



HAL
open science

Ecoconception des ciments : synthèse, hydratation et durabilité

Joelle Kleib

► **To cite this version:**

Joelle Kleib. Ecoconception des ciments : synthèse, hydratation et durabilité. Génie civil. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai; Université libanaise, 2018. Français. NNT : 2018MTLD0009 . tel-02901920

HAL Id: tel-02901920

<https://theses.hal.science/tel-02901920v1>

Submitted on 17 Jul 2020

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.



THESE

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
IMT Lille Douai et L'Université Libanaise

Présentée en vue d'obtenir
le grade de

DOCTEUR

en

Génie Civil

par

Joelle Kleib

Titre de la thèse :

Ecoconception des ciments : synthèse, hydratation et durabilité

Directeur de thèse : **Georges Aouad**

Co-directrice de thèse : **Mirvat Zakhour**

Soutenue le 06 Décembre 2018 devant le jury d'examen

M. André Lecomte, Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Roger Lteif, Professeur, Université Saint-Joseph	Rapporteur
Mme Nathalie Gineys, Docteur, EQIOM	Examinatrice
M. Fadi Krayem, Docteur, Université de Balamand	Examineur
M. Georges Aouad, MCF, HDR, University Of Balamand/IMT Lille Douai	Directeur de thèse
Mme Mirvat Zakhour, Professeur, Université Libanaise	Co-directrice de thèse
Mme Madona Boulos, Professeur associée, Université Libanaise	Invitée
M. Ghislain Louis, Enseignant chercheur, IMT Lille Douai	Invité

REMERCIEMENTS

Les travaux effectués durant ces trois années de thèse ont été réalisés au sein du département de Génie Civil et Environnemental de l'IMT Lille-Douai et la plateforme de recherche en nanoscience et nanotechnologie de l'Université Libanaise.

‘‘Une main seule ne peut pas applaudir’’, et sans l'aide et l'apport de plusieurs personnes, ce travail de thèse ne pourrai pas être réalisable et les quelques lignes de remerciements ne seront jamais suffisants pour leur exprimer ma gratitude et mon profond respect.

Tout d'abord, et avant tout, je tiens à remercier Monsieur Georges Aouad, mon directeur de thèse, pour son aide, ses conseils, son immense apport scientifique. Je te remercie pour avoir cru en moi et pour avoir facilité mon chemin pour arriver au bout. Mille mercis pour la confiance que tu m'as accordée et pour l'espoir que tu as créé en moi. Je suis très contente que le travail avec toi ne s'arrêtera pas ici. Et je suis contente aussi que cette thèse m'a offert 3 nouveaux membres à ma famille (voir ci-dessous☺).

Je tiens à remercier aussi, ma co-directrice de thèse, Madame Mirvat Zakhour, professeur à l'Université Libanaise, pour le temps qu'elle m'a accordé pour qu'on arrive à ce jour-là. Merci pour votre aide, pour votre implication dans ces travaux et pour votre apport scientifique. Le travail avec vous est une expérience qui m'a appris énormément de choses.

Je tiens à remercier mon encadrante de thèse à l'Université Libanaise, Madame Madona Boulos qui c'est grâce à elle, que j'ai eu l'opportunité dès le départ de faire mon stage en France. Je te remercie vivement pour ton aide et le temps que tu as accordé pour cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Ghislain Louis, mon encadrant à l'IMT Lille-Douai pour son aide, son suivi, sa disponibilité et son support pendant mon séjour en France.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur André Lecomte, Professeur à l'Université de Lorraine, et Monsieur Roger Lteif, Professeur à L'Université Saint-Joseph de Beyrouth, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame Nathalie Gineys, experte dans la valorisation matières à EQIOM, ainsi que Monsieur Fady Krayem, maître de conférences à l'Université de Balamand, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Alain Schmitt directeur de l'IMT Lille Douai et chef du département de Génie Civil et Environnemental pour m'avoir accueilli au sein du département de Génie Civil et Environnementale.

Je remercie également tous les enseignants chercheurs du département de génie civil et environnemental pour m'avoir accueilli parmi eux durant ces trois années de thèse.

Je remercie également, Monsieur Michel Nakhel, directeur de la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie pour son aide, son suivi et son soutien depuis la licence jusqu'à la thèse.

Grand merci pour Monsieur David Bulteel, professeur à IMT Lille-Douai, pour son apport et ses qualités scientifiques importantes dans la partie de la réaction alkali silice. Le travail avec vous David est un plaisir et honneur pour moi.

Je tiens à remercier également Monsieur Nor-Edine Abriak et Monsieur Mahfoud Benzerzour, pour leurs aides et pour l'opportunité de post doc qu'ils m'ont offert.

...je ne peux pas ne pas m'arrêter encore une fois pour te remercier Georges Aouad, en tant qu'ami et grand frère, et remercier ton épouse Mariam pour votre accueil familiale que ça soit à Douai ou à Balamand (il reste jezzine !). Merci pour votre support en continu, pour avoir m'intégrer au sein de votre petite famille (avec téo que j'ai vu grandir devant moi). Je n'oublierai jamais vos encouragements lors des jours difficiles. La thèse en elle-même, fini un ou deux mois après le jour de la soutenance, mais je suis fière qu'elle m'a donnée des personnes comme vous, que je ferai tout, pour qu'ils restent dans ma vie.

Pour mes "parents adoptifs" en France, Rania et Roy et leurs enfants Sola et Ralph, je suis sûre que vous êtes parmi les personnes qu'on ne rencontre que rarement dans notre vie, et qui ne se répètent pas. Dieu m'a montré son amour en vous mettant dans mon chemin.

J'adresse mes remerciements aux techniciens (Guillaume, Damien, Johanna, Michael et Dominique) du département de génie civil et environnemental de l'IMT Lille Douai. Grand merci à Guillaume (GPTO) qui était toujours disponible pour m'aider au laboratoire, pour la bonne humeur qui créait en nous et surtout pour les souvenirs en 3D qu'il m'a fait. Je remercie aussi Damien pour sa grande patience sur le MEB et DRX !

Je tiens à remercier tout le personnel de la plateforme de recherche de nanosciences et nanotechnologie à Fanar. Je remercie toute l'équipe et les techniciens, qui étaient toujours présents pour notre aide. Je tiens à remercier spécialement Nisrine pour son aide, soutiens et conseils.

J'adresse mes profonds remerciements et respect au personnel de l'Université de Balamand pour m'avoir accueilli au sein de leurs départements de génie civil et de génie chimique.

Un merci du cœur pour Katia, assistante au département génie chimique qui m'a beaucoup aidé pour la réalisation des manipes de durabilité et pour l'immense effort qu'elle a fait pour que tout ce passe bien dans ces travaux.

Je suis très heureuse que cette thèse m'a permis de faire connaissance avec Carole, secrétaire du département Génie civil et environnemental, qui était la première personne que j'ai rencontré à Douai lors de mon arrivée en France en 2015. Merci pour ta gentillesse carole et je t'attends au Liban !

Je tiens à remercier les doctorants de l'IMT Lille Douai (Philippe, Ahmed, Ilyas, Thomas, Mathilde, Marie, Lorene, Fawzi, Karim, Mocrane, Abdelhadi, Aurelie, Salma) et les post doctorants (Cyril, Tristan et Jacques Remy) pour leur gentillesse et pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Pour mes compagnons de galère depuis la licence, Cynthia, Lorene, Elham, Rita et Raymond, je suis très heureuse qu'on a pu tous arriver à ce jour de gloire ! Courage pour toi Cindy.

La thèse m'a permis d'avoir une sœur que je rêvais d'avoir ! Elle s'appelle Noura ! Merci pour être présente 24h/24 et 7j/7 pendant ces 3 ans. Merci de partager avec moi mes inquiétudes. Ta présence a rendu ces trois ans moins difficiles. Et je suis très heureuse que le destin va nous unir toutes les deux dans le même village :D !

Reine, Eliane, Adrien, Joseph, Balsam et Marc, Merci pour vos encouragements et pour être à côté de moi quand j'avais besoin. Vous étiez (et vous serez toujours) une famille pour moi et je sais bien que je peux compter sur vous. Je vous souhaite une bonne continuation et que du bonheur dans votre vie.

Je pense également à mes amis, les amis d'enfance qui a chaque fois que je veux me déstresser je les trouve près de moi. Je commence par toi Toni, mon ami le plus ancien ! C'est bien vrai que "old is gold". Merci d'être présent toutes ces années (depuis l'école maternelle :D). Alain (le peintre et sculpteur :P selon mikhael :P) merci pour tes encouragements, je suis fière de t'avoir comme ami. Georges notre futur Dr. Courage et je suis sûre que l'avenir ne te cache que des belles choses. Enfin Charbel (little brain et blood :D) je suis sûre que tu as un future brillant, et tu le mérites mon petit bro. Vous avez tous, sans le savoir, participer dans ce travail en m'apportant les ondes positives que j'avais besoin. Je pense également à Hana et Fadi qui sont toujours présents lors du besoin et qui ne cessent de m'encourager.

Le plus grand merci revient à mon père Georges, ma mère Inaam et mes deux frères Joseph et Jihad, qui m'ont soutenu jusqu'au bout. Merci d'avoir supporté ma mauvaise humeur durant ces 4 ans ! (depuis le stage jusqu'aujourd'hui). Devant chaque difficulté et avant de prendre une décision je pensais à vous. Je voyais devant moi la fierté dans vos yeux d'avoir une future docteure dans la maison. Merci pour les sacrifices que vous faites pour moi. Si je suis la aujourd'hui c'est grâce à vous. Je vous aime beaucoup et ma réussite et la vôtre. Dieu m'a donné la plus belle famille du monde. Je tiens à remercier aussi mes futurs beaux-parents (Liliane et Kamil) ma future belle-sœur Christel, mes tantes (Viviane, Darine et Rita), mon oncle (Georges), mes grands-parents (Antoinette, Nazih, Thérèse et Youssef) et mes cousines et cousins pour leurs supports et leurs soutiens. Une pensée spéciale à l'âme de mon grand-père Nazih. Merci pour tout ce que tu faisais pour moi (et pour toute la famille), Avec chaque réussite je penserai à toi. Que ton âme repose en paix.

And the best for the last! Je ne peux pas clôturer qu'avec mon fiancé Mikhael. Je sais bien que si tu faisais cette thèse à ma place s'était beaucoup moins lourd pour toi! Et je sais que tu n'attends pas de moi de te dire merci puisque tu le faisais avec amour depuis 9 ans. Tu es la grâce que dieu m'a apporté dans ma vie. Merci pour TOUT. Je t'aime et ma vie n'a un sens qu'avec toi.

‘La bougie ne perd rien de sa lumière en communiquant sa flamme à une autre bougie...’

*Que ce travail soit une prière pour vos âmes Wissam Dib
et Grand papa Nazih*

Je dédie cette thèse à :

Mes parents,

Mes frères,

Et mon fiancé

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX	ix
NOTATIONS ET ABBRÉVIATIONS.....	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1. Ciment vert : ciment sulfoalumineux	6
1.1. Enjeux environnementaux	7
1.2. Différents types du ciment sulfoalumineux	10
1.3. Caractéristiques des ciments CSA	11
2. De la synthèse vers l'hydratation du ciment CSA.....	11
2.1. Synthèse et formation des phases du ciment CSA	11
2.2. Mécanismes d'hydratation du ciment CSA	13
2.2.1. Équations-bilans d'hydratation	13
2.2.2. Mécanismes d'hydratation du ciment CSA	14
Effet du sulfate de calcium sur l'hydratation du ciment CSA	16
3. Traitement des déchets par les ciments	18
3.1. Stabilisation/solidification des déchets.....	18
3.2. Valorisation des déchets dans le cru	20
4. Durabilité des matériaux cimentaires	21
4.1. Transport réactif	22
4.2. Mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation par de l'eau pure d'un liant à base de ciment Portland.....	22
4.3. Attaque sulfatique.....	26
4.4. Etude de durabilité des ciments CSA dans l'eau pure.....	27
5. Réaction Alkali-Silice : une pathologie du béton.....	28
5.1. Réaction alcali-silice : Origine et développement.....	28
5.2. Facteurs influençant la RAS	29
5.2.1. Silice réactive.....	29
5.2.2. Alcalins	30
5.2.3. Calcium.....	31

5.2.4. Eau	32
5.2.5. Température	32
5.3. Mécanismes réactionnels	32
5.4. Mécanisme de gonflements	33
5.4.1. Phénomène double couche électrique	33
5.4.2. Gonflement osmotique	34
5.4.3. Gonflement par pression de cristallisation	34
5.4.4. Gonflement granulaire	34
5.5. Méthodes d'inhibition de la RAS	36
5.5.1. Inhibition par les additions minérales	36
5.5.2. Inhibition par le lithium	37
6. Conclusion et objectifs de cette thèse	37
CHAPITRE II - MATÉRIELS ET MÉTHODES	42
1. Synthèse des ciments sulfoalumineux CSA	42
1.1. Synthèse des clinkers témoins	42
1.1.1. Méthode de fabrication du ciment sulfoalumineux	43
1.2. Synthèse des clinkers dopés au zinc	47
1.3. Méthodes de caractérisation des clinkers et des ciments CSA synthétisés	48
1.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	48
1.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
1.3.3. Calorimétrie isotherme	49
1.3.4. Performances mécaniques	50
2. Durabilité des ciments CSA	50
2.1. Durabilité dans l'eau pure et dans l'eau sulfatée	50
2.1.1. Préparation des éprouvettes et des milieux d'études	50
2.1.2. Cas du milieu contenant de l'eau pure	53
2.1.3. Cas du milieu contenant de l'eau sulfatée	53
2.1.4. Caractérisation des pâtes de ciment	54
3. Réaction Alkali-Silice RAS	55
3.1. Granulat réactif utilisé	55
3.2. Matériaux cimentaires	56
3.3. Conception des mortiers	57
3.4. Tests réalisés	58

CHAPITRE III - SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU CIMENT CSA.....62

1. Etude de la variabilité du ciment CSA	62
1.1. Synthèse du ciment CSA	62
1.2. Quantification des phases par analyse Rietveld	63
1.3. Caractérisation des clinkers synthétisés par Microscopie électronique à balayage...64	
1.4. Réactivité des ciments CSA synthétisés	66
1.5. Propriétés mécaniques des ciments CSA synthétisés	73
2. Influence de la composition du ciment CSA sur la valeur limite en Zinc	74
2.1. Influence de l'incorporation du Zn sur la réactivité des ciments CSA.....	77
2.2. Influence de l'ajout du Zn sur les performances mécaniques des ciments CSA.....	79
3. Conclusion.....	81

CHAPITRE IV - EFFET DE LA COMPOSITION DU CIMENT CSA SUR SA DURABILITÉ84

1. Influence de composition du ciment CSA sur leurs dégradations dans l'eau pure et dans l'eau sulfatée	84
1.1. Caractérisations des pâtes de ciment non altérées	85
1.2. Influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa durabilité dans l'eau pure	89
1.2.1. Etude des flux lixiviés dans l'eau pure	89
1.2.2. Caractérisation des solides après lixiviation dans l'eau pure.....	92
1.2.2.1. Identification des zones dégradées et sains des solides après lixiviation dans l'eau pure.....	92
1.2.2.2. Analyses DRX des solides altérés après lixiviation à l'eau pure	95
1.2.2.3. Analyses MEB/EDS des solides altérés après lixiviation à l'eau pure	99
1.3. Influence de la composition du ciment CSA sur sa durabilité dans l'eau sulfatée..	104
1.3.1. Etudes des flux d'ions lixiviés dans l'eau sulfatée	104
1.3.2. Caractérisations des solides altérées après attaque à l'eau sulfatée	106
1.3.2.1. Identification des zones dégradées et zones saines dans les solides après attaque sulfatique.....	106
1.3.2.2. Analyses DRX des solides altérés après attaque sulfatique	108
1.3.2.3. Analyses MEB/EDS des solides altérés après attaque sulfatique	111
2. Impact environnemental des ciments sulfoalumineux dopés en Zn.....	116

CHAPITRE V - RÉACTION ALCALI- SILICE 120

1. Dopage de la solution de gâchage des mortiers CSA avec différentes sources d'alcalins	120
1.1. Ajout de NaOH dans la solution de gâchage	121
1.2. Ajout de NaCl dans la solution de gâchage	121
2. Dopage de la solution de gâchage des mortiers OPC avec différentes sources d'alcalins	121
2.1. Ajout de NaCl dans la solution de gâchage	121
2.2. Étude de l'effet de la source alcaline sur l'expansion du mortier OPC.....	122
3. Effet du type du ciment sur l'évolution de la RAS	123
3.1. Test d'expansion.....	123
3.2. Observation de la microstructure des mortiers par MEB/EDS.....	124
3.3. Caractérisation des mortiers par diffraction des rayons X	126
3.4. Analyse thermogravimétrique ATG/DTG des mortiers	128
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	132
PERSPECTIVES.....	138
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	141
ANNEXE	152

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: a) Répartition des émissions de CO ₂ par secteur en 2014[15].....	8
Figure I-2 : Quantité de CO ₂ produite lors de la fabrication des différents types de clinker (Fernandez 2017)	9
Figure I-3: Représentation schématique de l'hydratation d'un ciment sulfoalumineux (Zhang et Glasser, 2002)	15
Figure I-4 : Effet du taux de gypse sur le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation du ciment CSA a) étude de Chen et al. [3] et b) étude de Winnefeld et al.	18
Figure I-5 : Chaleur d'hydratation des pâtes de ciments dopées de Zn dans la solution de gâchage du ciment Incorporation du Zn dans le ciment OPC durant la clinkérisation (Gineys et al., 2011a).....	19
Figure I-6 : Chaleur d'hydratation des pâtes de ciments incorporées de Zn durant la clinkérisation (Gineys et al., 2011a)	21
Figure I-7 : Coupe d'une pâte de ciment Portland après trois mois de lixiviation dans une eau désionisée à pH 7 (Adenot, 1992).....	23
Figure I-8 : Quantités cumulées d'ions Ca ²⁺ et OH ⁻ relarguées par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau désionisée à pH 7 (Adenot, 1992)	24
Figure I-9 : Evolutions en fonction du temps des proportions volumiques des principales phases solides et de la porosité d'une pâte de ciment Portland CEMI en fonction du temps à une profondeur donnée lors de la lixiviation par l'eau pure (Guillon, 2004)	25
Figure I-10 : Formation des zones de dégradation dans une pâte de ciment OPC soumis au test d'attaque sulfatique après lixiviation dans une solution de Na ₂ SO ₄ à 20°C (Gollop et Taylor, 1992).....	27
Figure I-11 : Evolutions minéralogiques dans les zones dégradées de la pâte de ciment CSA (20% de gypse) après 3 mois de lixiviation (Berger et al., 2013).....	27
Figure I-12 : Processus de la réaction alcali granulat [72].....	29
Figure I-13 : Assemblages possibles entre les tétraèdres de SiO _{4/2} a) Q0, b) Q1, c) Q2, d) Q3 et e) Q4 (Moon et al., 2016).....	30
Figure I-14 : Effet pessimum pour une teneur en alcalin de 6kg/m ³ , avec E/C= 0,5 et G/C = 2,75 (Hobbs, 1988)	31
Figure I-15 : Modèle de gonflement dû à la RAS (Ichikawa et Miura, 2007).....	36
Figure II-1 : a) Presse utilisée pour la fabrication des pastilles; b) pastilles formée à partir du cru	44
Figure II-2 : (a) Four utilisé pour la cuisson ; b) Programme de température appliqué	44
Figure II-3 : Forme de l'éprouvette de pâte de ciment pour l'étude de durabilité.....	52
Figure II-4 : Schéma montrant la préparation de l'éprouvette pour la mise en milieu.....	52
Figure III-1: Diffractogrammes des clinkers témoins : CSA25, CSA50 et CSA75.	63
Figure III-2 : Observation par microscopie électronique à balayage réalisé sur le clinker CSA50 synthétisés	64
Figure III-3 : Analyse EDS réalisée sur le clinker CSA50.	65
Figure III-4 : Image de MEB du clinker CSA75	66
Figure III-5 : Dégagement de chaleur pour la formulation contenant 75% en masse de ye'elimité sans et avec ajout du gypse avec différents rapports SO ₃ /Al ₂ O ₃	67

Figure III-6 : Dégagement de chaleur pour la formulation contenant 25% en masse de ye'elimite sans et avec ajout de gypse selon différents rapports SO_3/Al_2O_3	69
Figure III-7 : Dégagement de chaleur pour la formulation contenant 50% en masse de ye'elimite sans et avec ajout de gypse selon différents rapports SO_3/Al_2O_3	69
Figure III-8 : Diffractogrammes des pâtes de ciment avec différents rapports SO_3/Al_2O_3 de : a) 0,5 ; b) 0,7 et c) 1, a des plusieurs échéances d'hydratation.....	71
Figure III-9 : Calorimétrie isotherme pour les trois témoins (CSA75, CSA50 et CSA25) pour un rapport $SO_3/Al_2O_3 = 0,7$	72
Figure III-10 : Diffractogrammes représentant des analyses DRX des analyses DRX sur les trois ciments CSA75G07 ; CSA50G07 et CSA25G07 après l'arrêt d'hydratation à 24h.	73
Figure III-11 : Résistance à la compression en fonction du temps, des trois ciments témoins	74
Figure III-12 : Diffractogrammes de la formulation contenant 75% en masse de ye'elimite avec les différents teneurs en Zn.....	75
Figure III-13 : Diffractogrammes pour la formulation contenant 50% en masse de ye'elimite	76
Figure III-14: Diffractogrammes pour la formulation contenant 25 % en masse de ye'elimite	76
Figure III-15 : Détermination de la limite de détection du Zn.....	77
Figure III-16 : Dégagement de chaleur des pâtes de ciments CSA avec et sans dopage au Zn pour les trois formulations : a) 75 wt. % ye'elimite, b) 50 wt. % ye'elimite et c) 25 wt. % ye'elimite.	78
Figure III-17 : Résistance à la compression des pâtes de ciment CSA dopées au Zn (0,3 et 2 wt. %) a) formulation contenant 75 wt. % ye'elimite et b) formulation contenant 50 wt. % ye'elimite.	80
Figure III-18 : Résistance à la compression des pâtes de ciment CSA contenant 25% en masse de ye'elimite et dopées ou non par Zn (0, 0,3 et 2 % en masse).....	81
Figure IV-1 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA non altérées. E : ettringite, Y : ye'elimite, B : bélite, P : pérovskite et S : stratlingite	86
Figure IV-2 : Courbes ATG/DTG des trois pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA non altérées.	86
Figure IV-3 : Analyses MEB/EDS réalisées sur les pâtes de ciment a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA non altérées.....	88
Figure IV-4 : Quantités d'ions calcium relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA	90
Figure IV-5 : Quantités de silicium relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA.	91
Figure IV-6 : Quantités d'aluminium relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA.	91
Figure IV-7 : Images MEB représentant les pâtes de ciment a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA depuis la surface dégradée jusqu'au cœur sain après lixiviation dans l'eau pure.....	93
Figure IV-8: Cartographies élémentaires réalisées sur une section polie (coupe perpendiculairement à la surface dégradée) des pâtes de ciment CSA50G07(a), CSA75G07(b) et CSA (c) après lixiviation dans l'eau pure.....	95
Figure IV-9 : DRX réalisés sur les pâtes de ciment altérées a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA après lixiviation dans l'eau pure. E : ettringite, Y : ye'elimite, B : bélite, P : pérovskite et S : stratlingite, C : calcite, C' : aragonite, V : vaterite et A : bayerite.....	97

Figure IV-10 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA50G07 : a) dans le cœur sain 1 ; b) dans la zone 2 ; c) dans la zone 1 et d) dans la croute.....	100
Figure IV-11 : Analyses MEB/EDS réalisées dans les différentes zones de dégradation de la pâte de ciment CSA75G07 : a) dans le cœur sain ; b) dans la zone 2 et c) dans la croute et zone 1 après lixiviation dans l'eau pure.....	101
Figure IV-12 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment commercial CSA : a) dans le cœur sain 1 ; b) dans la zone 2 ; c) dans la zone 1 et d) dans la croute après lixiviation dans l'eau pure.....	102
Figure IV-13 : Quantités de Ca relarguées des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans l'eau sulfatée.....	105
Figure IV-14 : Quantités d'Al relarguées des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans l'eau sulfatée.....	105
Figure IV-15 : Quantités de Si relarguées des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans l'eau sulfatée.....	105
Figure IV-16 : Images MEB pour les trois pâtes de ciment a) CSA50G07 et b) CSA75G07 et c) CSA après attaque sulfatique.....	107
Figure IV-17 : Diffractogrammes des analyses DRX réalisées dans les différentes zones de dégradation et du cœur des pâtes de ciment a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA après immersion dans l'eau sulfatée. E= ettringite, B = bélite, P : pérovskite, C= calcite, C' = aragonite, A= Bayerite, A' = Nordstrandite, Na= Thenardite et SC : sodium calcium sulfate hydrate.....	109
Figure IV-18 : Cartographies élémentaires réalisées sur des sections polies (coupe perpendiculairement à la surface dégradée) de la pâte de ciment CSA après immersion dans l'eau sulfatée.....	110
Figure IV-19 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA50G07 après immersion dans la solution sulfatée a) dans cœur sain ; b) dans la zone 2 dense ; c) dans la zone 1 et d) dans la croute.	112
Figure IV-20 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA75G07 après immersion dans la solution sulfatée a) dans le cœur sain ; b) dans la zone 3 ; c) dans la zone 2 et d) dans la zone 1.....	113
Figure IV-21 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA après immersion dans la solution sulfatée a) dans le cœur sain ; b) dans la zone 2 ; c) dans la zone 3 et d) dans la zone 1.....	114
Figure IV-22 : Quantités de Zn relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA50G07 avec 0, 0,3 et 2% de Zn dans l'eau pure.....	117
Figure IV-23 : Quantités de Zn relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07 avec 0, 0,3 et 2% de Zn dans l'eau pure.....	117
Figure IV-24 Quantités de Ca et Si relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07 avec 0, 0,3 et 2% de Zn dans l'eau pure.....	118
Figure IV-25 Observation par MEB des deux pâtes de ciment dégradées après lixiviation dans l'eau pure ; a) CSA75G07 et b) CSA75Z2G07.....	118
Figure V-1 : L'expansion des mortiers OPC avec différentes sources d'alcalins (NaOH et NaCl).....	122
Figure V-2 : Expansion des mortiers à base d'OPC et du ciment CSA, sans et avec ajout de NaCl.....	123

Figure V-3 : Image MEB des 4 mortiers avec et sans ajout de NaCl : a) mortier OPCref ; b) mortier CSAref ; c) mortier OPC2,83(NaCl) et d) mortier CSA2,83(NaCl).....	124
Figure V-4 : Spectres MEB/EDS représentant la formation des gels dans OPC2,83(NaCl) : a) gel dans le granulat silex et b) gel dissipé dans la pâte de ciment	125
Figure V-5 : Cartographie élémentaire d'un granulat silex détérioré dans le mortier OPC2,83(NaCl).....	125
Figure V-6 : Observations MEB/EDS réalisées sur des sections polies du mortier CSA2,83NaCl	126
Figure V-7 : Diffractogrammes des mortiers OPCref et CSAref	127
Figure V-8 : Diffractogrammes des mortiers OPC2,83(NaCl) et CSA2,83(NaCl)	127
Figure V-9 : Courbes ATG/DTG et spectre de l'eau par spectrométrie de masse (couplé à l'ATG) des mortiers de référence OPCref (a) et CSAref (b).....	128

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Rejets de CO ₂ associés à la formation des principales phases cimentaires (Sharp et al., 1999)	10
Tableau II-1 : Composition minéralogique des 3 clinkers CSA témoins	43
Tableau II-2 : Produits chimiques utilisés lors de la préparation du cru	43
Tableau II-3 : Pourcentage de gypse qu'il faut ajouter aux 3 témoins pour chaque rapport. ...	47
Tableau II-4 : composition minéralogique du ciment commercial Alpenat®	51
Tableau II-5 : Composition minéralogique des ciments synthétisés au laboratoire sur lesquels l'étude de durabilité a été faite.....	51
Tableau II-6 : Composition du granulat Silex obtenue par analyse de fluorescence X (Bulteel et al., 2004)	56
Tableau II-7 : Composition en oxydes du ciment Portland CEM I 52,5 de Holcim.....	56
Tableau II-8 : Composition en oxyde du ciment sulfoalumineux Alpenat® de Vicat	56
Tableau II-9 : Composition des mortiers utilisés dans l'étude de la RAS	58
Tableau II-10 : Classe granulaire du sable reconstitué et le pourcentage de chaque classe dans le mortier.....	58
Tableau III-1 : Pourcentages obtenus par analyse Rietveld : Y=Ye'elimite ; B= Belite ; A= Anhydrite ; GoF : Goodness Of Fit.....	64
Tableau IV-1 : Porosité totale des pâtes de ciment non altérées.....	89
Tableau IV-2 : Récapitulatif des caractérisations des solides altérés après lixiviation à l'eau pure	98
Tableau IV-3 : Récapitulatif des caractérisations des solides altérés après attaque à l'eau sulfatée	110

NOTATIONS ET ABBRÉVIATIONS

Notation cimentaire des oxydes

Oxydes	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂	MgO	H ₂ O
Notations cimentaire	C	A	F	S	Š	T	M	H

Notation cimentaire des composés : anhydres, hydrates et ajouts

Composés	Notation cimentaire
Hydroxyde d'aluminium (gibbsite)	AH ₃
Silicate bicalcique (belite)	C ₂ S
Aluminate tricalcique	C ₃ A
Silicate tricalcique (alite)	C ₃ S
Trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite)	C ₃ A.3CŠ.H ₃₂
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	C ₃ A.CŠ.H ₁₂
Trialuminium sulfate tetracalcique (ye'elinite)	C ₄ A ₃ Š
Ferroaluminate tetracalcique	C ₄ AF
Hydroxide de calcium (portlandite)	CH
Sulfate de calcium (anhydrite)	CŠ
Bassanite	CŠH _{0.5}
Sulfate de calcium dihydraté (gypse)	CŠH ₂
Silicate de calcium hydraté	C-S-H
Stratlingite	C ₂ ASH ₈
Géhlénite	C ₂ AS
Sulfosilicate de calcium	C ₅ S ₂ Š
Mayenite	C ₇ A ₁₂
Hydrogrenat	C ₃ AH ₆
Aluminate de calcium	CA

Abréviations :

AES : Spectromètre à Emission Atomique

AFM : Monosulfoaluminate de calcium hydraté

AFT : Ettringite

CSA : Calcium Sulfoaluminate

DRX : diffraction des rayons X

E/C : eau/ciment

EDS : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

HR : Humidité relative

GoF : Goodness Of Fit

ICP : Spectrométrie de masse à plasma induit

MEB : microscopie électronique à balayage

OPC : ciment Portland ordinaire

RC : résistance à la compression

RPM : rotation par minute

VL : valeur limite

OPC : Ordinary Portland Cement

RAG : Réaction Alkali Granulat

RAS : Réaction Alkali Silice

SEF : Secondary Ettringite Formation

S/A : $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

S/S : Stabilisation/Solidification

SCM : Supplementary Cementitious Materials

Symboles :

ε : expansion

% : pourcent

° C : degré Celsius

cm² : centimètre carré

g : gramme

g/cm² : gramme par centimètre carré

h : heure

j : jour

Kg : kilogramme

KJ : kilojoule

KWh : kilowatt par heure

min : minute

m³ : mètre cube

MPa : méga pascal

mW/g : milliwatt par gramme

INTRODUCTION

Le béton, principalement à base du ciment Portland, est le matériau le plus utilisé sur terre après l'eau. La production mondiale totale de ciment était estimée pour l'année 2011 à environ 3,6 milliards de tonnes (Mdt) et devrait croître de 0,8 à 1,2 % par an pour atteindre entre 3,7 et 4,4 Mdt en 2050. Cette production a un impact important sur l'environnement et on estime que l'industrie cimentière est responsable à elle seule de 5 % de l'émission totale de CO₂ anthropogénique. Une forte diminution de l'émission de CO₂ ne peut se faire qu'à travers la diminution de la teneur en clinker dans le ciment, ou d'un changement de composition du clinker Portland. Dans ce but, on assiste à une utilisation croissante des matériaux cimentaires de substitution (SCMs), comme les cendres volantes, pour diminuer la teneur en clinker du ciment. Toutefois, les SCMs réagissent généralement plus lentement que le clinker limitant ainsi les niveaux de substitution.

Une autre piste intéressante pour réduire l'empreinte carbone du ciment, consiste à utiliser non plus des ciments à base de clinker Portland, mais des ciments de type sulfoalumineux bélitiques. Ces nouveaux ciments appelés aussi « low energy cement » sont plus efficaces que le ciment Portland en termes d'énergie demandée (~20%) et d'émission de CO₂ (~50%). Ils permettent de combiner le développement dès le jeune âge des propriétés mécaniques intéressantes des sulfoalumineux et la durabilité associée à la réaction plus lente de la bélite. Les ciments sulfoalumineux sont des liants hydrauliques relativement récents. Leur dénomination recouvre une large gamme de compositions dont le point commun est la présence de la ye'elime (C₄A₃Š). Toutefois l'influence de nombreux paramètres et facteurs qui contrôlent les performances de ces ciments (la clinkérisation, la cinétique d'hydratation, le développement de la microstructure, la durabilité etc.) n'est pas complètement comprise et constitue un champ d'investigation important afin de développer ces nouveaux types de ciments.

Les ciments sulfoalumineux sont également connus pour être fabriqués à partir de matières minérales recyclées. Certains déchets sont fortement contaminés en éléments métalliques (Zn, Ni, Cu, Sn...). On peut s'attendre à une augmentation de la concentration des éléments traces dans les ciments ainsi fabriqués, et par conséquent une altération des propriétés techniques et environnementales de ces ciments aura lieu. A l'heure actuelle, l'état de l'art ne présente

aucune limite à cette approche pour le ciment sulfoalumineux. Pour cela, afin de connaître la quantité de déchets qui peut être introduite dans le ciment, il est évident d'identifier la valeur limite en éléments traces. Cette dernière est définie comme étant la quantité maximale qui peut être introduite dans le clinker, sans que cela n'affecte la stabilité des phases qui constituent ce clinker ni engendre l'apparition d'une nouvelle phase. Cette méthode a été déjà appliquée avec le ciment Portland pour certains éléments traces.

De plus, comme tout nouveau matériau, le recul est encore faible vis-à-vis de la durabilité des matériaux à base de ciment sulfoalumineux, ce qui freine leur développement. En effet, la durabilité des structures en béton est un des facteurs importants dans le domaine du génie civil. Elle est influencée non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'environnement. Ces influences deviennent plus importantes quand on doit garantir une durée de service pendant une grande période. Les mécanismes de dégradation des structures à base du ciment sulfoalumineux ne sont pas autant étudiés que ceux du ciment Portland.

De même, la durabilité peut être affectée par une pathologie qui atteint le béton, qui est la réaction alcali granulat (RAG). De nombreuses structures en bétons, comme les barrages et les ponts, ont subi une détérioration qui est due à la réaction alcali silice (RAS), qui est la forme la plus répandue de la réaction alcali granulat. Cette pathologie réaction implique une réaction entre les hydroxydes alcalins de la solution interstitielle et la silice amorphe - contenue dans certains types de granulat réactif - en présence de la portlandite et d'une forte humidité relative. Le ciment joue donc un rôle primordial dans l'évolution de cette pathologie. Or, le développement de la réaction alcali silice avec des matériaux cimentaires à base de ciment sulfoalumineux n'a pas encore été étudié.

Contrairement au ciment Portland, les ciments sulfoalumineux n'ont pas une composition fixe. La teneur en ye'elinite – la phase essentielle du ciment sulfoalumineux - peut varier de 5 à 70%. L'objectif principal de cette thèse est donc l'étude de l'influence de la composition des CSA sur leurs propriétés techniques, telles que les performances mécanique et durabilité.

Ce rapport est divisé en 5 chapitres. Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique sur les ciments sulfoalumineux, depuis leur fabrication jusqu'à leur utilisation. De même, dans cette partie, les mécanismes de dégradation et de transport réactifs des pâtes de ciment sont évoqués pour constituer une base de connaissance sur la durabilité des bétons dans un environnement donné. De plus, une étude bibliographique est faite sur la

réaction alcali-silice et les méthodes citées dans la littérature afin de réduire son effet et de l'inhiber.

Le deuxième chapitre présente les démarches expérimentales appliquées au cours de cette thèse pour la synthèse des différents ciments sulfoalumineux au laboratoire, ainsi que pour l'étude de la durabilité et de la réaction alcali silice. Les techniques de caractérisation utilisées durant cette thèse sont également présentées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre concerne l'étude de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur ses propriétés hydrauliques et mécaniques ainsi que sur la valeur limite en élément trace. La synthèse au laboratoire de ciments CSA contenant entre 25 et 75 % de $\text{ye}'\text{elimité}$ sera présentée. Ensuite, la réactivité, les performances mécaniques et les valeurs limites en un élément trace qui est le zinc seront présentées.

Le quatrième chapitre s'intéresse à l'étude de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa dégradation dans deux milieux : eau pure et eau sulfatée. Un ciment sulfoalumineux commercial, Alpenat®, a été pris comme référence dans cette étude. De même, dans cette partie, une étude de l'impact environnemental des ciments dopés en Zn (durant la clinkérisation) a été conduite par lixiviation à l'eau pure.

Enfin, le cinquième chapitre évoque la réaction alcali silice. Ce chapitre a pour but d'étudier le comportement du ciment sulfoalumineux vis-à-vis de cette réaction lors de l'utilisation d'un granulat réactif, ainsi que la potentialité des ciments sulfoalumineux à inhiber cette pathologie.

Une conclusion est construite à la fin de cette thèse afin d'établir une synthèse des résultats obtenus. Une présentation des perspectives est également réalisée dans cette partie.

**ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE I - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le ciment Portland (OPC) est le ciment le plus largement utilisé. Sa synthèse nécessite de grandes quantités d'énergie et dégage une large quantité de CO₂. Or suite aux conférences internationales depuis la conférence de Kyoto jusqu'à la conférence des changements climatiques COP 22 (Ghezloun et al. 2017), le développement de produits de construction plus respectueux de l'environnement est devenu un véritable défi. Par conséquent, beaucoup d'efforts sont déployés pour mettre en place de nouveaux ciments ayant un plus faible impact sur l'environnement.

Pour réduire l'impact des industries du ciment sur l'environnement, on a vu apparaître de nouveaux ciments de type sulfoalumineux dont la synthèse nécessite une température plus faible. Le ciment sulfoalumineux est un liant hydraulique relativement récent. En Europe, ces ciments sont encore peu connus autrement que par des spécialistes. Dans la littérature anglo-saxonne, ces ciments sont référencés sous les dénominations de « low energy cements » ou « energy saving cement ». Les économies d'énergie réalisées lors de leur fabrication sont comprises entre 15 et 25 % et les émissions de CO₂ sont réduites de l'ordre de 50 % (Chen et Juenger, 2011 ; Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Trauchessec et al., 2015 ; Alaoui et al., 2007).

L'objectif de ce chapitre est d'établir une base de connaissance sur les ciments sulfoalumineux qui servira de référence pour l'interprétation des résultats obtenus durant ce travail de thèse. Il présentera en premier lieu l'impact du ciment sulfoalumineux sur l'environnement, sa fabrication, ses propriétés hydrauliques et mécaniques ainsi que son potentiel dans la valorisation des déchets. Dans un second lieu un rappel sur les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'un liant à base de ciment Portland est élaboré vu que ces derniers sont abondamment étudiés dans la littérature. De même le principe de transport réactif est évoqué. Enfin, la troisième partie s'intéresse à la réaction alcali granulat (RAG) et plus spécifiquement à la réaction alcali silice (RAS), son origine, ses mécanismes réactionnels ainsi que les méthodes d'inhibition de cette réaction.

1. Ciment vert : ciment sulfoalumineux

Les ciments sulfoalumineux sont des liants hydrauliques relativement récents. Leur dénomination recouvre une large gamme de compositions dont le point commun est la

présence de sulfoaluminate de calcium ou ye'elimite ($C_4A_3\check{S}$). Le passage à l'échelle industrielle s'est fait en Chine, au cours des années 1970, à partir d'une formulation mise au point et industrialisée par la China Building Materials Academy (CBMA) (Glasser et Zhang, 2001 ; Péra et Ambroise, 2004 ; Luz et al., 2009 ; Shi et al., 2011). Cette première formulation, appelée CSA pour Calcium Sulfo Aluminate, est basée sur un clinker contenant un mélange de ye'elimite, de bélite, de ferrite et d'anhydrite. En 1999, il existait quinze cimenteries dotées d'une capacité de production cumulée de plus de 1 million de tonnes par an et dédiées à la fabrication de ces ciments. Si cette valeur reste très faible par rapport au milliard de tonnes de ciments de tous types produits en Chine, l'intérêt suscité par ce type de liant a aujourd'hui dépassé les frontières de ce pays. Le ciment CSA remplace le ciment OPC dans certaines applications, on peut citer par exemple : la fabrication des éléments préfabriqués en bétons (comme les tabliers de ponts) et des éléments précontraints ou auto-contraints (comme les poutres et les canalisations en béton) (Pimraksa et Chindaprasirt, 2018). Le pont de Hang Tian à Pékin, la tour des télécommunications longues distances de Shenyang et la station antarctique chinoise, représente des ouvrages bâtis dans lesquelles les ciments CSA ont été utilisés (Zhang et al., 1999 ; Sharp et al. 1999). Dans ce dernier cas (station antarctique), la forte chaleur d'hydratation du liant a facilité le bétonnage par temps froid. Les liants sulfoalumineux béliques sont utilisés également pour la réalisation des chapes et mortiers autonivelants sans retrait ainsi que des bétons à très haute résistance à court terme. De même grâce à la faible alcalinité de ces ciments, la fabrication des composites renforcés par des fibres de verre s'est rendue possible (Péra et Ambroise, 2004). Plus récemment ce ciment a été utilisé comme ajout au ciment OPC dans l'impression 3D des matériaux cimentaires (Khalil et al., 2017).

1.1. Enjeux environnementaux

L'industrie cimentière participe aujourd'hui à plus de 5 % des émissions mondiales de CO_2 (Chen et Juenger, 2011 ; Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Trauchessec et al., 2015 ; Alaoui et al., 2007) (figure I-1). L'émission du carbone lié à tout autre composant du béton (sable, granulats...) peut généralement être négligée par rapport à l'émission émise lors de la fabrication du ciment.

Les ciments OPC sont obtenus à partir de clinker OPC après clinkérisation à une température de l'ordre de 1450 °C d'un cru riche en carbonate de calcium dans un four.

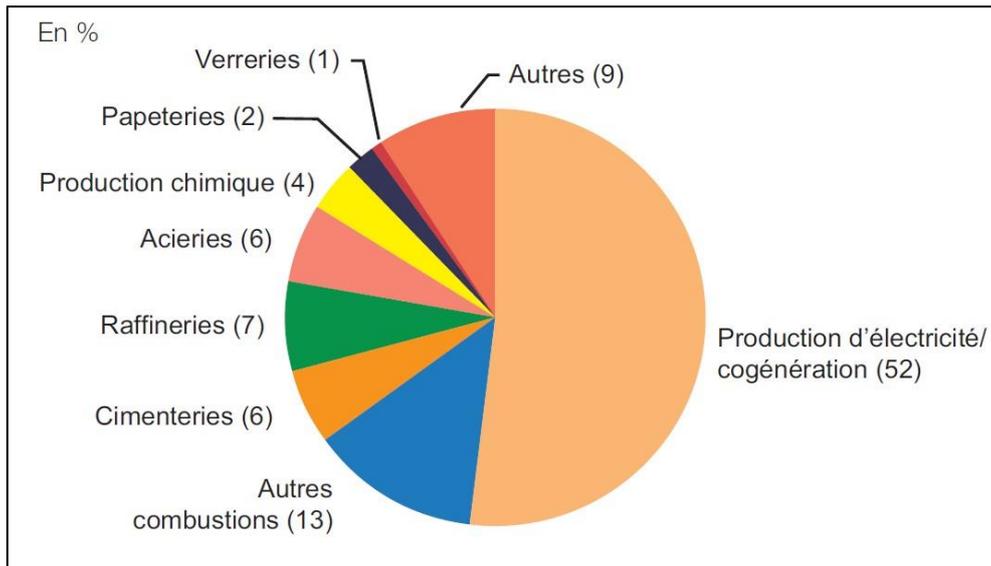


Figure I-1: a) Répartition des émissions de CO₂ par secteur en 2014[15]

Par contre, chaque tonne de ciment OPC synthétisé émet 800 kg de CO₂ dans l'air (Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Gartner, 2004 ; Damtoft et al., 2008 ; Martín-Sedeño et al., 2010). Quatre sources essentielles sont à l'origine de cette émission : la calcination (55%), l'électricité, le transport (10%) et l'énergie fossiles (35%) (Gartner, 2004 ; Summerbell et al., 2016).

Or, depuis la conférence de Kyoto (2007), la réduction des gaz à effet de serre est devenue un enjeu planétaire. Les cimentiers ont été donc contraints de tenir compte de cette problématique, vue la grande intervention de leur industrie dans l'émission globale de CO₂.

Dans ce but plusieurs solutions ont été envisagées afin de réduire cette émission et cela par (Gineys, 2011) :

- Réduction de la quantité de CO₂ émise lors de la décarbonatation, soit par le remplacement d'une partie des matières premières en amont du four par des produits déjà décarbonatés, soit par la substitution d'une partie de clinker par des ajouts (comme les pouzzolanes, laitiers, cendres volantes...).
- Réduction de la quantité de CO₂ issue des combustibles, pour cela une partie des combustibles est remplacée par des déchets. Toute utilisation de déchets comme combustibles pour la fabrication du ciment est une valorisation puisqu'elle économise l'énergie et diminue indirectement les dégagements de CO₂.
- Réduction de l'énergie nécessaire à la fabrication du ciment. La solution consiste à mettre au point d'autres types de ciments produits à plus basse température.

Cette dernière solution a poussé les cimentiers à élaborer de nouveaux liants hydrauliques qui produiraient une quantité plus faible de CO₂ durant leur fabrication. Parmi ces liants, les ciments sulfoalumineux CSA paraissent prometteurs (figure I-2).

