 2,39 | 6,5 | | 0,4 | 0,2 |
| Xt | | | | | | | | | | | | | |
| Vsi | 0 | 0 | 22 | 60 | 75 | 87 | 95 | 100 | 2,08 | | 87,00 | | |
| Vsi-u | 0 | 0 | 18 | 57 | 72 | 84 | | | 1,93 | | 81,00 | | |
| sf Max | | | | | | | | | | | | | |

**Partie informative**

Résultats de production du: 06/10/2016 au: 28/03/2017 — du: 06/10/2016 au: 28/03/2017

| | 0,063 | 0,125 | 0,250 | 0,5 | 1 | 2 | 2,8 | 4 | FM | WA24 | SE (10) | S | SA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maximum | 0,15 | 1,53 | 34,70 | 76,12 | 97,31 | 98,91 | 99,82 | 100,00 | 3,10 | | 90,00 | | |
| Xf+1,25 sf | 0,12 | 1,43 | 33,39 | 72,11 | 93,32 | 98,49 | 114,39 | 100,00 | 2,33 | | 89,09 | | |
| Moyenne Xf | 0,09 | 1,24 | 30,77 | 68,92 | 86,97 | 97,89 | 97,65 | 100,00 | 2,17 | 0,3 | 88,31 | 0,01 | 0,02 |
| Xf-1,25 sf | 0,07 | 1,05 | 28,15 | 65,72 | 80,62 | 97,28 | 80,90 | 100,00 | 2,00 | | 87,54 | | |
| Minimum | 0,05 | 1,00 | 25,94 | 63,79 | 57,15 | 96,97 | 9,79 | 100,00 | 2,01 | | 87,00 | | |
| Ecart type | 0,02 | 0,15 | 2,10 | 2,56 | 5,08 | 0,48 | 13,40 | 0,00 | 0,16 | | 0,77 | | |
| Nbre Résultats | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 1 | 45 | 1 | 1 |




**Essai(s) complémentaire(s) réalisé(s) le 03/11/2016**

Alcali réaction: **NR**
Teneur chlo: **<0,001**
Imp.prohib: **Néant**
Pol.Organi: **Néant**
MVR: **2,64**
$Na_2O$ éq %: **0,0051**
$SiO_2$ : 99,60 %

Conforme aux normes actuelles
**NF EN 13139 : 2003**
**NF EN 13043 : 2003**
**NF EN 12620 +A1: 2008**

**Date:** 28/03/2017 **Signature:** N. ROULLAND

**Conception d'éco-liants et/ou éco-matériaux à partir de cendres volantes papetières et laitier moulu**

L'objet des travaux réalisés dans cette thèse concerne la mise en œuvre d'un éco-liant à base de co-produits industriels : une cendre volante papetière et un laitier moulu, pour la fabrication de mortiers secs. Cet éco-liant a été élaboré pour remplacer partiellement le ciment comme constituant de matériaux traditionnels d'une part, et recycler en grande quantité l'un des deux déchets industriels, la cendre volante papetière tout en intégrant les notions d'économie circulaire et d'éco-conception d'autre part. La littérature fait état de nombreux travaux sur les différents types de cendres et de laitiers mettant en avant les caractéristiques, la minéralogie, la réactivité de ces cendres volantes papetières et des laitiers moulus. Ces deux coproduits avec environ 20% de $SiO_2$ et 50% de $CaO$ (% pondéraux), ont une composition chimique très proche de celle d'un ciment et développent des propriétés pouzzolaniques qui peuvent suppléer celles du ciment. Leur valorisation comme matériau liant est alors envisageable. Une complète connaissance des propriétés physico-chimiques, structurelles et minéralogiques de la cendre volante papetière et du laitier moulu a conduit à une étude exploratoire de formulations. Des mélanges à partir de 72% de cendres volantes papetières et de 28% de laitier moulu ont été étudiés en se référant à la formulation de base d'un mortier pour en optimiser la teneur en eau et le niveau d'énergie de compactage. Un matériel spécifique pour compacter les éprouvettes prismatiques de dimensions 4x4x16 $cm^3$ de mortier a été utilisé. L'effet de l'ajout de trois types d'activateurs i.e. chlorure de calcium $CaCl_2$, métasilicate de sodium $Na_2O_3Si$ et carbonate de sodium $Na_2CO_3$, et d'une faible quantité de ciment *i.e.* 5% et 10% a été analysé mettant en relation la résistance mécanique et la microstructure des mélanges. Deux formulations optimales ont fait l'objet d'analyses relatives à la minéralogie, aux résistances mécaniques à 2, 7 et 28 jours de cure, à la microstructure avec des images MEB, distributions des pores et à la durabilité. Compte-tenu des résultats satisfaisants obtenus, une approche à l'échelle semi-industrielle de fabrication de blocs 15x15x15 $cm^3$ à partir des deux formulations retenues a été menée et discutée. Les premiers résultats montrent un grand intérêt pour la fabrication de pavés et de produits dérivés pour l'aménagement de zones piétonnes ou à circulation réduite.

**Mots-clés** : Mortier, Cendre volante papetière, Laitier moulu, Activateur, Recyclage de déchets, Co-valorisation, Matériau de construction, Pavé.

**Development of the eco-binders and/or eco-materials from paper fly ash and ground granulated blast-furnace slag**

The aim of this thesis is the development of an eco-binder based on industrial co-products : a wastepaper fly ash and a ground granulated blast-furnace slag, for the manufacture of dry mortars. On the one hand, this eco-binder was developed to replace partially cement as a constituent of traditional materials, and on the other hand to recycle in large quantities one of these two industrial wastes ; wastepaper fly ash with considering all the notions of circular economy and eco-design. From literature, there are numerous and relevant research works on the different types of ash and slag, highlighting the characteristics, the mineralogy, the reactivity of the wastepaper fly ash and ground granulated blast-furnace slags in details. These two co-products with about 20 wt.% $SiO_2$ and 50 wt.% $CaO$ have a chemical composition very close to that of a cement and develop pozzolanic properties that can replace those of cement. Their valorization as a binder material is then possible. A complete knowledge of the physicochemical, structural and mineralogical properties of wastepaper fly ash and ground granulated blast-furnace slag led to an exploratory study of formulations for dry mortars. The mixtures containing 72 wt.% of wastepaper fly ash and 28 wt.% of ground granulated blast-furnace slag were investigated with reference to the formulation of a standard mortar to optimize the water content and compaction energy level. A specific equipment for compacting prismatic specimens with dimensions 4x4x16 $cm^3$ was used. The effect of adding three types of activators i.e. calcium chloride $CaCl_2$, sodium metasilicate $Na_2O_3Si$ and sodium carbonate $Na_2CO_3$, and a small amount of cement *i.e.* 5 wt.% and 10 wt.% was analyzed. The relation between mechanical strength and the microstructure of the mixtures has been detailed and discussed. Two optimal formulations were implemented and, mineralogy, mechanical strength at 2, 7 and 28 days of curing, microstructure with SEM images, pore distributions and durability have been considered and analyzed. Taking into account the satisfactory results obtained, a semi-industrial approach to manufacture 15x15x15 $cm^3$ blocks from the two selected formulations was conducted and discussed. The first results show a great interest in the manufacture of blocks of pavement and derived products for the construction of pedestrian or reduced traffic areas.

**Keywords :** Mortar, Paper fly ash, Ground granulated blast-furnace slag, Activator, Waste recycling, Co-valorization, Building material, Pavement block.