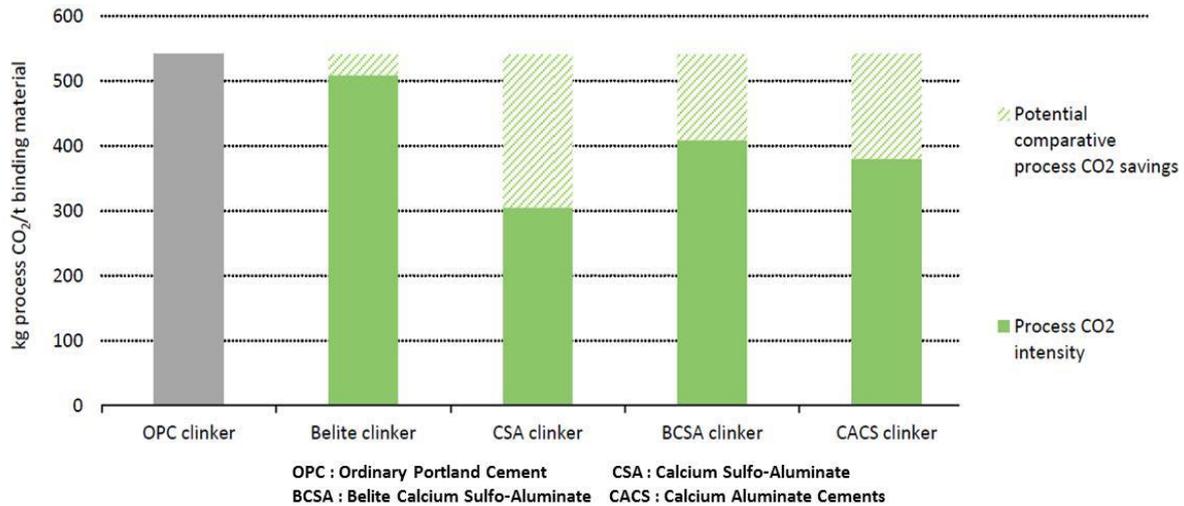


Figure I-2 : Quantité de CO₂ produite lors de la fabrication des différents types de clinker (Fernandez 2017)

La fabrication du ciment sulfoalumineux CSA produit moins de gaz à effet de serre, notamment de CO₂, et consomme moins d'énergie que celle du ciment OPC (Chen et Juenger, 2011 ; Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Alaoui et al., 2007 ; Chen et al., 2012 ; García-Maté et al., 2013 ; Michel et al., 2012 ; Idrissi, 2012 ; Berger, 2009 ; Janotka et Krajci, 1999 ; Champenois et al., 2013), ceci est due à :

- La plus faible teneur en carbonate de calcium du cru, due à l'absence de l'alite (silicate tricalcique (C₃S)), ce qui permet de réduire le dégagement de CO₂ provenant de la décarbonatation du calcaire.
- L'abaissement de 100-150 °C de la température de clinkérisation, qui permet de diminuer la consommation énergétique du four et par suite les quantités de combustibles fossiles. De même les émissions NO_x (générées par le procédé de clinkérisation) sont aussi réduites.
- La plus grande friabilité du clinker, qui diminue le coût énergétique du broyage. L'énergie nécessaire pour le broyage d'une tonne du ciment OPC est de 45 à 50 kWh, tandis qu'elle est de 20 à 30 kWh/t pour le ciment CSA.

Les valeurs d'émission de CO₂ des quatre phases principales des ciments (alite (C₃S) et bélite (C₂S) pour le ciment OPC, aluminate de calcium (C₃A) pour le ciment alumineux et ye'elinite (C₄A₃Š) pour le ciment sulfoalumineux) sont présentées dans le tableau I-1. Ces

valeurs montrent l'avantage du ciment CSA par rapport aux autres ciments dans la diminution des effets de serre.

Tableau I-1 Rejets de CO₂ associés à la formation des principales phases cimentaires (Sharp et al., 1999)

Phase	Rejet de CO ₂ (kg.t ⁻¹ de clinker)
C ₃ S	579
C ₂ S	511
C ₃ A	489
C ₄ A ₃ Š	216

Néanmoins, plusieurs aspects freinent le développement du CSA à l'échelle mondiale (Gartner, 2004 ; Da Costa et al., 2016) :

- Le coût des matières premières riches en aluminium impliquerait une hausse du prix du ciment.
- Le procédé de fabrication doit être mieux maîtrisé afin de garantir une composition minéralogique des ciments stables et d'éviter les dégagements de SO_x (la ye'elinite est instable à haute température et se dissocie en générant du SO₂).
- Le manque de recul sur leur durabilité ; par conséquent le comportement à long terme des matériaux à base de ces ciments doit être mieux connu.

1.2. Différents types du ciment sulfoalumineux

Les ciments sulfoalumineux sont très nombreux et se composent essentiellement de clinker sulfoalumineux et de sulfate de calcium, hydraté (gypse), ou anhydrite. Le point commun entre les différents types du ciment sulfoalumineux est la présence d'une phase qui s'appelle ye'elinite ou composé de Klein (C₄A₃Š).

En général il y a quatre types du ciment sulfoalumineux (Shi et al., 2011) :

- 1- Ciment sulfoalumineux alitique : l'alite et la ye'elinite sont les principales phases du clinker. Dans ce type du ciment, la bélite est absente.
- 2- Ciment sulfoalumineux bélite : la bélite et la ye'elinite sont les principales phases du clinker. Il ne contient pas d'alite mais une très petite quantité d'aluminate tricalcique et une faible teneur en chaux.
- 3- Ciment Portland modifié à la ye'elinite : c'est un mélange de 5 à 20% de ye'elinite qui est produite séparément et d'un clinker de Portland.

- 4- Ciment ye'elimitique : constitué d'un mélange de ye'elimité (15-50%), de sulfopurrite ($C_5S_2\dot{S}$) (25-77%) et d'anhydrite, mais sans silicates de calcium.

1.3. Caractéristiques des ciments CSA

Les ciments sulfoalumineux présentent plusieurs avantages (Martín-Sedeño et al., 2010 ; Bernardo et al., 2006 ; Zhang et al., 2012 ; Hu et al., 2017). Parmi ces avantages, on peut citer:

- Un durcissement rapide ;
- Une résistance très élevée à jeune âge ;
- Une bonne résistance mécanique à long terme ;
- Une faible perméabilité ;
- Une bonne durabilité dans des milieux agressifs, en milieu marin ou en milieu sulfaté ;
- Une faible alcalinité.

En même temps, le ciment sulfoalumineux possède certains désavantages (Juenger et al., 2011), comme le temps de prise qui est faible, ce qui peut causer des problèmes de maniabilité et de pompage du béton sur les chantiers (un bon dosage en gypse peut optimiser le temps de prise) ; l'expansion à long terme qui peut conduire à des fissures, et par conséquence, à la forte dégradation des performances mécaniques ainsi que la durabilité de ces matériaux ; la fissuration des structures massives et la réduction de leur durabilité et de leurs performances dues au fort dégagement de la chaleur accompagnant l'hydratation de ces ciments.

2. De la synthèse vers l'hydratation du ciment CSA

Le clinker CSA se compose essentiellement de clinker sulfoalumineux et du sulfate de calcium sous sa forme hydraté (gypse) ou anhydrite.

2.1. Synthèse et formation des phases du ciment CSA

Les clinkers CSA sont synthétisés à des températures voisines de 1300°C-1350°C en utilisant le calcaire, le gypse naturel, la silice et la bauxite comme matières premières. La ye'elimité ($Ca_4Al_6SO_{16}$), qui constitue la phase majeure de ce type du ciment, leur confère une bonne résistance initiale. Les clinkers CSA sont connus pour avoir une basse énergie de formation et de broyage. La fabrication des clinkers sulfoalumineux peut être réalisée dans les fours

rotatifs conventionnels utilisés pour produire le clinker du ciment OPC. Les matières premières sont préalablement séchées (à l'exception du gypse) et finement broyées. La procédure de clinkérisation se fait selon les étapes suivantes (Odler, 2000) :

- **De la température ambiante jusqu'à 300 °C** : déshydratation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en anhydrite (CaSO_4) (eq. 1).



- **300-700 °C** : Décomposition des argiles contenues dans la bauxite et dans le calcaire.
- **De 700 °C à 900 °C** : décarbonatation du calcaire en chaux (CaO), qui s'accompagne d'une libération de CO_2 (eq. 2).



- **A partir de 800 °C** : formation de deux phases transitoires qui sont la Géhlénite ($(\text{CaO})_2, (\text{Al}_2\text{O}_3), \text{SiO}_2$), (qui se décompose au-delà de 1250 °C) et la sulfosilicate de calcium ($(\text{CaO})_5, (\text{SiO}_2)_2, \text{SO}_3$) qui se décompose en bélite ($(\text{CaO})_2, \text{SiO}_2$) et en anhydrite au-delà de 1200 °C.

- **De 1000 °C à 1250°C** : formation d'une phase intermédiaire qui est l'aluminate de calcium ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$) qui réagit avec la chaux CaO pour former de la mayenite ($(\text{CaO})_7, (\text{Al}_2\text{O}_3)_{12}$). Puis une réaction a lieu à l'état solide entre la mayenite et l'anhydrite, ou directement à partir d'anhydrite et d'oxyde de calcium et d'aluminium, pour la formation de la ye'elimite ($(\text{CaO})_4, (\text{Al}_2\text{O}_3)_3, \text{SO}_3$) (eq. 3) :



De plus une réaction hétérogène solide-gaz a lieu à partir de l'aluminate tricalcique et l'oxyde de soufre provenant de la dissociation thermique du sulfate de calcium, pour former la ye'elimite (eq. 4) :



Dans cette même gamme de température jusqu'à 1200 °C, la bélite (C_2S) se forme (eq. 5) :



- **Au-delà de 1350 °C**: déstabilisation de la ye'elimite et formation de silicate tricalcique (alite : C_3S).

Après la cuisson, le clinker sulfoalumineux est refroidi à l'air libre. Ensuite, il est broyé avec des teneurs variables de gypse ou d'anhydrite (qui sont généralement ajoutés en quantités plus supérieures à celles des ciments OPC) pour obtenir le ciment sulfoalumineux béliétique.

2.2. Mécanismes d'hydratation du ciment CSA

L'hydratation présente le processus presque le plus important pour les matériaux cimentiers, où une suspension fluide se transforme en un solide rigide à la température ambiante et sans besoin d'un chauffage. C'est un processus essentiel pour la formation et le développement des propriétés des systèmes à base des liants hydrauliques. Il correspond à la formation de nouvelles phases à partir de l'interaction entre le ciment et l'eau.

2.2.1. Équations-bilans d'hydratation

L'hydratation du ciment se déroule via des phénomènes de dissolution-précipitation. Dans le cas d'ajout de l'anhydrite (CŠ) et/ou de la chaux (C), ces derniers s'hydratent respectivement en gypse (CŠH₂) et en hydroxyde de calcium (CH) lors du contact avec l'eau. Les CŠH₂ et CH formés vont ensuite réagir durant d'autres réactions chimiques.

La ye'elinite présente la phase la plus réactive dans le ciment CSA et confère la résistance au jeune âge (Martín-Sedeño et al., 2010 ; Zhang et Glasser, 2002). Cette phase s'hydrate différemment selon que le système contient ou non du gypse et/ou de l'hydroxyde de calcium (Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Martín-Sedeño et al., 2010 ; Chen et al., 2012 ; Da Costa et al., 2016 ; García-Maté et al., 2012 ; García-Maté et al., 2015 ; García-Maté et al., 2016 ; Song et al., 2015) :

- **Système ye'elinite et eau**

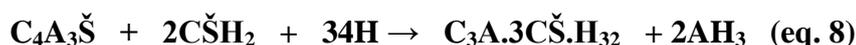
Dans l'eau pure, la seule source de sulfate est la ye'elinite. Le rapport molaire SO₃/Al₂O₃ (Š/A) équivaut à 1/3 (eq. 6), le monosulfoaluminate de calcium hydraté (C₃A.CŠ.H₁₂) et l'hydroxyde d'aluminium (sous forme de gibbsite) sont les deux produits qui se forment:



De même, dans ce système, il se forme des aluminates de calcium hydratés : CAH₁₀, C₂AH₈, C₃A.CH.H₁₂ ou C₄AH₁₃, C₃AH₆.

- **Système ye'elinite, gypse et eau**

En présence de gypse avec un rapport molaire 2/3 < Š/A < 1, il se forme un mélange d'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté, C₃A.3CŠ.H₃₂) et de monosulfoaluminate de calcium hydraté C₃A.CŠ.H₁₂ (eq. 7). Si la teneur en sulfates augmente (Š/A ≥ 1) seule l'ettringite se forme (eq. 8). Dans les deux cas, il y a production de l'hydroxyde d'aluminium :



- **Système ye'elinite, gypse, portlandite et eau**

En présence de quantités suffisantes de gypse et de portlandite, l'ettringite est le seul hydrate formé (eq. 9)



- **Système ye'elinite, portlandite et eau**

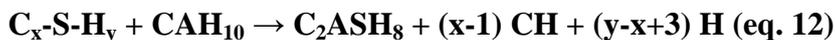
Dans ce cas, il se forme de l'hydrogrenat (C_3AH_6) ainsi qu'un hydroxy-sulfoaluminate de calcium hydraté de composition approximative ($\text{C}_3\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{C}\check{\text{S}} \cdot \frac{1}{2}\text{CH} \cdot \text{H}_x$) qui est une solution solide entre l'hydroxyaluminate de calcium hydraté et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (eq. 10) :



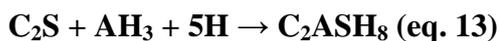
L'hydratation de la bélite C_2S est plus lente que celle de la ye'elinite et elle intervient plus tard, elle est responsable des performances mécaniques à long terme. Dans le ciment CSA, le C_2S s'hydrate de la même manière que dans le ciment Portland pour former des silicates de calcium hydraté et de la portlandite (eq. 11) :



La Portlandite formée suite à l'hydratation de la bélite est un hydrate transitoire qui peut être utilisée dans les équations 8 et 9. De même, les C-S-H produits, réagissent avec les aluminates de calcium hydraté pour former la stratlingite (eq. 12) (Winnefeld et Lothenbach, 2010) :



En plus, la stratlingite se forme suite à la réaction entre C_2S et AH_3 (eq. 13):



2.2.2. Mécanismes d'hydratation du ciment CSA

Le ciment CSA réagit plus rapidement que le ciment OPC et dégage sa plus grande partie de chaleur durant les 24 premières heures d'hydratation (Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Zhang et Glasser, 2002 ; García-Maté et al., 2015). Le processus d'hydratation est formé de plusieurs phases (figure I-3) : 1) dissolution des phases cristallines anhydres, ainsi que l'hydratation des hémihydrates et des anhydrites suite au mouillage des grains. Durant cette étape un important premier dégagement de chaleur a eu lieu ; 2) apparition de nouvelles phases comme l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium hydraté suite à la réaction entre la ye'elinite et le gypse, cette réaction se traduit par un deuxième dégagement de chaleur, et 3) consommation de l'eau libre due à l'hydratation des anhydres et formation des nouvelles phases. Durant cette étape la solution interstitielle s'appauvrit en sulfate par consommation

du gypse. Ce déficit en sulfate engendre la diminution de la proportion de l'ettringite au profit de monosulfoaluminate de calcium hydraté et libère les grains anhydres qui seront de nouveau disponible pour l'hydratation. Un troisième dégagement de chaleur a lieu durant cette phase de l'hydratation. Ensuite un ralentissement thermique a lieu durant lequel l'hydratation se poursuit à des vitesses beaucoup plus lentes. A ce stade, le régime devient diffusif vu que les réactifs doivent se diffuser à travers la barrière formée par les hydrates autour des grains de clinker. La pâte de ciment se densifie et durcie par précipitation de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium hydraté, de la gibbsite ainsi que du C-S-H (produit d'hydratation de la bélite).

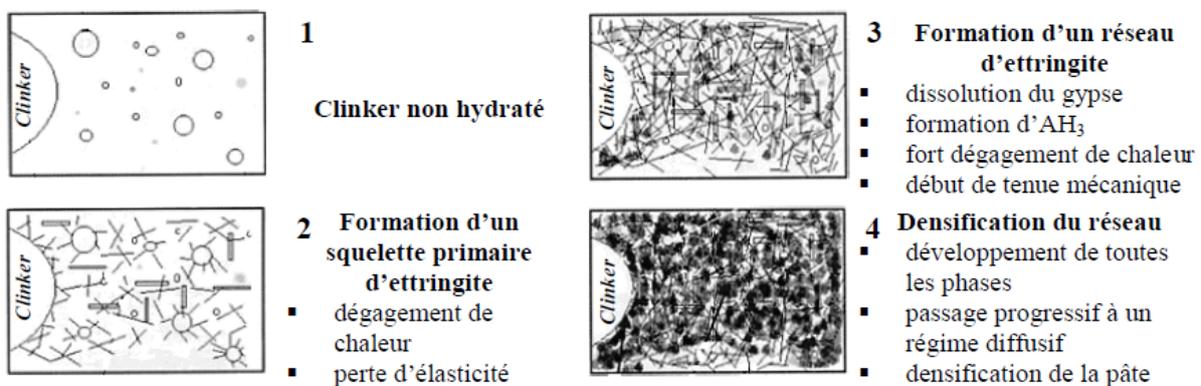


Figure I-3: Représentation schématique de l'hydratation d'un ciment sulfoalumineux (Zhang et Glasser, 2002)

Plusieurs facteurs peuvent influencer la nature des produits formés ainsi que la vitesse d'hydratation du ciment CSA. Parmi ces facteurs, on peut citer :

- La composition du ciment : Les phases minéralogiques qui composent le ciment sulfoalumineux n'ont pas toutes la même réactivité. Donc la nature de phases ainsi que leur teneur dans le ciment CSA ont un effet sur l'hydratation, surtout à court terme.
- La température : l'hydratation est accélérée lorsque la température augmente.
- La présence de sulfate de calcium et/ou de chaux : la présence d'un des deux composants conduits à une accélération du début du phénomène d'hydratation. Comme déjà montré dans le §2.2.1., la nature des produits formés durant l'hydratation des différentes phases dépend de la quantité de sulfate de calcium ajoutée.

Effet du sulfate de calcium sur l'hydratation du ciment CSA

L'hydratation du ciment CSA dépend essentiellement de la quantité et de la réactivité de source de sulfate de calcium ajoutée.

a) Effet de la nature de la source de sulfate

L'hydratation du ciment CSA dépend de la nature de la source de sulfate ajoutée (gypse $\text{C}\ddot{\text{S}}\text{H}_2$, anhydrite $\text{C}\ddot{\text{S}}$ ou bassanite $\text{C}\ddot{\text{S}}\text{H}_{0.5}$) ainsi que du rapport E/C utilisé (Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Alaoui et al., 2007 ; García-Maté et al., 2012 ; Sahu et al., 1991 ; McGague et al., 2014). La dissolution de la source de sulfate est le paramètre essentiel qui contrôle les réactions d'hydratation du ciment CSA et, par conséquent, les propriétés mécaniques. Les travaux menés par Garcia-Maté *et al.* (García-Maté et al., 2015) montrent que la bassanite se dissout très rapidement, puis le gypse et enfin l'anhydrite qui est le plus lent à se dissoudre. Le gypse favorise une formation rapide d'ettringite, tandis que l'anhydrite entraîne un retard de la précipitation précoce de l'ettringite attribué à sa faible réactivité et sa dissolution progressive, ce qui entraîne une faible résistance initiale (Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Alaoui et al., 2007 ; Sahu et al., 1991 ; McGague et al., 2014).

b) Effet de la quantité de sulfate

L'effet de la quantité de sulfate sur la formation des produits d'hydratation est présenté dans le § 2.2.1 (eq. 6-9). Un rapport molaire de sulfate de calcium sur y_e limite désigné par "M-value" a été établi pour déterminer les quantités d'ettringite ainsi que celles de monosulfoaluminate de calcium produites durant l'hydratation du ciment CSA (Martin et al., 2015). Martín-Sedeño *et al.* (Martín-Sedeño et al., 2010) montrent que l'augmentation de la teneur en gypse dans le ciment CSA augmente la quantité d'ettringite formée. Telesca *et al.* (Telesca et al., 2014) ont étudié l'hydratation et l'expansion d'un ciment CSA (52% y_e limite) en variant le taux de gypse allant des taux de $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ inférieurs à la stœchiométrie (équivalent à 1) vers des taux dépassant la stœchiométrie. Les résultats montrent qu'en ajoutant des quantités de gypse allant jusqu'à la stœchiométrie aucune expansion n'est observée, et pour un taux de gypse stœchiométrique, la formation d'ettringite est maximale. La norme chinoise (Wang et al., 1992) montre aussi que l'addition de gypse (ou anhydrite) dans des rapports stœchiométriques selon l'équation 6, produit des ciments CSA non expansifs, alors que l'ajout des quantités de sulfate supérieures au rapport stœchiométrique conduit à l'obtention des ciments expansifs (Telesca et al., 2014). De plus, des travaux ont été réalisés par Chen *et al.* (Chen et Juenger, 2011) afin d'étudier l'influence

du taux de gypse sur l'hydratation de trois ciments CSA de compositions différentes (avec 20, 40 et 60% en masse de ye'elinite). Suite à cette étude, une formule (eq. 14) a été établie pour calculer le taux de gypse minimal basé sur les réactions d'hydratation de $C_4A_3\check{S}$ et de C_4AF , dont lesquelles le sulfate de calcium est ajouté selon des quantités produisant uniquement de l'ettringite et de la gibbsite.

$$\left[\frac{126,45 \times \left[0,4461 \times (\% C_4A_3\check{S}) + 1,1205 \times (C_4AF) - 1,000 \times (\% C\check{S}) \right]}{\left\{ 100 + 1,2645 \times \left[0,4461 \times (\% C_4A_3\check{S}) + 1,1205 \times (\% C_4AF) - 1,000 \times (\% C\check{S}) \right] \right\}} \right] \text{ (eq. 14)}$$

Ces études ont montré également que l'ajout de gypse en quantité stœchiométrique et en se basant sur l'équation 12 cause des expansions importantes dans la pâte de ciment contenant des teneurs élevées en $C_4A_3\check{S}$.

La figure I-4 présente les courbes calorimétriques des pâtes de ciment CSA afin d'expliquer le processus d'hydratation de ce type de ciment. L'étude réalisée par Chen *et al.* (Chen et Juenger, 2011) sur un ciment CSA (60% $C_4A_3\check{S}$, 20% C_2S , 10% C_4AF et 10% $C\check{S}$) tout en ajoutant des différentes teneurs en gypse est représentée dans la figure I-4a. Les résultats montrent l'apparition de trois pics essentiels pendant la durée d'étude de 36h. Un premier pic correspond au mouillage des grains anhydres lors du premier contact entre le ciment et la solution de gâchage. Le deuxième pic correspond à la réaction entre la ye'elinite et le gypse (ou anhydrite) pour produire de l'ettringite. Enfin, un troisième pic apparaît lors de l'épuisement du sulfate dans le milieu. L'ettringite se transforme ainsi en monosulfoaluminate de calcium hydraté, ce qui libère les grains qui deviennent disponible de nouveau pour l'hydratation. Pour le clinker pur (0 % gypse) le deuxième pic apparaît même sans ajout du gypse et à la même échéance que les formulations avec gypse. Cela peut être dû selon les auteurs à la quantité d'anhydrite qui est présente à la base dans le clinker. En ce qui concerne le troisième pic, il se décale de plus en plus dans le temps lors de l'ajout des quantités supérieures de gypse pour disparaître pour des teneurs de gypse très élevée indiquant l'abondance du sulfate dans le milieu. Ce même résultat est obtenu avec McCague *et al.* (McCague et al., 2014). Contrairement aux résultats de Chen *et al.* (Chen et Juenger, 2011), les travaux de Winnefeld et Barlag (Winnefeld et Barlag, 2009) (figure I-4b) montrent que le clinker CSA (64% $C_4A_3\check{S}$, 19% gehlenite C_2AS , 10% aluminat de calcium CA et 7% phases contenant Ti et Fe) sans ajout de gypse (CSA) présente après le premier de dégagement de chaleur – dû au mouillage des grains anhydres – une longue période dormante (de 14h). Après cette phase le flux de chaleur augmente et forme un second pic (à 22h). L'addition de gypse, indépendamment de sa quantité, réduit la durée de la période dormante

et accélère donc l'hydratation du ciment CSA. Par conséquent un deuxième pic apparaît et correspondant à la formation de l'ettringite suite à l'hydratation de la ye'elinite.

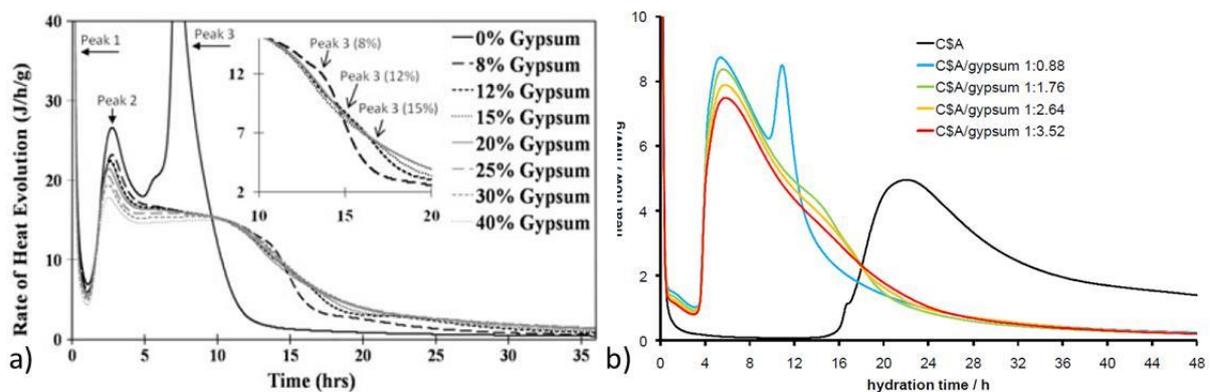


Figure I-4 : Effet du taux de gypse sur le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation du ciment CSA a) étude de Chen et al. [3] et b) étude de Winnefeld et al.

Un résultat identique est obtenu par les mêmes auteurs (Winnefeld et Barlag, 2010) lors de l'hydratation de la ye'elinite pure qui représente la phase majeure de ciment CSA et montre qu'en ajoutant du gypse, la période d'induction ainsi que le temps de prise sont réduits, et les propriétés mécaniques peuvent être contrôlées. L'ajout de gypse en grande quantité peut provoquer des expansions dues à la production de l'ettringite après le durcissement de la matrice cimentaire.

3. Traitement des déchets par les ciments

L'activité industrielle produit chaque année des énormes quantités de déchets. Ces derniers contiennent des métaux lourds et leurs présences peut être dangereuse sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement (Gineys et al., 2011a ; Bozkurt et al., 2000).

Il existe deux méthodes pour les traitements des déchets dans les matériaux cimentaires :

- a- Conditionnement des déchets par stabilisation/solidification
- b- Valorisation des déchets dans le cru

3.1. Stabilisation/solidification des déchets

La stabilisation/solidification (S/S) représente depuis une cinquantaine d'année, une des pratiques les plus courantes appliquées dans le but de traiter les déchets et d'immobiliser ces métaux (Conner, 1990 ; Conner et Hoener, 1998). La stabilisation a pour principe la

réduction du potentiel toxique des déchets et la réduction de leur lixivibilité et cela en les transformant en des formes moins solubles, mobiles et toxiques. La solidification est le processus qui transforme le déchet sous la forme d'un monolithe solide et stable qui aura une durabilité plus importante.

Grâce aux propriétés chimiques, la possibilité de substitutions ainsi que le fort potentiel d'immobilisation des métaux lourds, que les liants hydrauliques offrent, ces derniers sont utilisés dans le processus de S/S.

Le ciment OPC représente un des liants hydrauliques les plus fréquemment utilisé pour le conditionnement des déchets via le processus de S/S. L'application de ce dernier en utilisant le ciment OPC a permis l'immobilisation de plusieurs métaux lourds comme par exemple le Ni, Cr, Cd et As. Or cette méthode de conditionnement avec le ciment OPC trouve ses limites avec certains contaminants – comme c'est le cas du Zn - qui induit un retard d'hydratation ou inhibition de la prise du ciment OPC. La figure I-5 représente les travaux de Gineys et *al.* (Gineys et al., 2011a) lors de l'ajout de Zn dans la solution de gâchage du ciment OPC. Ces travaux, montrent que l'hydratation du ciment OPC subi un retard de 24h et 170h lorsque le Zn est ajouté dans la solution de gâchage avec 0,7 et 1% de Zn respectivement. Ce même résultat a été obtenu par Arliguie et Grandet (Arliguie et Grandet, 1985 ; Arliguie et Grandet, 1990) qui ont montré que l'hydratation du ciment OPC est très retardée, même arrêtée, par l'ajout de Zn.

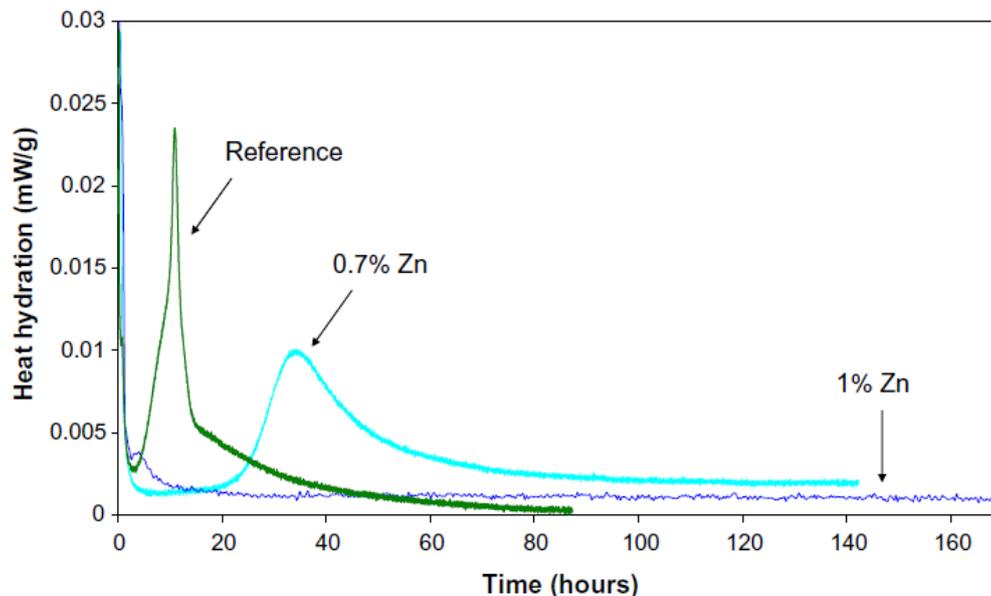


Figure I-5 : Chaleur d'hydratation des pâtes de ciments dopées de Zn dans la solution de gâchage du ciment Incorporation du Zn dans le ciment OPC durant la clinkérisation (Gineys et al., 2011a)

Pour résoudre le problème qu'engendrent certains éléments traces sur l'hydratation du ciment OPC, le ciment CSA a été utilisé pour la S/S. Ces liants ont montrés des potentialités pour le conditionnement de déchets. Deux raisons sont à l'origine de ces potentialités : 1) l'hydratation du ciment CSA est moins perturbée que celle du ciment OPC par certains constituants des déchets et 2) les hydrates formés lors de l'hydratation du ciment CSA permettent d'immobiliser certains polluants (Peysson, 2005). Les principaux produits d'hydratation de ciments CSA possèdent de bonnes capacités de rétention vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces ioniques, soit par des mécanismes de sorption, comme c'est le cas pour l'hydroxyde d'Al, soit par des mécanismes d'insertion comme c'est le cas pour l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Le ciment CSA a été utilisé par Berger *et al.* (Berger et al., 2009) pour la stabilisation des déchets nucléaires riches en Zn. Les résultats ont été prometteurs, et montrent que l'ajout de 1,2 % de Zn (sous forme de $ZnCl_2$) dans la solution de gâchage de la pâte de ciment CSA, ne provoque pas un grand retard comme dans le cas du ciment OPC.

3.2. Valorisation des déchets dans le cru

La valorisation des déchets dans le cru est une pratique qui commence à être utilisée dans les cimenteries. Cette voie permet d'incorporer dans le cru (avec les matières premières), des déchets contenant des éléments (par exemple le Zn) qui perturbent l'hydratation s'ils sont utilisés en S/S.

Des études ont été faites sur le ciment OPC par Gineys *et al.* (Gineys, 2011, Gineys et al. 2011a et b, Gineys et al., 2012 ; Gineys et al., 2010) dans lesquelles les valeurs limites (VL) ont été définies pour différents éléments traces (Cuivre, Nickel, Etain et Zinc). Cette valeur a été définie comme étant la quantité maximale des éléments traces qui peut être incorporée dans le clinker, sans que la stabilité des phases présentes dans le clinker soit modifiée, et sans que cela engendre l'apparition d'une nouvelle phase. Ces études ont montré que pour le Zn, la VL est atteinte lorsqu'une diminution de la phase C_3A et/ou l'apparition d'une nouvelle phase $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ sont observées en DRX. Les résultats montrent également, que même en dopant par 1 % en masse de Zn, qui est une valeur supérieure à la valeur limite (0,7 % en masse) la réactivité reste identique à celle de la référence (figure I-6). Par conséquent, contrairement aux résultats obtenus lors de la stabilisation/solidification du Zn dans le ciment OPC, aucun retard de prise n'a été observé.

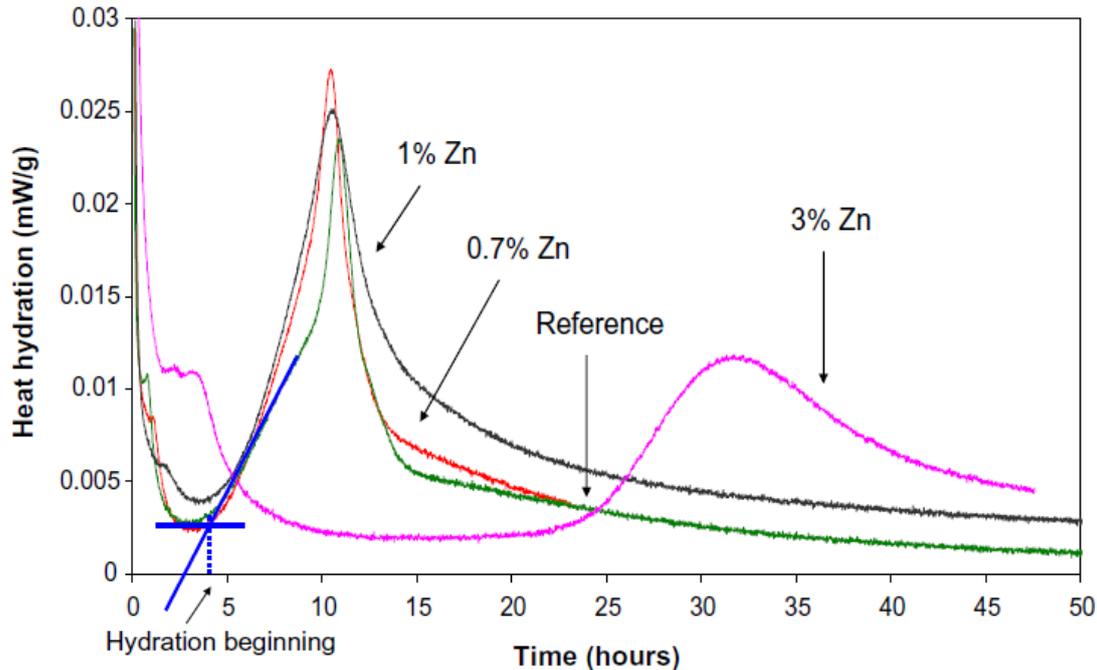


Figure I-6 : Chaleur d'hydratation des pâtes de ciments incorporées de Zn durant la clinkérisation (Gineys et al., 2011a)

La valorisation des déchets dans le cru représente aussi une pratique courante pour les ciments CSA, qui peuvent être fabriquée à partir de plus que 50% de matières premières secondaires (Trauchessec et al., 2015 ; Italcementi, 2015). Les ciments CSA possèdent un faible pH et une faible porosité, ainsi que des bonnes capacités à retenir les métaux lourds. On peut s'interroger donc sur les valeurs limites en éléments traces comme c'était le cas dans les précédentes études pour le ciment OPC (Gineys, 2011, Gineys et al. 2011a et b, Gineys et al., 2012 ; Gineys et al., 2010).

4. Durabilité des matériaux cimentaires

La durabilité d'un ouvrage en béton représente sa capacité à maintenir les fonctions pour lesquels a été confectionné ainsi que son aspect esthétique dans son environnement.

Les lois qui gouvernent l'hydratation du ciment, c'est-à-dire l'évolution des phases anhydres au contact de l'eau en phases hydratées, gouvernent de la même manière l'évolution des phases hydratées si elles sont mises en contact avec un milieu dans lequel des phases moins solubles sont susceptibles d'exister. Pour la durabilité, c'est-à-dire l'évolution d'une pâte de ciment durcie soumise à un environnement extérieur, c'est à travers la surface externe que les différentes phases hydratées qui constituent le solide massif vont être en interaction avec le

milieu extérieur. Cette interaction sera donc d'autant plus limitée que la porosité capillaire sera fermée.

Le transport des espèces ioniques en solution entre le matériau et son environnement sous un gradient de concentration ou de pression est à l'origine de l'altération chimique. Suite à ce transport, la composition de la solution interstitielle varie induisant une réorganisation dans les équilibres chimiques se traduisant par des processus de dissolution/précipitation. Selon la composition chimique de l'eau présente dans l'environnement, les principales sollicitations sont l'hydrolyse, la carbonatation et l'attaque par les ions sulfates.

4.1. Transport réactif

Les évolutions physico-chimiques d'un béton en interaction avec son environnement dépendent principalement des couplages chimie-porosité-transport. Les dissolutions/précipitations de minéraux modifient la surface spécifique du solide, le volume poreux et la distribution des tailles de pores. Or la porosité (volume et taille des pores) influence fortement les propriétés de transport par convection-diffusion. Lorsqu'une matrice cimentaire est en contact avec l'environnement, des transferts ioniques s'établissent entre la solution interstitielle du matériau et l'eau. L'équilibre régnant entre les hydrates et la solution interstitielle est alors perturbé mais aussitôt rétabli par dissolution (en cas de sous saturation par rapport à un élément) et/ou précipitation (en cas de sursaturation par rapport à un élément) des hydrates.

4.2. Mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation par de l'eau pure d'un liant à base de ciment Portland

La lixiviation d'un matériau à matrice cimentaire correspond à la dissolution progressive de ses principaux constituants. Ce processus s'initie dès que la matrice d'un béton ou d'un mortier est exposée à un environnement aqueux de composition chimique différente de celle de la solution interstitielle d'un matériau sain. Les phénomènes de lixiviation ont été observés dans de nombreuses structures en béton mais celles qui sont continûment en contact avec un environnement aqueux, comme les barrages, sont les plus dégradées. Les cinétiques de dégradation sont très variables et dépendent en particulier du matériau et de la nature de l'environnement aqueux. Les mécanismes principaux de la lixiviation des pâtes de ciment dans un milieu contenant de l'eau pure ont fait l'objet de plusieurs études (Adenot, 1992 ; Guillon, 2004 ; Codina, 2007 ; Neuville, 2008 ; Kamali et al., 2003 ; Faucon, 1997 ; Planel, 2002).

Lorsque le matériau cimentaire se retrouve en contact avec une solution ayant un pH plus faible ou une composition différente que celle de sa solution interstitielle (équivalent à 13), des transferts ioniques par diffusion auront lieu. Dû à ces transferts (entre l’environnement agressif et la solution porale de la pâte de ciment), l’équilibre entre les hydrates et la solution sera perturbé. Cet équilibre sera rétabli via des réactions de dissolution et/ou précipitation des phases minérales. La dégradation chimique d’une pâte de ciment se fait donc par un couplage diffusion-dissolution-précipitation (Adenot, 1992). La dégradation chimique qui a lieu durant la lixiviation est caractérisée par un phénomène de zonation qui représente une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, ettringite (AFt) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm)) et la décalcification des C-S-H dans la zone dégradée et entre lesquels la composition minéralogique est maintenue constante. La figure I-7 montre une coupe parallèle au sens de diffusion d’une pâte de ciment Portland après trois mois de lixiviation dans une eau désionisée à pH 7 (Adenot, 1992). Cette coupe permet d’identifier les différentes zones de dégradation de la surface vers le cœur sain et intact de l’échantillon.

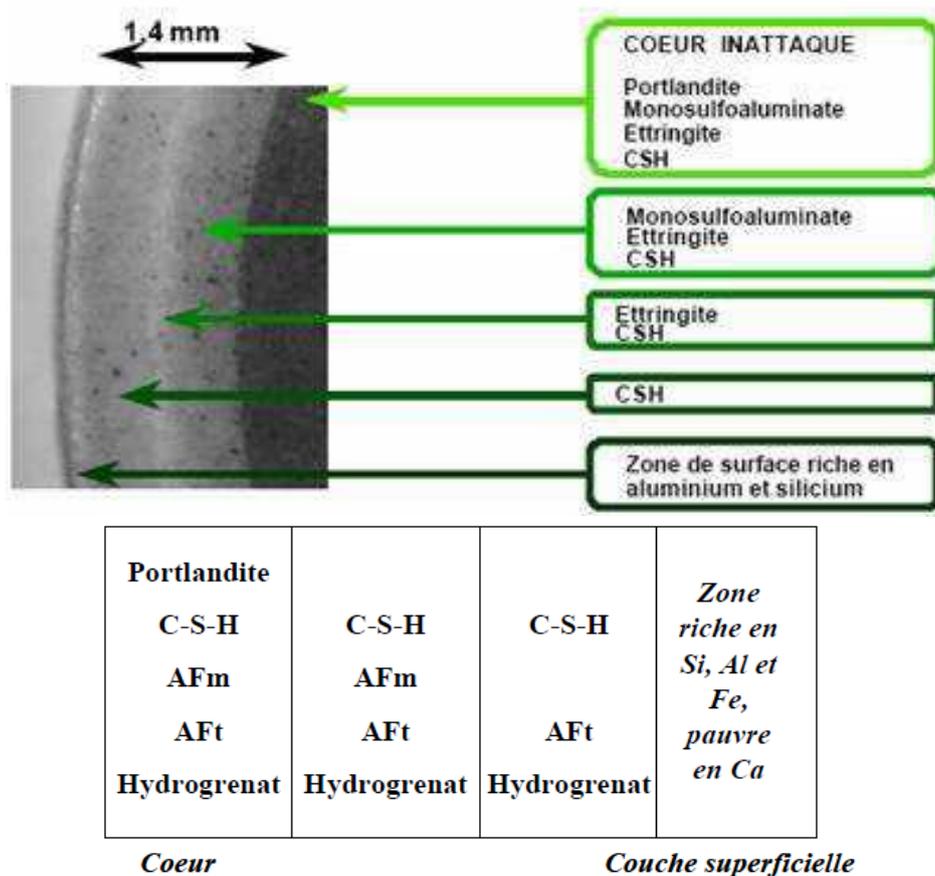


Figure I-7 : Coupe d’une pâte de ciment Portland après trois mois de lixiviation dans une eau désionisée à pH 7 (Adenot, 1992)

Pour une pâte de ciment Portland attaquée par l'eau pure, le pH de sa solution interstitielle commence à diminuer. Dès que le pH franchit la barrière de 12,5, la Portlandite qui est l'hydrate le plus soluble dans la pâte de ciment OPC commence à se dissoudre. L'interface entre le cœur sain et la zone altérée est délimitée par le front de dissolution de la Portlandite. La solubilité des hydrates présents dans la pâte de ciment est différente ainsi que leur domaine de stabilité de pH, ce qui entraîne l'apparition d'une succession de fronts de dissolution. Ainsi, la portlandite est le minéral le moins stable, suivi des C-S-H qui se décalcifient, puis de l'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) et enfin de l'AFt. Vu que la diffusion est l'étape la plus lente des réactions chimiques qui ont lieu, les flux de lixiviation seront donc imposés par cette réaction. L'analyse des lixiviats a montré que les quantités d'ions libérées par la pâte de ciment augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps (Figure I-8). Ceci est visible tant qu'une zone saine persiste et que la composition chimique de la solution agressive reste constante, pour une dégradation unidirectionnelle.

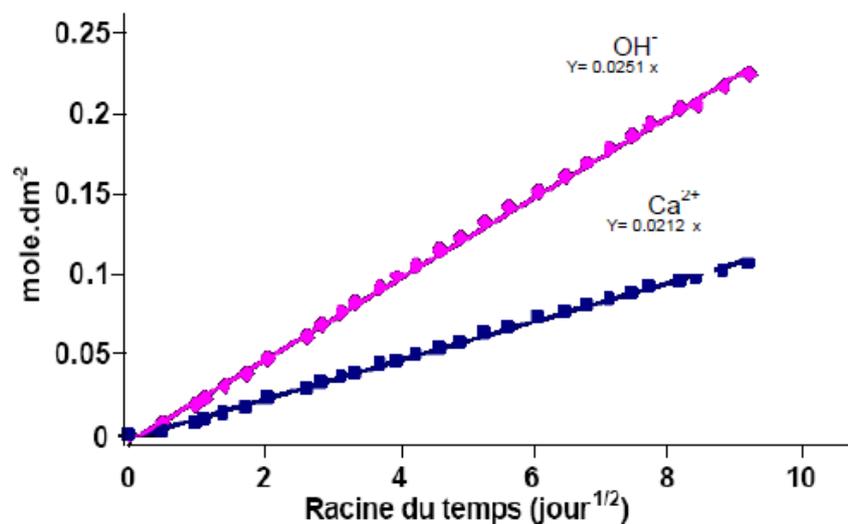


Figure I-8 : Quantités cumulées d'ions Ca^{2+} et OH^- relarguées par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau désionisée à pH 7 (Adenot, 1992)

En analysant les étapes de dégradation résumées dans la figure I-9 (Guillon, 2004), nous pouvons conclure que :

- la première espèce qui se dissout totalement est la portlandite ;
- simultanément à la dissolution de la portlandite se produisent aussi, avec des vitesses beaucoup plus lentes, les dissolutions partielles du monosulfoaluminate et des C-S-H

- de rapport $C/S = 1,65$, de façon à compenser le départ des ions aluminium, soufre et silice ;
- dès que la portlandite est totalement dissoute et pour compenser la demande en ions calcium, la décalcification se produit et conduit à la transformation du C –S –H de rapport $C/S = 1,65$ en C –S –H de rapport $C/S = 1,1$, de volume molaire plus faible ;
 - pour compenser la demande en calcium, le monosulfoaluminate se dissout aussi, partiellement, ce qui introduit un excès, dans la solution interstitielle, d'ions sulfate, et par conséquent la précipitation d'ettringite ;
 - lorsque les C – S – H se sont complètement décalcifiés, la cinétique de dissolution du monosulfoaluminate s'accélère, et donc aussi la cinétique de précipitation d'ettringite ;
 - le monosulfoaluminate est la seconde espèce à se dissoudre totalement ;
 - la dissolution totale du monosulfoaluminate induit le début de la dissolution de l'ettringite.

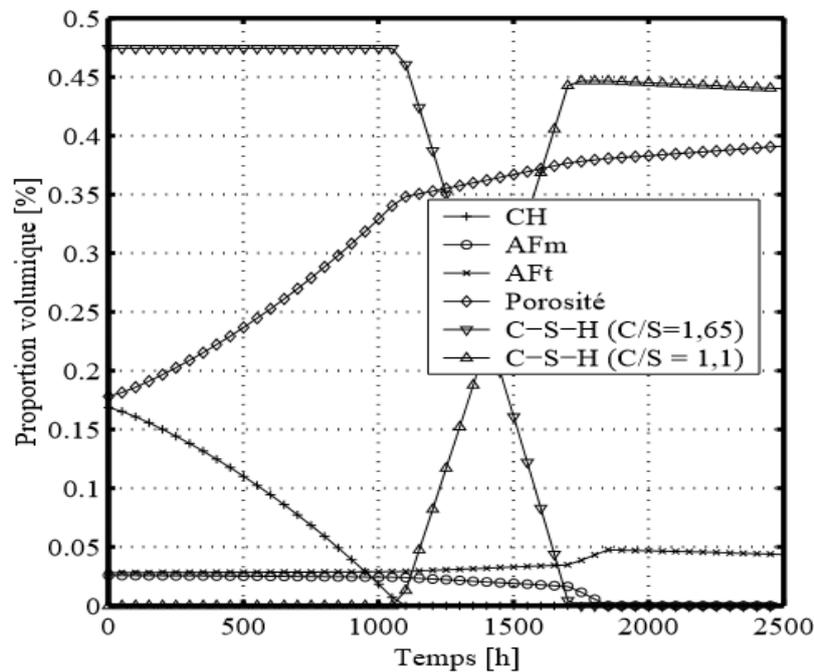


Figure I-9 : Evolutions en fonction du temps des proportions volumiques des principales phases solides et de la porosité d'une pâte de ciment Portland CEMI en fonction du temps à une profondeur donnée lors de la lixiviation par l'eau pure (Guillon, 2004)

4.3. Attaque sulfatique

L'attaque sulfatique est associée à la précipitation de produits sulfatés secondaires, d'une expansion importante et de la détérioration chimio-mécanique (modifications des propriétés de transport de la porosité, fissures, perte de résistance et de cohésion,...). Ceci peut conduire à la ruine du matériau cimentaire, à plus ou moins long terme en fonction de l'attaque (nature, teneur et concentration des sulfates au contact) et du ciment utilisé (type et rapport Eau/Ciment) (Khelifa, 2010). L'action des ions sulfates issus du gypse, utilisés comme retardateur de prise, ne présente pas un danger pour les bétons car l'hydrate formé est certes expansif, mais cristallise dans une pâte de ciment fraîche et plastique qui supporte les déformations induites. Par contre en cas d'attaque externe après la prise, la cristallisation de l'hydrate se fait dans la porosité d'une matrice peu déformable. L'expansion de l'ettringite peut alors donner naissance sur les parois du réseau poreux à des pressions de traction causant une expansion, une fissuration voire un éclatement du béton.

L'attaque sulfatique externe se produit lorsqu'un matériau cimentaire se trouve en contact direct avec une source de sulfate, comme dans les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration, les pluies acides (acide sulfurique) liées à la pollution industrielle atmosphérique. Elle peut être décrite selon trois processus permettant d'évaluer l'agression :

- Le transfert dans le milieu poreux des ions sulfates qui est contrôlé par la perméabilité et la diffusivité des matériaux ;
- Les réactions chimiques entre les composants de la pâte de ciment, qui dépendent du ciment utilisé, et de l'apport en ions SO_4^{2-} ;
- Le phénomène d'expansion, résultant de la cristallisation de nouveaux hydrates ;

La figure I-10 résume l'effet de SO_4^{2-} lors de la lixiviation d'une pâte de ciment dans une solution de Na_2SO_4 . Plusieurs différences sont observées entre le cœur inaltéré et la surface détériorée (Gollop et Taylor, 1992) :

- 1- Remplacement du monosulfoaluminate de calcium hydraté par de l'ettringite.

L'ettringite secondaire (SEF : Secondary Ettringite Formation) a lieu après la prise du ciment, pouvant entraîner des désordres macroscopiques irréversibles. Cette ettringite néoformée peut conduire à des gonflements dus à une réorganisation du matériau. En règle générale, dans les ciments, la teneur en gypse ou anhydrite est insuffisante pour transformer tous les aluminates en ettringite primaire. Le facteur limitant est donc la teneur en gypse. Dans ce cas l'ettringite réagit pour former le monosulfoaluminate. Mais si le matériau est mis en contact avec une source de sulfates, ces derniers

réagiront avec les aluminates pour former de l'ettringite. Le facteur limitant devient dans ce cas les aluminates (Bary et al., 2014).

- 2- Dissolution de la Portlandite ;
- 3- Décalcification partielle de la C-S-H ;
- 4- Précipitation du gypse près de la surface

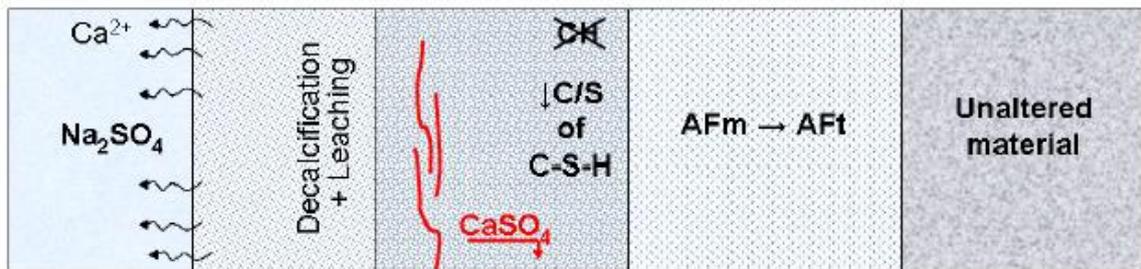


Figure I-10 : Formation des zones de dégradation dans une pâte de ciment OPC soumise au test d'attaque sulfatique après lixiviation dans une solution de Na_2SO_4 à 20°C (Gollop et Taylor, 1992).

4.4. Etude de durabilité des ciments CSA dans l'eau pure

Une étude de durabilité des ciments sulfoalumineux dans l'eau pure, a été menée par Berger *et al.* (Berger et al., 2013). Dans cette étude, deux ciments sulfoalumineux, un sans gypse et l'autre avec gypse ont subi le test de lixiviation dans l'eau pure pendant 3 mois. Les analyses des lixiviats ont permis de suivre l'évolution des quantités de Ca^{2+} , SO_4^{2-} et OH^- . Les résultats ont montré que la lixiviation est contrôlée par la diffusion. **La détermination de la profondeur de l'altération des pâtes de ciments sulfoalumineux est beaucoup plus difficile que celle des pâtes de ciments Portland vu que ces derniers contiennent de la Portlandite qui est un bon indicateur de la localisation des fronts de dégradation.**

La figure I-11 montre l'évolution minéralogique au sein de la pâte de ciment CSA (contenant 20% de gypse) après 3 mois de lixiviation.

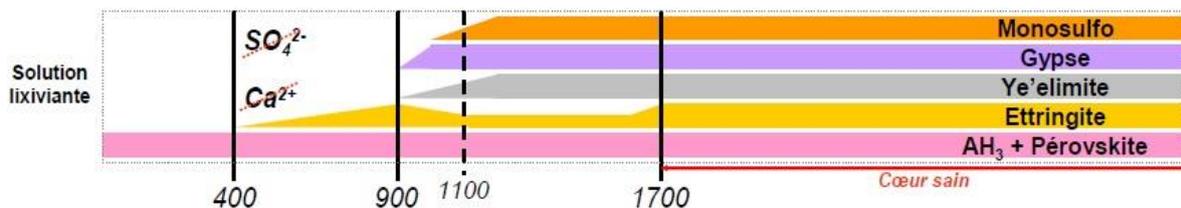


Figure I-11 : Evolutions minéralogiques dans les zones dégradées de la pâte de ciment CSA (20% de gypse) après 3 mois de lixiviation (Berger et al., 2013)

Le solide altéré montre la présence de trois zones essentielles :

1. Un cœur sain, qui est dense et non touché par la lixiviation et ne présente aucune altération
2. Une zone intermédiaire altérée, qui contient des hydrates absents de ceux présents dans le cœur sain. La porosité dans cette zone est proche de celle du cœur sain.
3. Une zone surfacique, très poreuse et fortement altérée par la lixiviation.

Les résultats de lixiviation de la pâte de ciment contenant du gypse peuvent révéler les évolutions minéralogiques suivantes (figure I-11) :

- Début de la dégradation à 1700 μm après une faible dissolution de l'AFt ;
- Dissolution de l'AFm et du gypse entre 1200 et 900 μm provoquant ainsi une réprécipitation de l'AFt ;
- Dissolution de l'AFt après épuisement de l'AFm et du gypse ;
- Présence de l' AH_3 , de la pérovskite et du C-A-S-H entre 400 μm et la surface du matériau.

5. Réaction Alkali-Silice : une pathologie du béton

De nombreuses pathologies peuvent affecter la pérennité d'un ouvrage en béton. La réaction alcali-granulats (RAG) et notamment la réaction alcali-silice (RAS) qui est la forme la plus répandue, est une des pathologies qui endommage le béton. Cette réaction implique une réaction entre les hydroxydes alcalins de la solution interstitielle et certaines phases de silice contenues dans les granulats, en présence de la portlandite et d'une forte humidité relative. Dans ce qui suit un état de l'art sur la RAS est élaboré afin de comprendre les mécanismes réactionnels de cette pathologie, ainsi que, le phénomène de gonflement et les principaux facteurs qui affectent la RAS.

5.1. Réaction alcali-silice : Origine et développement

De nombreuses structures en bétons, comme les barrages et les ponts, subissent une détérioration due à la réaction alcali silice. On peut citer par exemple, le pont Elgeseter au Norvège en 1990, une centrale hydroélectrique au Canada, barrage de Warsak au Pakistan... (Abbas et al., 2017 ; Krivenko et al., 2014).

La réaction alcali-silice (RAS) fait intervenir les trois constituants du béton : le squelette granulaire, la pâte de ciment hydratée et la solution interstitielle. Cette réaction a lieu lorsque certaines formes de silice dites silices « réactives », qui sont aléatoirement localisées dans le

granulat, réagissent avec les ions hydroxydes et alcalins de la solution interstitielle du béton, en présence de portlandite de la pâte de ciment et dans un environnement suffisamment humide (70 à 80% d'humidité relative). Le résultat de cette réaction, est le gonflement ainsi que la fissuration du béton qui est dû à la formation des produits expansifs (figure I-12).

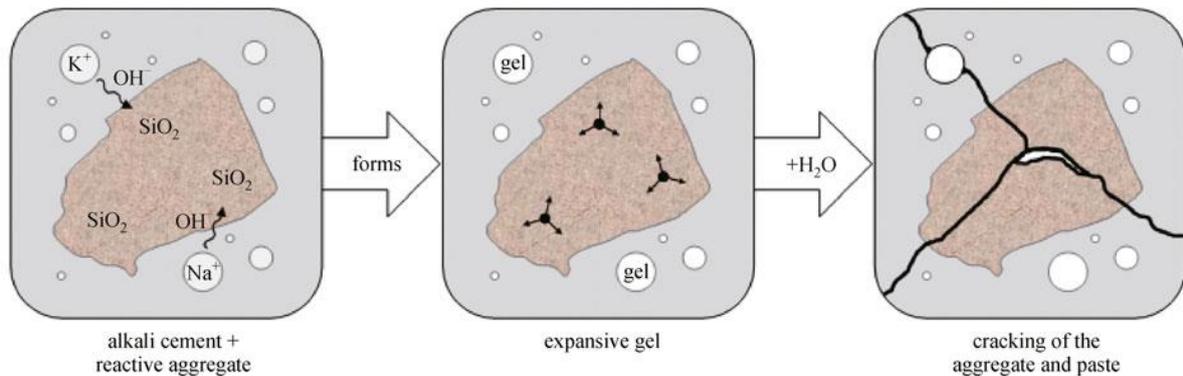


Figure I-12 : Processus de la réaction alcali granulat [72]

5.2. Facteurs influençant la RAS

Le déclenchement de la RAS exige l'association des quatre éléments suivants : de la silice réactive, des alcalins, du calcium et de l'eau (humidité). Sans ces éléments, la RAS n'aurait pas lieu (Rousselet, 2016 ; Moundoungou, 2010 ; Monnin, 2005 ; Boukari, 2011).

5.2.1. Silice réactive

La réactivité des granulats est en relation avec la nature de la silice qu'ils contiennent. La majorité des formes de la silice, ont le tétraèdre $\text{SiO}_{4/2}$ comme unité de base (figure I-13). Le silicium constitue le centre de ce tétraèdre alors que les atomes d'oxygène occupent les sommets (figure I-13a). Les atomes d'oxygène peuvent, soit être liés à deux atomes de silicium et ainsi être au sommet de deux tétraèdres, il s'agit alors d'oxygènes pontants, soit être liés à un seul tétraèdre et ainsi être non-pontant. Un tétraèdre donné est alors désigné selon le nombre d'oxygène pontants "n" qu'il possède en utilisant la notation Q_n (figure I-13b, I-13c, I-13d et I-13e). La liaison Si-O-Si est nommée liaison siloxane, alors que lorsque les oxygènes non-pontants sont liés à un atome d'hydrogène, le groupement résultant, Si-O-H, est nommé silanol (Flörke et al., 1991).

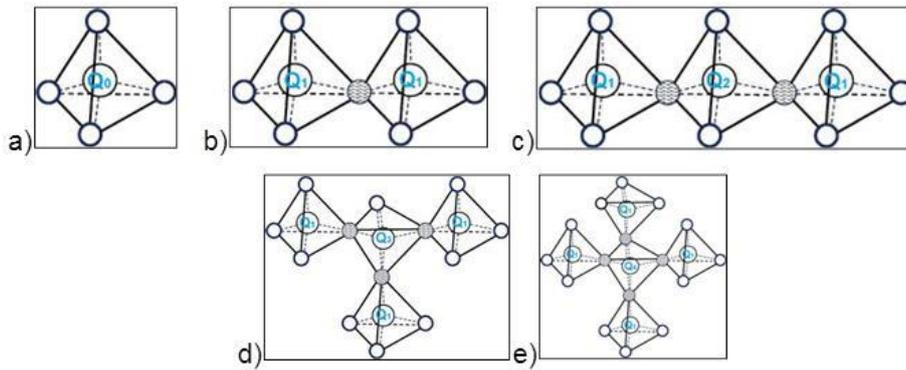


Figure I-13 : Assemblages possibles entre les tétraèdres de $SiO_{4/2}$ a) Q0, b) Q1, c) Q2, d) Q3 et e) Q4 (Moon et al., 2016)

La capacité de dissolution de la silice définit sa réactivité. Une bonne cristallinité de la silice lui permet de résister à l'altération, comme c'est le cas du quartz qui est un polymorphe de la silice. Alors que, si la matrice cristalline du quartz présente des défauts, il devient sensible vis-à-vis de la RAS. Ces défauts constituent un site préférentiel pour l'attaque de la silice par la solution interstitielle alcaline. Certaines roches peuvent s'avérer réactive en fonction de la forme et les caractéristiques de la silice qu'elles contiennent. De même la diminution de la taille des grains du quartz entraîne l'augmentation de la quantité des joints de grains qui constituent des zones de grand désordre cristallin qui peuvent être donc des sites d'attaques pour la RAS (Owsiak et Zapala-Slaweta, 2013 ; Leemann et Holzer, 2005).

5.2.2. Alcalins

Les alcalins proviennent principalement du ciment. Ces alcalins vont se dissoudre et s'associer aux ions hydroxydes pour donner à la solution interstitielle un pH entre 13 et 14. La teneur des alcalins provenant du ciment est généralement exprimée en oxyde de sodium équivalent Na_2O_{eq} (eq.15):

$$Na_2O_{eq} = Na_2O + 0.658 * K_2O \quad (eq.15)$$

Où Na_2O_{eq} est le pourcentage massique en oxyde de sodium équivalent, Na_2O le pourcentage massique en oxyde de sodium et K_2O le pourcentage massique en oxyde de potassium.

Des sources d'alcalins additionnelles peuvent être fournies par d'autres éléments du béton comme par exemple les granulats, les adjuvants, l'eau de gâchage, les additions minérales et par l'environnement (eaux salines...).

Il existe une teneur en silice réactive nommée pessimale, qui pour une quantité d'alcalin fixe, donne lieu à une expansion maximale. En dehors de ce point critique (correspondant à la quantité pessimale) l'expansion est minimale. La courbe d'expansion d'une éprouvette en

fonction de la teneur en silice réactive se présente alors sous la forme d'une courbe passant par un maximum, comme illustrée par la figure I-14: il s'agit de l'effet pessimum. Hobbs a décomposé ce phénomène en 4 régions (Hobbs, 1988) :

- Zone A : Les granulats contiennent peu de silice réactive, d'où la formation d'une faible quantité de produits de la RAS et donc pas d'effets dangereux sur l'éprouvette.
- Zone B : Les alcalins sont en excès par rapport à la silice réactive. Plus la quantité de silice disponible pour la réaction est importante, plus l'éprouvette gonfle pour atteindre un maximum qui est le point pessimal.
- Zone C : A partir du maximum de la courbe, la silice devient excédentaire par rapport aux alcalins. L'augmentation du taux de silice réactive augmente la capacité du milieu à neutraliser les alcalins sans effets délétères, c'est pourquoi l'expansion diminue jusqu'à atteindre un minimum.
- Zone D : La teneur en silice réactive est assez suffisante pour pouvoir neutraliser tous les alcalins présents ; aucune expansion n'est observée sur l'éprouvette.

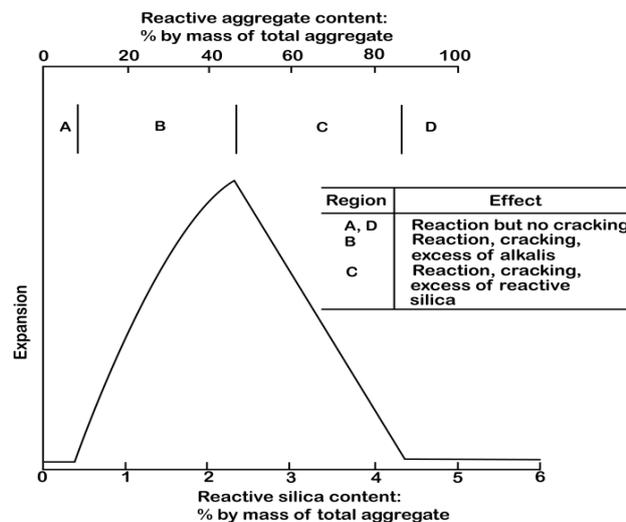


Figure I-14 : Effet pessimum pour une teneur en alcalin de 6kg/m^3 , avec $E/C = 0,5$ et $G/C = 2,75$ (Hobbs, 1988)

5.2.3. Calcium

Le calcium provient de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), qui est un produit d'hydratation du ciment. La chaux joue un double rôle. Elle est d'une part un réservoir à ions hydroxydes qui sont responsables de l'attaque du réseau siliceux (Prince et Perami, 1993). Et d'autre part un réservoir des ions calcium favorisant la formation d'une barrière de diffusion de type C-S-H

et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H autour des grains. La formation de cette barrière limite la diffusion de la silice dissoute vers la solution interstitielle. Tandis que les bases alcalines qui sont moins sensibles à cette barrière, peuvent pénétrer à l'intérieur des grains pour poursuivre l'attaque de la silice ce qui est à l'origine de leur gonflement (Chatterji et Thaulow, 2000 ; Rivard et al., 2002). De même la chaux est un réservoir d'ions calcium qui vont permettre la restitution des ions sodium et potassium par substitution de ces derniers dans les produits de la réaction ce qui les rend de nouveau libre pour la réaction (Krivenko et al., 2014 ; Poole, 1992).

5.2.4. Eau

L'eau est un élément important pour la RAS, puisqu'il constitue un vecteur de transport des hydroxydes alcalins, de la chaux et de la silice dissoute. L'eau peut provenir soit de l'environnement extérieur tel que l'humidité et la pluie (exogène), soit de l'eau de gâchage non consommée pendant l'hydratation du ciment et qui peut être suffisante pour obtenir une expansion significative sans apport de l'eau extérieure (endogène). Il existe un seuil d'humidité relative en dessous duquel aucune expansion n'est observée (Hornain, 1993 ; Olafsson, 1986). Pour le développement de la RAS, l'humidité relative doit être au-delà de 80% pour des températures entre 20 et 24°C (Olafsson, 1986).

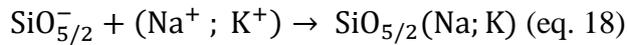
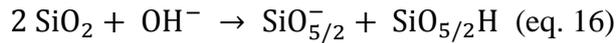
5.2.5. Température

La température, présente elle aussi, une influence sur la RAS, et cela en accélérant son démarrage. Il a été démontré par Bulteel *et al.* que lors de l'utilisation du granulats Silex, l'augmentation de la température accélère la cinétique de la réaction de dissolution sans modification dans le mécanisme réactionnel (Bulteel, 2000 ; Bulteel et al. 2002).

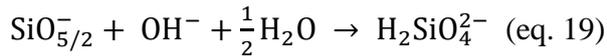
5.3. Mécanismes réactionnels

Différents modèles ont été décrits dans la littérature pour définir le mécanisme réactionnel de la RAS (Poole, 1992 ; Rodriguez et al., 1999 ; Wang et Gillot, 1991 ; Garcia-Diaz et al., 2006 ; Thomas, 2011). Ce processus est résumé par trois étapes essentielles (Bulteel et al., 2004) :

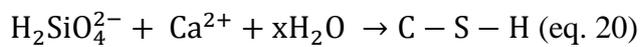
Étape 1 : La première étape de la RAS est lorsque la forme réactive de la silice entre en contact avec la solution alcaline de la pâte de ciment hydratée. Les ions OH⁻ présents dans la solution porale attaquent les groupements silanols et siloxanes du granulats réactif (eq. 16, 17 et 18)



Étape 2 : Formation de la silice dissoute suite à la poursuite de l'attaque des groupements silanols (eq. 19)



Étape 3 : Précipitation de la silice dissoute par les cations de la solution porale du béton entraîne la formation des phases C-S-H et/ou C-(N, K)-S-H (eq. 20, 21 et 22)



5.4. Mécanisme de gonflements

Différentes théories et mécanismes d'expansion sont proposés pour expliquer l'origine du gonflement. Ces théories seront présentées dans ce qui suit.

5.4.1. Phénomène double couche électrique

L'attaque du réseau siliceux à cause de la réaction alcali silice aboutit à la formation de silice colloïdale dont les charges négatives de surface sont compensées par les cations alcalins et les ions calcium qui sont disponibles localement dans la solution alcaline. Ainsi une double couche électrique se forme par les ions calcium, potassium et sodium à la surface des grains de silice pour neutraliser les charges négatives. Pour une solution riche en ions alcalins et pauvre en ions calcium le champ de force induit par la double couche électronique est globalement répulsif. Toutefois dans la zone où le processus de dissolution de la silice se déroule, l'augmentation du nombre de colloïdes va induire une diminution de l'épaisseur de la double couche autour des grains de silice. Les particules peuvent alors se rapprocher et lorsque les forces de Van Der Waals l'emportent sur les forces de répulsion, un gel dont la porosité est totalement saturée se forme (Rodriguez et al., 1999 ; Prezzi et al., 1997).

5.4.2. Gonflement osmotique

L'attaque des groupements silanols et des ponts siloxanes par les ions hydroxyles produit une altération du granulat et la formation de gels accompagnées par l'apparition de charges négatives. Afin de respecter l'électroneutralité, des ions alcalins solvatés diffusent dans les gels. Le potentiel chimique de la solution interstitielle est plus grand que celui de la solution absorbé par le gel. Cela provoque suite au phénomène d'osmose, un drainage depuis la solution interstitielle vers l'intérieur du gel. Cette absorption d'eau par les gels serait à l'origine du gonflement dans le cas où les contraintes générées seraient localisées dans un milieu confiné comme le granulat et la pâte de ciment (Poole, 1992 ; Dent Glasser et Kataoka, 1981).

5.4.3. Gonflement par pression de cristallisation

L'origine de ce type de gonflement est la pression de cristallisation engendrer par la formation des produits de la réaction (C-S-H /C-K-S-H) suite au mécanisme de dissolution-précipitation. La pression induite par la précipitation des C-S-H /C-K-S-H est donnée par la formule de Riecke (eq. 23):

$$P = -\Delta G / V_{\text{mol}} \text{ (eq.23)}$$

Où ΔG la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation et V_{mol} le volume molaire du précipité.

5.4.4. Gonflement granulaire

Le modèle de gonflement granulaire fait l'objet de trois approches :

a) Gonflement et bilan matière au sein du granulat (Chatterji, 1979 ; Chatterji et al., 1984 ; Chatterji et al., 1986 ; Chatterji et al., 1987 ; Chatterji et al., 1988) :

Ce mécanisme d'expansion est fondé sur la coexistence de deux flux de matière opposés :

- un flux « entrant » dans le granulat réactif. Ce flux est constitué d'ions alcalins, d'ions hydroxyles et de molécules d'eau. Ces ions neutralisent les silanols internes des granulats et contribuent à la formation des ions siliceux par cassure de liaisons siloxanes ;
- un flux « sortant » du grain réactif constitué d'ions siliceux provenant de la dissolution interne de la silice des granulats. Si le flux « entrant » d'ions est supérieur au flux « sortant », il y a accumulation d'espèces au sein du granulat réactif conduisant à son expansion.

Les ions siliceux précipitent pour former en périphérie du grain une barrière de diffusion constituée de C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H. Lorsque l'épaisseur de la barrière de diffusion sera suffisante, la diffusion des ions siliceux vers l'extérieur sera ralentie.

b) Gonflement structural (Garcia-Diaz et al., 2006) :

Ce processus réactionnel est constitué des étapes suivantes:

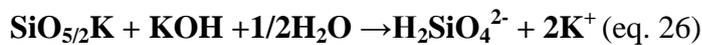
- Etape 1 : neutralisation des silanols par les alcalins :



- Etape 2 : rupture des ponts siloxanes par les ions hydroxyles



- Etape 3 : dissolution de la silice due à la poursuite de l'attaque des Q3 par les ions hydroxyles et formation des ions siliceux dans la solution des pores du béton :



La formation des produits silico-alcalins (étape 2) qui sont constitués d'abondants tétraèdres Q3 est à l'origine du gonflement qui est dû à l'augmentation du volume granulaire.

c) Formation de gels hydratés expansifs conditionnée par l'existence d'une barrière semi-perméable (Ichikawa et Miura, 2007 ; Ichikawa, 2009) :

Le mécanisme de gonflement décrit est illustré par la figure I-15.

La précipitation de deux types de phases C-S-H et/ou C-K-S-H à la surface du grain de silice:

- des silicates alcalins hydratés « matures » directement en contact avec la pâte de ciment ;
- des silicates alcalins hydratés « immatures » entre les C-K-S-H « matures » et le grain de silice formant ainsi une barrière fine et rigide.

Cette barrière rigide formée agit comme une membrane semi-perméable qui permet la pénétration des alcalins dans le granulat, mais ne permet pas la diffusion du gel dans la solution interstitielle.

Par la suite, l'accumulation du gel silico-alcalin expansifs à l'interface granulat-barrière rigide, permettrait de générer une augmentation de la pression dans le granulat. La pression générée serait à l'origine du gonflement et de la fissuration.

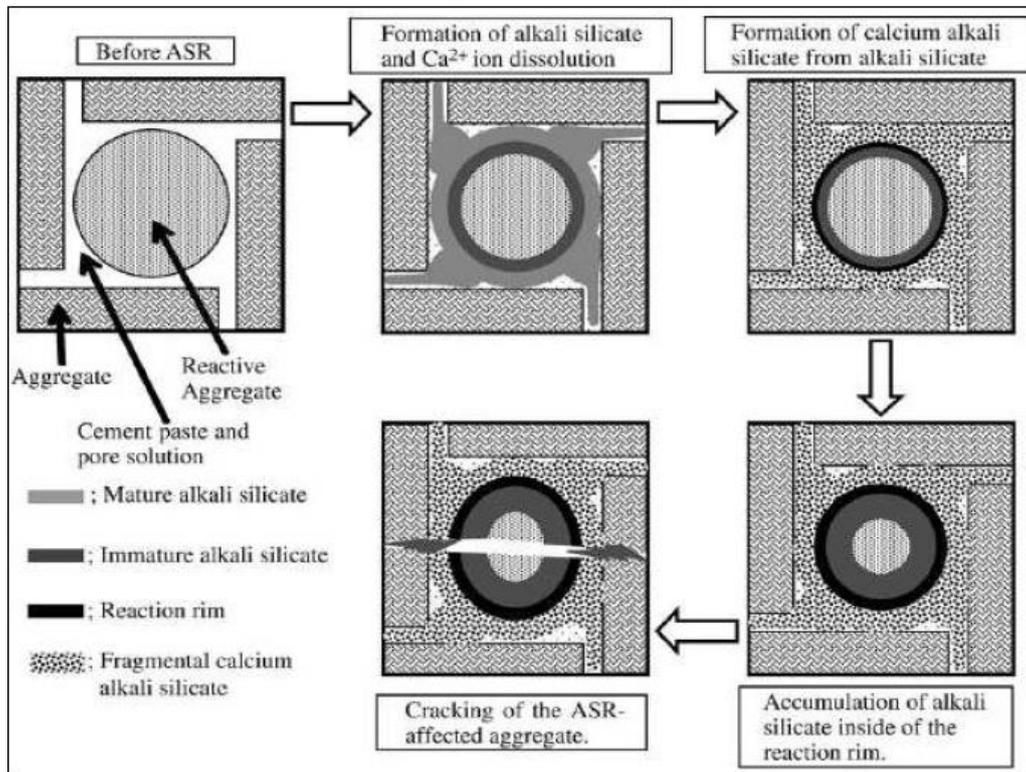


Figure I-15 : Modèle de gonflement dû à la RAS (Ichikawa et Miura, 2007).

5.5. Méthodes d'inhibition de la RAS

Plusieurs études ont été menées dans le but d'inhiber la RAS dans le béton, et de donner des recommandations afin de prévenir les dangereuses conséquences de cette réaction. Parmi les méthodes d'inhibition, on peut citer par exemple les additions minérales telles que les matériaux cimentaires de substitution SCM, pouzzolanes, fumée de silice et la cendre volante. De même l'addition de lithium présente une autre méthode pour réduire l'effet de la RAS.

5.5.1. Inhibition par les additions minérales

Thomas (Thomas, 2011) montre que les SCM comme la fumée de silice, la cendre volante ainsi que la pouzzolane naturelle, contrôlent l'expansion qui est dû à la RAS. Plusieurs mécanismes d'inhibition sont proposés par la littérature, comme par exemple :

1. Fixation des alcalins : ce qui limite leur disponibilité pour réagir avec les granulats réactifs. La substitution du clinker par des additions minérales permet de diminuer le largage des alcalins dans la solution interstitielle vu que les SCM peuvent contenir moins d'alcalins que le clinker. En parallèle, les produits générés suite à la réaction pouzzolanique ont une plus grande capacité de rétention d'alcalins par rapport aux

produits d'hydratation du ciment et aux produits de la RAS (Hong et Glasser, 1999 ; Wei et al., 2006).

2. Diminution de la Portlandite (provenant de l'hydratation du ciment) dans la solution interstitielle : Chatterji *et al.* montrent que la lixiviation de la portlandite du béton, réduit l'expansion qui est due à la RAS et que la silice réactive ne cause pas une expansion grave en absence du calcium dans le liant (Chatterji, 1979). Ainsi l'ajout de SCM diminue la portlandite, premièrement par effet de dilution et deuxièmement par sa consommation durant la réaction pouzzolanique pour former un gel C-S-H.
3. Diminution de la perméabilité : Certaines additions minérales comme la cendre volante, défavorisent la formation du réseau poreux, ce qui limite par la suite la migration des ions alcalins dans la pâte vers les granulats réactifs (Wei et al., 2006). Cette diminution de mobilité ionique est due à une perméabilité plus faible de la pâte cimentaire.

L'efficacité des SCM dans l'atténuation de la RAS dépend de sa composition. Le niveau d'addition de SCM requis, augmente avec l'augmentation (Thomas, 2011) :

- a) Des alcalins provenant du ciment Portland et qui sont disponibles pour la RAS
- b) Les alcalins provenant des SCM
- c) La réactivité des granulats
- d) Le rapport CaO/SiO_2 du SCM

5.5.2. Inhibition par le lithium

L'addition du lithium présente elle aussi, une méthode d'inhibition de la RAS. Plusieurs mécanismes d'inhibition sont proposés par la littérature, comme par exemple ceux qui sont basés sur l'augmentation de la stabilité de la silice qui est due à la réduction du pH de la solution interstitielle ou bien au changement de sa composition chimique (Bérubé et al., 2004). Il a été aussi démontré que des produits contenant de la silice et du lithium se forment sur la surface des grains de silice réactive, constituant ainsi une barrière protectrice contre les ions Na^+ et K^+ [79]. Bulteel *et al.* (Bulteel et al., 2010) ont montré que cette inhibition est due à la faible génération des produits de la RAS.

6. Conclusion et objectifs de cette thèse

Jusqu'aujourd'hui il n'existe pas une norme qui contrôle la composition en phase du ciment sulfoalumineux comme c'est le cas pour le ciment Portland dont sa composition est bien

définie par des aspects normatifs (Álvarez-Pinazo et al., 2012). Or la composition du ciment sulfoalumineux (la composition du clinker ainsi que le pourcentage de gypse ajouté) est un paramètre critique qui contrôle sa réactivité, ses performances mécaniques, ainsi que sa durabilité. De même les propriétés des matériaux cimentaires sont influencées par la quantité d'éléments traces introduites lors du traitement des déchets riches en ces éléments. L'état de l'art a montré que deux méthodes existent pour le traitement des déchets riche en éléments traces : soit par stabilisation/solidification, soit par valorisation dans le cru. Dans le cas du Zn, il a été déjà démontré qu'avec le ciment OPC, seul la valorisation dans le cru est possible et une valeur limite a été identifiée. Contrairement au ciment OPC, la stabilisation/solidification du Zn dans le ciment CSA est efficace. Mais aucun travail n'a été fait pour identifier les valeurs limites en Zn lorsqu'il est introduit en tant que matières premières durant la clinkérisation du clinker CSA. Le premier axe de cette thèse a donc pour objectif d'étudier l'influence de la composition des ciments sulfoalumineux (contenant entre 25 et 75% de ye'elimate) sur leurs propriétés hydrauliques et mécaniques ainsi que sur la valeur limite en un élément trace qui est le zinc.

La littérature montre aussi qu'il a un recul vis-à-vis de la durabilité des ciments CSA ainsi que sur leurs mécanismes de dégradation. Cela est dû au fait que, ce type de ciment est relativement récent, et il présente une large variabilité dans sa composition ce qui complique la réalisation des études. Par conséquent, après la synthèse des différentes compositions de ciment sulfoalumineux, une étude de l'influence de la variabilité de ces ciments sur leurs durabilités dans l'eau pure et dans l'eau sulfatée a été effectuée. Un ciment commercial Alpenat® de Vicat a été utilisé comme référentiel. De même, un petit volet est ouvert sur l'impact environnemental des ciments contenant du Zn lors de leur lixiviation dans l'eau pure.

A la fin, une étude de cas d'une pathologie - qui est la réaction alcali silice - a été réalisée avec le ciment commercial Alpenat® de Vicat et un granulats réactif de type Silex. Il n'existe nulle part dans la littérature des travaux qui utilise le ciment sulfoalumineux dans les études de la réaction alcali silice. Par contre les études bibliographiques ont montré dans un autre contexte que, la haute teneur en alcalins, le haut pH et la présence de la Portlandite sont parmi les facteurs essentiels pour le développement de cette pathologie. Le ciment CSA paraît intéressant pour réduire la RAS vu que les facteurs essentiels pour le développement de cette pathologie sont absents dans ce type de ciment. Nous avons constaté après la synthèse bibliographique que :

- Les ciments CSA sont connus pour contenir des quantités minimales d'alcalins, par conséquent la quantité de ces derniers apportés par le ciment CSA est négligeable (Quillin, 2001 ; Ioannou et al., 2015)
- La quantité de Portlandite produite durant l'hydratation du ciment CSA est très faible vu l'absence de C_3S et la faible teneur en C_2S (Juenger et al., 2011 ; Berger et al., 2013)
- Par conséquent, le pH de la solution interstitielle d'une matrice cimentaire à base de ciment CSA est très faible par rapport à celui du ciment OPC (García-Maté et al., 2012 ; El-Alfi et Gado, 2016 ; Zhou et al., 2012 ; Zhou et al., 2006 ; Pelletier-Chaignat et al., 2012 ; Li et al., 2015). Le faible pH de la solution porale du ciment CSA peut présager que la RAS sera moins importante avec ce type de ciment.

Matériels et méthodes

CHAPITRE II - MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre comporte trois parties : la première concerne la synthèse des ciments sulfoalumineux avec et sans Zn. Les techniques utilisées pour la caractérisation des ciments, pour l'étude de leurs propriétés hydrauliques et mécaniques ainsi que pour la détermination de la valeur limite y seront présentées. La seconde partie traite la durabilité des ciments. Cette partie est elle-même divisée en deux sous parties suivantes : l'étude de la durabilité des pâtes de ciment sulfoalumineux : 1) dans l'eau pure, 2) dans l'eau sulfatée. La dernière partie de ce chapitre présente la démarche expérimentale suivie pour étudier la réaction alcali silice dans les mortiers.

1. Synthèse des ciments sulfoalumineux CSA

Cette partie se concentre en premier temps sur la synthèse des clinkers CSA à l'échelle du laboratoire. Puis, dans un second temps, une étude calorimétrique est réalisée afin de comprendre les mécanismes d'hydratation de ce type de ciment et afin de pouvoir choisir un taux de gypse optimal pour la fabrication des ciments CSA. Enfin, des clinkers dopés au zinc sont fabriqués dans le but d'étudier la possibilité de valorisation des déchets riches en cet élément en les incorporant dans le clinker du ciment CSA. Dans cette même démarche, l'influence de la variabilité dans la composition du ciment CSA sur la valeur limite en zinc est étudiée.

1.1. Synthèse des clinkers témoins

Le clinker fabriqué est un clinker sulfoalumineux. En général, les ciments CSA présentent une variabilité au niveau du taux de y 'elimite, nous avons donc décidé d'étudier trois compositions qui couvrent une variabilité du taux de y 'elimite entre 25 et 75% en masse. Les clinkers synthétisés au laboratoire sont des clinkers modèles qui contiennent de la y 'elimite ($C_4A_3\dot{S}$), de la bélite (C_2S), et 2% d'anhydrite ($C\dot{S}$). La composition minéralogique des clinkers témoins est représentée dans le tableau II-1. La désignation CSA75 représente un clinker CSA témoin qui contient 75 % en masse de y 'elimite. La même désignation est donnée pour les autres références.

Tableau II-1 : Composition minéralogique des 3 clinkers CSA témoins

Références	Composition minéralogique		
	$C_4A_3\check{S}$	C_2S	$C\check{S}$
CSA75	75	23	2
CSA50	50	48	2
CSA25	25	73	2

1.1.1. Méthode de fabrication du ciment sulfoalumineux

La fabrication du ciment sulfoalumineux au laboratoire passe par plusieurs étapes :

- Préparation du cru
- Cuisson du clinker
- Broyage du clinker
- Gypsage

a) Préparation du cru

Les matières premières utilisées pour la fabrication du clinker CSA sont des produits purs de marque Panreac (tableau II-2).

Tableau II-2 : Produits chimiques utilisés lors de la préparation du cru

Composés	Al_2O_3	$CaCO_3$	SiO_2	$CaSO_4.2H_2O$	ZnO
Pureté (%)	100	99	98,4	100	99

La démarche suivie lors de la préparation du cru est la suivante:

- 1- Préparation de la barbotine : les matières premières utilisées sont sous forme de poudre, par conséquent, l'obtention d'un mélange homogène par voie sèche est difficile. Pour faciliter l'homogénéisation du mélange, le malaxage est fait par voie humide par ajout d'eau. Ensuite le mélange de matières premières et de l'eau est passé aux ultra-sons pendant quelques minutes pour une meilleure homogénéisation.
- 2- La formation des pastilles : Après séchage du cru, des pastilles sont formées à l'aide d'une presse manuelle avec une pression de 5 kN (figure II-1). Cette étape a pour objectif de favoriser les réactions entre les matières premières et d'améliorer la cuisson.

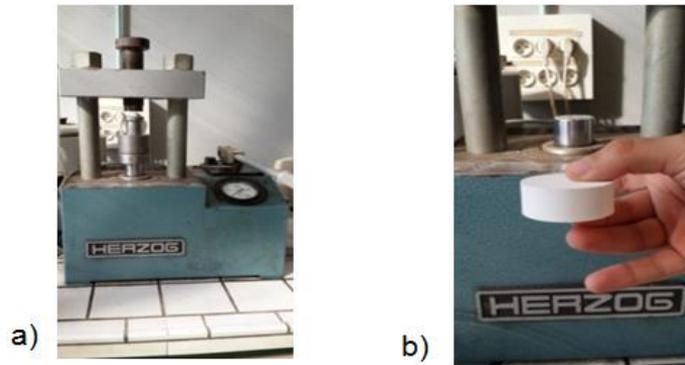


Figure II-1 : a) Presse utilisée pour la fabrication des pastilles; b) pastilles formée à partir du cru

b) Cuisson du clinker

Il y a deux paramètres à maîtriser afin d'obtenir une meilleure cuisson : la température et la durée du palier de clinkérisation. Ces deux paramètres sont importants vu qu'ils influencent la manière dont les différents éléments du cru vont se combiner entre eux pour former les phases minéralogiques. La cuisson du clinker au laboratoire est effectuée dans un four électrique à sole amovible avec chargement par le dessous, de type Carbolite pouvant atteindre une température maximale de 1700 °C (figure II-2a). Les creusets servant à la cuisson des clinkers sont formés en platine. Dans ce travail, tous les clinkers préparés ont subi la même cuisson. La température du palier de cuisson est de 1300 °C. Cette température est choisie en se basant sur la littérature qui indique qu'une température entre 1250-1300 °C est suffisante pour la synthèse du clinker CSA. Deux rampes de température ont été utilisées (figure II-2b). Tout d'abord les pastilles sont cuites jusqu'à 850 °C avec une vitesse de 15 °C/min, puis de 850 °C à 1300 °C avec une vitesse de 8 °C/ min. Après un palier de 40 minutes maintenu sur la température de clinkérisation de 1300 °C, le clinker est laissé pour se refroidir lentement dans le four.

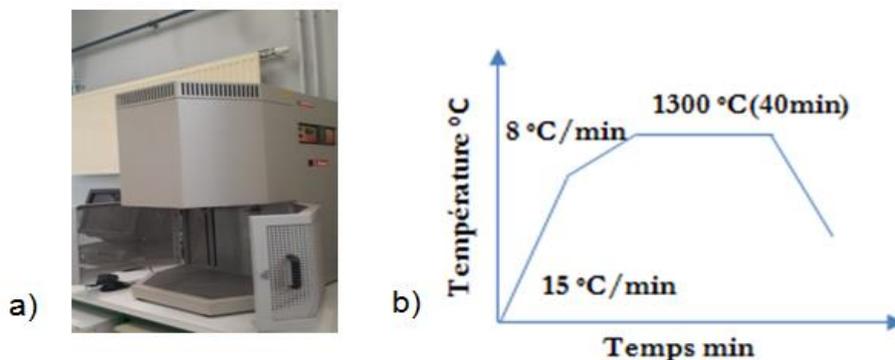


Figure II-2 : (a) Four utilisé pour la cuisson ; b) Programme de température appliqué

c) Méthode de broyage

Le clinker synthétisé est ensuite broyé dans un broyeur à anneau Retsch RS. La valeur de la surface spécifique de Blaine visée est de $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$. Essentiellement, il y a deux cycles de broyage. Le premier cycle est de 30 secondes à une vitesse de 700 trs /min, pour réduire le clinker grossièrement en poudre. Une fois transformée en poudre, un agent de mouture commercial (50 microlitres pour 100g de clinker) a été ajouté afin de faciliter le broyage et empêcher le colmatage des particules sur les parois de la jarre. Le deuxième cycle est de 10 secondes à la même vitesse que le cycle précédent. A ce stade, il faut vérifier la surface spécifique de Blaine afin de voir si le broyage était suffisant. Si la valeur de la Blaine obtenue n'est pas égale à $3500 \text{ cm}^2/\text{g} \pm 100$, un troisième cycle de broyage doit être effectué. Après chaque cycle la valeur de Blaine est vérifiée pour atteindre la valeur recherchée.

Surface spécifique de Blaine

La surface spécifique (finesse Blaine) permet de mesurer la finesse de mouture d'un ciment. La notion de finesse de mouture est liée à la notion de "surface spécifique" qui désigne le total des aires de tous les grains contenus dans une quantité unité. Cette aire est d'autant plus grande que les grains sont plus petits, donc que la finesse de mouture est grande. Il est connu, par ailleurs, que la vitesse d'écoulement d'un fluide à travers un corps granulaire est d'autant plus faible que les grains qui composent ce corps sont plus fins : cette vitesse décroît donc quand la finesse de mouture augmente.

La surface spécifique et la vitesse d'écoulement sont liées à un même facteur la finesse de mouture. Il est possible de déterminer la surface spécifique d'un corps granulaire en mesurant la vitesse d'écoulement de l'air à travers ce corps; et cette surface massique caractérise la finesse de mouture. Donc le principe consiste à faire passer, dans des conditions bien définies, une certaine quantité de ciment et mesurer le temps de passage, et en déduire la surface spécifique par application d'une formule empirique. Le matériel utilisé est le perméabilimètre BLAINE. Le ciment est placé dans une cellule, dont le volume est limité par un piston (piston qu'on enlève lors de l'essai).

Cette cellule est placée dans l'ajutage conique d'un tube en verre formant manomètre en U; ce tube comporte 4 traits repère. Le liquide de ce manomètre en U peut être inspiré par une poire munie d'une soupape, à l'extrémité d'un tube comportant un robinet. La cellule est un tube métallique, dont le volume est limité par une grille (trous diam. 1 mm) à la partie inférieure, et un piston à la partie supérieure (Il faut placer deux rondelles de papier filtre,

pour éviter toute perte de ciment). La vitesse d'écoulement de l'air à travers le ciment dépend du tassement de ce ciment dans la cellule, donc de la quantité de ciment qu'on y introduit. Cet état de tassement est caractérisé par sa porosité n .

La masse du ciment est déterminée par :

$$m = m_{\text{vabs}} \times V_{\text{absm}} \text{ eq.27}$$

$$m = m_{\text{vabs}} \times (V_{\text{app}} - V_{\text{vides}}) \text{ eq. 28}$$

Le volume apparent est le volume V de la cellule, et $V_{\text{vides}} = n \times V_{\text{app}}$ eq. 29

$$m = m_{\text{vabs}} (V - n \times V) \text{ eq. 30}$$

$$m = m_{\text{vabs}} \times V \times (1-n) \text{ eq. 31}$$

On opère généralement à porosité constante, avec $n = 0,5$. Il faut donc déterminer la masse volumique absolue du ciment (volumétre de Le Châtelier) et le volume de la cellule (détermination directe).

d) Gypsage

Comme déjà indiqué dans l'étude bibliographique, le taux de gypse a une influence directe sur l'hydratation, pour cela il faut bien maîtriser la quantité qu'il faut ajouter au clinker. Un rapport molaire, $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SO_3 provient du gypse) est déjà mis en place pour le ciment Portland (Bhatty, 2006). La quantité de gypse à ajouter ne dépend donc que de la teneur en Al_2O_3 dans le ciment OPC. Nous avons tenté d'adapter ce rapport au ciment CSA pour estimer le taux de gypse qu'il faut ajouter. Notre démarche consiste à tester des quantités croissantes de gypse puis à comprendre l'hydratation du ciment en fonction de l'art. Dans un premier temps, on note que contrairement au clinker OPC, le clinker CSA contient aussi des sulfates dans une phase anhydre qui est la ye'elinite. Il convient de considérer donc la totalité de sulfate pour le calcul du rapport molaire $\text{SO}_3(\text{total})/\text{Al}_2\text{O}_3$;

où $\text{SO}_3(\text{total}) = \text{SO}_3(\text{gypse}) + \text{SO}_3(\text{clinker})$ (eq. 32)

Nous avons choisi de travailler sur 3 taux de gypse qui dépendent des équations d'hydratation du ciment CSA (équation 1-3) et du rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Si on cumule le SO_3 provenant du gypse et celui provenant de la ye'elinite, ces taux de gypse correspondent à un rapport $\text{SO}_3(\text{total})/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,5 ; 0,7 et 1 respectivement. Avec notre méthode de calcul du taux de SO_3 disponible, on a balayé les 3 cas de figures (qui sont en rapport avec les 3 équations d'hydratation du ciment CSA) qui sont les suivants : $\text{SO}_3(\text{total})/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,66$; $0,66 < \text{SO}_3(\text{total})/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ et $\text{SO}_3(\text{total})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$.

Les ciments sulfoalumineux sont distingués des clinkers par ajout de la lettre G suivi de la valeur du rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilisé et multiplié par 10. Par exemple CSA75G07 désigne un ciment fabriqué à partir d'un clinker contenant 75% en masse de ye'elimate pour lequel nous avons ajouté du gypse selon un rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7$.

Le tableau II-3 suivant montre le pourcentage de gypse qu'il faut ajouter à chaque composition et pour chaque rapport.

Tableau II-3 : Pourcentage de gypse qu'il faut ajouter aux 3 témoins pour chaque rapport.

Rapport $\text{SO}_3(\text{total})/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pourcentage de gypse ajouté		
	CSA75	CSA50	CSA25
0,5	7,7	4,48	1,02
0,7	17,7	11,86	5,14
1	29,19	21,02	10,71

1.2. Synthèse des clinkers dopés au zinc

Dans le but de déterminer la valeur limite en zinc dans chacune des trois compositions de référence (25, 50 et 75% de ye'elimate) et dans le but de déterminer l'influence de la variation de la composition sur cette valeur, des clinkers dopés au zinc ont été synthétisés.

Pour rappel la valeur limite désigne la quantité maximale des éléments traces qui peut être incorporée dans le clinker, sans que la stabilité des phases présentes dans le clinker soit modifiée, et sans que cela engendre l'apparition d'une nouvelle phase. Cette même définition a été adoptée par le passé dans des études concernant le ciment Portland (Gineys, 2011, Gineys et al. 2011a et b, Gineys et al., 2012 ; Gineys et al., 2010). Dans ce but, le zinc est ajouté en tant qu'oxyde de zinc (ZnO) (pour négliger l'effet du contre ion) dans le cru de chaque composition (25, 50 et 75% en masse de ye'elimate) avec les matières premières, et en des quantités croissantes (0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 2% de Zn). La lettre Z figure dans la désignation de ces clinkers contenant du Zn. Cette lettre est suivie par le pourcentage de Zn introduit multiplié par 10. A titre d'exemple, CSA75 désigne le clinker témoin de la formulation contenant 75% de ye'elimate et CSA75Z01 désigne le même clinker mais avec 0,1% de Zn en plus. En ce qui concerne la fabrication de ces clinkers dopés, elle est exactement la même que celle des clinkers témoins (§ 1.1.1.).

1.3. Méthodes de caractérisation des clinkers et des ciments CSA synthétisés

Une fois les clinkers synthétisés et le taux de gypse fixé, tous les clinkers (témoins et dopés en Zn) ainsi que les ciments résultants ont été caractérisés.

1.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses DRX sur poudre, ont été réalisées en utilisant l'appareil Bruker D2 Phaser avec une source en Cuivre. C'est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. La méthode générale consiste à envoyer des rayons X sur l'échantillon et à détecter l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».

Ces analyses sont effectuées sur :

- Les clinkers témoins pour vérifier la méthode de cuisson et la présence des trois phases minéralogiques visées : $C_4A_3\check{S}$, C_2S et $C\check{S}$.
- Les formulations contenant du Zn avec tous les pourcentages (0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 2%), pour déterminer la valeur limite de Zn qu'on peut ajouter à chaque témoin sans engendrer des modifications dans les phases.
- Les pâtes de ciments, après arrêt d'hydratation qui vont permettre de suivre l'hydratation et voir l'évolution des phases.

Pour les analyses DRX sur les pâtes de ciments, un arrêt d'hydratation a été effectué auparavant. La méthode d'arrêt d'hydratation utilisée est celle du séchage à l'isopropanol (Bresciani, 2009), elle comprend les étapes suivantes :

- Broyage grossier de l'échantillon après gâchage quand cela est nécessaire ;
- Ajout de 50 ml de l'isopropanol à la pâte de ciment avec agitation ;
- On laisse dans l'isopropanol 5 minutes en agitant de temps en temps ;
- Filtration sur Büchner;
- Récupération de la poudre et la conservation dans un flacon ouvert dans un dessiccateur sous vide.

1.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations de microstructure sont réalisées à l'aide du microscope électronique à balayage MEB de type Hitachi S-4300SE/N couplé à un détecteur EDS dans le but de faire des analyses chimiques locales. Ces observations sont conduites sur des clinkers témoins (CSA50 et CSA75).

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée. Le traitement des signaux X (émis par la désexcitation des atomes ionisés suite à une interaction inélastique) permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique ce qui permet une analyse qualitative.

1.3.3. Calorimétrie isotherme

L'hydratation du ciment étant une réaction exothermique, le dégagement de chaleur donne des informations sur la cinétique de l'hydratation des constituants du ciment. Nous avons suivi l'hydratation par calorimétrie isotherme à 20 °C.

Le calorimètre utilisé est un calorimètre isotherme confectionné par le technicien de laboratoire de Génie Civil & Environnemental de l'IMT Lille Douai. Ce calorimètre est formé de deux cellules en aluminium à l'intérieur desquelles est placé un fluxmètre qui lui aussi est placé dans une cellule en plastique. Ces cellules sont isolées de l'extérieure par un système de "Water-cooling" qui permet de maintenir une température régulée (20°C dans notre cas) par circulation de l'eau dans un tuyau qui enrobe les cellules. Les fluxmètres sont reliés à un système d'acquisition qui mesure le flux thermique et convertit les valeurs analogiques en valeurs numériques afin d'avoir les résultats sur l'ordinateur. 6g de ciment sulfoalumineux, sont mélangé avec de l'eau déminéralisée déjà conservée à 20°C, selon le rapport E/C= 0,6 puis la pâte formée est versée directement dans la cellule en plastique du calorimètre.

1.3.4. Performances mécaniques

Le test des performances mécaniques du ciment se fait en mesurant sa résistance mécanique à la compression. Vu les faibles quantités de clinker synthétisées au laboratoire, la résistance à la compression est déterminée sur des petites éprouvettes cubiques de pâte de ciment de dimensions 1×1×1 cm. Les ciments CSA synthétisés sont mélangés manuellement avec de l'eau (rapport E/C de 0,5) pendant une minute lentement, puis une minute rapidement après 30 secondes de repos. La pâte est ensuite mise en place dans un moule en polytetrafluoroéthylène (PTFE) confectionné à cet effet au sein du laboratoire. Le remplissage des moules a été effectué à l'aide d'une table vibrante. Une fois le remplissage des moules terminé, ils ont été placés pendant 24 heures à 80% d'humidité et à 20°C. Une fois démoulées, elles sont conservées dans une salle climatisée à 20°C et 80% d'humidité. La résistance à la compression est déterminée après 1, 2, 7 et 28 j. Une presse Wykeham Farrance équipée soit d'un anneau de 2 kN pour les essais à court terme, soit d'un anneau à 5 kN pour les essais à plus long terme. Le test est réalisé à chaque fois sur trois micro-éprouvettes et la valeur de la RC sera la moyenne des trois valeurs obtenues.

2. Durabilité des ciments CSA

Deux environnements ont été mis en question : le premier milieu contient de l'eau pure et le second contient de l'eau sulfatée afin de simuler l'attaque sulfatique.

2.1. Durabilité dans l'eau pure et dans l'eau sulfatée

L'objectif de cette partie est en premier lieu l'étude de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux synthétisés (50 et 75% en masse de ye' elimate) sur sa dégradation dans deux milieux : eau pure et eau sulfatée, tout en prenant un ciment CSA commercial Alpenat® comme référence (fiche technique en annexe). En second lieu, la capacité des ciments sulfoalumineux dopé en Zn (avec la valeur limite et avec une quantité supérieure à cette valeur) à retenir cet élément, suite à une lixiviation dans l'eau pure est investiguée

2.1.1. Préparation des éprouvettes et des milieux d'études

La durabilité est étudiée sur des pâtes de ciments CSA que nous avons déjà synthétisées au laboratoire, et sur un ciment CSA commercial (finesse de blaine = 4500 cm^2/g) fourni par l'entreprise Vicat. Le tableau II-4 montre la composition minéralogique du ciment CSA commercial.

Tableau II-4 : composition minéralogique du ciment commercial Alpenat®

Composition du ciment et caractéristiques du clinker par Diffraction X							
Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques minéralogiques du clinker par Diffraction X					
Clinker	77	$C_4A_3\check{S}$	C_2S	C_3MS_2	C_3FT	$C\check{S}$	Chaux libre
		54,3	29,1	4,5	9,3	0,4	0,2
Anhydrite	18	-	-	-	-	-	-
Filler calcaire	5	-	-	-	-	-	-

Concernant les ciments synthétisés au laboratoire, nous avons travaillé sur deux compositions qui sont 50 et 75% en masse de ye'elimate. De même, l'étude de durabilité a été menée sur les ciments dopés en Zn, contenant une teneur de 0,3 % et 2% afin de voir si le zinc est retenu dans la matrice cimentaire lors de la lixiviation à l'eau pure. Le tableau II-5 rappelle la composition minéralogique des ciments synthétisés au laboratoire et qui ont subi l'étude de durabilité.

Tableau II-5 : Composition minéralogique des ciments synthétisés au laboratoire sur lesquels l'étude de durabilité a été faite

Ciments	% ye'elimate	% C_2S	% anhydrite	% Zn
CSA75	75	23	2	0
CSA75Z03	75	23	2	0.3
CSA75Z2	75	23	2	2
CSA50	50	48	2	0
CSA50Z03	50	48	2	0.3
CSA50Z2	50	48	2	2

Trois éprouvettes de pâtes de ciment ont été fabriquées pour chaque ciment. Une des éprouvettes va servir pour l'étude de durabilité dans l'eau pure, une deuxième pour l'étude de durabilité dans l'eau sulfatée et la troisième va servir pour caractériser la pâte de ciment hydraté avant mise en solution. Le gâchage est fait dans des moules de forme cylindrique afin d'obtenir des éprouvettes de 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre (figure II-3).

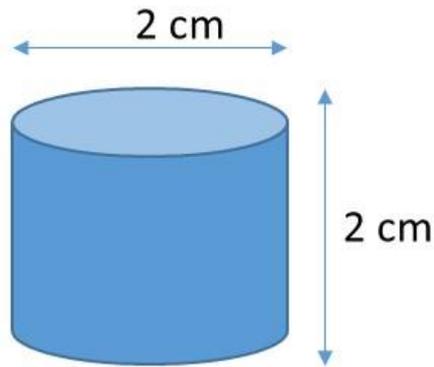


Figure II-3 : Forme de l'éprouvette de pâte de ciment pour l'étude de durabilité

Une fois que les gâchées sont faites, elles sont mises pour quelques secondes sur une table vibrante dans le but d'échapper les bulles d'air. Pour garder le milieu humide dans les moules, quelques gouttes d'eau sont ajoutées un jour après le gâchage, et les moules sont fermées pour éviter l'évaporation de l'eau. Les gâchées sont laissées pour durcir et faire prise pendant 9 semaines à 20 °C dans une chambre climatisée. Après cette durée, les éprouvettes sont démoulées, puis attachées par un fil de pêche pour qu'elles ne touchent pas le fond du réacteur lors de la mise en milieu d'étude. Les faces latérales sont aussi couvertes par une résine époxy afin d'assurer une diffusion unidirectionnelle (figure II-4).

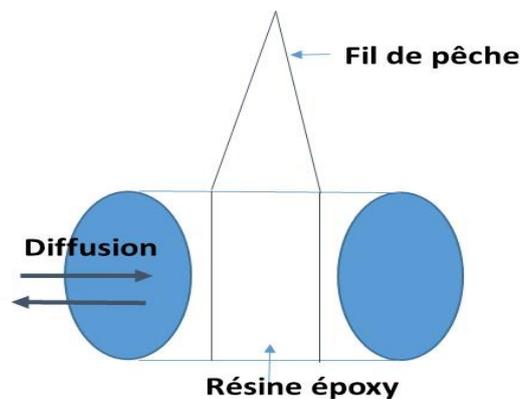


Figure II-4 : Schéma montrant la préparation de l'éprouvette pour la mise en milieu

Concernant la troisième éprouvette qui va servir pour caractériser le matériau avant altération, elle a subi un arrêt d'hydratation, dans une étuve à 40 °C, le même jour de la mise en milieu des deux autres éprouvettes (donc à 9 semaines).

Les réacteurs utilisés sont des flacons de 950 mL en polypropylène. Les réacteurs sont remplis avec 273 mL de solution pour respecter le rapport surface éprouvette/volume liquide

= 0,23 dm²/L, appliqué par Berger *et al.* qui a travaillé sur la durabilité du ciment sulfoalumineux dans un milieu contenant de l'eau pure afin de comprendre les mécanismes de dégradations de ce type de ciment en fonction d'ajout ou non de gypse (Berger, 2009 ; Berger et al., 2013).

2.1.2. Cas du milieu contenant de l'eau pure

Le milieu contenant de l'eau pure est utilisé pour accélérer la réaction de dégradation des pâtes de ciments. La diffusion des éléments sera faite principalement depuis le matériau vers la solution d'eau pure. La diffusion est rapide les premiers jours, pour cela un renouvellement a été fait chaque jour pendant la première semaine, un jour sur deux la deuxième semaine, un jour sur trois la troisième semaine, puis une fois par semaine pendant 5 semaines, ensuite une fois chaque deux semaines, pour finir par faire le renouvellement une fois chaque 10 semaines. Après chaque renouvellement, le pH de la solution renouvelée est mesuré, et 40 mL de la solution sont filtrés et acidifiés par 1 mL d'acide nitrique HNO₃ de concentration 10 mol/L afin d'être conservé pour l'analyse par ICP/AES

Analyse ICP/AES

La technique de spectrométrie d'émission atomique ICP/AES est une méthode d'analyse quantitative et qualitative élémentaire. La méthode consiste à mesurer les intensités des raies d'émissions des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. Un nébuliseur permet de disperser l'échantillon en des fines gouttelettes. Ces derniers sont séchés et dirigés vers un plasma ayant une température d'environ 8000 K. Par la suite tous les éléments présents dans l'échantillon sont atomisés et ensuite excités. Les photons qui sont émis aux différentes longueurs d'ondes lors du retour des espèces vers les niveaux fondamentaux, sont mesurés simultanément à l'aide d'un spectromètre UV-Visible. Chaque élément est caractérisé par une longueur d'onde bien spécifique. La quantité des éléments présents dans l'échantillon est déterminée en se basant sur les intensités des raies d'émissions de chaque élément.

2.1.3. Cas du milieu contenant de l'eau sulfatée

Afin de simuler la réaction d'attaque sulfatique, les éprouvettes sont plongées dans de l'eau sulfatée. La source de sulfate est le sulfate de sodium Na₂SO₄. La concentration de sulfate est de 5%. La diffusion dans ce cas se fait dans les deux sens, les ions sulfates vont migrer vers l'intérieur du matériau et d'autres éléments, comme le calcium, vont migrer vers le milieu extérieur. De la même façon que pour les essais avec l'eau pure, après chaque

renouvellement, le pH de la solution renouvelée est mesuré, et 40 mL de la solution sont filtré et acidifié par 1 mL d'acide nitrique HNO₃ de concentration 10 mol/L afin d'être conservé pour l'analyse par ICP/AES. Le renouvellement de la solution se fait à 7, 14, 28, 56 et 91 jours puis chaque 20 semaines, ces échéances sont identique à des précédentes études (Zhang et al., 2012 ; Song et al., 2015). La fréquence de renouvellement est beaucoup plus inférieure que celle de l'eau pure, dans le but de favoriser le phénomène de diffusion des sulfates vers le matériau par rapport à la diffusion des éléments (calcium par exemple) du matériau vers la solution.

2.1.4. Caractérisation des pâtes de ciment

Une série d'analyses est réalisée sur les pâtes de ciment avant altération et mise en solution ainsi que sur les solides après altération donc à la fin de l'étude. De même des analyses des flux lixiviés sont menées pour prévoir les mécanismes de dégradation des phases.

a) Caractérisation des pâtes de ciment avant altération

Pour savoir la composition et la morphologie des différentes pâtes de ciment qui ont été l'objet de l'étude de durabilité, une série d'analyse et d'observation a été menée sur une des trois éprouvettes qui était gardée pour ce but.

Les analyses réalisées sont les suivantes :

- DRX pour savoir les phases et les hydrates qui sont présents dans les pâtes de ciment hydratées ;
- Analyse thermogravimétrique (ATG) ;
- Porosimétrie au mercure ;
- Microscopie électronique à balayage avec analyses EDS (MEB/EDS) ;

b) Caractérisation des pâtes de ciment après altération

De même, des analyses des solides immergés dans les milieux d'attaques, sont réalisées à la fin de l'étude. Le but de ces analyses est de définir les fronts de dissolution dans chaque formulation ainsi que l'identification de la dissolution-précipitation des phases. Les caractérisations effectuées sont les suivantes :

- Microscopie électronique à balayage sur des sections polies qui sont réalisés d'une façon perpendiculaire à la surface altérée ;
- Analyse DRX sur les solides altérés sous forme de monolithe: La méthode consiste à faire au début une analyse de la surface altéré du solide, puis à ôter progressivement

des couches depuis la surface externe attaquée jusqu'au cœur sain. L'épaisseur qui doit être enlevé à chaque fois (et qui nous permet d'avoir la minéralogie des différentes zones d'altérations dans l'échantillon) est déterminée par MEB. Ce dernier nous permet d'identifier les fronts de dissolution dans chaque échantillon ainsi que les épaisseurs de différentes zones altérées). Le but est alors de suivre le changement de la minéralogie depuis la surface vers le cœur.

c) Analyse des lixiviats

Comme indiqué précédemment, après chaque renouvellement de la solution d'étude, une partie du lixiviat est conservée après acidification dans le but de déterminer les concentrations des ions calcium, aluminium, silicium et zinc. De même le changement de la valeur du pH de la solution lixiviée est suivi pendant toute la durée de l'étude.

3. Réaction Alkali-Silice RAS

L'objectif de cette étude est de voir si le ciment CSA peut être une alternative à l'OPC lors de l'utilisation des granulats réactifs afin de réduire les effets de la RAS. Dans ce qui suit, le type de granulats utilisés est décrit ainsi que les matériaux cimentaires ainsi que la méthodologie appliquée pour étudier la RAS.

3.1. Granulats réactifs utilisés

Le Silex de Conchil le Temple est le granulats réactifs qui est utilisé tout au long de cette étude. Ce granulats a été déjà décrit par la littérature [88, 94]. La fluorescence X réalisée sur ce granulats révèle une composition de 99% de SiO_2 et la diffraction des rayons X détecte uniquement le quartz (tableau II-6). Ce dernier est présent essentiellement sous la forme microcristalline, cryptocristalline et calcédoine. Ces phases sont connues pour être très réactives (Le Roux, 1991). Le Silex est réduit à une distribution granulométrique de 0,16/5mm par concassage et broyage dans le but de remplacer le sable dans le mortier. Les fractions obtenues sont lavées avec de l'eau afin d'éliminer les fines, qui peuvent avoir évidemment une influence sur la RAS. Le sable reconstitué à partir de Silex est enfin séché à 100°C pendant 24h.

Tableau II-6 : Composition du granulat Silex obtenue par analyse de fluorescence X (Bulteel et al., 2004)

Oxydes	Pourcentage massique
SiO ₂	98,9
Fe ₂ O ₃	0,4
CaO	0,3
CO ₂	0,2
Al ₂ O ₃	0,2
Total	100,0

3.2. Matériaux cimentaires

Deux types de ciment sont utilisés dans ce travail. Le ciment Portland CEM I 52,5 N de Holcim (OPC) et le ciment sulfoalumineux Alpenat® de Vicat (CSA). Les tableaux II-7 et II-8 montrent la composition en oxydes de l'OPC et du ciment CSA respectivement. La teneur en alcalins (Na₂O_{eq}) dans le ciment CSA est plus que 5 fois plus faible que celle dans l'OPC. Sa valeur correspond à 0,16 et 0,77 pourcent en masse de Na₂O_{eq} pour le ciment CSA et l'OPC respectivement.

Tableau II-7 : Composition en oxydes du ciment Portland CEM I 52,5 de Holcim

Oxydes	Perte au feu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Pourcentage %	1,4	20,0	5,1	3,2	64,5	0,8	3,2
Oxydes	K ₂ O	Na ₂ O	S ⁻	Cl ⁻	CO ₂	CaO libre	Na ₂ O _{eq}
Pourcentage %	0,82	0,23	0,01	0,06	1,0	2,0	0,77

Tableau II-8 : Composition en oxyde du ciment sulfoalumineux Alpenat® de Vicat

Oxydes	Perte au feu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl ⁻	Na ₂ O _{eq}
Pourcentage %	3,4	8,16	18,22	7,64	43,60	15,24	0,05	0,16

3.3. Conception des mortiers

La confection des éprouvettes de mortiers est basée en partie sur l'essai mortier décrit dans la norme AFNOR P 18-594 (2015) (AFNOR NF P18-594, 2015) avec quelques modifications concernant la composition de la solution de gâchage et des cures subits par le matériau. Les mortiers sont conservés à 60 °C et 100 % humidité relative au lieu de l'autoclavage à 127 °C durant 5 heures comme c'est exigé par la norme. Ces conditions sont choisies en se basant sur des études précédentes (Rousselet, 2016). Sous les conditions de cure modifiées, il a été déjà démontré qu'un pourcentage de 2,83% de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ dans le mortier (tout en considérant la quantité de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ provenant du ciment) est suffisant pour engendrer une expansion. Par conséquent dans notre étude ce pourcentage est appliqué au lieu de 4% comme indiqué dans la norme. Selon la norme, NaOH est ajouté à la solution de gâchage afin d'augmenter le pourcentage de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ et initier la RAS. Dans la littérature, ce test a été toujours utilisé avec des mortiers à base d'OPC. Dans l'étude actuelle, comme la norme consiste, NaOH est ajouté dans la solution de gâchage pour tester la faisabilité de ce test avec le ciment CSA. Cependant une autre source d'alcalins est aussi testée en ajoutant de NaCl au lieu de NaOH dans la solution de gâchage tout en gardant le même pourcentage $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de 2,83. De même, il est évident de tester l'applicabilité du test avec NaCl lors de l'utilisation de l'OPC. Par conséquent, six formulations de mortiers ont été confectionnées. Deux références, avec de l'eau déminéralisée et sans aucun dopage d'alcalins, donc la seule source de ces derniers est le ciment. Ces deux formulations sont référées par OPCref et CSAref pour les mortiers avec OPC et CSA respectivement. Les quatre autres formulations représentent celles dopées avec 2,83 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$, ajoutés en tant que NaOH ou NaCl. Le tableau II-9 résume la composition de chaque formulation. Les rapports eau/ciment (E/C) et ciment/sable (C/S) sont tous les deux équivalents à 0,5 comme c'est indiqué par la norme AFNOR P 18-594. La classe granulaire du sable reconstitué et le pourcentage d'intervention de chaque classe dans le mortier est représenté dans le tableau II-10.

Tableau II-9 : Composition des mortiers utilisés dans l'étude de la RAS

Références	Type du ciment	Solution de gâchage	Na ₂ O _{eq}
OPCref	OPC	Eau déminéralisée	0,77
CSAref	CSA	Eau déminéralisée	0,16
OPC2.83(NaOH)	OPC	solution NaOH	2,83
CSA2.83(NaOH)	CSA	solution NaOH	2,83
OPC2.83(NaCl)	OPC	solution NaCl	2,83
CSA2.83(NaCl)	CSA	solution NaCl	2,83

Tableau II-10 : Classe granulaire du sable reconstitué et le pourcentage de chaque classe dans le mortier

Classe granulaire (mm)	Pourcentage dans le mortier %
0,16/0,315	10
0,315/0,63	10
0,63/1,25	25
1,25/2,5	25
2,5/5,0	30
Totale	100

Les éprouvettes de mortiers sont préparées dans des moules 40*40*160 mm selon le protocole décrit dans la norme AFNOR NF EN 196-1 (AFNOR NF EN 196-1, 2006). Trois éprouvettes de chaque formulation sont confectionnées. Les éprouvettes sont conservées durant 24h à 20°C et une humidité relative (HR) de 100%. Ensuite après démoulage, les éprouvettes sont conservées dans des bacs à 60°C et HR de 100%.

3.4. Tests réalisés

- Mesure de l'expansion : le test d'expansion est réalisé à l'aide d'un extensomètre. Pour chaque formulation, les mesures d'expansion sont prises sur trois éprouvettes et l'expansion correspond à la moyenne des trois mesures. La mesure initiale correspond à celle mesurée juste après le démoulage et avant la mise dans les bacs à 60°C. La mesure se fait ensuite tous les 14 jours. L'expansion ε des éprouvettes est calculée comme suit :

$$\varepsilon = (l - l_0) / L_{ref} \text{ (eq. 33)}$$

Avec L_{ref} la longueur de référence (160 mm), l_0 l'allongement initial et l l'allongement au temps t .

- Étude de la microstructure : les observations de la microstructure sont réalisées sur les mortiers après 140 jours d'étude, et après imprégnation de résine et polissage à l'éthanol, en utilisant un microscope électronique à balayage MEB de type Hitachi S-4300SE/N couplé à un détecteur EDS dans le but de faire des analyses chimiques locales.
- Analyse de DRX et ATG/DTG : le but de ces analyses est de vérifier la composition en phase de chaque mortier. Ces analyses sont effectuées à 140 jours après séchage à 40°C pendant une semaine.

**Synthèse et étude des
propriétés du ciment
CSA**

CHAPITRE III - SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU CIMENT CSA

Le ciment CSA présente une variabilité au niveau du taux de ye'elinite, par conséquent le choix de la composition du clinker CSA est très important. Nous avons donc décidé dans un premier lieu, d'étudier trois compositions de clinker CSA, qui couvrent une variabilité de taux de ye'elinite entre 25 et 75% en masse. Ensuite, une étude d'hydratation est réalisée dans le but d'étudier la réactivité de ces ciments en fonction de leur composition minéralogique, et afin de choisir le taux de gypse à ajouter. Les performances mécaniques sont testées également. Puis, dans un second lieu, la capacité de valoriser un déchet riche en zinc est examinée, et cela en déterminant la valeur limite de ce dernier dans les trois clinkers CSA synthétisés. De même, l'influence de la valorisation du Zn dans le clinker CSA sur la réactivité de ce dernier ainsi que sur ces performances mécaniques sera testée.

1. Etude de la variabilité du ciment CSA

Cette partie sera divisée en trois sous parties. Dans la première sous partie les clinkers synthétisés au laboratoire sont caractérisés afin de vérifier leurs compositions minéralogiques. L'étude des propriétés d'hydratation des ciments produits ainsi que l'effet de la quantité de gypse ajoutée, constitue l'objectif de la deuxième sous partie. Enfin, dans la troisième sous partie, les propriétés mécaniques des différents ciments CSA synthétisés sont testées.

1.1. Synthèse du ciment CSA

Trois clinkers CSA désignés par CSA25, CSA50 et CSA75 dans lesquelles le taux de ye'elinite diffèrent et correspond à 25, 50 et 75% en masse respectivement ont été synthétisés. Pour vérifier la cuisson et la méthode de synthèse, des analyses par diffraction de RX sont faites afin d'identifier les phases obtenues après clinkérisation. Les diffractogrammes des trois clinkers de référence sont représentés dans la figure III-1. La ye'elinite $C_4A_3\check{S}$ est représentée par Y, la bélite C_2S par B et l'anhydrite $C\check{S}$ par A. Les résultats indiquent que les phases cristallines recherchées par cette synthèse sont obtenues. Ces résultats confirment ainsi que la synthèse est réussie et que la méthode de cuisson utilisée est adaptée puisqu'elle a permis l'assemblage des phases.

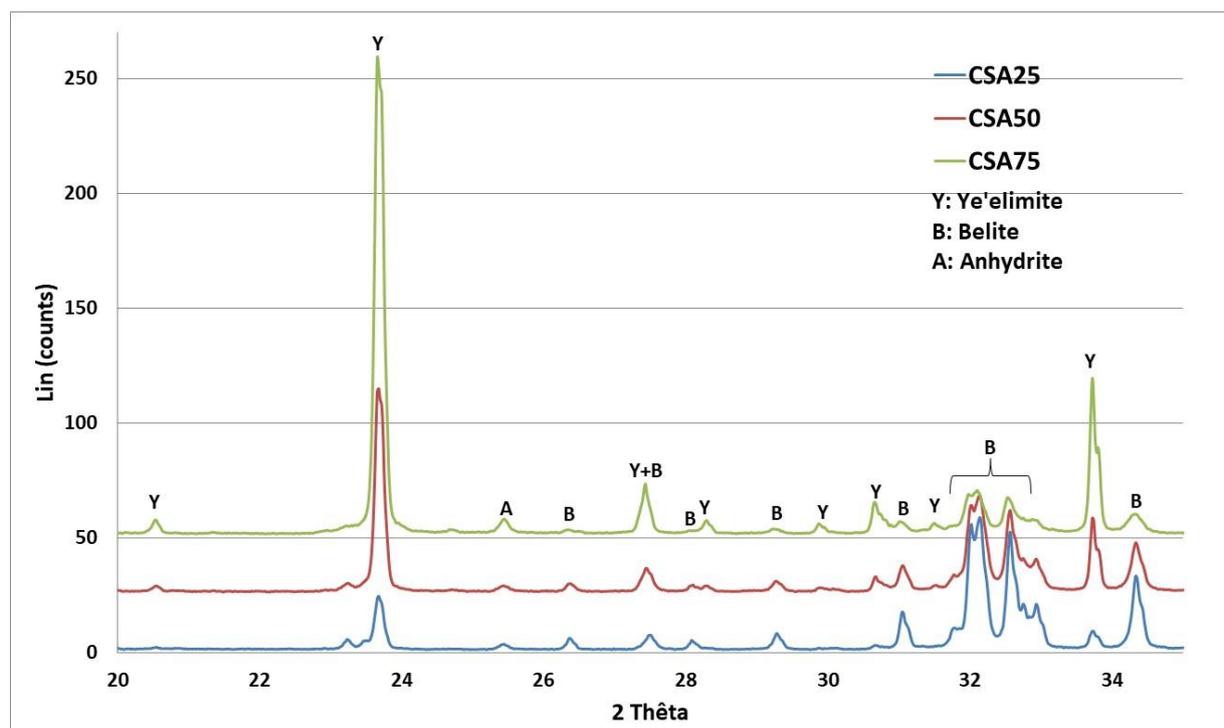


Figure III-1: Diffractogrammes des clinkers témoins : CSA25, CSA50 et CSA75.

Les diffractogrammes des 3 clinkers témoins montrent une augmentation de l'intensité des pics correspondants à la ye'elinite et une diminution de la bélite en passant de CSA25 à CSA75. Cela est en accord avec les pourcentages des phases visées pour chaque clinker témoin.

1.2. Quantification des phases par analyse Rietveld

Dans le but de quantifier les phases obtenues dans les clinkers sulfoalumineux synthétisés, des analyses ont été faites en utilisant la méthode de Rietveld avec le logiciel TOPAS. Une même méthode de préparation a été adaptée pour tous les clinkers CSA. Cette méthode consiste à broyer tout d'abord les clinkers manuellement dans un mortier en agate, puis 1,5 g de ce clinker sont broyés dans un broyeur à boulet suivant 9 cycles. Chaque cycle dure une minute avec une vitesse de 30 tours/seconde. Les paramètres de maille, la position atomique, l'orientation préférentielle ainsi que la taille des cristaux ont été affinés. Le tableau III-1 montre les résultats obtenus pour chacun des trois clinkers.

Tableau III-1 : Pourcentages obtenus par analyse Rietveld : Y=Ye'elimite ; B= Belite ; A= Anhydrite ; GoF : Goodness Of Fit

Références	Pourcentages théoriques			Pourcentages obtenus			
	Y	B	A	Y	B	A	GoF
Phases							
CSA25	25	73	2	17,25	80,05	2,4	1,48
CSA50	50	48	2	49,68	49,27	1,05	1,44
CSA75	75	23	2	74,3	24,07	1,63	1,77

Ces résultats montrent que pour CSA50 et CSA75 les compositions théoriques sont équivalentes à celles mesurées. Pour CSA25 les résultats de l'analyse par Rietveld montrent des pourcentages plus faible en ye'elimite 17,25 % au lieu des 25% visés.

1.3. Caractérisation des clinkers synthétisés par Microscopie électronique à balayage

Des observations de microstructures par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur une fracture des clinkers synthétisés (non broyé) après imprégnation de résine. La figure III-2 représente les observations MEB du clinker synthétisé CSA50. Deux types de grains sont identifiés : des petits grains de couleur gris clair d'une dizaine de microns et des grands grains de couleur gris foncée d'une centaine de microns. Dans le but de connaître la composition de chaque grain, des analyses EDS ont été faites sur les clinkers. La figure III-3 représente des analyses menées sur le clinker CSA50.

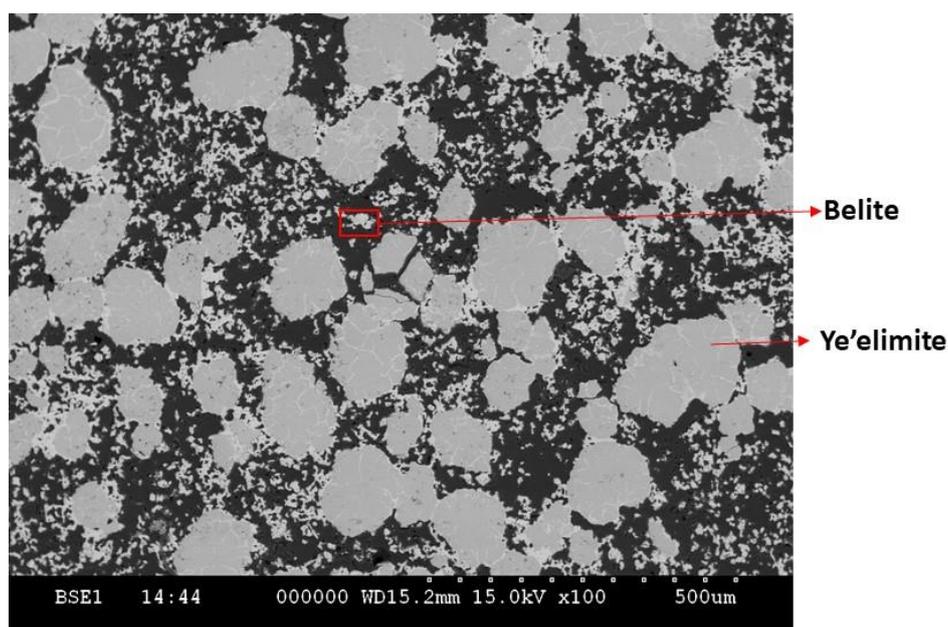


Figure III-2 : Observation par microscopie électronique à balayage réalisé sur le clinker CSA50 synthétisés

Nous remarquons que les grands grains sont formés majoritairement par des assemblages de Ca, Al et S. Les rapports atomiques du pointé 1, $\text{Ca}/\text{Al} = 0,74$ et $\text{Ca}/\text{S} = 3,94$. Ces rapports sont proches des rapports atomiques théoriques de la phase ye'elinite $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ suivants : $\text{Ca}/\text{Al} = 0,67$ et $\text{Ca}/\text{S} = 4$. Donc, les grands grains représentent la phase ye'elinite. Le pointé 2 réalisé sur les petits grains de couleur gris clair, indique la présence des deux éléments : Si et Ca dans un rapport $\text{Ca}/\text{Si} = 2,3$ qui est proche du pourcentage théorique ($\text{Ca}/\text{Si} = 2$) de la bélite Ca_2SiO_4 .

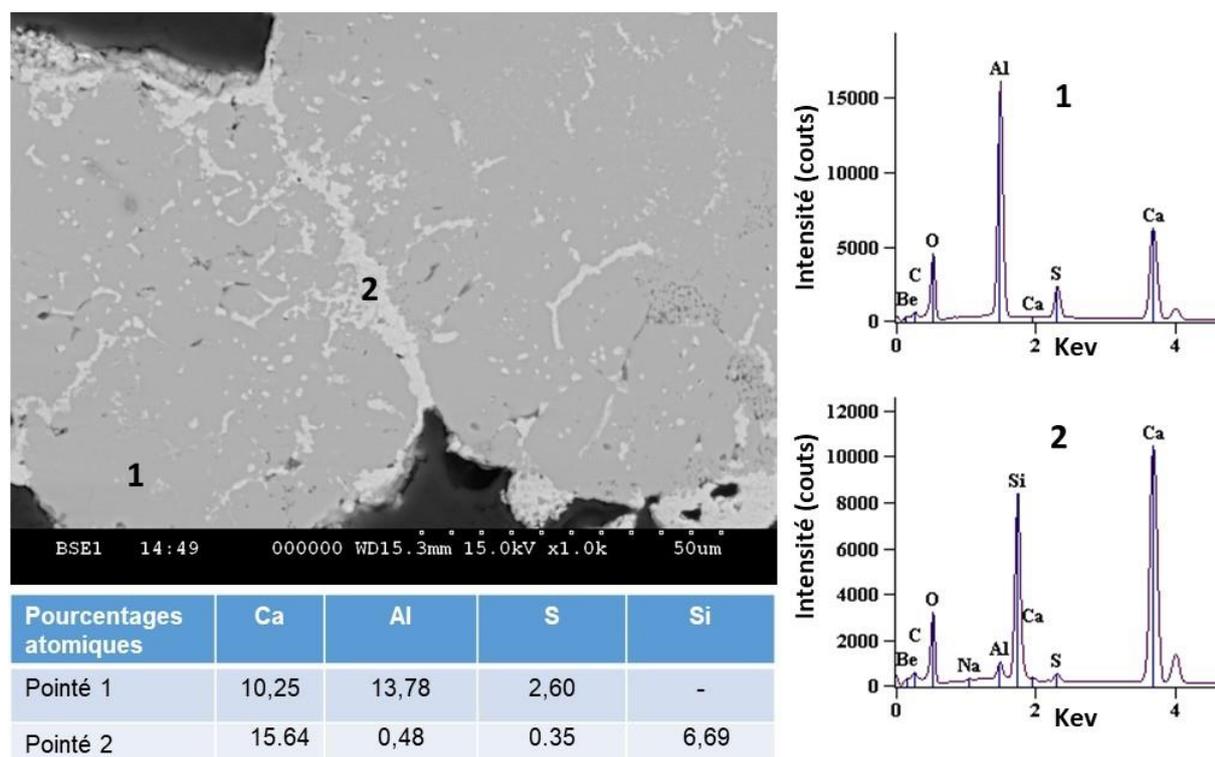


Figure III-3 : Analyse EDS réalisée sur le clinker CSA50.

Des analyses similaires ont été réalisées sur le clinker CSA75 (75 % en masse de ye'elinite). La figure III- 4 montre une image MEB de ce dernier. On note que les grands grains sont plus abondants dans CSA75 par rapport au clinker CSA50, vu que ce dernier contient moins de ye'elinite. En plus, nous observons que les petits grains qui sont de la bélite sont moins fréquents dans CSA75 que dans CSA50.

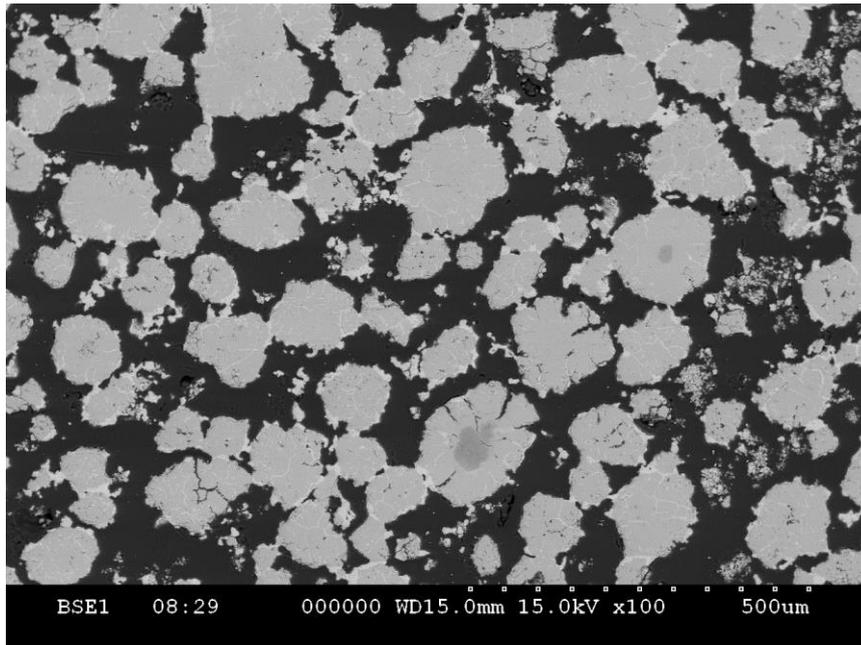


Figure III-4 : Image de MEB du clinker CSA75

On note que pour les 3 formulations (CSA25, CSA50 et CSA75) les grains de ye'elinite ont une taille supérieure par rapport au clinker commercial. Nous avons essayé de modifier notre mode cuisson mais nous avons toujours obtenu la même taille et forme des grains de ye'elinite. Ceci peut être dû au fait qu'il s'agit d'une composition modèle de clinker sulfoalumineux qui ne contient ni du fer ni d'éléments mineurs qui peuvent se mettre dans la maille cristalline de la ye'elinite et influencer la taille des grains. Ceci confirme que le clinker étudié est bien un clinker modèle synthétisé à l'échelle du laboratoire. La valeur absolue de la résistance à la compression des formulations laboratoire pourrait donc être différente de celle d'un ciment CSA ayant la même composition minéralogique mais synthétisé à l'échelle industrielle. Nous estimons qu'il reste possible de comparer les 3 formulations laboratoire entre elles du point de vue réactivité et résistance à la compression. Par ailleurs, pour la partie durabilité, que ce soit dans l'eau ou lors d'une attaque sulfatique, un ciment CSA commercial est systématiquement utilisé comme un référentiel. Enfin, dans le chapitre 5 qui traite de la réaction alcali-silice le ciment CSA commercial a seulement été utilisé et a été comparé à un ciment Portland.

1.4. Réactivité des ciments CSA synthétisés

L'hydratation du ciment CSA dépend principalement de la quantité et de la réactivité du sulfate de calcium ajouté (Winnefeld et Lothenbach, 2010 ; Martín-Sedeño et al., 2010 ; Da Costa, 2016 ; García-Maté et al., 2012 ; García-Maté et al., 2015 ; Song et al., 2015). Etant

donné que l'hydratation du ciment est un processus exothermique, le flux de chaleur est lié à la cinétique de la réaction de chaque ciment. La réactivité est donc suivie par calorimétrie isotherme à 20°C. La quantité de sulfate doit donc être maîtrisée, parce qu'elle affecte à la fois la nature et la quantité d'hydrates produite. Les taux de gypse ajoutés dépendent des équations d'hydratation (eq. 6–9 du § 2.2.1 chapitre I) et du rapport sulfate/aluminate ($\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Pour étudier la réactivité des clinkers témoins synthétisés, nous avons réalisé un suivi d'hydratation afin de mettre en place une méthode de gypsage des ciments CSA. Nous avons choisi de travailler sur 3 taux de gypse qui dépendent des équations de l'hydratation et du rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Si nous cumulons le SO_3 provenant du gypse et celui provenant de la ye'elinite, ces taux de gypses correspondent à un rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,5 ; 0,7 et 1. Avec notre méthode de calcul du taux de SO_3 disponible, nous avons balayé les 3 cas qui sont les suivants : $x < 0,66$; $0,66 < x < 1$ et $x = 1$ correspondants aux équations 4, 5 et 6 respectivement (§ 2.2.1 chapitre I) avec x représentant le rapport molaires $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figure III-5 montre l'étude d'hydratation réalisée sur un des trois clinkers de références qui est le CSA75 sans ajout de gypse et avec les différents rapports $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,5 ; 0,7 et 1).

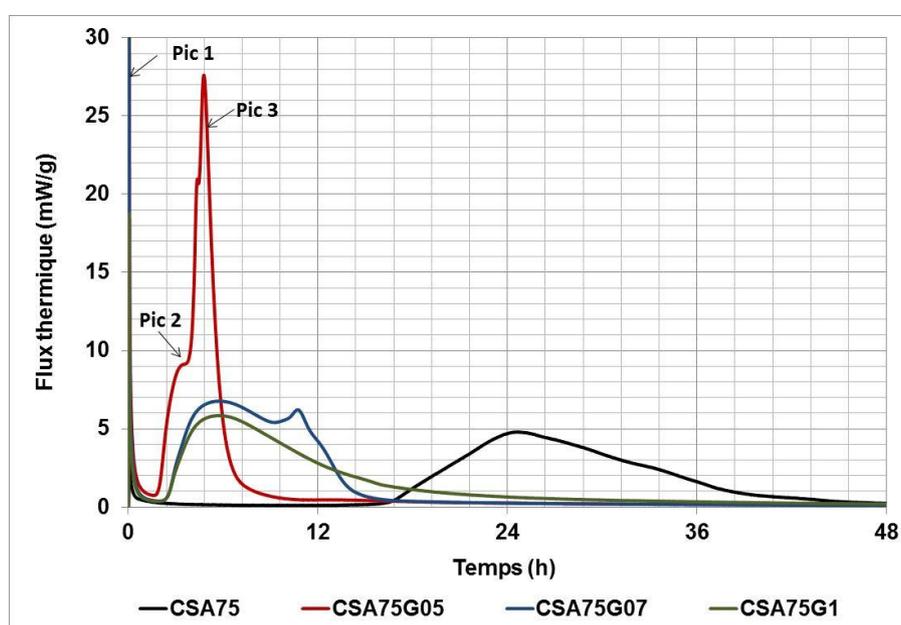


Figure III-5 : Dégrament de chaleur pour la formulation contenant 75% en masse de ye'elinite sans et avec ajout du gypse avec différents rapports $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les résultats montrent l'influence du taux de gypse ajouté sur le dégrament de chaleur des ciments CSA. Le clinker CSA75 (sans ajout de gypse) manifeste un premier pic dû au fort dégrament de chaleur juste après le contact du ciment avec l'eau. Ce pic correspond au

mouillage et la dissolution des grains anhydres. Ensuite, une longue période d'induction sans flux thermique de près de 16h est observée. Après cette période dormante, le flux de chaleur commence à ré-augmenter pour atteindre un maximum après 24h d'hydratation (pic 2). L'ajout de gypse indépendamment de la valeur du rapport SO_3/Al_2O_3 , diminue la durée de la période dormante provoquant par conséquent une accélération de l'hydratation du ciment CSA. Trois pics sont identifiés lors de l'ajout du gypse. Le flux de chaleur atteint un premier maximum (pic 1) lors du contact entre l'eau et le ciment, qui est dû au mouillage et la dissolution des grains anhydres. Ce pic est commun pour toutes les formulations, avec et sans gypse. Une période d'induction de faible activité thermique est ensuite observée. La durée de cette période est presque identique pour les trois formulations avec gypse. Après cette période, le dégagement de chaleur augmente à nouveau et un second maximum se forme (pic 2) (à 3h30min pour CSA75G05 et à 6h pour CSA75G07 et CSA75G1). Ce pic correspond à la réaction entre la ye'elinite et le gypse pour former de l'ettringite. Une fois que le gypse est épuisé, le troisième pic (pic 3) apparaît. Par conséquent, l'ettringite se dissout et les grains anhydres seront de nouveau disponible pour l'hydratation afin de former de monosulfoaluminate de calcium hydraté Afm. Ce troisième pic apparaît tôt pour CSA75G0,5 (4h45min), dû à la faible quantité de gypse ajoutée, alors que pour CSA75G1, le système est riche en gypse donc ce pic n'apparaît pas durant les 48h d'étude. Les mêmes résultats ont été obtenus par Winnefeld et Barlag (Winnefeld et Barlag, 2009) en utilisant un ciment CSA (64% $C_4A_3\check{S}$, 19% gehlenite C_2AS , 10% aluminat de calcium CA et 7% phases contenant de Ti et de Fe) comme déjà évoqué dans le § 2.2.2 du chapitre I.

Des résultats identiques à ceux obtenus avec la formulation 75% en masse de ye'elinite, sont obtenus avec les 2 autres formulations, 25 et 50% en masse de ye'elinite (figure III-6 et III-7 respectivement). Donc, quel que soit la quantité de ye'elinite dans le ciment CSA, le processus d'hydratation suit les mêmes étapes.

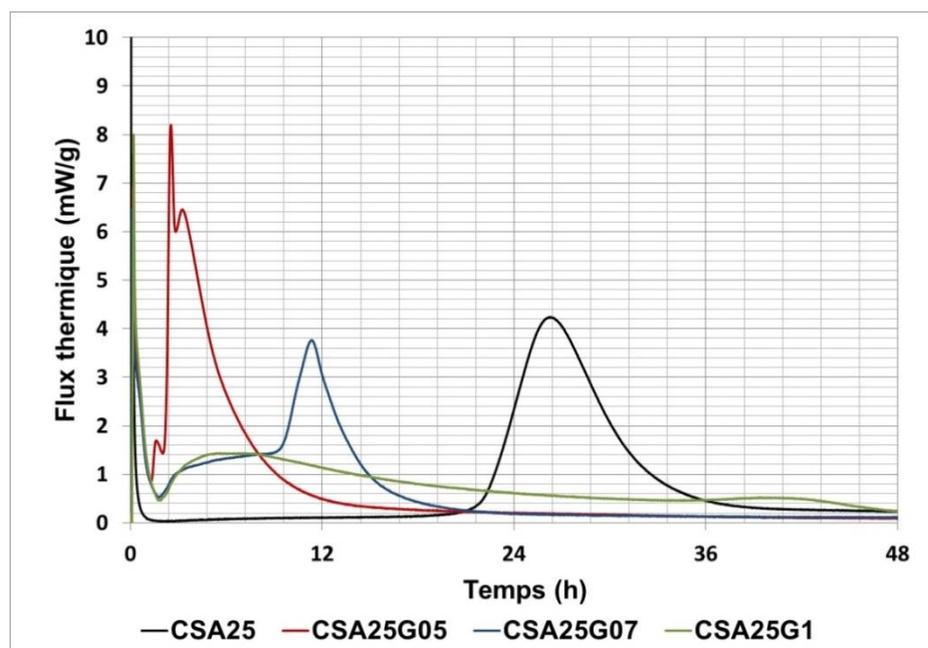


Figure III-6 : Dégagement de chaleur pour la formulation contenant 25% en masse de ye'elinite sans et avec ajout de gypse selon différents rapports SO_3/Al_2O_3

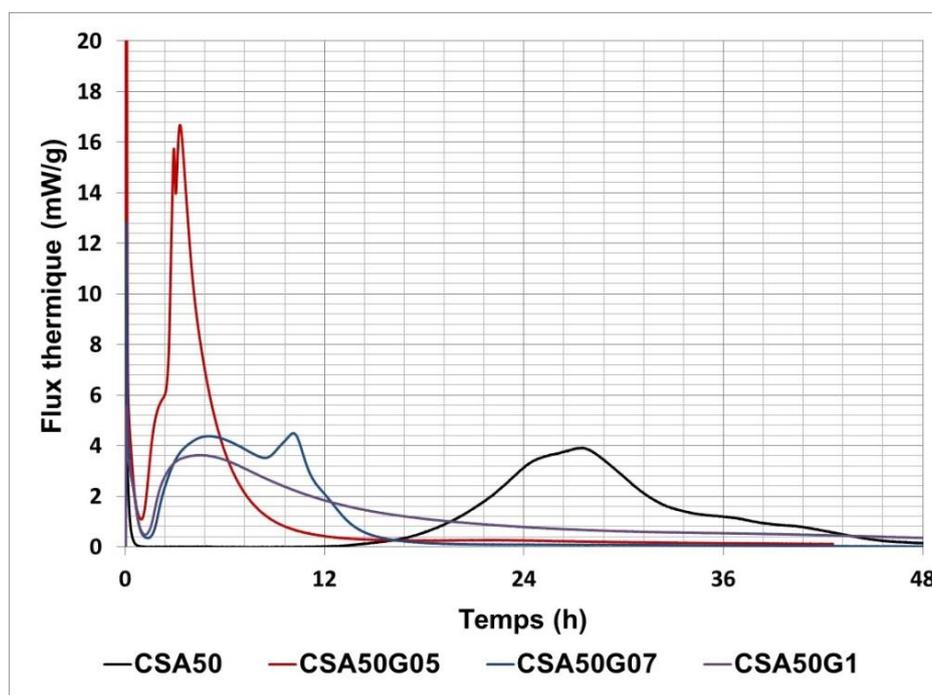


Figure III-7 : Dégagement de chaleur pour la formulation contenant 50% en masse de ye'elinite sans et avec ajout de gypse selon différents rapports SO_3/Al_2O_3

Afin de vérifier la composition minéralogique obtenue à chaque étape de l'hydratation et pour chaque teneur en gypse, des analyses DRX sont faites sur les pâtes de ciment après l'arrêt d'hydratation. Les échéances d'arrêt d'hydratation sont choisies en se basant sur les

courbes calorimétriques et le moment de formation des pics. Les figures III-8a, III-8b et III-8c représentent les diffractogrammes de la formulation CSA75 sur des différentes échéances d'arrêt d'hydratation pour les rapports $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,5, 0,7 et 1 respectivement. Les résultats montrent qu'il y a un épuisement de gypse à 4h45min pour CSA75G05 et à 12h pour CSA75G07 respectivement. Alors que pour CSA75G1 le gypse est toujours présent durant les 12 premières heures. Ces résultats sont en accord avec les résultats de calorimétrie isotherme (figure III-5) dans lesquelles le troisième pic - lié à l'appauvrissement en gypse - apparaît à 4h45 min, pour CSA75G05 et à 11h pour CSA75G07 alors que pour CSA75G1 ce pic n'apparaît pas durant les 2 premiers jours. Dans tous les cas l'ettringite commence à se former dès les premières minutes (20min)

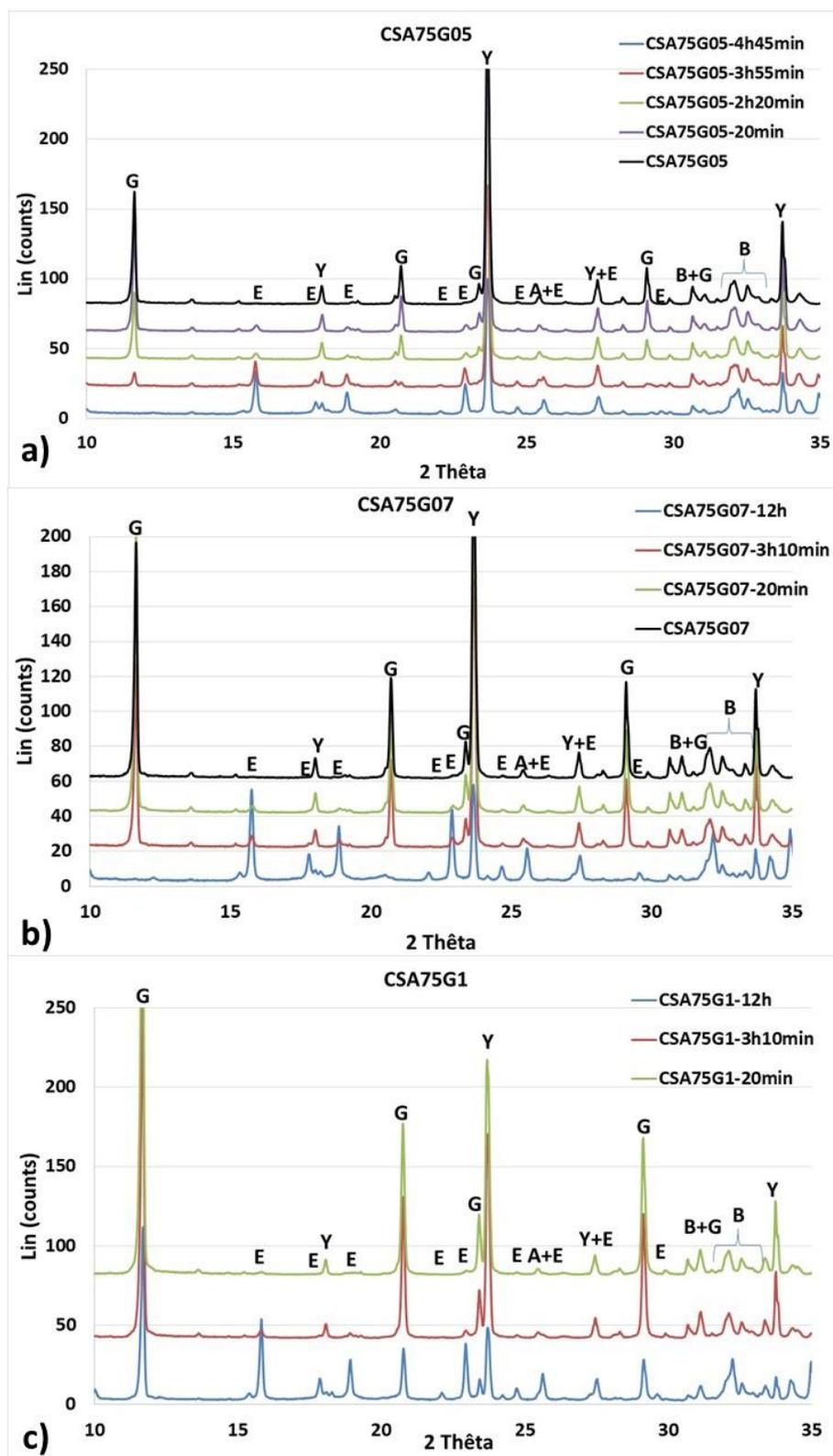


Figure III-8 : Diffractogrammes des pâtes de ciment avec différents rapports SO_3/Al_2O_3 de : a) 0,5 ; b) 0,7 et c) 1, a des plusieurs échéances d'hydratation

Pour le reste du travail de cette thèse un seul rapport SO_3/Al_2O_3 sera adopté. L'ajout de gypse en quantité stœchiométrique selon l'équation 6 (chapitre I-§ 2.2.1.) augmente le risque de l'expansion (Chen et Juenger, 2012). Alors que l'ajout d'une faible quantité de gypse affecte le développement des propriétés mécaniques. C'est la raison pour laquelle le rapport 0,7 sera utilisé pour la suite dans cette étude.

Une fois le même rapport SO_3/Al_2O_3 fixé pour les trois clinkers, l'effet de la composition du ciment sulfoalumineux sur l'hydratation est étudié. Les courbes calorimétriques des trois ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA25G07 sont représentées dans la figure III-9. On remarque que pour les 3 pâtes, les courbes ont la même allure. Le démarrage du deuxième pic, qui correspond à l'accélération de l'hydratation de la ye'elimite avec le gypse débute à la même échéance (à 1h30 min environ) quel que soit la teneur en ye'elimite dans le ciment. Le dégagement de chaleur augmente lorsque le taux de ye'elimite augmente (le plateau atteint est de 6,76 ; 4,38 et 1,4 mW/g pour CSA75G07, CSA50G07 et CSA25G07 respectivement). Ce résultat correspond à nos attentes, l'hydratation de la ye'elimite étant la source de chaleur, les quantités croissantes de ye'elimite dans les 3 ciments engendrent des valeurs croissantes de chaleurs dégagées. La formation de quantités croissantes d'ettringite pour des taux croissants de ye'elimite été validée par DRX (figure III-10).

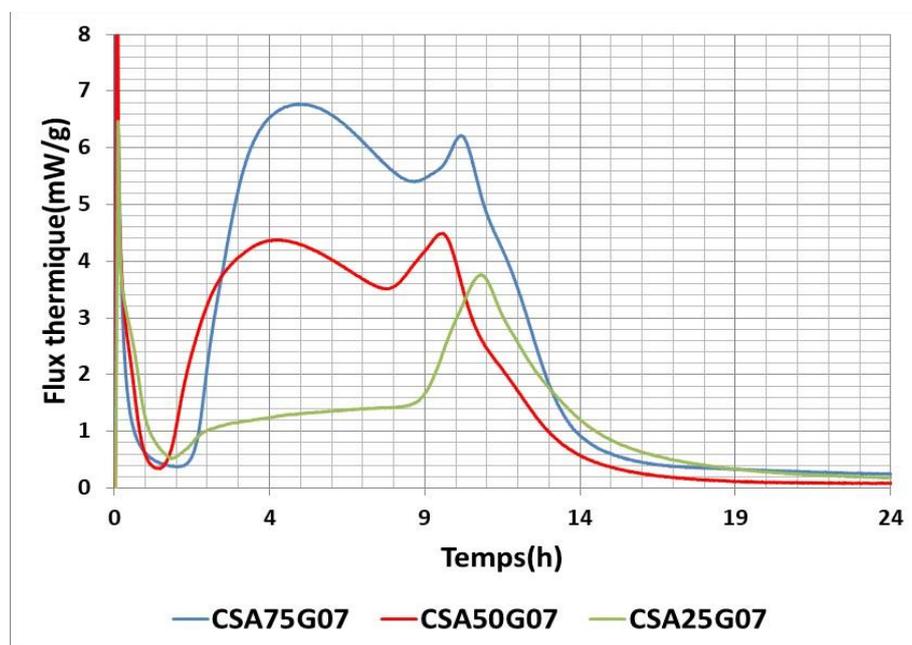


Figure III-9 : Calorimétrie isotherme pour les trois témoins (CSA75, CSA50 et CSA25) pour un rapport $SO_3/Al_2O_3 = 0,7$

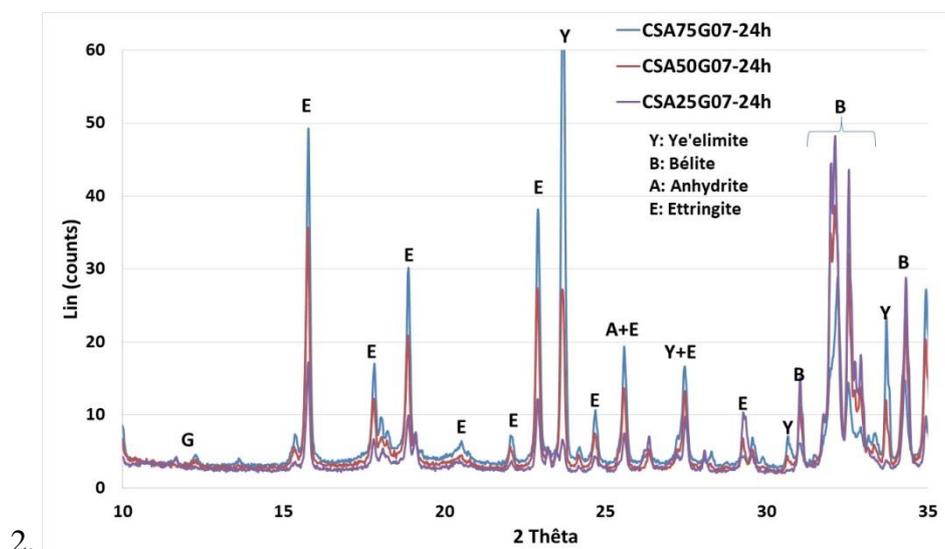


Figure III-10 : Diffractogrammes représentant des analyses DRX des analyses DRX sur les trois ciments CSA75G07 ; CSA50G07 et CSA25G07 après l'arrêt d'hydratation à 24h.

Par ailleurs, on remarque l'apparition du troisième pic qui est due à l'épuisement des ions sulfates (donc le début de la dissolution d'une partie de l'ettringite) aussi presque à la même échéance pour les 3 pâtes (Figure III-9). Ce résultat confirme notre démarche de prise en compte de la quantité des ions SO_3 provenant de la ye'elimite pour le calcul de la quantité de gypse à ajouter ($\text{SO}_3 = \text{SO}_3(\text{gypse}) + \text{SO}_3(\text{ye'elimite})$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{clinker CSA})$).

1.5. Propriétés mécaniques des ciments CSA synthétisés

La figure III-11 montre les résultats de la résistance à la compression (RC) effectués sur les pâtes de ciment CSA75G07, CSA50G07 et CSA25G07, aux échéances suivantes : 1, 2, 7 et 28 jours. On remarque que la RC augmente avec le taux de ye'elimite dans le clinker CSA. Cette résistance augmente rapidement durant les deux premiers jours, pour atteindre ensuite un plateau à 7 jours d'environ 66 ; 31 et 4,6 MPa pour CSA75G07, CSA50G07 et CSA25G07 respectivement. Ce résultat est dû au fait que la quantité d'ettringite produite, qui offre les propriétés mécaniques, augmente proportionnellement par rapport de ye'elimite, provoquant à l'augmentation de la RC. Concernant la bélite, il semble qu'elle ne participe pas aux performances mécaniques durant les 28 jours vu que cette résistance reste stable au-delà de 2 jours. García-Maté *et al.* (García-Maté et al., 2013 ; García-Maté et al., 2015) montrent qu'aucun produit d'hydratation provenant de la bélite n'est observé durant les 180 jours d'hydratation. Cela est dû, d'après les auteurs, à la faible réactivité de la bélite.

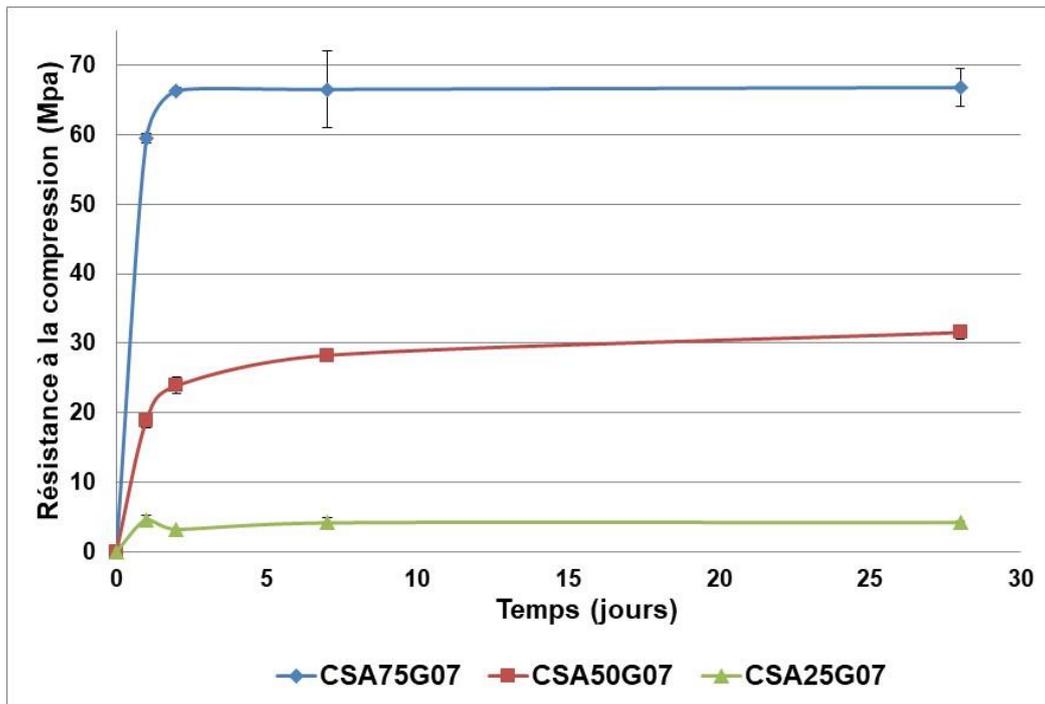


Figure III-11 : Résistance à la compression en fonction du temps, des trois ciments témoins

2. Influence de la composition du ciment CSA sur la valeur limite en Zinc

Nous avons défini la valeur limite comme étant la concentration en Zn dans le clinker au-delà de laquelle une modification de la minéralogie du clinker sera observée par DRX. La modification peut être la diminution d'une des phases du clinker (dans notre cas la ye'elinite, la bélite et l'anhydrite) ou l'apparition d'une nouvelle phase. Dans cette partie nous souhaitons répondre aux deux questions suivantes :

1. Est-ce que la valeur limite est influencée par la composition d'un ciment CSA ?
2. Est-ce que la réactivité et les performances mécaniques sont affectées par l'incorporation du Zn dans le clinker jusqu'à la valeur limite en Zn ?

Pour répondre à ces questions des concentrations croissantes de Zn sont incorporées avec les matières premières avant cuisson du clinker. Cet élément est ajouté sous forme de ZnO avec des quantités correspondantes aux différentes concentrations de Zn. Les clinkers obtenus sont analysés par DRX et comparés avec les diffractogrammes des clinkers témoins sans Zn. Une fois la valeur est déterminée, l'influence de cette dernière sur la réactivité et sur les propriétés mécaniques est examinée.

Six pourcentages (0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 et 2% en masse) de Zn ont été incorporés dans le clinker CSA. La figure III-12 montre les diffractogrammes des clinkers contenant 75 % ye'elimite dopés avec 4 pourcentages uniquement : 0 ; 0,3 ; 0,5 et 2% en masse de Zn référencés par CSA75, CSA75Z03, CSA75Z05 et CSA75Z2 respectivement. La valeur limite se manifeste par l'apparition d'une nouvelle phase qui n'existait pas dans le clinker témoins sans Zn (CSA75). Cette phase a été identifiée comme étant de l'oxyde de zinc ZnO. La formation de cette phase est observée pour une teneur en Zn supérieure à 0,3 % en masse. Par conséquent, la valeur limite en Zn pour le clinker contenant 75 % de ye'elimite est de 0,3 %.

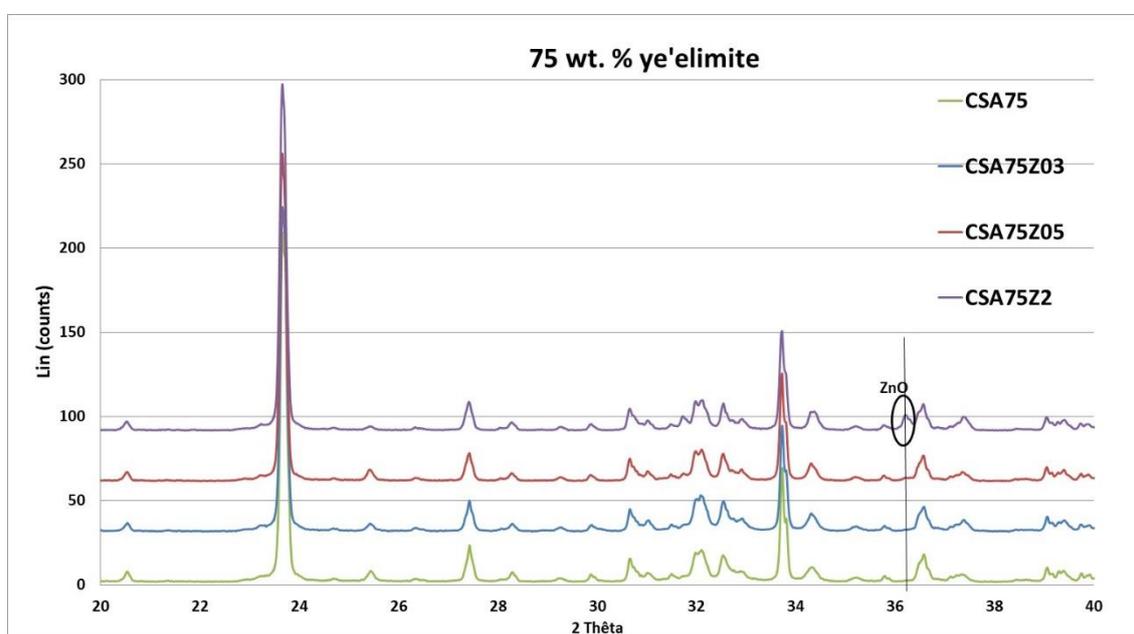


Figure III-12 : Diffractogrammes de la formulation contenant 75% en masse de ye'elimite avec les différents teneurs en Zn

La figure III-13 présente les diffractogrammes des clinkers contenant 50 % Ye'elimite dopés ou non par du Zn. La détection par DRX de l'oxyde de Zn montre que la valeur limite en Zn pour le clinker contenant 50% de ye'elimite est de 0,3%. Dans le cas des clinkers contenant 25 % de ye'elimite (figure III-14), la valeur limite est moins bien identifiée. En effet, il n'existe pas de différence nette entre les diffractogrammes des clinkers contenant 0,3% Zn (CSA25Z03) ou 0,5 % de Zn (CSA25Z05). Par conséquent la valeur limite pourrait être légèrement inférieure à 0,3 % en Zn. Quoiqu'il en soit, les résultats montrent que la VL en Zn est très peu ou pas affectée par la concentration en ye'elimite dans le clinker dans nos conditions expérimentales.

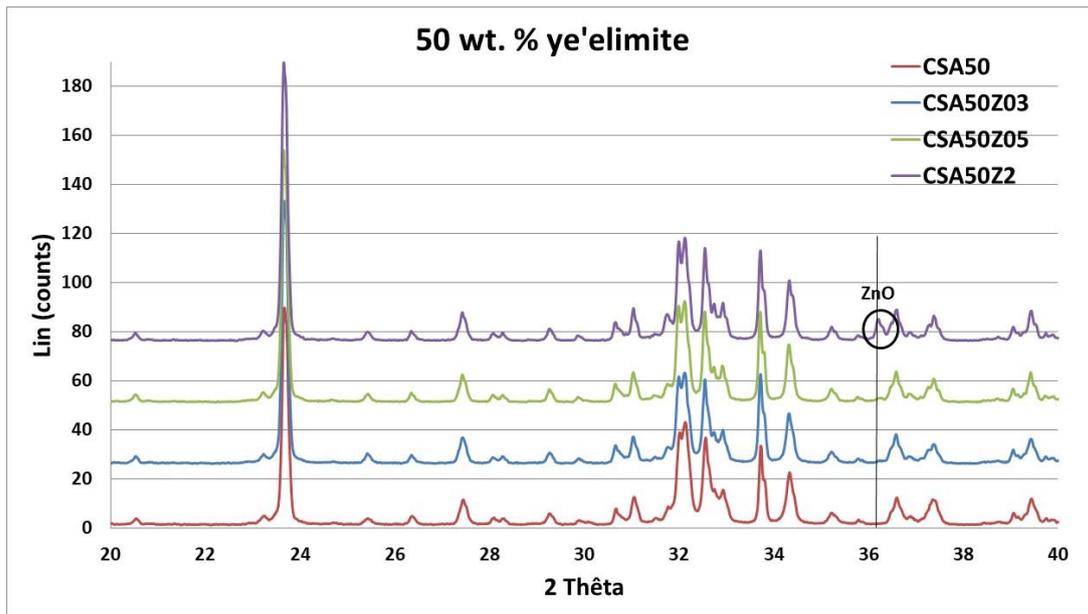


Figure III-13 : Diffractogrammes pour la formulation contenant 50% en masse de ye'elinite

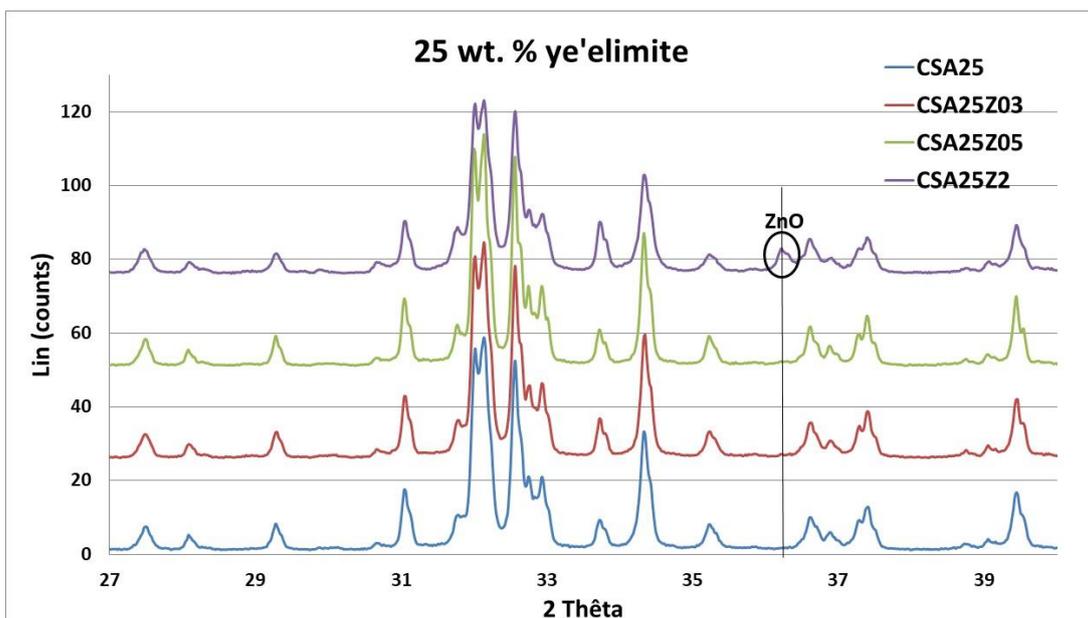


Figure III-14: Diffractogrammes pour la formulation contenant 25 % en masse de ye'elinite

On peut se demander sur la limite de détection du ZnO par la DRX. En effet, pour valider les résultats des figures III-12 a III-14 il a fallu vérifier si la limite de détection de la DRX utilisée est inférieure à 0,3 % équivalent Zn.

En effet, la détermination de la valeur limite dépend de la limite de détection de la méthode utilisée. Par conséquent, l'absence d'une phase ne signifie pas qu'elle n'est pas présente, mais seulement que sa teneur est inférieure à la limite de détection de l'appareil. Pour cela, dans la

mesure d'être sûr que l'absence de la phase ZnO après ajout d'une concentration de Zn de 0,3 % en masse lors de la clinkérisation n'est pas due à la limite de détection de l'appareil, une teneur de ZnO équivalente à 0,3 % en masse de Zn (CSA75 + ZnO) a été ajoutée à CSA75 après cuisson du clinker. La figure III-15 montre les diffractogrammes DRX de CSA75 + ZnO et tous les autres clinkers contenant du Zn. On remarque que CSA75+ZnO présente un grand pic de ZnO. Ce pic possède une intensité plus grande que celle du même pic dans CSA75Z05. Ces résultats valident donc nos résultats concernant la valeur limite.

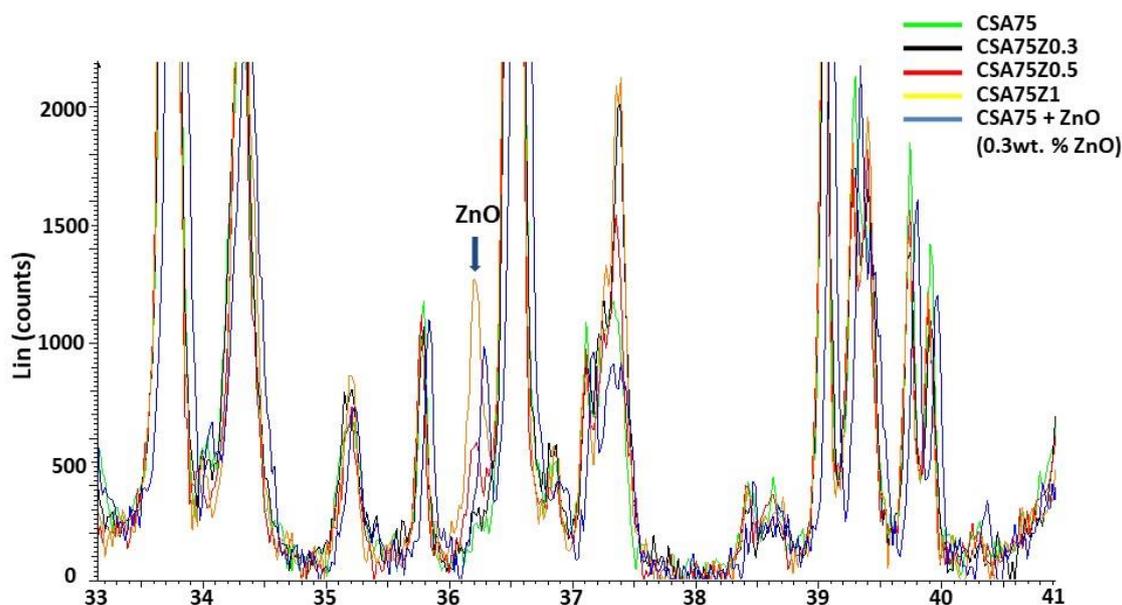


Figure III-15 : Détermination de la limite de détection du Zn

2.1. Influence de l'incorporation du Zn sur la réactivité des ciments CSA

Après synthèse des clinkers sulfoalumineux dopés par du Zn, le gypse est ajouté avec une teneur qui respecte le rapport SO_3/Al_2O_3 de 0,7. Ensuite une étude de réactivité est menée sur les ciments CSA dopés par du Zn. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des ciments témoins sans zinc. La figure III-16 montre les courbes calorimétriques des différentes compositions du ciment CSA (75, 50 et 25 % en masse d'ye'elimate) avec et sans dopage. Les résultats montrent que pour les trois formulations 75 (figure III-16a), 50 (figure III-16b) et 25 % en masse d'ye'elimate (figure III-16c), le dopage du Zn avec la valeur limite de 0,3 % n'a pas d'énormes conséquences sur l'hydratation du ciment CSA. Les pics d'hydratation pour les ciments CSA75Z03G07 (Figure III-16a), CSA50Z03G07 (Figure III-16b), et CSA25Z03G07 apparaissent presque aux mêmes valeurs (échéance) que celles des références

CSA75G07, CSA50G07 et CSA25G07 respectivement. Ces pics comme déjà expliqué précédemment dans le § 1.4. représentent la dissolution des grains anhydres (pic1) et l'accélération de l'hydratation de la ye'elinite avec le gypse (démarrage du pic 2) et l'épuisement du gypse (pic 3). Le même résultat est obtenu par Gineys *et al.* (Gineys et al., 2011a) en dopant le clinker OPC par du Zn à la valeur limite de 0,7 %. Donc le dopage au Zn durant le clinkérisation à la valeur limite n'affecte pas la réactivité des ciments, que ça soit un ciment OPC, ou un ciment CSA. Pour le ciment OPC les résultats de Gineys *et al.* (Gineys et al., 2011a) ont montré que même pour un dopage à 1 wt. % - qui représente une teneur supérieure à la valeur limite - la réactivité reste toujours comparable à celle de la référence sans Zn. Dans le but de voir si le dopage avec des teneurs en Zn supérieures à la valeur limite dans le ciment CSA affecte la réactivité de ce dernier, un suivi de l'hydratation a été aussi réalisé sur des ciments CSA dopés de 2 % en Zn. Les résultats montrent que même en dopant avec un pourcentage beaucoup plus élevée que la valeur limite, le temps de début de prise identifié par la fin de la période dormante des ciments CSA75Z2G07, CSA50Z2G07 et CSA25Z2G07 reste presque identique que les ciment CSA de référence CSA75G07, CSA50G07 et CSA25G07 respectivement.

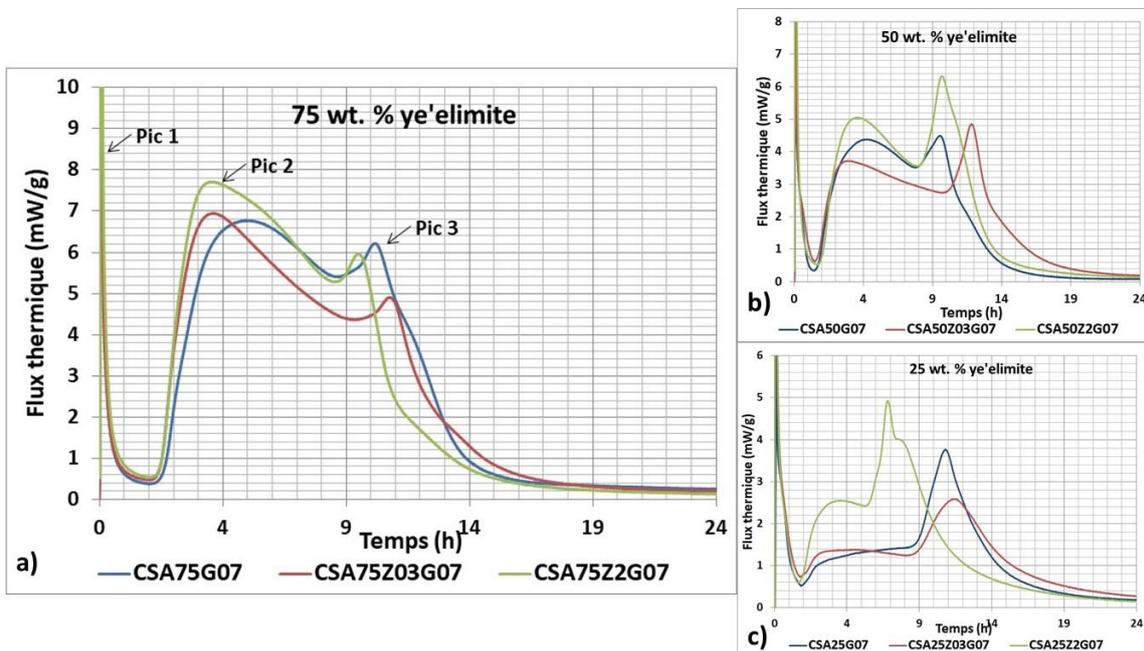


Figure III-16 : Dégagement de chaleur des pâtes de ciments CSA avec et sans dopage au Zn pour les trois formulations : a) 75 wt. % ye'elinite, b) 50 wt. % ye'elinite et c) 25 wt. % ye'elinite.

2.2. Influence de l'ajout du Zn sur les performances mécaniques des ciments CSA

Suite aux résultats du paragraphe précédents, il convient de vérifier l'effet de l'ajout du Zn dans le clinker CSA sur les performances mécaniques. La figure III-17 représente les résistances à la compression des trois formulations de ciment CSA avec 75, 50 et 25 % en masse de ye'elimate, dopées ou non avec 0,3 et 2% de Zn. Les résultats montrent que pour la formulation avec 75 % (figure III-17a), les pâtes de ciments dopées (CSA75Z03G07 et CSA75Z2G07) et pour la référence CSA75G07, l'évolution de la résistance à la compression durant 28 jours suit la même allure. Pour les trois pâtes de ciment, la résistance augmente rapidement le premier jour, puis continue à augmenter mais avec une cinétique plus faible jusqu'à 7 jours pour atteindre ensuite un plateau. Le premier jour, la résistance à la compression de la référence est supérieure à celles dopées avec du Zn (60 MPa pour la référence CSA75G07 et 42 MPa pour CSA75Z03G07 et CSA75Z2G07). Les valeurs se rapprochent au cours du temps pour atteindre un maximum à 28 jours de 66, 61 et 58 MPa pour CSA75G07, CSA75Z03G07 et CSA75Z2G07 respectivement.

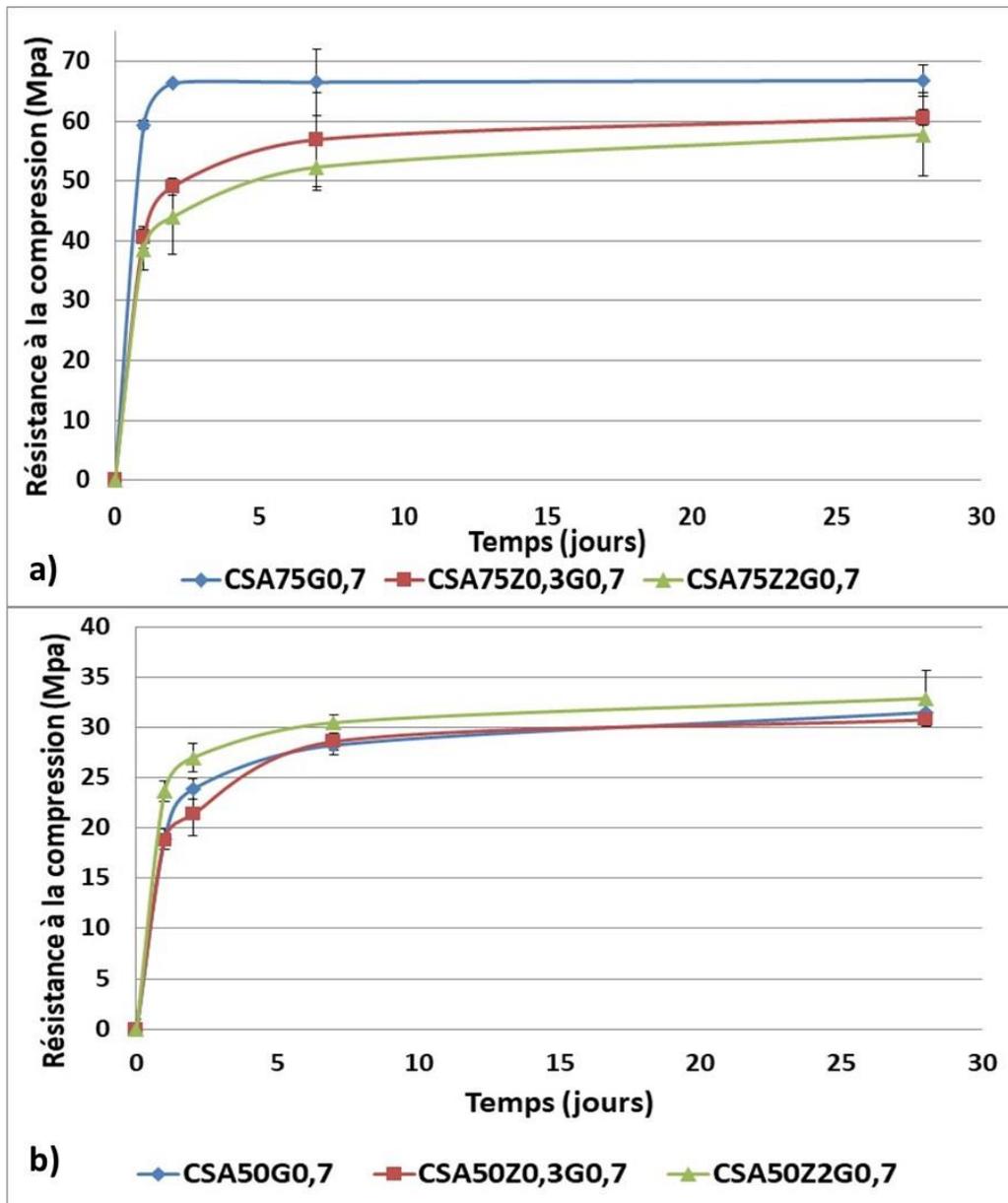


Figure III-17 : Résistance à la compression des pâtes de ciment CSA dopées au Zn (0,3 et 2 wt. %) a) formulation contenant 75 wt. % ye'elimite et b) formulation contenant 50 wt. % ye'elimite.

Alors que pour la formulation avec 50 % (figure III-17b) les résistances sont presque identiques pour la référence CSA50G07 et les deux pâtes de ciments CSA50Z03G07 et CSA50Z2G07. La valeur maximale atteinte à 28 jours est de 31 MPa pour CSA50G07 et CSA50Z03G07 et de 32 MPa pour CSAZ2G07. Tandis que pour la formulation avec 25 % les valeurs sont très faibles (6 MPa) et la fluctuation entre les résultats n'est pas représentative (figure III-18).

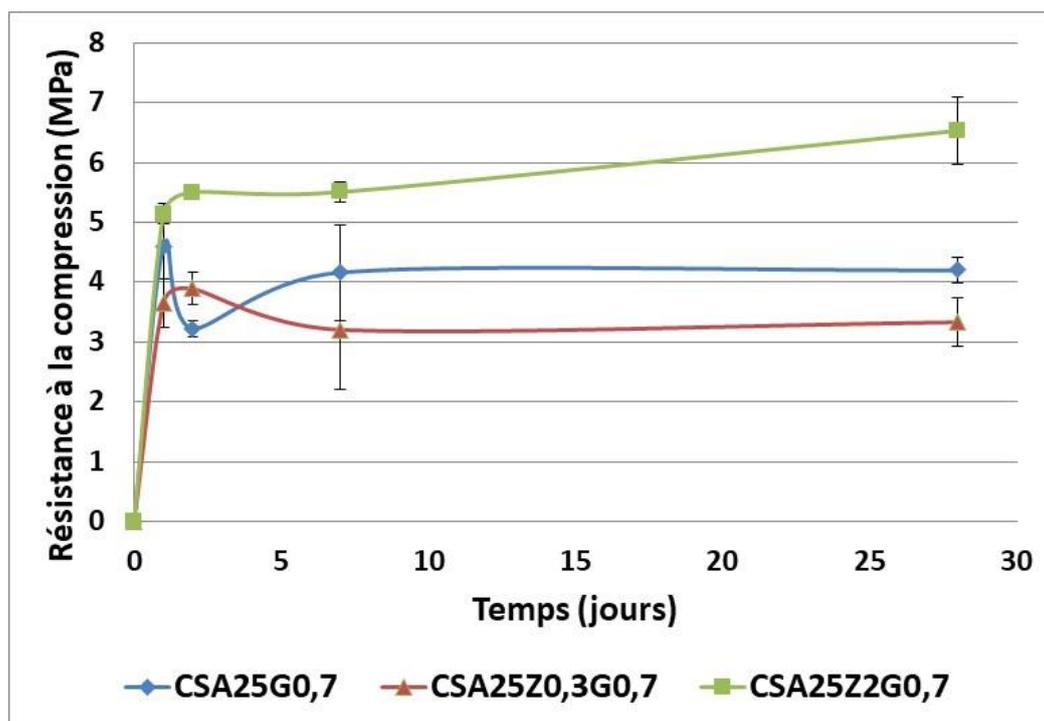


Figure III-18 : Résistance à la compression des pâtes de ciment CSA contenant 25% en masse de ye'elimate et dopées ou non par Zn (0, 0,3 et 2 % en masse)

On peut conclure que l'ajout de Zn n'affecte pas énormément les résistances à la compression et les valeurs restent proches de celles des références et surtout à 28 jours.

3. Conclusion

La première partie de ce chapitre a pour objectif d'étudier la variabilité des ciments CSA, leurs réactivités vis-à-vis de leur composition ainsi que vis-à-vis de la teneur en gypse. Ensuite les propriétés mécaniques ont été testées. Cette partie révèle que pour un ciment CSA dont le taux de ye'elimate varie entre 25 et 75 % en masse, l'hydratation suit les mêmes mécanismes réactionnels. L'étude de la réactivité montre la formation de trois pics exothermiques lors de l'hydratation des ciments sulfoalumineux. Le premier pic correspond à la dissolution des grains anhydres, le deuxième pic à l'accélération de l'hydratation de la ye'elimate avec le gypse et le troisième pic correspondant à l'épuisement de gypse et la libération des grains anhydres qui seront de nouveau disponible pour l'hydratation. L'échéance de l'apparition de chaque pic dépend de la quantité de gypse ajouté. Cette étude nous a permis de choisir un seul rapport SO_3/Al_2O_3 de 0,7 qui sera adopté pour le reste des études dans cette thèse. Pour ce rapport choisi, les résultats de la calorimétrie montrent que l'épuisement de gypse s'effectue approximativement, au même temps pour tous les clinkers,

indépendamment de la teneur en ye'elinite dans la composition du clinker CSA. Cela est dû à la prise en compte dans le rapport SO_3/Al_2O_3 de la quantité de sulfate provenant du clinker CSA. On peut conclure de cette partie que dans le cas du ciment Portland traditionnel, le calcul de la masse optimale de gypse à ajouter au clinker ne dépend que du pourcentage d'aluminium dans le clinker. Les résultats obtenus au sein de cette thèse, montrent que pour le ciment CSA, cette règle ne peut être adoptée. Dans cette même partie les performances mécaniques ont été testées. Les résultats révèlent qu'une teneur croissante en ye'elinite dans le ciment CSA engendre des résistances à la compression croissantes. L'augmentation de ces résistances en fonction de la teneur en ye'elinite est due aux quantités d'ettringite produites. La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse à la valorisation du Zn dans le cru des clinkers CSA. Dans ce but nous avons essayé de répondre aux deux questions suivantes :

1. Est-ce que la valeur limite est influencée par la composition d'un ciment CSA ?
2. Est-ce que la réactivité et les performances mécaniques sont affectées par l'incorporation du Zn dans le clinker jusqu'à la valeur limite en Zn ?

En ce qui concerne la première question, les résultats révèlent que la valeur limite n'est pas affectée par la variabilité des CSA vu que nous avons testée des concentrations allant de 25 à 75% en masse de ye'elinite. La valorisation de déchets contenant de Zn dans le cru de clinker CSA est possible en respectant la valeur limite de 0,3 % en masse indépendamment de la teneur en ye'elinite. Alors que pour la deuxième question, nos résultats ont montré que la réactivité ainsi que les performances mécaniques ont été faiblement influencées par l'ajout du Zn à la valeur limite dans le clinker CSA.

On peut conclure donc, que pour la valorisation du zinc dans une matrice cimentière, c'est plus approprié d'ajouter le Zn dans le clinker en tant que matière première lors de l'utilisation d'un ciment OPC (Gineys, 2011, Gineys et al. 2011a et b, Gineys et al., 2012 ; Gineys et al., 2010) alors que lors de l'utilisation du ciment CSA les deux méthodes – ajout en tant que matière première ou durant le gâchage en tant qu'un ajout minéral - sont possibles.

Vu que les propriétés du ciment CSA ne sont pas trop affectées par le dopage du clinker en Zn, il sera évident par la suite de tester si un dopage des ciments CSA par du Zn induit des impacts environnementaux lors de la lixiviation par l'eau pure. Cet axe sera un des objectifs du chapitre suivant.

**Effet de la
composition du
ciment CSA sur sa
durabilité**

CHAPITRE IV - EFFET DE LA COMPOSITION DU CIMENT CSA SUR SA DURABILITÉ

La dégradation des matériaux cimentaires a pour origine plusieurs facteurs comme par exemple la carbonatation, le gel/dégel, l'attaque acide, la réaction alcali granulats, la lixiviation, l'attaque sulfatique, etc... La lixiviation est un des phénomènes qui peut altérer la durabilité des ciments en général. Il n'existe que peu des travaux dans la littérature qui mettent en évidence la lixiviation des ciments sulfoalumineux (Peysson, 2005 ; Berger et al., 2011 ; Cau Dit Coumes et al., 2007 ; Peysson et al., 2005). Comme nous avons déjà indiqué dans la partie bibliographique et dans le chapitre III, le ciment sulfoalumineux est connu pour avoir une composition assez variable. Par conséquent, l'étude de l'effet de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa durabilité dans l'eau pure présente une piste intéressante à tester.

De plus les matériaux cimentaires à base du ciment sulfoalumineux sont constitués des hydrates qui sont de nature sulfatée comme l'ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté etc... Ces matériaux contiennent peu ou pas de C_3A et portlandite $Ca(OH)_2$. Par conséquent, ils présentent une certaine résistance à l'attaque sulfatique externe. Or vu la variabilité dans la composition que le ciment sulfoalumineux peut avoir, ces matériaux peuvent être plus ou moins riche par les hydrates sulfatées. Par la suite leur comportement vis-à-vis de l'attaque sulfatique est supposé être différent.

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la composition des ciments CSA sur leurs durabilités dans deux milieux : eau pure et eau sulfatée tout en prenant un ciment commercial comme référence.

Ensuite une étude de lixiviation des pâtes de ciment dopés à la valeur limite (VL) en Zn (0,3 %) ainsi que d'une quantité supérieure à la VL (2%) est effectuée et constituera le second objectif, afin d'étudier leur impact environnemental.

1. Influence de composition du ciment CSA sur leurs dégradations dans l'eau pure et dans l'eau sulfatée

Dans le but d'étudier l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa durabilité dans l'eau pure et dans l'eau sulfatée, deux ciments sulfoalumineux contenant 50

(CSA50G07) et 75 (CSA75G07) % en masse de ye'elinite ont été testés. Un ciment commercial (CSA), contenant 54,3 % en masse de ye'elinite a été également utilisé en tant que référence. La composition 25 % en masse de ye'elinite n'a pas été conservée dans l'étude de durabilité étant donné que les propriétés mécaniques sont assez faibles.

La première étape de l'étude consiste à caractériser les matériaux non altérés qui serviront comme références par rapport aux matériaux ayant subi une exposition à l'eau pure ou à l'eau sulfatée. Ensuite après chaque renouvellement de solution (décrit dans le §2.1.2 et 2.1.3 du chapitre II pour l'eau pure et l'eau sulfatée respectivement) les lixiviats ont été récupérés afin d'être analysé par ICP/AES. Ces analyses ont permis de suivre le flux cumulé des éléments relargués dans la solution au cours du temps. Par contre, le solide (pâte de ciment) subissant la lixiviation n'est caractérisé qu'à la fin de l'étude (après 336 jours de lixiviation) par MEB/EDS et DRX sur monolithe.

1.1. Caractérisations des pâtes de ciment non altérées

Le but de cette partie est de présenter les résultats des caractérisations physico-chimiques (DRX, ATG, MEB/EDS et porosimétrie au mercure) des différentes pâtes de ciments (CSAG07, CSA75G07 et CSA) non altérées. Les données obtenues suites aux caractérisations effectuées, vont servir des références vis-à-vis des matériaux lixiviés.

Les diffractogrammes des trois pâtes de ciments non altérées sont représentés dans la figure IV-1. Les résultats montrent que l'ettringite est un hydrate commun pour les trois pâtes de ciment. Un autre hydrate, qui est la stratlingite, se forme en plus dans CSA50G07. La formation de cette phase uniquement dans CSA50G07 peut être due à sa forte teneur en C_2S . En effet ce dernier s'hydrate en présence de la gibbsite (un des produits d'hydratation de la ye'elinite), pour former de la stratlingite selon l'eq. 34 :



Les résultats montrent aussi la présence de la ye'elinite et de la bélite dans les trois pâtes de ciment, ainsi que de la pérovskite dans le ciment commerciale CSA. Ces résultats montrent donc que les anhydres ne sont pas totalement hydratés.

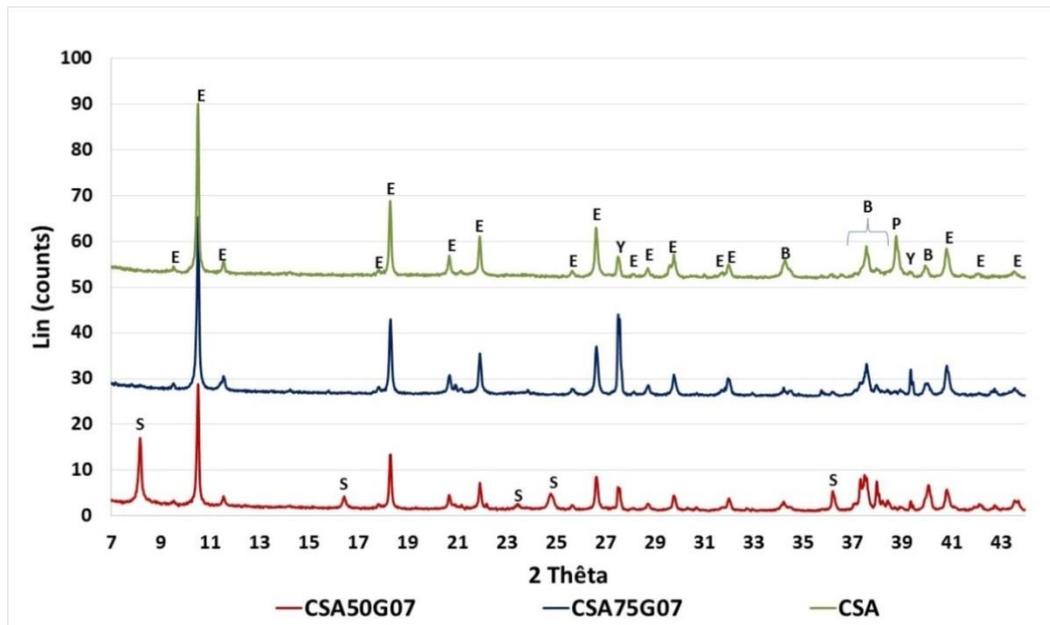


Figure IV-1 : Diffractogrammes des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA non altérées. E : ettringite, Y : ye'elimite, B : bélite, P : pérovskite et S : stratlingite

Des analyses ATG/DTG ont été également réalisées sur les pâtes de ciments non altérées afin d'une part quantifier l'ettringite et d'autre part identifier les produits d'hydratation non cristallisés comme les Afm et le gel d'alumine $Al(OH)_3$ qui n'apparaissent pas donc par DRX. Les courbes ATG/DTG correspondantes sont représentées par la figure IV-2. Les pertes de masse mesurées en ATG entre 40 et 600 °C correspondent en effet à l'évaporation de l'eau contenue dans la structure des hydrates. Alors que la perte de masse observée entre 650 et 800 °C pour tous les échantillons correspond à la décarbonatation.

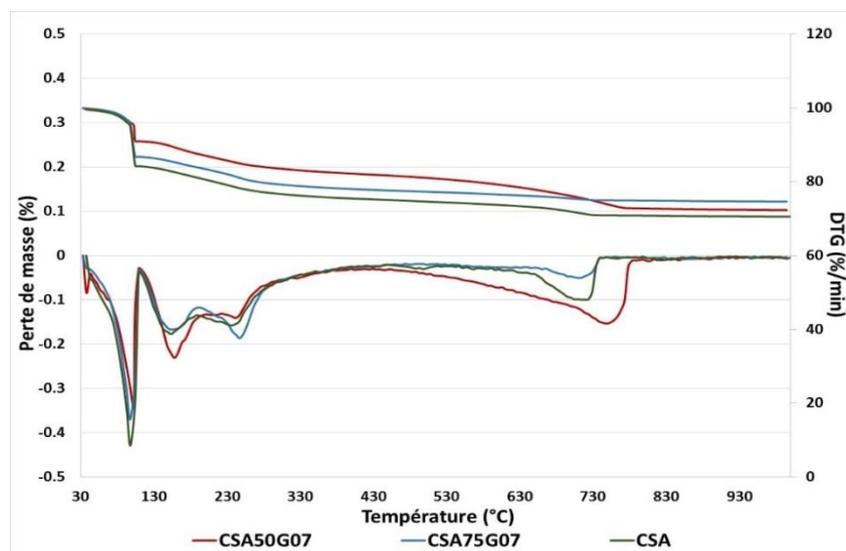


Figure IV-2 : Courbes ATG/DTG des trois pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA non altérées.

Les résultats de la DTG montrent la formation de 4 pics endothermiques pour les trois pâtes de ciment :

- 102 °C : Décomposition de l'ettringite
- 153 °C : Décomposition de la stratlingite
- 247 °C : Décomposition du gel d'alumine amorphe $\text{Al}(\text{OH})_3$
- 700 °C : Décarbonatation

Les analyses ATG montrent que la perte de masse liée à la décomposition de l'ettringite est de 9,1, 13,3 et 15,7 pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement.

De même des observations et des analyses de la microstructure des pâtes de ciments hydratées, ont été réalisées par MEB/EDS sur des surfaces polies après imprégnation de résine. Les résultats de ces observations sont représentés dans la figure IV-3. Les résultats des analyses MEB/EDS sont conformes avec les caractérisations DRX et ATG présentées auparavant et montrent la présence de la ye'elimite, bélite et ettringite pour les trois pâtes (pointées 1, 2 et 3 de la figure IV-3a et 3b pour CSA50G07 et CSA75G07 respectivement ; pointées 1, 2 et 5 de la figure IV-3c pour CSA) ainsi que la présence de la stratlingite dans CSA50G07 (pointée 4 de la figure IV-3a). Par contre le ciment commercial CSA sa composition minéralogique est beaucoup plus complexe que les ciments modèles synthétisés au laboratoire. Par conséquent les analyses MEB/EDS de CSA ont montré la présence- en plus de la ye'elimite, d'ettringite et de la bélite - de MgO, pérovskite et un reste d'anhydrite (pointées 3, 4 et 6 respectivement dans la figure IV-3c).

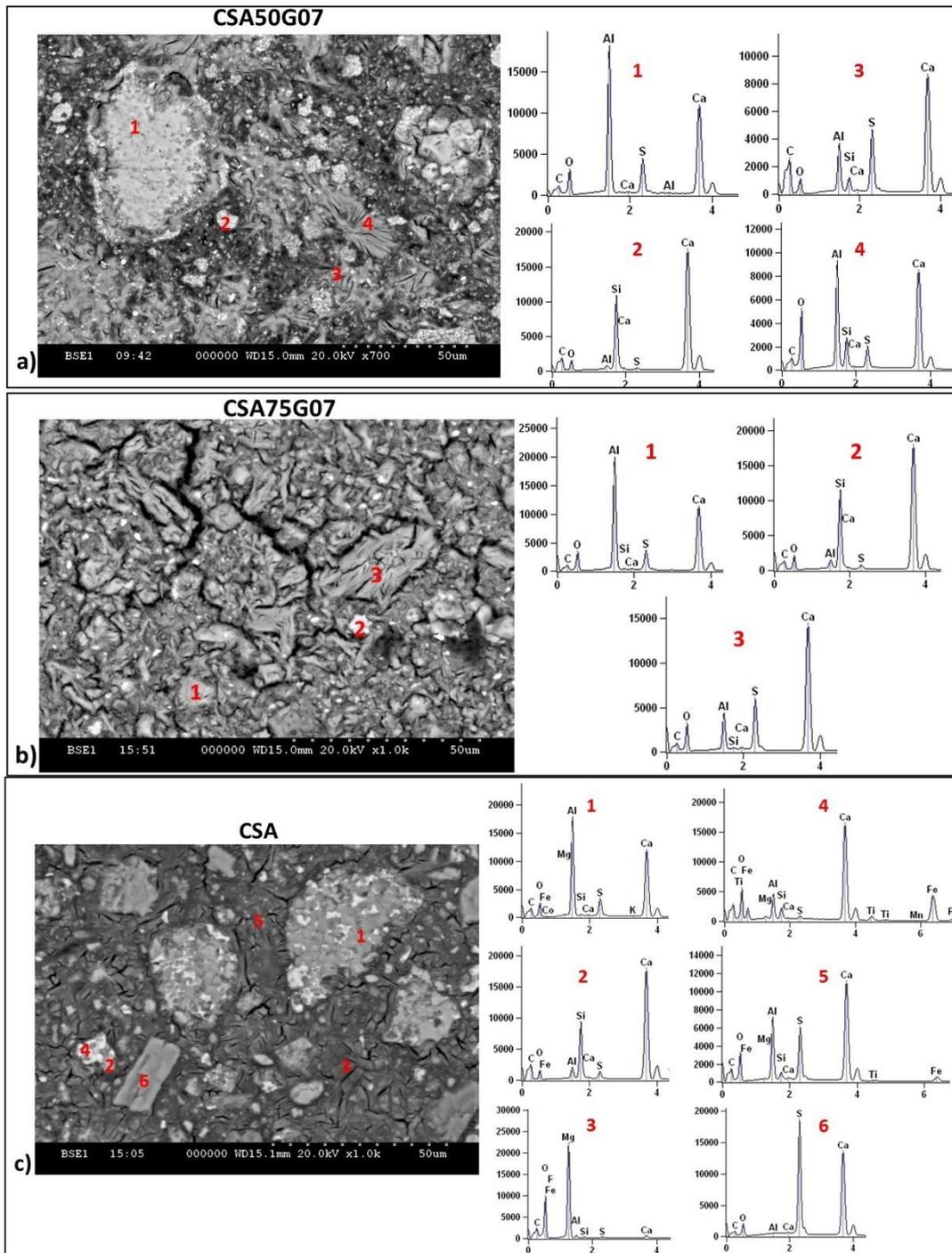


Figure IV-3 : Analyses MEB/EDS réalisées sur les pâtes de ciment a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA non altérées.

La mesure de la porosité des matériaux étudiés est aussi indispensable vu que celle-ci affecte le flux de diffusion à travers la pâte de ciment. Les résultats de la porosité totale obtenus par porosimétrie au mercure pour chaque pâte de ciment, figurent dans le tableau IV-1. Nous pouvons remarquer que la pâte de ciment commercial possède la porosité la plus faible, suivi par CSA75G07 puis CSA50G07. Cette plus faible porosité aura certainement des

conséquences sur la diffusion par transport réactif et donc sur la durabilité et l'épaisseur de la zone dégradée (ou zone ayant une minéralogie différente du cœur sain). Ce résultat est inattendu surtout par rapport au ciment synthétisé au laboratoire contenant 75% de ye'elimate (CSA75G07) qui est censé contenir plus de ye'elimate que le ciment commercial. Cette comparaison confirme une fois de plus que la synthèse à l'échelle du laboratoire est difficilement comparable à celle à l'échelle industrielle. De même, il est utile de noter que la finesse Blaine pour CSA commercial est de 4500 contre 3500 cm^2/g pour ceux synthétisés au laboratoire. Cela pourrait affecter l'hydratation et la réactivité des ciments ainsi que la microstructure (porosité). Enfin, la composition du ciment Alpenat® (tableau II-4) montre que ce dernier contient du filler calcaire, ce qui pourrait être aussi une raison pour la plus faible porosité de la pâte de ciment CSA par rapport aux deux pâtes de ciments synthétisé au laboratoire.

Tableau IV-1 : Porosité totale des pâtes de ciment non altérées

Pâte de ciment	CSA50G07	CSA75G07	CSA
Porosité	28,7	25,5	21,55

1.2. Influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa durabilité dans l'eau pure

1.2.1. Etude des flux lixiviés dans l'eau pure

Des analyses des lixiviats obtenu après chaque renouvellement ont été effectuées dans le but d'étudier l'effet de la composition du ciment CSA sur le flux des ions diffusés à travers la pâte. De même, dans cette partie, nous allons vérifier si les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment OPC sont transposables lors de la lixiviation des pâtes de ciment CSA.

Les figures IV- 4, 5 et 6 montrent l'évolution des flux cumulées de calcium, silicium et aluminium respectivement, en fonction de la racine carrée du temps pour les trois pâtes de ciments CSA50G07, CSA75G07 et le référentiel commercial CSA.

Nous pouvons remarquer que le flux cumulé du Ca (figure IV-4) est proportionnel à la racine du temps pour les trois pâtes. Cet élément est deux fois plus relargué de CSA75G07 que de CSA50G07 et CSA ($2,56 \text{ mmol}/\text{dm}^2/\text{jour}^{0,5}$ pour CSA75G07 contre 1,23 et 1,42 $\text{mmol}/\text{dm}^2/\text{jour}^{0,5}$ pour CSA50G07 et CSA respectivement).

Pour le flux cumulé correspondant au silicium (figure IV-5), il est plus important dans CSA50G07 que dans les autres pâtes (CSA75G07 et CSA). La lixiviation de cet élément est liée à la présence des phases silicates dans la pâte cimentaire. Etant donné que le ciment CSA50G07 contient la plus grande teneur en bélite (50% contre 25 et 29% dans CSA75G07 et CSA respectivement), il va former donc plus de produit d'hydratation contenant du silicium. La composition des pâtes de ciment non altérées (§ 1.1. chap. IV) montre la plus grande formation de la stratlingite dans CSA50G07 par rapport à CSA75G07 et CSA dans lesquelles cette phase est presque absente. La cinétique de la lixiviation de cet élément, est comme pour le Ca proportionnelle à la racine carré du temps. Or nous remarquons que les droites changent de pente à environ 9 semaines (surtout pour CSA50G07) ce qui peut être expliqué par un changement dans la microstructure. La lixiviation du silicium est très faible par rapport au calcium et cela pour les trois formulations.

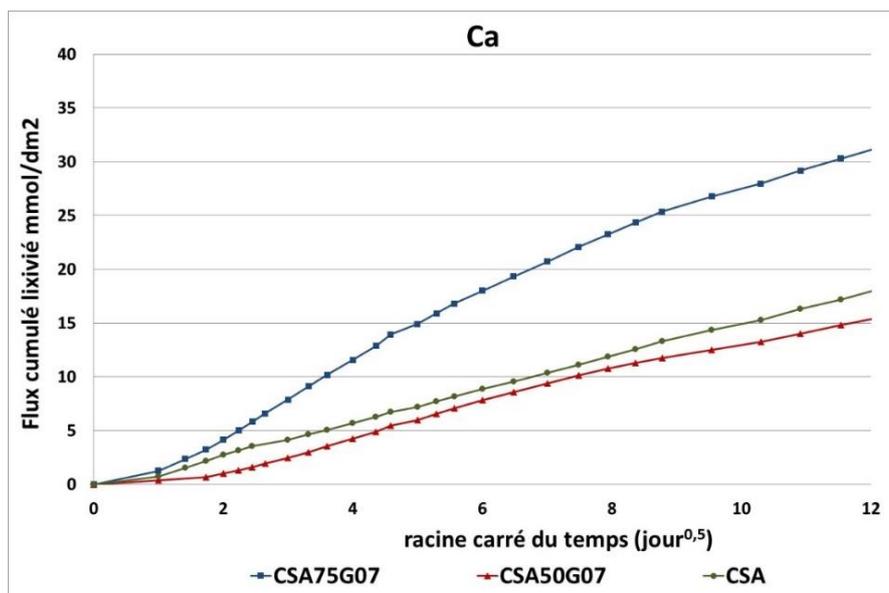


Figure IV-4 : Quantités d'ions calcium relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA

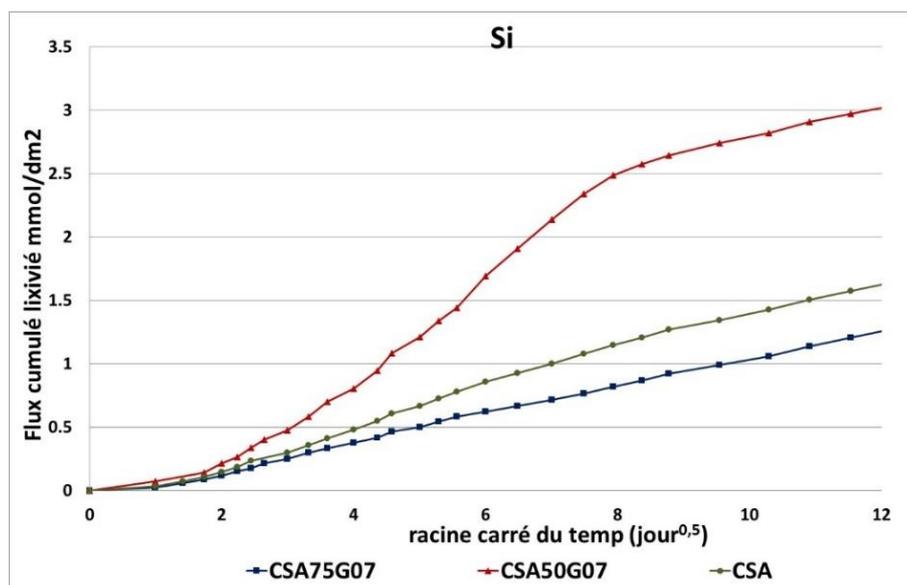


Figure IV-5 : Quantités de silicium relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA.

Par contre, pour la lixiviation de l'Al (figure IV-6), nous remarquons que contrairement au Ca et Si, la lixiviation de cet élément ne suit pas le même mécanisme. Pour les trois formulations la lixiviation augmente pour atteindre un plateau de 11,76 (après 91 jours), 1,41 (après 77 jours) et 2,39 (après 161 jours) pour CSA75G07, CSA50G07 et CSA respectivement. La quantité d'Al cumulée est plus importante pour CSA75G07 que celles pour CSA50G07 et CSA. En effet CSA75G07 contient plus de ye'elinite que les CSA50G07 et CSA.

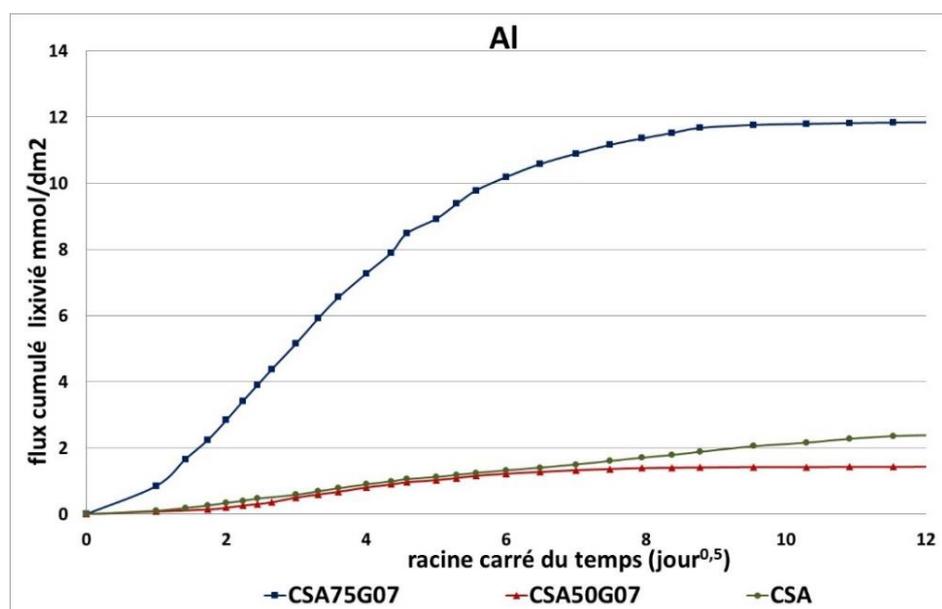


Figure IV-6 : Quantités d'aluminium relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07, CSA50G07 et CSA.

Une fois l'étude terminée (après 336 jours), les solides ayant subis la lixiviation sont récupérés afin d'être caractérisés par MEB/EDS et par DRX. Le but de ces analyses est de déterminer l'épaisseur des couches dégradées (ou les zones ayant une minéralogie différente du cœur sain) et de distinguer les différentes zones de dégradation, ainsi que d'étudier l'évolution minéralogique depuis la surface vers le cœur sain.

1.2.2. Caractérisation des solides après lixiviation dans l'eau pure

1.2.2.1. Identification des zones dégradées et saines des solides après lixiviation dans l'eau pure

La figure IV-7 représente les images de microscopie électronique à balayage des trois pâtes de ciment après lixiviation dans l'eau pure. Ces observations sont effectuées perpendiculairement à la surface dégradée. D'une part, les observations par microscopie vont permettre d'identifier la zone dégradée ainsi que son épaisseur. D'autre part, les analyses élémentaires EDS vont permettre d'identifier l'évolution des phases depuis la surface dégradée jusqu'au cœur sain.

Nous pouvons remarquer des imageries MEB (figure IV-7) la présence d'une croûte à la surface, 2 zones au sein de la zone dégradée et d'un cœur sain et cela pour les 3 pâtes de ciment : CSA50G07 (figure IV-7a), CSA75G07 (figure IV-7b) et CSA (figure IV-7c).

La surface de l'échantillon représente le point 0 depuis lequel la profondeur de chaque zone est estimée. La zone 1 s'étale de la surface jusqu'à 160, 80 et 120 μm pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement. Cette zone est la plus profonde et la plus poreuse pour CSA50G07.

La zone 2 commence après la zone 1 et présente une épaisseur de 250, 340 et 250 μm environ, pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement.

En se basant sur le niveau de gris des observations, on pourrait croire que les épaisseurs des couches dégradées sont égales à 410, 420 et 370 μm environ pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement.

Si ces résultats se confirment par les analyses DRX et EDS cela voudrait dire que la composition du ciment sulfoalumineux n'influence pas sa durabilité.

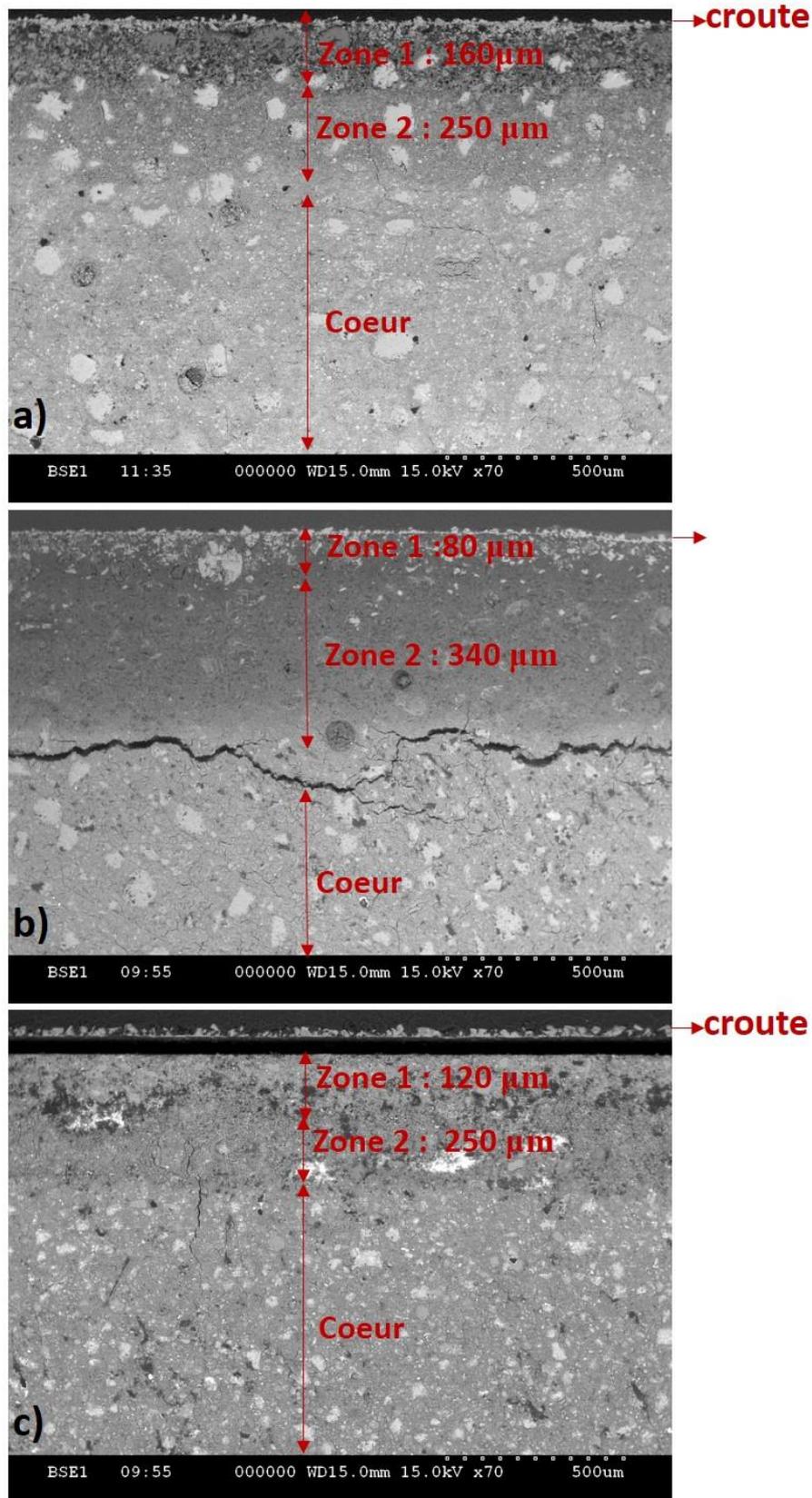


Figure IV-7 : Images MEB représentant les pâtes de ciment a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA depuis la surface dégradée jusqu'au cœur sain après lixiviation dans l'eau pure.

Des cartographies élémentaires (figure IV-8) ont été réalisées sur une zone montrant à la fois la surface, la zone dégradée et le cœur sain de chaque échantillon (figure IV-8a, b et c pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement). Ces analyses permettent de suivre le profil de chaque élément et son évolution depuis la surface jusqu'au cœur sain. Les résultats montrent qu'en allant du cœur (qui commence à partir d'une profondeur de 410, 420 et 370 μm pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement) jusqu'à la zone 2, les 2 pâtes CSA75G07 et CSA, s'appauvrissent en soufre et en calcium. De plus, les grains qui sont riches en aluminium et présents dans le cœur (qui sont de la ye'elinite) sont presque absents dans la zone 2 de CSA75G07. Alors que pour CSA50G07 la zone 2 n'est pas distinguable du cœur sain du point de vue composition élémentaire détectée par MEB/EDS.

En passant de la zone 2 vers la zone 1, le silicium diminue dans les trois pâtes. Pour CSA50G07, le calcium et le soufre diminue par rapport à la zone 2 (et au cœur sain). Pour CSA75G07 le calcium se précipite dans cette zone (le soufre est toujours absent). De même pour CSA le calcium se précipite dans cette zone et l'aluminium est relargué.

Enfin, sur quelque micron de la surface, une précipitation de calcium a lieu dans les trois échantillons. Cette zone représente la croûte.

On constate des analyses élémentaires que la zone 2 de l'échantillon CSA50G07 n'est pas vraiment une zone dégradée mais une zone avec un aspect différent du cœur sain et de la zone 1. Berger *et al.* (Berger et al., 2013) ont montré que la stratlingite se précipite dans une couche intermédiaire entre la surface dégradée de grande porosité, et le cœur sain. Berger *et al.* ont montré également que cette précipitation est due à la poursuite de l'hydratation de la bélite. Ce résultat sera confirmé par la suite dans le § 1.2.2.

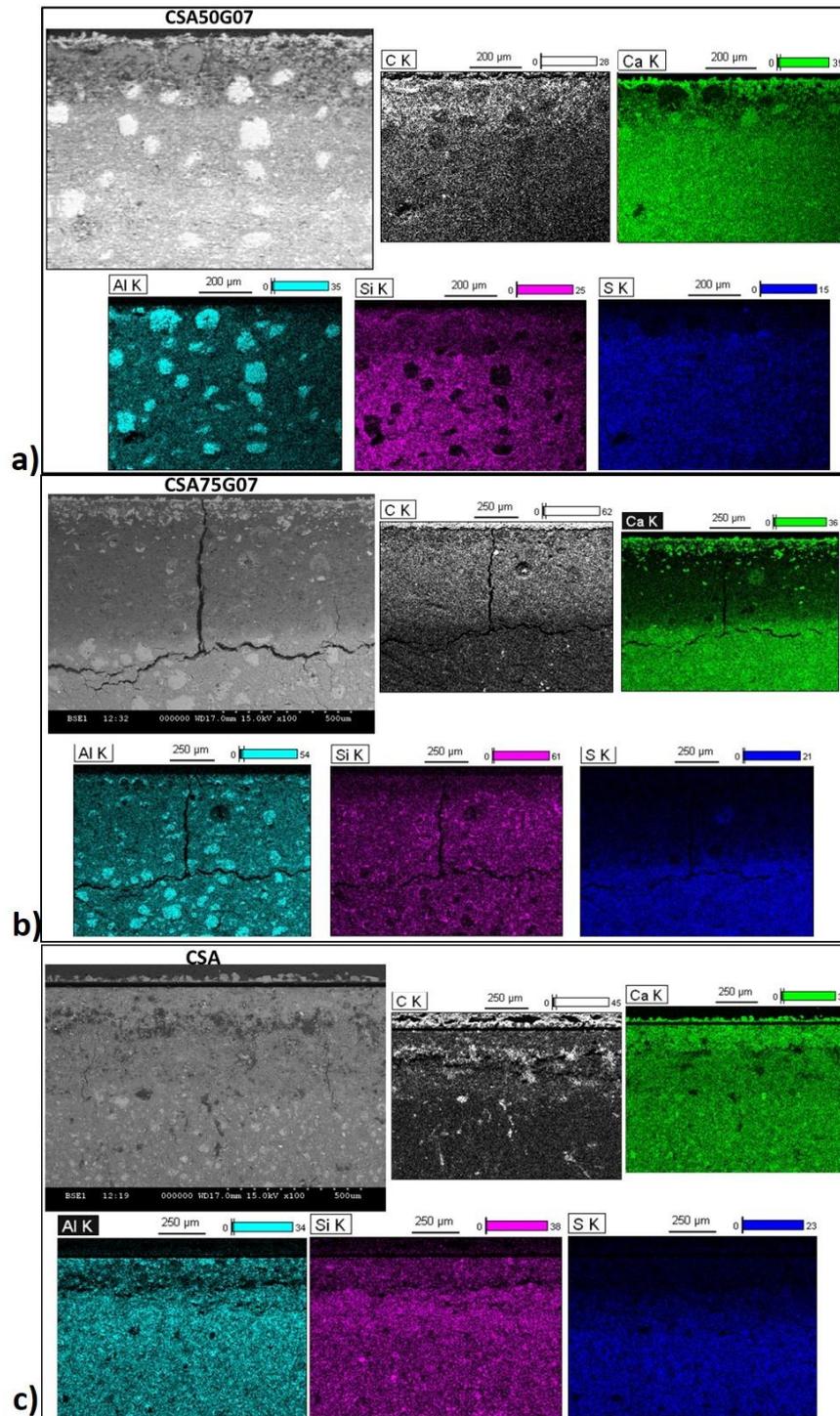


Figure IV-8: Cartographies élémentaires réalisées sur une section polie (coupe perpendiculairement à la surface dégradée) des pâtes de ciment CSA50G07(a), CSA75G07(b) et CSA (c) après lixiviation dans l'eau pure.

1.2.2.2. Analyses DRX des solides altérés après lixiviation à l'eau pure

Pour suivre l'évolution des phases minéralogiques, des analyses DRX sur monolithe sont effectuées parallèlement à la surface dégradée. La méthode consiste à analyser en premier

lieu la surface de l'échantillon dégradé puis dans un second lieu à enlever des couches par polissage. L'épaisseur de chaque couche polie est déterminée en s'appuyant sur les observations de microscopie dans le but d'analyser chaque zone. Après chaque polissage une nouvelle analyse DRX est réalisée.

La figure IV-9 représente les diffractogrammes des 3 pâtes de ciment altérées (figure IV-9a, b et c pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement). 4 analyses ont été réalisées pour chaque échantillon afin d'analyser la surface, la zone 1, la zone 2 et le cœur. Les résultats montrent le suivant :

- CSA50G07 (figure IV-9a) : Le cœur de l'échantillon contient une composition identique à sa référence non altérée. Il est formé des anhydres ye'elimate (Y) et bélite (B), ainsi que des hydrates ettringite (E) et la stratlingite (S). La zone 2 est formée de la même composition minéralogique que le cœur. La zone 1 n'a pas été bien caractérisée faute de polissage. Enfin la surface qui représente la croûte est formée de la calcite (C)
- CSA75G07 (figure IV-9b) : Le cœur de l'échantillon contient une composition identique à sa référence non altérée. Il est formé donc des anhydres de la ye'elimate, bélite et ettringite. En passant vers la zone 2 de dégradation il ne reste que de la bélite et de l'ettringite par rapport aux phases déjà présentes dans le cœur (pas de ye'elimate). De plus on voit apparaître dans cette zone un peu de calcite et de la bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (A). Contrairement à la zone 2 dans CSA50G07, cette zone ne présente pas la même composition que le cœur. En passant vers la zone 1, la matrice cimentaire est formée de la calcite, du $\text{Al}(\text{OH})_3$ et des traces d'ettringite. La surface, comme dans le cas de CSA50G07, contient uniquement de la calcite.
- CSA (figure IV-9c) : le cœur de l'échantillon est formé de la ye'elimate, bélite, pérovskite (P) et de l'ettringite. Cette composition est identique au cœur du CSA non altéré. En passant vers la zone 2, nous remarquons qu'elle ne contient que de la calcite et de l'aragonite (dérivée de la calcite) (C'), de la pérovskite et très peu d'ettringite et bélite. Cette zone est identique à la zone 2 de CSA75G07. Ensuite l'analyse de la zone 1 montre qu'il ne reste plus d'anhydres (ye'elimate et bélite) ni d'hydrate (ettringite). Cette zone est composée de la calcite et de ses dérivées (aragonite : C' et vaterite : V), de pérovskite et de la bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Enfin l'analyse de la surface montre que cette dernière est formée uniquement de la calcite.

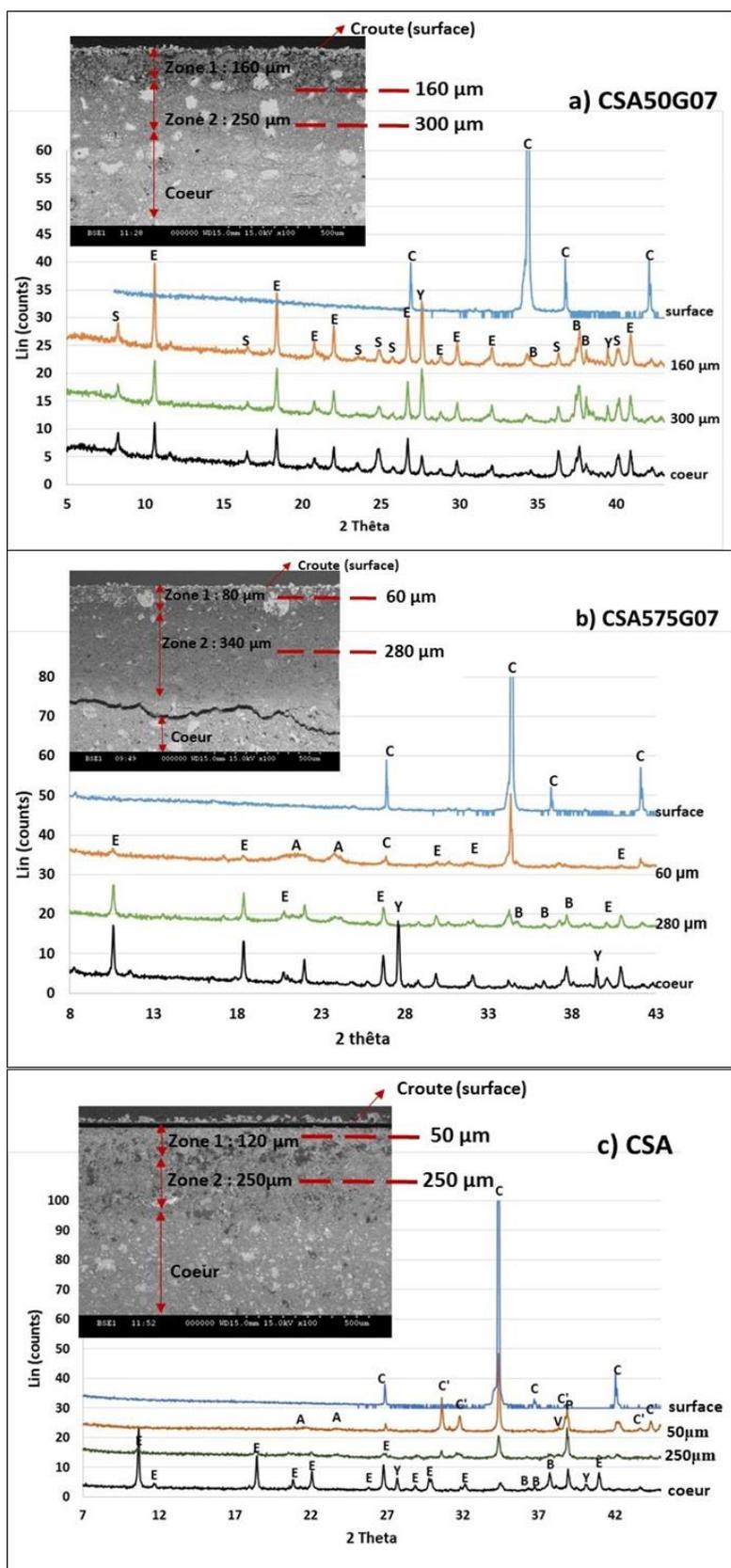


Figure IV-9 : DRX réalisés sur les pâtes de ciment altérées a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA après lixiviation dans l'eau pure. E : ettringite, Y : ye'elinite, B : bélite, P : pérovskite et S : stratlingite, C : calcite, C' : aragonite, V : vaterite et A : bayerite.

On remarque donc des analyses DRX que les deux échantillons CSA75G07 et CSA évolue de la même façon depuis le cœur jusqu'à la surface dégradée lors de la lixiviation dans l'eau pure. Les zones de dégradation contiennent la même minéralogie (à l'exception de la pérovskite qui se trouve à la base dans le cœur de CSA).

Par contre pour CSA50G07, les résultats de cartographie élémentaire et de DRX ne sont pas conformes avec les observations de microscopie et c'était juste le niveau de gris qui est différent. Donc, on va considérer la zone 2 comme étant une zone saine et l'épaisseur de dégradation totale sera par conséquent égale à 160 µm.

Les zones de dégradation peuvent être décrites comme suit dans le tableau IV-2 :

Tableau IV-2 : Récapitulatif des caractérisations des solides altérés après lixiviation à l'eau pure

Pâte de ciment	Epaisseur de la couche dégradée (µm)	Minéralogie du cœur sain	Minéralogie de la zone 2 de dégradation	Minéralogie de la zone 1 de dégradations	Croute
CSA50G07*	160	Ye'elinite, bélite, ettringite, stratlingite	-	Calcite, Gel d'alumine Al(OH) ₃ Stratlingite	Calcite
CSA75G07	420	Ye'elinite, bélite, ettringite	Bélite, ettringite (trace), calcite, bayerite	Calcite, bayerite	Calcite
CSA	370	Ye'elinite, bélite, anhydrite, MgO pérovskite, ettringite	Bélite et ettringite en traces, calcite, pérovskite, bayerite	Calcite (et ses dérivée aragonite et vaterite), pérovskite, bayerite	Calcite

* : Suite à une erreur dans le polissage, la DRX dans la zone 1 n'a pas été réalisée pour CSA50G07. La composition de cette zone est déterminée par MEB/EDS et sera présentée dans le paragraphe 1.2.2.3

1.2.2.3. Analyses MEB/EDS des solides altérés après lixiviation à l'eau pure

Les résultats ont été complétés par des analyses EDS réalisées au sein de chaque zone identifiée et du cœur (figure IV-10 et 11 et 12 pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement).

Les analyses EDS montrent le suivant :

- **CSA50G07** : Le cœur de cet échantillon (figure IV-10a) est formée des anhydres ye'elinite (pointée 1) et bélite (pointée 2) et des hydrates ettringite (pointée 4) et stratlingite (pointée 3). La zone 2 (figure IV-10b) (qui n'était pas distinguable du cœur ni par des analyses DRX ni par cartographie élémentaires), nous avons remarqué que cette zone présente une seule différence avec le cœur sain qui est la plus faible abondance de la bélite. Cette dernière a peut-être réagi un peu plus dans cette zone. La zone 1 poreuse (figure-10c) contient du gel d'alumine amorphe $Al(OH)_3$ (pointée 1), de la calcite (pointées 2), ainsi que des traces de la ye'elinite (pointée 3) et de la stratlingite (pointée 4). Enfin la croute (figure IV-10d) qui se forme sur la surface est formée de la calcite.
- **CSA75G07** : le cœur (figure IV-11a) contient de la ye'elinite (pointée 1), bélite (pointée 2) et l'ettringite (pointée 3). La zone 2 (figure IV-11b), ne contient ni de ye'elinite ni de l'ettringite. Un reste de bélite est observé ainsi que le gel d'alumine. La zone 1 (figure IV-11c), contient uniquement de gel d'alumine (pointées 3 et 4) et de la calcite (pointée 1). La croute (figure IV-11c pointée 2) sur la surface est la même que celle observée précédemment pour CSA50G07.
- **CSA** : le cœur (figure IV-12a) est formé de la ye'elinite (pointée 3), bélite (pointée 2), de l'anhydrite non réagi (pointée 1), du MgO (pointée 4), de l'ettringite (pointée 5) et de pérovskite (pointée 6). La zone 2, (figure IV-12b) contient du gel d'alumine (pointées 1) et de la calcite (pointées 2) en plus de la pérovskite. La zone 1 de cet échantillon est identique à la zone 2 mais contient plus de calcite (figure IV-12 b et c). Enfin la croute est formée de calcite uniquement (figure IV-12d).

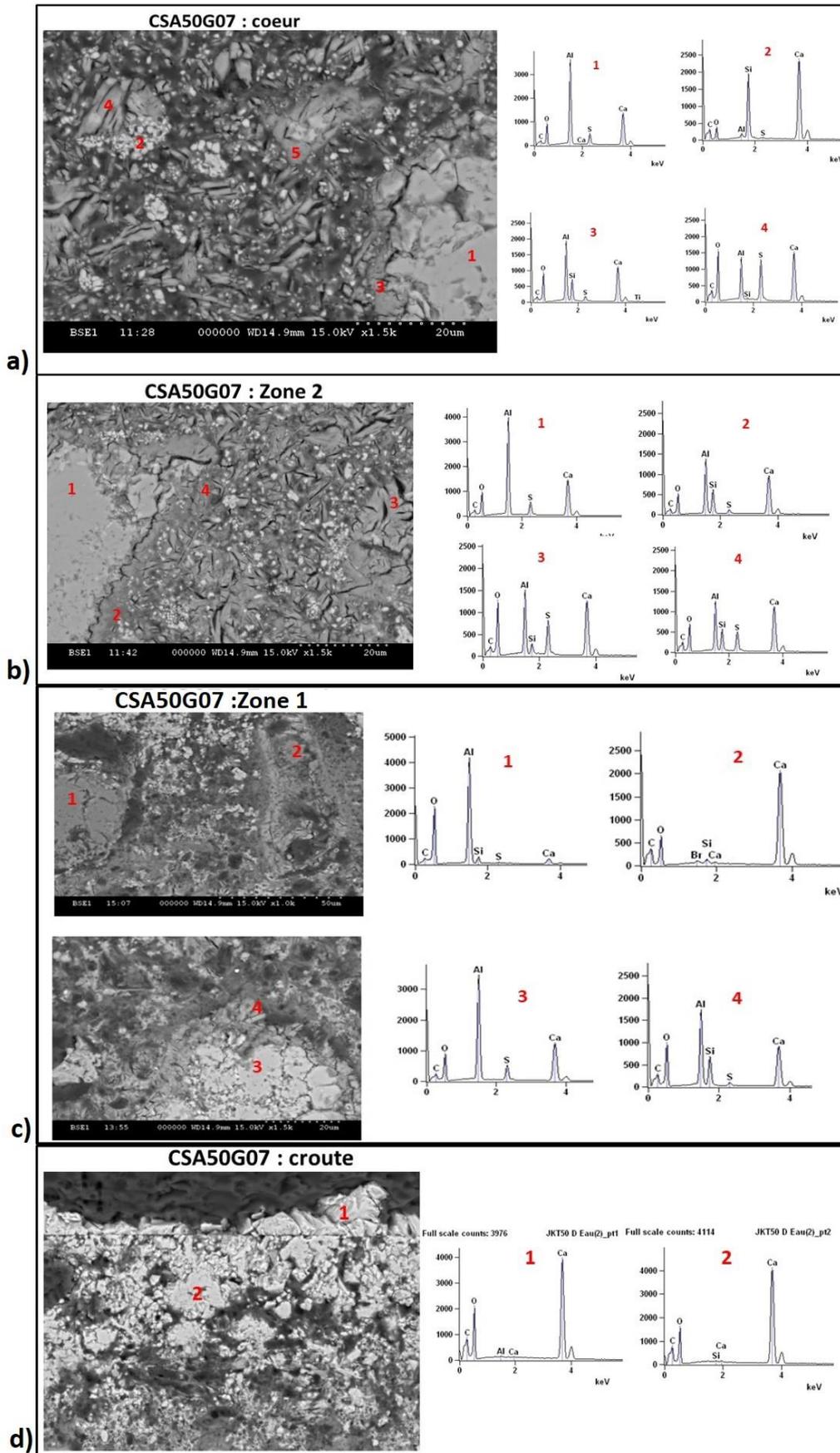


Figure IV-10 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA50G07 : a) dans le cœur sain 1 ; b) dans la zone 2 ; c) dans la zone 1 et d) dans la croute

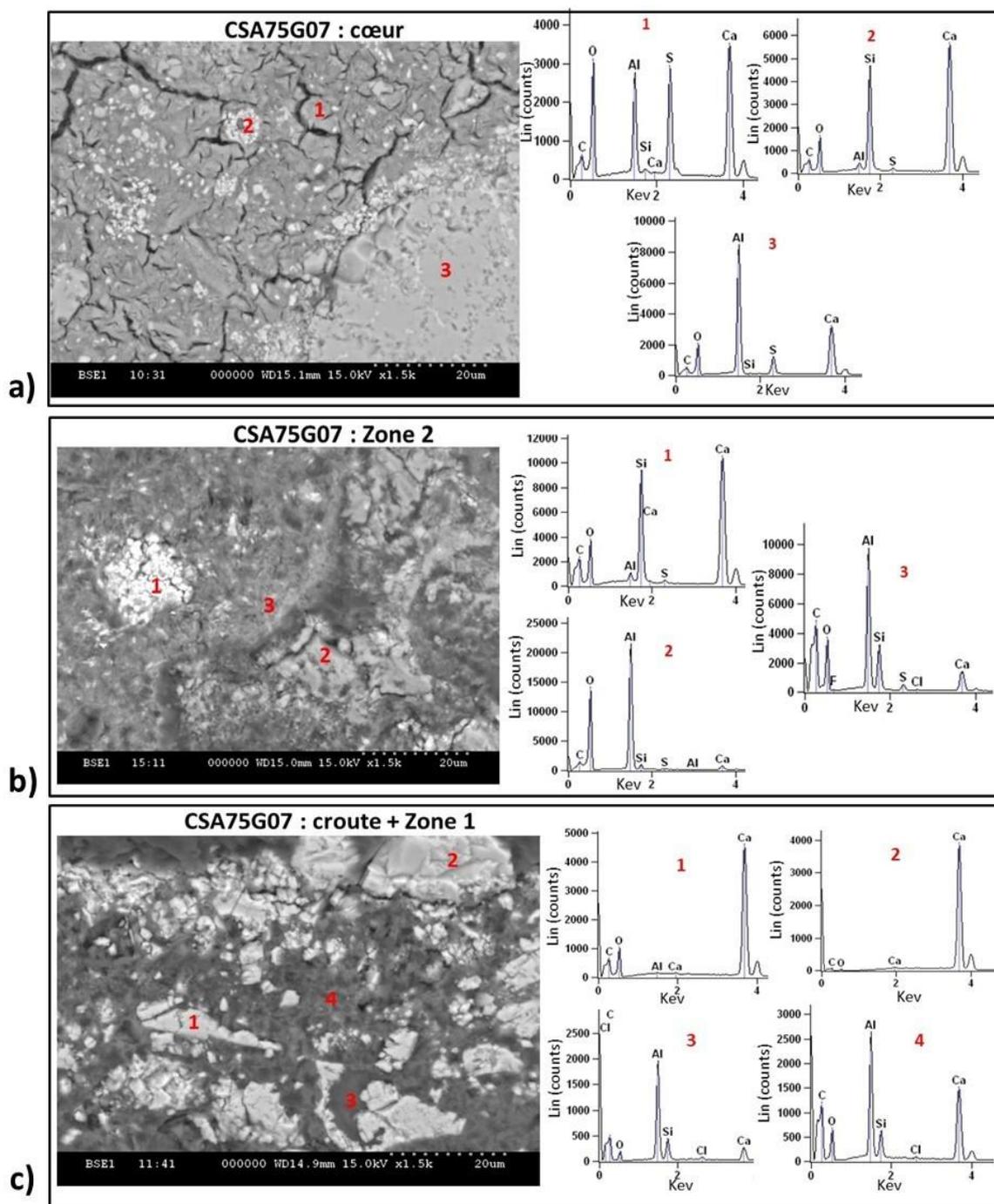


Figure IV-11 : Analyses MEB/EDS réalisées dans les différentes zones de dégradation de la pâte de ciment CSA75G07 : a) dans le cœur sain ; b) dans la zone 2 et c) dans la croute et zone 1 après lixiviation dans l'eau pure.

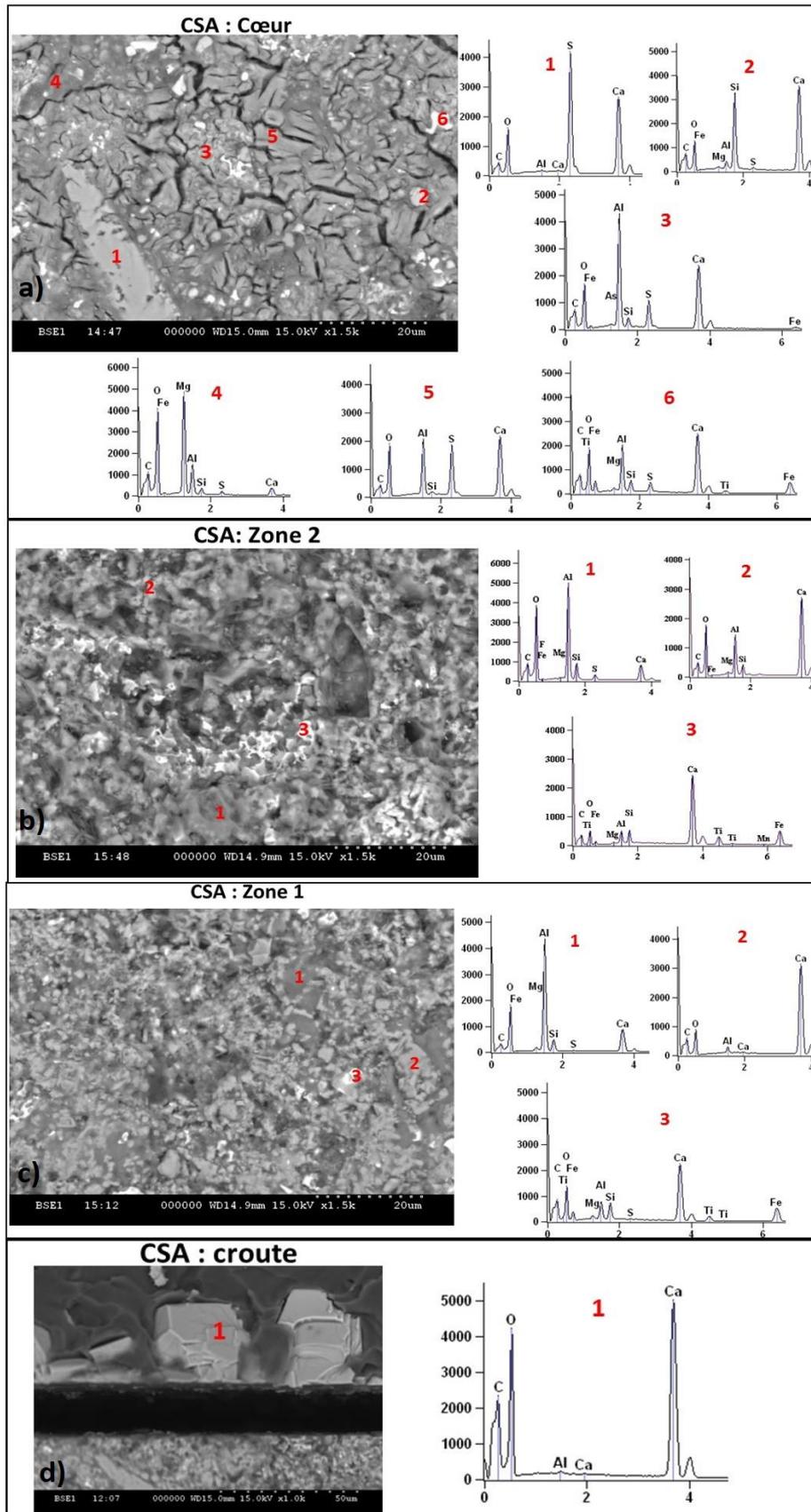


Figure IV-12 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment commercial CSA : a) dans le cœur sain 1 ; b) dans la zone 2 ; c) dans la zone 1 et d) dans la croute après lixiviation dans l'eau pure.

Conclusion sur l'effet de la composition du ciment CSA sur sa dégradation dans l'eau pure

Les résultats de la lixiviation dans l'eau pure, ont montré que pour les trois pâtes de ciment de différentes compositions en ye'elimate (50 et 75% en masse) et du CSA commercial (54,3%), les quantités d'ions calcium et silicium relarguées durant la lixiviation sont proportionnelles à la racine carrée du temps. Ces résultats indiquent que, comme pour les pâtes de ciment Portland, le mécanisme de lixiviation est contrôlé par la diffusion des ions à travers la pâte de ciment. De même, cela est en accord avec l'étude faite par Berger *et al.* (berger et al., 2013) qui a montré que la lixiviation des pâtes de ciment sulfoalumineux suit un régime diffusif.

Nous avons remarqué aussi que la quantité de calcium et aluminium relarguée est plus importante dans la pâte de ciment CSA75G07 que dans les deux autres pâtes : CSA50G07 et CSA. En effet la ye'elimate, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté étant les sources d'aluminium, donc cela révèle que des quantités croissantes de ces sources conduisent à des quantités croissantes d'Al lixiviés. Bien que la pâte de ciment CSA75G07 possède le taux de ye'elimate le plus élevé, les analyses ATG des échantillons non altérés ont montré que le ciment commercial CSA qui produit plus d'ettringite (même pour une teneur en ye'elimate plus faible que CSA75G07). Cela permet de penser que c'est le ciment commercial CSA qui va relarguer plus d'ions calcium et aluminium puisque l'ettringite est la première phase à se dissoudre. Or les résultats montrent que c'est CSA75G07 qui relargue le plus d'ions Ca et Al. Cela peut être dû à la porosité du CSA qui est la plus faible des trois échantillons et par conséquent le flux de diffusion des ions à travers la pâte de ciment sera plus faible.

Concernant la lixiviation de l'Al, nous avons remarqué que son flux cumulé n'est pas proportionnel à la racine carrée du temps (contrairement à celui du Ca et Si) et ne suit donc pas un régime diffusif, cela peut être dû au fait que l'Al se précipite dans le solide sous forme d'hydroxyde d'aluminium ce qui limite sa diffusion, ce qui se traduit par une variation de la pente dans la figure IV-6 après 9 semaines.

De plus, CSA50G07 qui présente la plus haute teneur en bélite, est l'échantillon le moins dégradé. Cet échantillon est le seul à contenir de la stratlingite comme hydrate en plus de l'ettringite. Les études de Berger *et al.* (Berger et al., 2013) ont montré que dans les pâtes de ciment contenant de la stratlingite, cette dernière se dissout en dernier.

Ces résultats sont confirmés par les observations et caractérisations des solides dégradés qui montrent que la pâte de ciment CSA50G07 présente l'épaisseur de dégradation la plus faible

des trois pâtes suivi par le ciment commercial CSA puis par CSA75G07. Les analyses EDS et DRX réalisées dans chaque zone de dégradation indiquent que dans la zone de dégradation de CSA75G07 il ne reste que du gel d'alumine et de la calcite, alors que pour CSA50G07 la stratlingite est présente en plus. La présence de la stratlingite comme produit d'hydratation est donc bénéfique pour améliorer la durabilité des ciments sulfoalumineux.

1.3. Influence de la composition du ciment CSA sur sa durabilité dans l'eau sulfatée

Le but de cette partie est d'étudier l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur la résistance contre l'attaque sulfatique externe en comparant à un référentiel CSA commercial (comme dans le cas de la lixiviation dans l'eau pure).

1.3.1. Etudes des flux d'ions lixiviés dans l'eau sulfatée

Les résultats des flux cumulés de calcium, aluminium et silicium des trois pâtes de ciment CSA50G07 et CSA75G07 et CSA sont représentés par les figures IV-13, 14 et 15 respectivement. Les résultats de la figure IV-13 montrent que comme dans le cas de la lixiviation dans l'eau pure, la lixiviation de Ca et celle de l'Al (figure IV-14) sont plus importantes dans la pâte de ciment CSA75G07 que dans les deux autres pâtes. Alors que pour le silicium c'est l'inverse même si sa lixiviation est très faible (figure IV-15). En ce qui concerne le régime, nous remarquons qu'il est diffusif jusqu'à 91 jours. En comparant le flux cumulé de Ca et Si des trois échantillons à cette échéance avec ceux obtenu lors de la lixiviation dans l'eau pure, nous remarquons que dans le flux cumulé est plus important dans le cas de la lixiviation dans l'eau pure que dans le cas de la lixiviation dans l'eau sulfatée. D'après l'étude réalisée par Planel *et al.* (Planel et al., 2006), cela peut être dû à la consommation du Ca lors de la précipitation des phases reliée à la réaction sulfatique (comme le gypse et l'ettringite dans le cas des pâtes de ciment Portland).

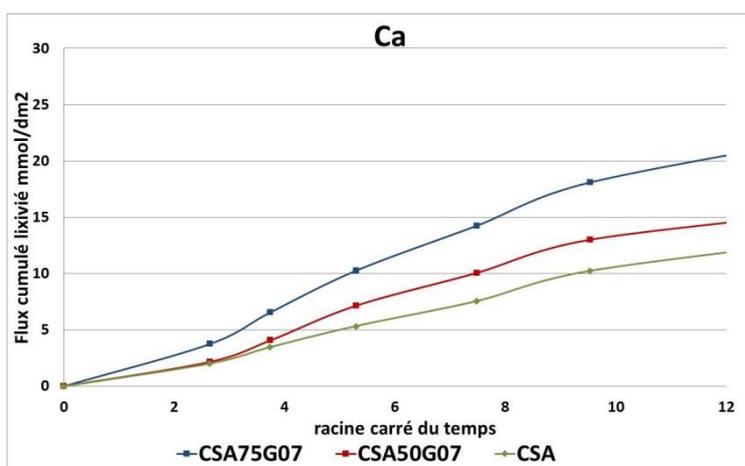


Figure IV-13 : Quantités de Ca relarguées des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans l'eau sulfatée

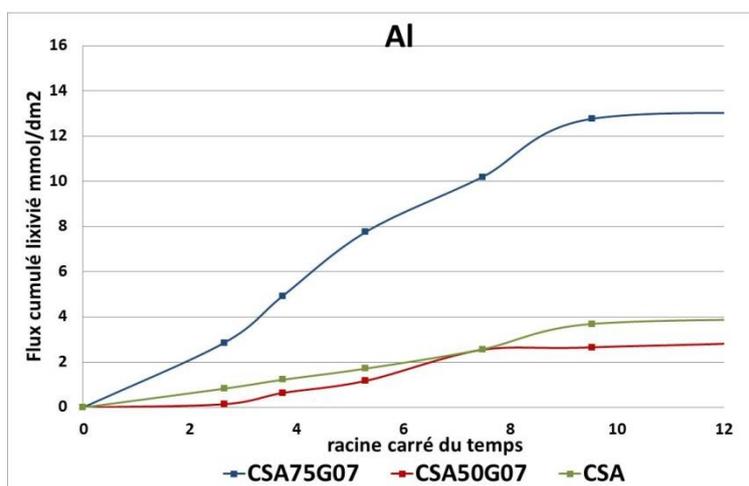


Figure IV-14 : Quantités d'Al relarguées des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans l'eau sulfatée

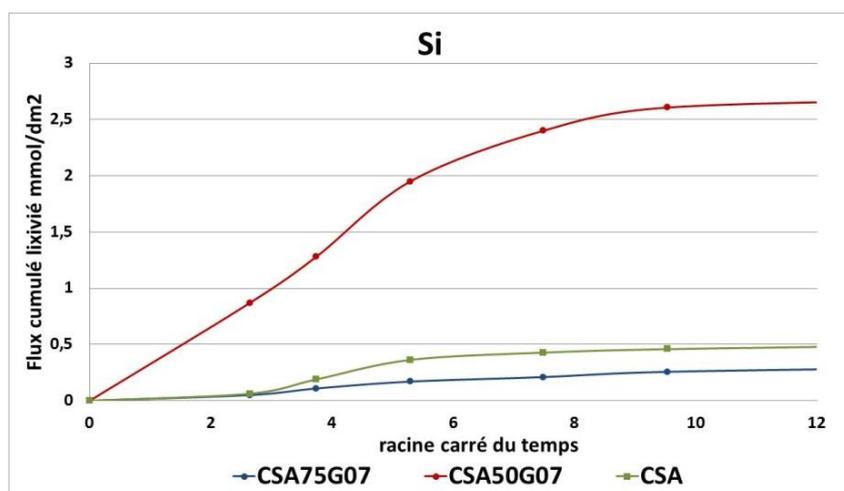


Figure IV-15 : Quantités de Si relarguées des pâtes de ciment CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans l'eau sulfatée

1.3.2. Caractérisations des solides altérées après attaque à l'eau sulfatée

1.3.2.1. Identification des zones dégradées et zones saines dans les solides après attaque sulfatique

La figure IV-16 représente les observations de MEB réalisées sur les trois pâtes de ciment avec 75 (CSA75G07) et 50 (CSA50G07) % en masse de ye'elimate ainsi que sur la pâte de ciment commercial CSA. Les résultats montrent que pour les échantillons altérés, une zone saine et une zone dégradée peuvent être distinguées. La porosité de cette dernière est beaucoup plus importante que celle de la zone saine. Nous remarquons aussi, que CSA75G07 présente la plus grande épaisseur de couche dégradée (1370 μm) par rapport à CSA50G07 et CSA (qui leur couche dégradée est d'environ 1080 et 860 μm respectivement).

La couche dégradée est formée de plusieurs zones qui peuvent être décrites comme suit :

- Pour CSA50G07 (figure IV 16-a) : En plus de la croûte qui se forme à la surface, deux zones peuvent être distinguées : Zone 1 d'une épaisseur de 580 μm d'environ et Zone 2 dense d'épaisseur 500 μm d'environ. A partir de 1080 μm de profondeur le cœur est observé.
- Pour CSA75G07 (figure IV 16-b): 3 Zones forment la couche dégradée de cet échantillon. La Zone 1 de 300 μm d'épaisseur environ. La Zone 2 de 720 μm d'épaisseur, et enfin la Zone 3 qui est de 350 μm d'épaisseur environ. A partir de 1370 μm nous avons observé la présence d'un cœur homogène.
- Pour CSA (figure IV 16-c) : De même, 3 Zones constituent la couche dégradée. La zone 1 d'une faible épaisseur de 60 μm , suivi par la Zone 2 qui a une épaisseur de 200 μm d'environ et la zone 3 de 600 μm . Le cœur homogène commence donc à 860 μm de la surface.

Ces observations montrent que l'épaisseur de la couche dégradée des trois pâtes est plus importante dans le cas de l'attaque sulfatique que dans le cas de la lixiviation dans l'eau pure. Afin de comprendre l'évolution de la minéralogie depuis le cœur sain vers la surface d'altération lors de l'attaque sulfatique, la même méthodologie appliquée dans le cas de l'eau pure a été utilisée.

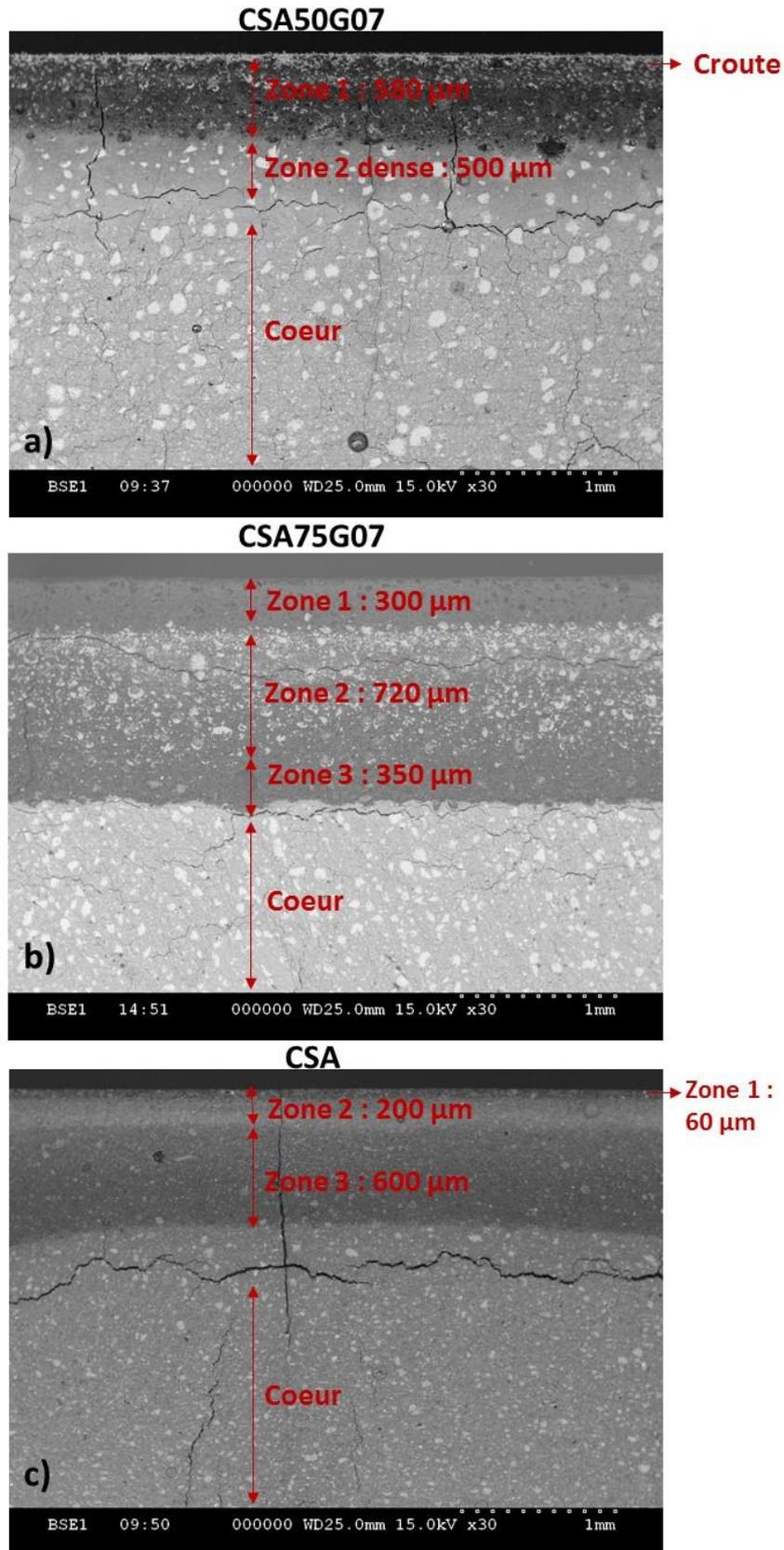


Figure IV-16 : Images MEB pour les trois pâtes de ciment a) CSA50G07 et b) CSA75G07 et c) CSA après attaque sulfatique.

1.3.2.2. Analyses DRX des solides altérés après attaque sulfatique

La figure IV-17 montre les diffractogrammes depuis la surface jusqu'à cœur sain des trois solides altérés (figure IV-17a, b et c pour CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement).

La minéralogie de chaque solide altéré évolue comme suit :

- CSA50G07 (figure IV-17a) : Le cœur de cet échantillon est formé de la ye'elimite (Y), bélite (B), ettringite (E) et stratlingite (S). Cette composition est identique à celle observé dans ce même échantillon mais non altéré (§1.1). La zone 2 dense est formée des même phases que le cœur, la bayerite (A) - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - est identifiée en plus dans cette zone. Plus on s'approche de la surface, dans la zone 1 les anhydres sont dissouts et la quantité d'ettringite et de stratlingite diminue de plus en plus, pour arriver à la croute qui n'en contient plus que de la calcite.
- CSA75G07 (figure IV-17b) : Les résultats révèlent que le cœur de l'échantillon est formé de la ye'elimite, bélite et de l'ettringite. Cette composition est identique à celle observé dans ce même échantillon mais non altéré (§1.1), indiquant alors la présence d'un cœur sain. Dans la zone 3 la calcite se forme ainsi que l' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Par contre, par rapport au cœur, on ne trouve que très peu d'ettringite, ye'elimite et de bélite. La zone 2 devient de plus en plus riche en calcite et sa dérivée (aragonite). Nous avons pu aussi identifié de la bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$, Dans cette zone il n'y a plus des anhydres ni d'ettringite. En passant à la zone 1 et la surface on trouve qu'il ne reste plus que de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- CSA (figure IV-17c) : Le cœur de CSA est formée, comme sa référence non altéré, de ye'elimite, bélite, ettringite, pérovskite. En passant dans la couche dégradée au sein de la zone 3 il ne reste presque plus d'ettringite ni de ye'elimite. Cette zone est formée majoritairement de la calcite et de l'aragonite et de la pérovskite. La zone 2, qui est plus dense que la zone 3, ne contient que de la calcite et de l'aragonite et de la pérovskite. La petite zone 1 est formée de la thenardite Na_2SO_4 (Na), Nordstrandite (A') (qui est une forme de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$) en plus de la pérovskite. Enfin la surface est formée de la thenardite, de la Nordstrandite, de l'ettringite et du sodium calcium sulfate hydrate (SC) $\text{Na}_{3.2}\text{Ca}(\text{SO}_4)_{2.6} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ et de la pérovskite. La cartographie élémentaire présentée dans la figure IV-18 montre nettement l'abondance des éléments Na, Ca, Al, Si et S à la surface.

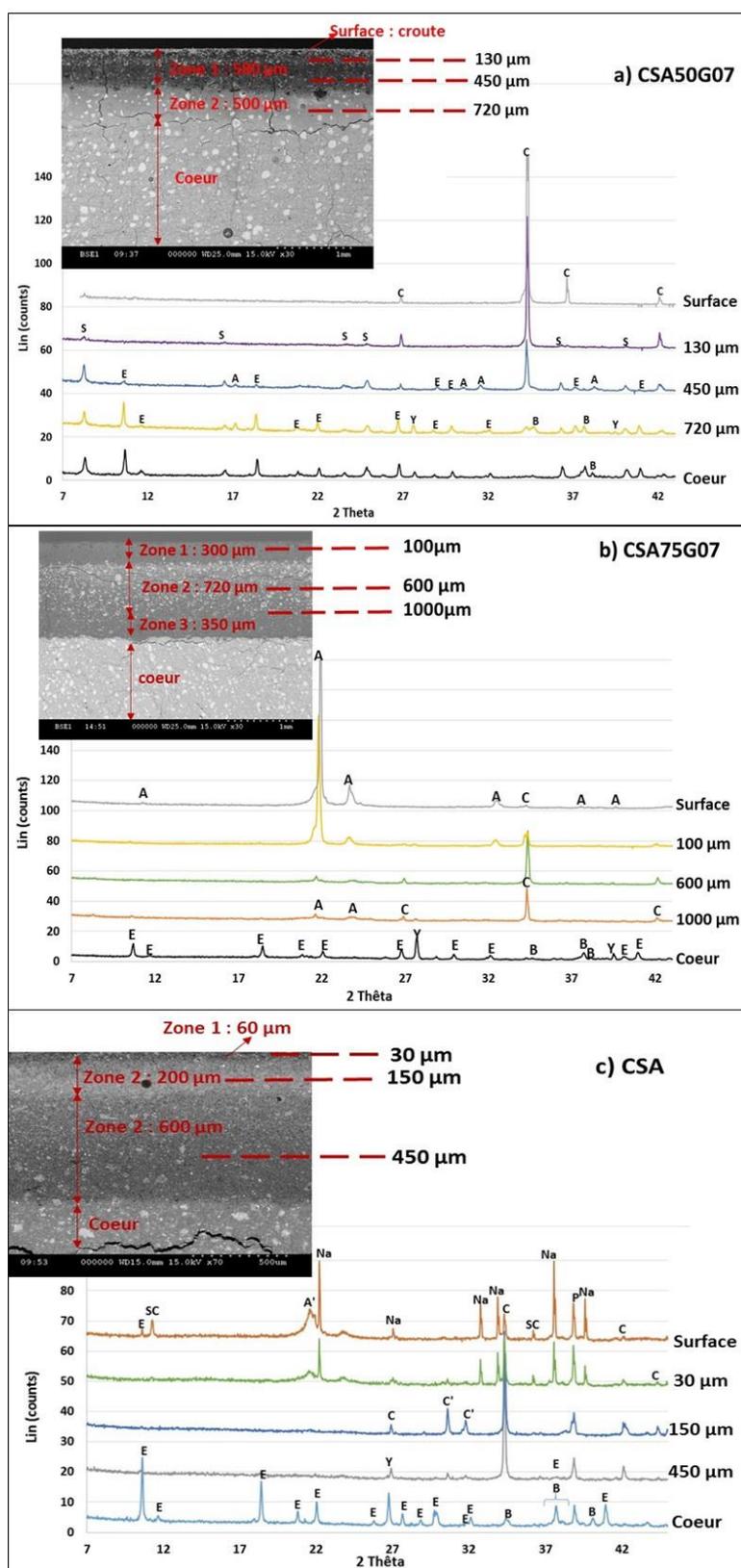


Figure IV-17 : Diffractogrammes des analyses DRX réalisées dans les différentes zones de dégradation et du cœur des pâtes de ciment a) CSA50G07, b) CSA75G07 et c) CSA après immersion dans l'eau sulfatée. E= ettringite, B = bélite, P : pérovskite, C= calcite, C' = aragonite, A= Bayerite, A' = Nordstrandite, Na= Thenardite et SC : sodium calcium sulfate hydrate

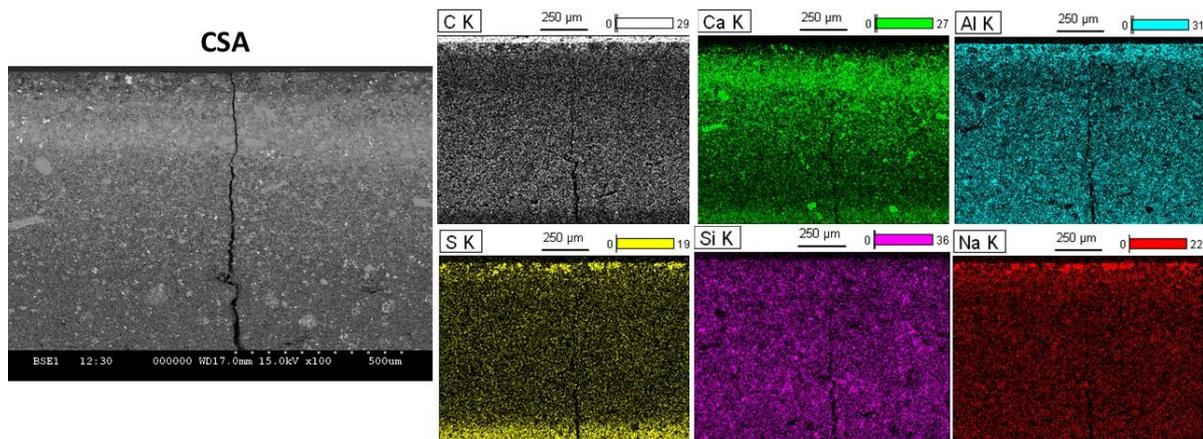


Figure IV-18 : Cartographies élémentaires réalisées sur des sections polies (coupe perpendiculairement à la surface dégradée) de la pâte de ciment CSA après immersion dans l'eau sulfatée

Tableau IV-3 : Récapitulatif des caractérisations des solides altérés après attaque à l'eau sulfatée

Pâte de ciment	Épaisseur de la couche dégradée (µm)	Minéralogie du cœur sain	Minéralogie de la zone 3 de dégradation	Minéralogie de la zone 2 de dégradation	Minéralogie de la zone 1 de dégradation	Croute
CSA50G07	1080	Ye'elimite, bélite, ettringite, stratlingite	-	Ye'elimite, bélite, ettringite, stratlingite, calcite, Bayerite	Stratlingite, calcite, Peu d'ettringite et de bayerite	Calcite
CSA75G07	1370	Ye'elimite, bélite, ettringite	Calcite, Bayerite Très peu d'ettringite et anhydres	Bayerite, calcite et aragonite	Bayerite	-
CSA	860	Ye'elimite, bélite, anhydrite, MgO, pérovskite, ettringite	Calcite, Aragonite, pérovskite	Calcite, Aragonite, pérovskite	Thenardite, Pérovskite, Nordstrandite	Thenardite, Nordstrandite, sodium calcium sulfate hydrate, Ettringite, pérovskite

1.3.2.3. Analyses MEB/EDS des solides altérés après attaque sulfatique

Les figures IV-19, 20 et 21 représentent les analyses MEB/EDS des trois échantillons altérés : CSA50G07, CSA75G07 et CSA respectivement, afin de confirmer les résultats obtenus par DRX. Ces analyses montrent le suivant :

- CSA50G07 (figure IV-19) : le cœur de cet échantillon (figure IV-19a) est formé de la bélite, ye'elinite, ettringite et stratlingite (pointées 1, 2, 3 et 4 respectivement). La zone 2 dense (figure IV-19b) montre la présence de petites aiguillettes qui comblent la porosité. L'EDS montre que ces aiguillettes sont de l'ettringite (pointée 3) ou stratlingite (pointée 4). Dans cette zone on trouve aussi de la ye'elinite et du gel d'alumine amorphe et (pointée 1 et 2 respectivement). Par contre la bélite est moins abondante par rapport au cœur sain, signifiant qu'elle a priori plus réagi dans cette zone, ce qui justifie la présence de plus d'hydrate comblant la porosité. La zone 1 (figure IV-19c) est beaucoup plus poreuse que la zone 2. Elle est formée du gel d'alumine (pointées 2 et 3), de la calcite (pointée 1) ainsi que de la stratlingite (pointée 3). Enfin la croûte (figure IV-19d) qui se forme sur quelque micron à la surface est composée de la calcite.
 - CSA75G07 (figure IV-20) : Le cœur (figure IV-20a) est formé de la ye'elinite, de l'ettringite et de la bélite (pointées 1, 2 et 3 respectivement). En passant vers la zone 3 (figure IV-20b) il ne reste que la bélite (pointée 1) et le gel d'alumine (pointées 2 et 3). En plus du gel d'alumine (pointées 1, 3 et 4), la calcite se précipite (pointée 2) dans la zone 2 (figure IV-20c) et il ne reste plus de bélite dans cette zone. Enfin la zone 1 de dégradation (figure IV-20d) est formée uniquement du gel d'alumine.
- CSA (figure IV-21) : Pareillement avec les deux échantillons précédents, le cœur de CSA (figure IV-21a) est formé des mêmes phases observées lors de l'analyse de sa référence non altérée (ye'elinite, bélite, pérovskite et de l'ettringite). En passant dans la zone 3 de dégradation (figure IV-21b), il ne reste que la pérovskite en plus de la calcite et du gel d'alumine. La zone 2 (figure IV-21c) est identique en terme de composition que la zone 3, mais elle est moins poreuse dû à l'importante présence de la calcite. En plus des phases présentes dans la zone 2 et 3, la petite zone 1 à la surface (figure IV-21d) contient des mélanges de phases contenant de Na, Ca, Al, Si et S (pointée 4). La DRX a identifié ces phases étant de la thernadite, sodium calcium sulfate hydrate, ettringite et Nordstrandite.

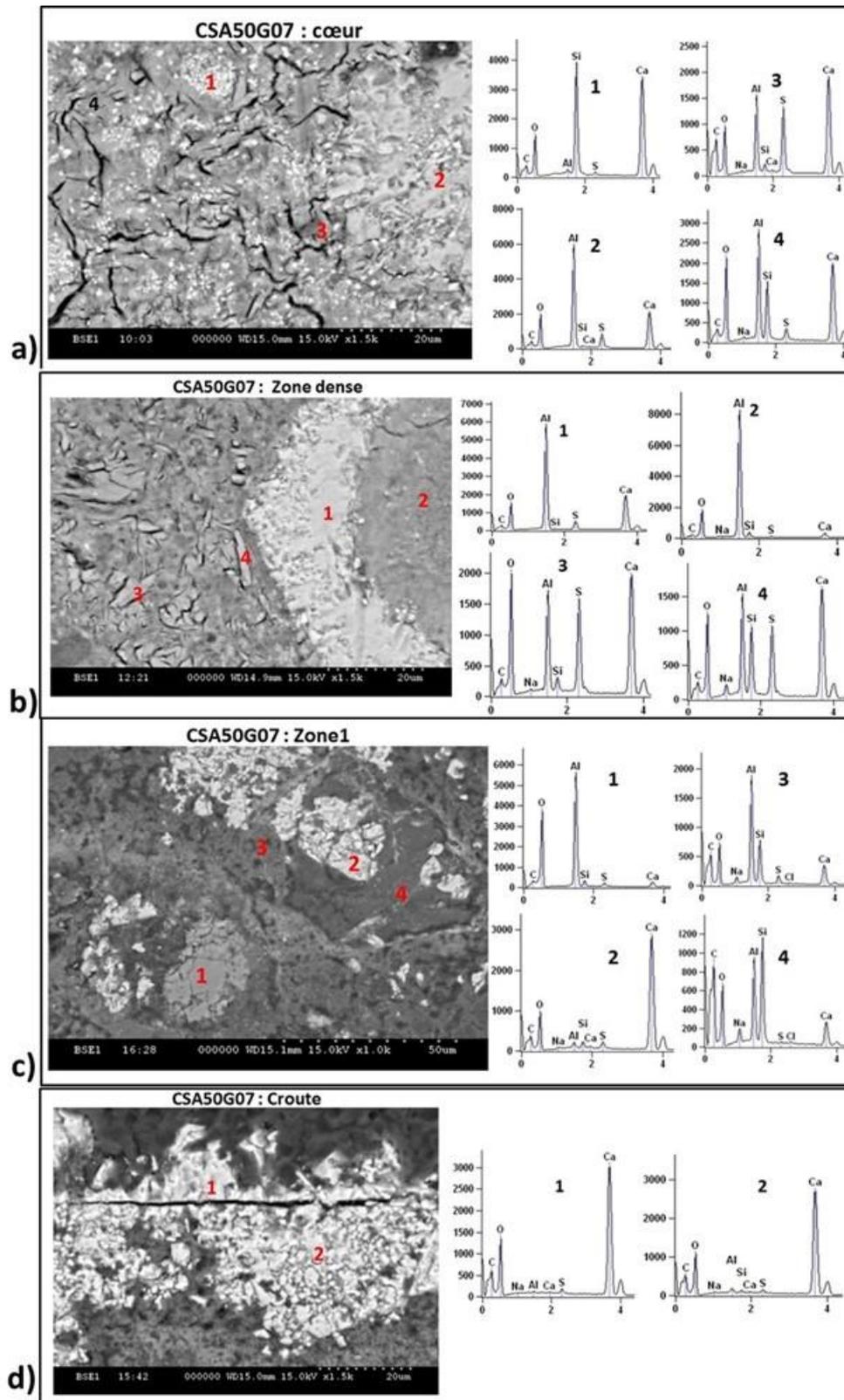


Figure IV-19 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA50G07 après immersion dans la solution sulfatée a) dans cœur sain ; b) dans la zone 2 dense ; c) dans la zone 1 et d) dans la croute.

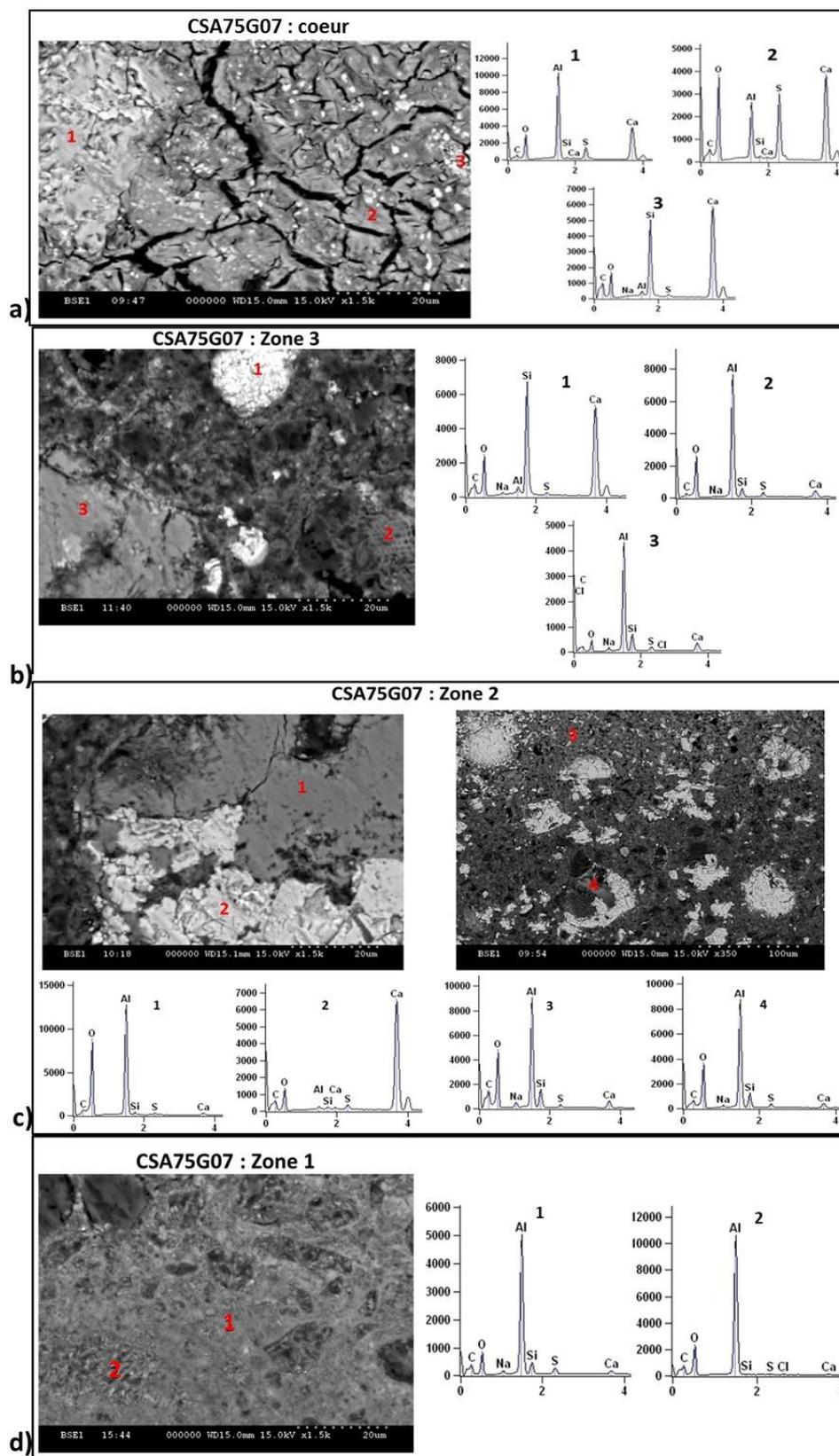


Figure IV-20 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA75G07 après immersion dans la solution sulfatée a) dans le cœur sain ; b) dans la zone 3 ; c) dans la zone 2 et d) dans la zone 1.

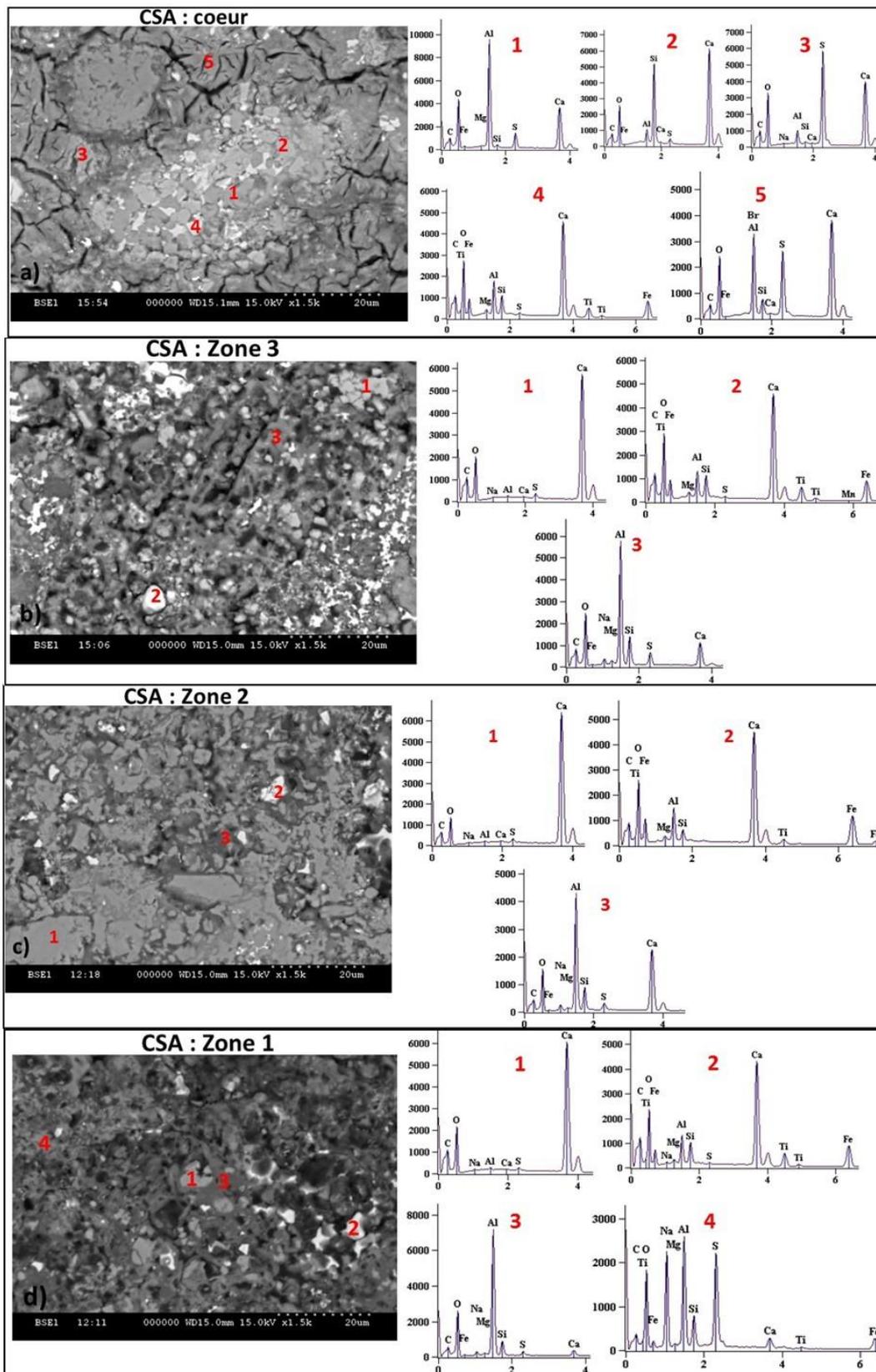


Figure IV-21 : Analyses MEB/EDS dans les différentes zones de dégradations de la pâte de ciment CSA après immersion dans la solution sulfatée a) dans le cœur sain ; b) dans la zone 2 ; c) dans la zone 3 et d) dans la zone 1.

Conclusion sur l'effet de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa durabilité dans l'eau sulfatée

Durant la réalisation des analyses, nous avons remarqué que la surface des échantillons exposée au milieu sulfatée, est plus fragile que celle exposée à l'eau pure. Ceci implique une plus grande dégradation dans l'eau sulfatée que dans l'eau pure. Ces résultats sont bien en accord avec les observations de microscopie qui ont montré que l'épaisseur dégradée d'une pâte de ciment dans l'eau sulfatée est supérieure à la même pâte de ciment mais exposée à l'eau pure (voir Tableau 1 de l'annexe qui compare les résultats obtenus pour chaque formulation dans les deux milieux). Les résultats obtenus dans cette partie montrent que, comme lors de la lixiviation dans l'eau pure, la pâte de ciment CSA75G07 est plus dégradée que la pâte de ciment CSA50G07 et la pâte CSA commerciale lors de l'attaque sulfatique. L'épaisseur de la couche dégradée ainsi que la quantité des ions relargués dans la solution lixivante sont plus importantes dans CSA75G07 que dans CSA50G07 et CSA. Nous remarquons aussi que le phénomène d'attaque sulfatique est accompagné par le phénomène de lixiviation. Cela est en accord avec des études précédentes (Planel et al., 2006 ; Whittaker et Black, 2015 ; Rozière et al., 2009), qui montre que deux mécanismes sont mis en jeu lors de l'exposition des pâtes de ciments sulfoalumineux dans l'eau sulfatée contenant de Na_2SO_4 . Premièrement les sulfates vont pénétrer à l'intérieure de la pâte de ciment. Deuxièmement, les ions Ca et OH^- vont se diffuser depuis la pâte vers la solution de lixiviation. Dans le cas de la pâte de ciment Portland, il a déjà été démontré que, comme pour la lixiviation dans l'eau pure, le régime est diffusif. Par conséquent, la lixiviation doit être prise en considération durant l'étude de la durabilité vis-à-vis de l'attaque sulfatique (Planel et al., 2006 ; Whittaker et Black, 2015 ; Rozière et al., 2009 ; El-Hachem et al., 2012a et b).

Conclusion générale sur l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa durabilité

En conclusion, la composition du ciment sulfoalumineux influence sa durabilité. En effet, la formulation avec 75% de ye'elimate (CSA75G07) donne une meilleur résistance à la compression que celle avec 50 % de ye'elimate (CSA50G07). En plus le matériau hydraté avec 75% de ye'elimate a une meilleure porosité que celui avec 50 % de ye'elimate. Par contre la formulation avec 50 % de ye'elimate est plus durable que celle avec 75 % dans les 2 milieux : eau pure et eau sulfatée.

Concernant la variabilité des ciments sulfoalumineux, nos résultats montrent clairement qu'un ciment sulfoalumineux contenant assez de bélite (C_2S) pour former de la stratlingite au cours de l'hydratation est plus durable qu'un ciment sulfoalumineux ne produisant pas de la stratlingite.

2. Impact environnemental des ciments sulfoalumineux dopés en Zn

Nous avons montré dans le chapitre III, que l'incorporation du Zn dans le clinker du CSA à des teneurs correspondantes à la valeur limite (0,3 %) et même plus, n'affectent pas significativement les propriétés hydrauliques et mécaniques des pâtes de ciment. Or si cet élément est relargué il peut présenter des effets néfastes sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement.

L'objectif de cette partie est de vérifier la capacité du ciment sulfoalumineux ayant différentes compositions à retenir le Zn lors de l'incorporation de ce dernier dans le clinker CSA. Des essais de lixiviation dans l'eau pure ont été donc conduites sur les pâtes de ciment ayant la formulation 75 et 50 % en masse de ye'elinite et contenant 0,3 (valeur limite) et 2% en Zn dans les mêmes conditions expérimentales et de renouvellement décrit dans le §1.2.1. du chapitre II. Les résultats obtenus sont comparés aux témoins sans Zn.

Les figure IV- 22 et 23 montre les flux cumulés de Zn en fonction de la racine carrée du temps pour les formulations avec 50 et 75 % en masse de ye'elinite respectivement et contenant 0, 0,3 et 2% de Zn.

Les résultats montrent que le flux de Zn cumulé est presque identique entre les ciments dopés en Zn et le témoin non dopé, pour la formulation avec 75% de ye'elinite. Donc le Zn incorporé durant la clinkérisation a été bien retenu.

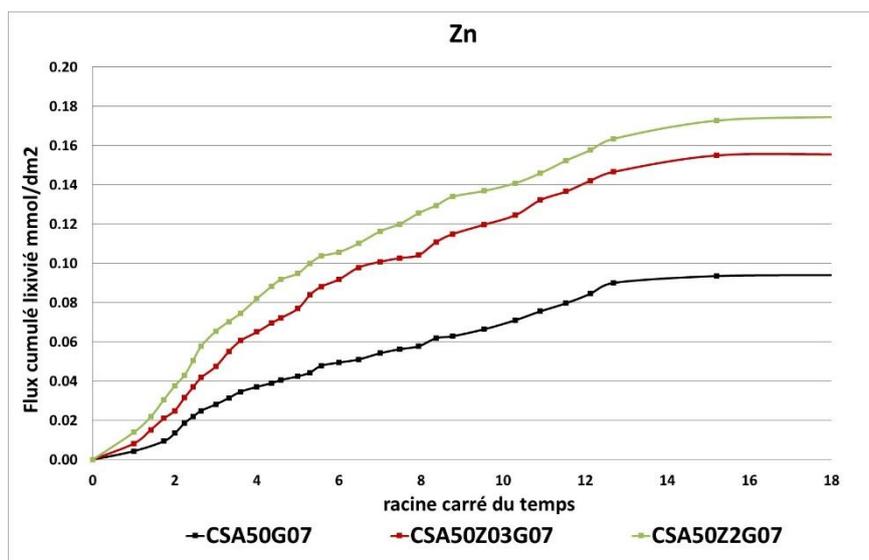


Figure IV-22 : Quantités de Zn relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA50G07 avec 0, 0,3 et 2% de Zn dans l'eau pure.

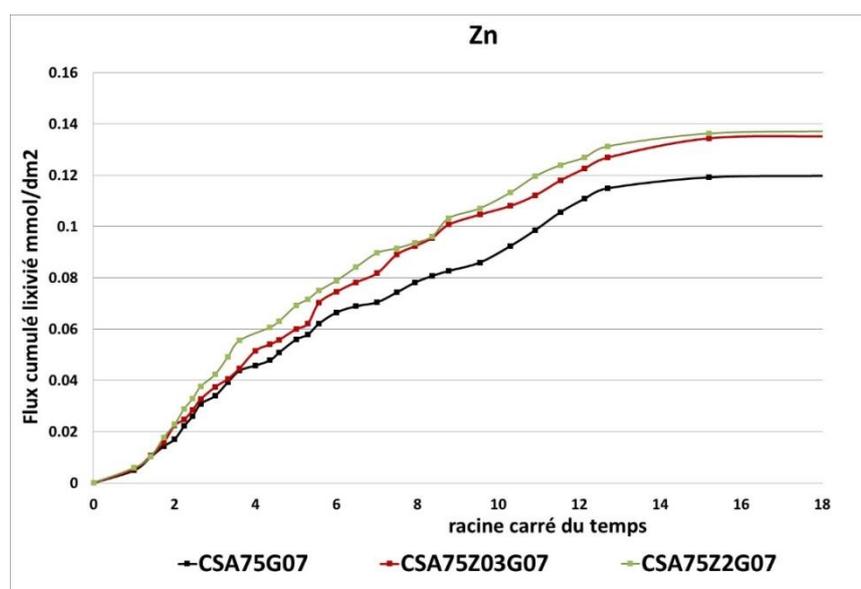


Figure IV-23 : Quantités de Zn relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07 avec 0, 0,3 et 2% de Zn dans l'eau pure.

En ce qui concerne le Ca et Si, nous remarquons que l'ajout du Zn ne modifie pas les mécanismes de lixiviation qui sont toujours contrôlés par la diffusion (figure IV-24)

De même, les solides altérés après lixiviation ont été récupérés et analysés par MEB/EDS. Les observations MEB (figure IV-25) montrent que l'épaisseur de la couche dégradée des pâtes de ciment contenant du Zn est presque identique à celle observée dans les témoins non dopé et cela pour les deux formulations 50 et 75% de ye'elime.

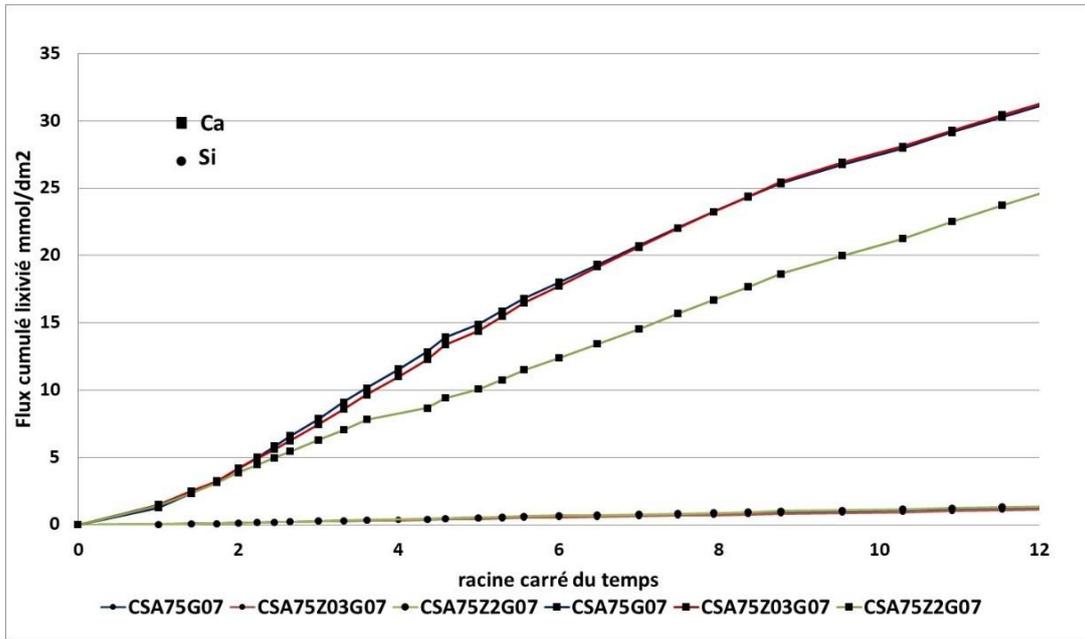


Figure IV-24 Quantités de Ca et Si relarguées durant la lixiviation des pâtes de ciments CSA75G07 avec 0, 0,3 et 2% de Zn dans l'eau pure.

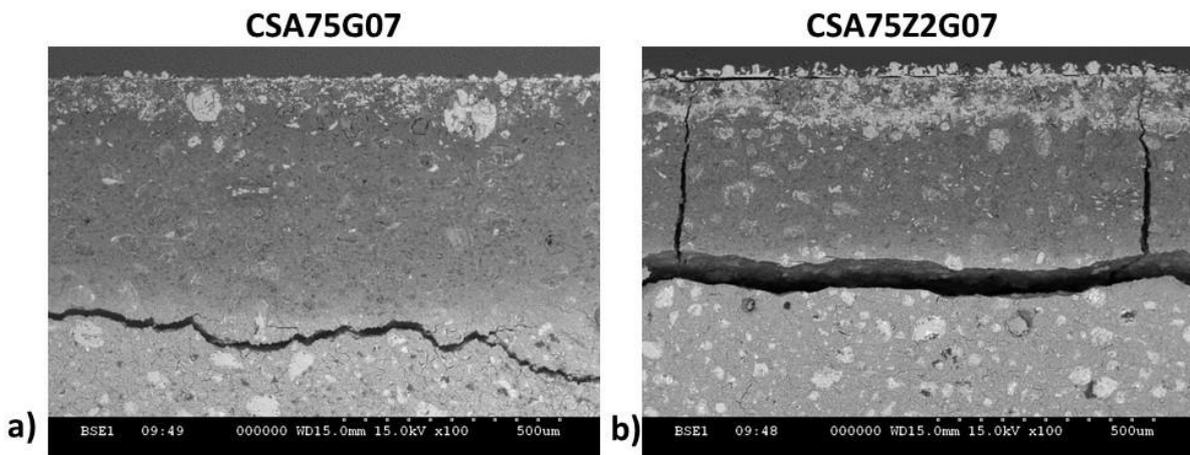


Figure IV-25 Observation par MEB des deux pâtes de ciment dégradées après lixiviation dans l'eau pure ; a) CSA75G07 et b) CSA75Z2G07

Réaction alcali-silice

CHAPITRE V - RÉACTION ALCALI-SILICE

Comme déjà évoqué dans l'étude bibliographique, la réaction alcali-silice (RAS) est une des pathologies qui affectent la durabilité des ouvrages en béton. L'état de l'art montre également que le ciment joue un rôle primordial dans le déroulement de cette pathologie. L'objectif de cette partie est d'étudier les potentialités des ciments CSA pour inhiber la réaction alcali-silice.

Jusqu'à ce jour, le comportement du ciment CSA vis-à-vis de la RAS n'a pas été évoqué dans la littérature. Trois caractéristiques essentielles rendent ce ciment intéressant dans l'inhibition de la RAS :

- a) Les ciments CSA sont connus pour contenir des quantités minimales d'alcalins, par conséquent la quantité de ces derniers apportés par le ciment CSA est négligeable (Ioannou et al., 2015)
- b) La quantité de Portlandite produite durant l'hydratation du ciment CSA est très faible vu l'absence de C_3S et la faible teneur en C_2S (Berger et al., 2013)
- c) Par conséquent, le pH de la solution interstitielle d'une matrice cimentaire à base de ciment CSA est plus faible par rapport à celui du ciment OPC (García-Maté et al., 2012 ; Zhou et al., 2006). La faible valeur du pH de la solution porale du ciment CSA peut présager que la RAS sera moins importante avec ce type de ciment.

Cette partie présente les résultats des essais de la RAS réalisés avec deux types de ciment : ciment OPC CEM I 52,5N de Holcim, et le ciment CSA Alpenat de Vicat. Le granulats réactif utilisé tout au long de ce travail est le Silex de Conchil le Temple. Dans un premier lieu l'applicabilité du test de la RAS accéléré est vérifiée avec les deux ciments (CSA et OPC), en ajoutant soit de NaOH (comme source d'alcalins indiquée par la norme AFNOR P 18-594 (AFNOR NF P18-594, 2015)) soit de NaCl dans la solution de gâchage. Dans un second lieu les résultats des mesures d'expansion ainsi que des analyses physico-chimiques et des observations microscopiques sont également présentées.

1. Dopage de la solution de gâchage des mortiers CSA avec différentes sources d'alcalins

Le test sur mortier à base de ciment OPC pour identifier la RAS utilise du NaOH comme source d'alcalins. Or il n'a pas été identifié des travaux antérieurs appliquant ce test sur les

mortiers à base de ciment CSA. En conséquence, un test a été fait avec le ciment CSA en ajoutant des alcalins dans la solution de gâchage provenant soit de NaOH soit de NaCl.

1.1. Ajout de NaOH dans la solution de gâchage

Pour tester la faisabilité du test conventionnel de la RAS, utilisant le NaOH comme source d'alcalins, le mortier CSA_{2,83}(NaOH) a été confectionné en utilisant le ciment CSA, le granulats siliceux et une solution contenant une teneur en NaOH afin d'avoir un pourcentage de 2,83 de Na₂O_{eq} dans le mortier (en tenant compte la concentration d'alcalins apportée par le ciment). Quelques secondes après le début du malaxage, une agglomération et une perte d'ouvrabilité sont observées rendant la mise en œuvre impossible. Ce comportement est dû à l'accélération de l'hydratation et de la réactivité de la ye'elime lors de l'ajout de NaOH (Ogawa et Roy, 1982 ; Champenois et al., 2015). Le test avec NaOH n'est donc pas applicable avec le ciment CSA, et il est non pertinent puisque son application fait perdre l'avantage du faible pH du ciment CSA.

1.2. Ajout de NaCl dans la solution de gâchage

Le même protocole appliqué précédemment avec NaOH est appliqué avec NaCl. Le mortier formé correspond à CSA_{2,83}(NaCl). Lors du malaxage de ce dernier aucun problème d'ouvrabilité ou de mise en œuvre n'est constaté. Par conséquent, pour étudier la RAS avec du ciment CSA, NaCl doit être utilisé comme source d'alcalins au lieu de NaOH.

2. Dopage de la solution de gâchage des mortiers OPC avec différentes sources d'alcalins

2.1. Ajout de NaCl dans la solution de gâchage

Il a été démontré dans la partie précédente que le sodium doit être ajouté en tant que NaCl avec le ciment CSA. Pour être cohérent dans la comparaison, il est donc nécessaire de vérifier la faisabilité du test avec NaCl lors de l'utilisation du l'OPC. Le mortier OPC_{2,83}(NaCl) est donc fabriqué avec de l'OPC, du silice et une solution de gâchage contenant une quantité de NaCl afin d'avoir un pourcentage de 2,83 de Na₂O_{eq} dans le mortier. Comme pour CSA_{2,83}(NaCl), aucun problème de mise en œuvre n'est observé.

2.2. Étude de l'effet de la source alcaline sur l'expansion du mortier OPC

L'applicabilité du test avec NaCl étant confirmée, l'effet de la source d'alcalins sur l'expansion des mortiers OPC est étudié. Dans ce but, deux mortiers sont préparés : un mortier OPC2,83(NaOH) et un mortier OPC2,83(NaCl) avec un dopage respectivement en NaOH et NaCl et présentant le même pourcentage $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. La figure IV-1 montre qu'en modifiant la source d'alcalins, l'expansion à 105 jours est du même ordre de grandeur avec des valeurs de 0,71 et 0,76% pour OPC2,83(NaOH) et OPC2,83(NaCl) respectivement.

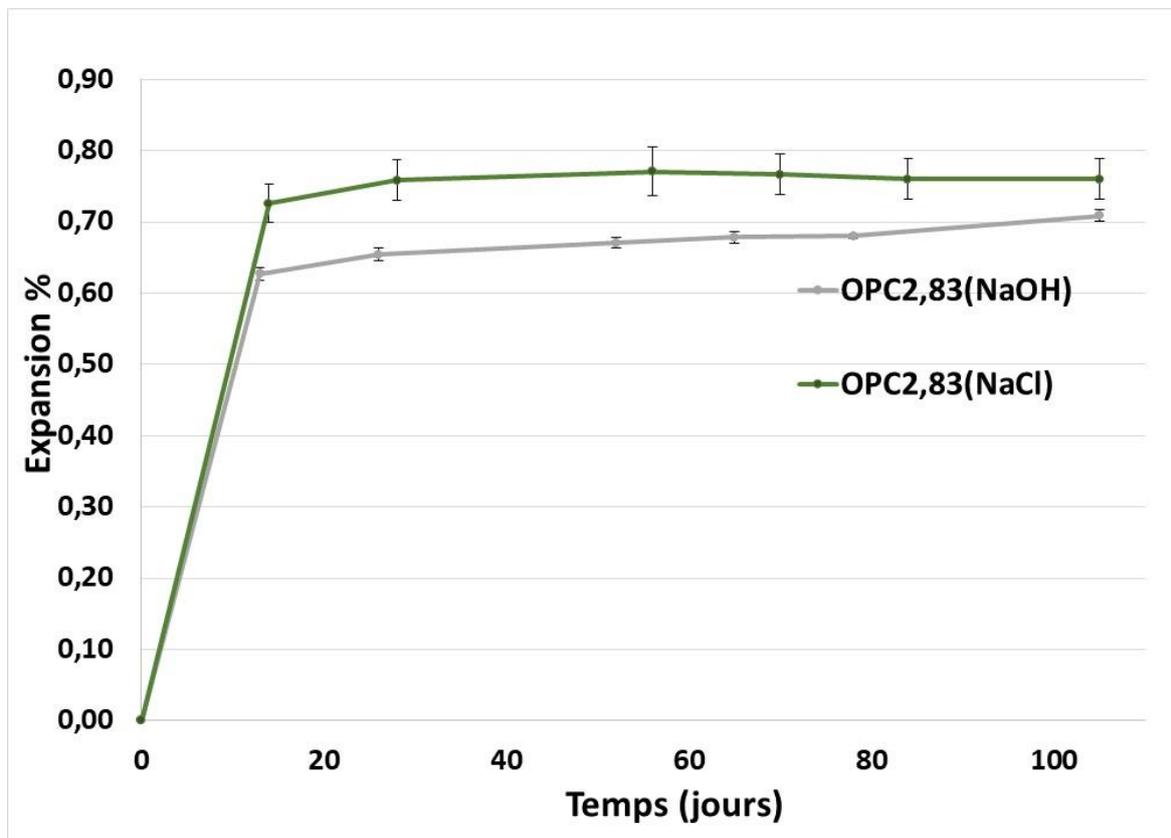


Figure V-1 : L'expansion des mortiers OPC avec différentes sources d'alcalins (NaOH et NaCl)

L'étude d'expansion réalisée sur les mortiers à base du ciment OPC dopés aux alcalins soit par l'introduction de NaOH soit de NaCl, montrent un effet minime de la source d'alcalins sur l'expansion des mortiers. Par conséquent le test avec NaCl sur mortier à base d'OPC est validé.

3. Effet du type du ciment sur l'évolution de la RAS

3.1. Test d'expansion

Dans les paragraphes précédents, une méthode utilisant NaCl comme source d'alcalins a été adaptée pour comparer le développement de la RAS sur mortiers à base d'OPC et de ciment CSA. La figure V-2 représente l'évolution de l'expansion en fonction du temps des 4 mortiers, sans et avec ajout de NaCl, dans le but d'étudier l'effet du type du ciment sur le développement de la RAS. Les résultats montrent que pour les deux références, OPCref et CSAref aucune expansion n'est détectée lors de la durée de test (140 jours). En revanche le mortier OPC2,83(NaCl) présente une forte expansion de 0,73% à 14 jours. Cette expansion est 20 fois supérieure que celle pour CSA2,83(NaCl) qui est très modérée (0,04%). Après 140 jours, l'expansion d'OPC2,83(NaCl) augmente légèrement pour atteindre 0,76%. Alors que la valeur de CSA2,83(NaCl) reste minimale. Cette dernière est 7 fois plus faible que l'expansion observée dans le mortier OPC2,83(NaCl).

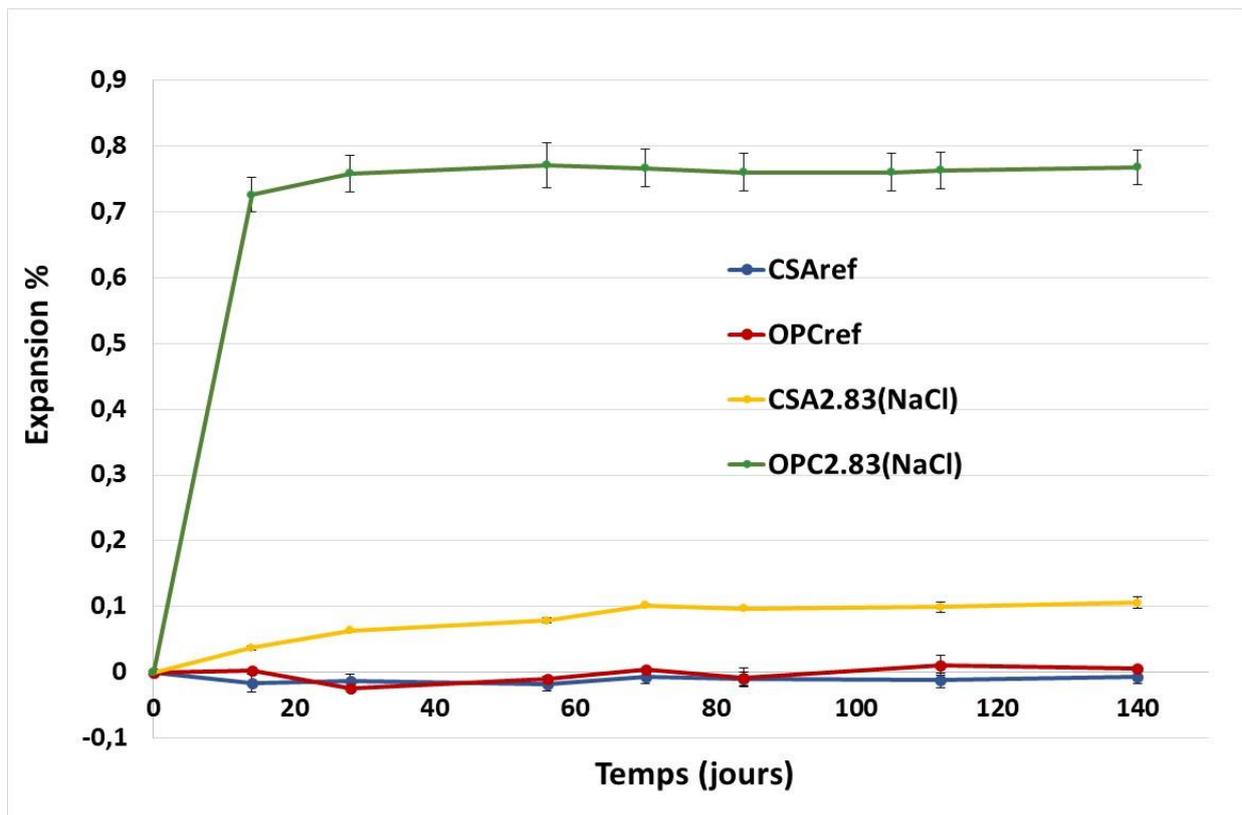


Figure V-2 : Expansion des mortiers à base d'OPC et du ciment CSA, sans et avec ajout de NaCl

3.2. Observation de la microstructure des mortiers par MEB/EDS

La figure V-3 présente les observations MEB/EDS sur des sections polies de mortier d'OPC et de CSA avec et sans ajout de NaCl. Ces observations montrent que la détérioration de la microstructure n'est pas significative dans les deux références OPCref (figure V-3a) et CSAref (figure V-3b), et ce n'est pas le cas pour le mortier OPC2,83NaCl comme le montre la figure V-3c. Dans cette dernière, une dégradation de microstructure est observée avec une fréquence élevée. En effet tous les critères liés à la RAS apparaissent : des fissures au niveau des granulats de silex et de la matrice cimentaire, de même une formation du gel de silice dans les granulats et dans la pâte de ciment aura lieu.

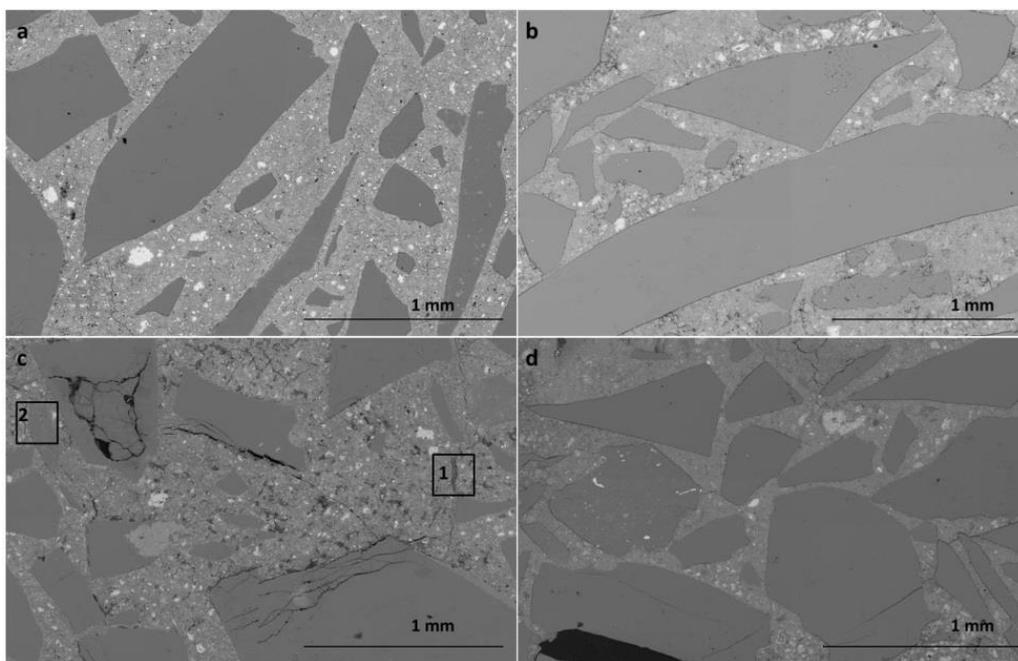


Figure V-3 : Image MEB des 4 mortiers avec et sans ajout de NaCl : a) mortier OPCref ; b) mortier CSAref ; c) mortier OPC2,83(NaCl) et d) mortier CSA2,83(NaCl)

La figure V-4 présente les analyses EDS réalisées sur le mortier OPC2,83(NaCl). La figure V-4a représente un zoom sur la zone 1 de la figure V-3c dans laquelle un gel est formé dans la pâte de ciment. Alors que la figure V-4b représente un zoom sur la zone 2 de la figure V-3c montrant un gel qui se forme au sein du granulat silex. Ces analyses révèlent la présence des alcalins (Na et K) ainsi que le Ca et le Si qui sont les éléments essentiels pour la formation du gel de silice (pointées 1 et 2).

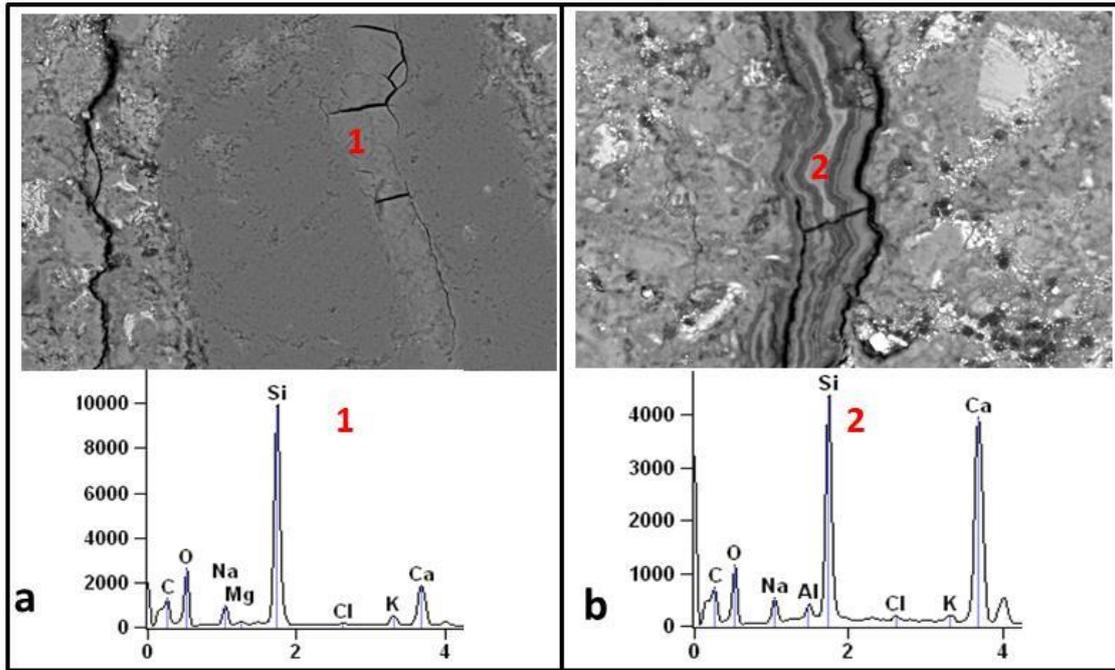


Figure V-4 : Spectres MEB/EDS représentant la formation des gels dans OPC2,83(NaCl) : a) gel dans le granulat silex et b) gel dissipé dans la pâte de ciment

De même une cartographie élémentaire est réalisée sur un granulat silex détérioré du mortier OPC2,83(NaCl) et dans lequel un gel s’est formé (figure V-5). Cette cartographie montre qu’au niveau des fissures, la teneur en silice diminue alors que celles de sodium, potassium et calcium augmentent.

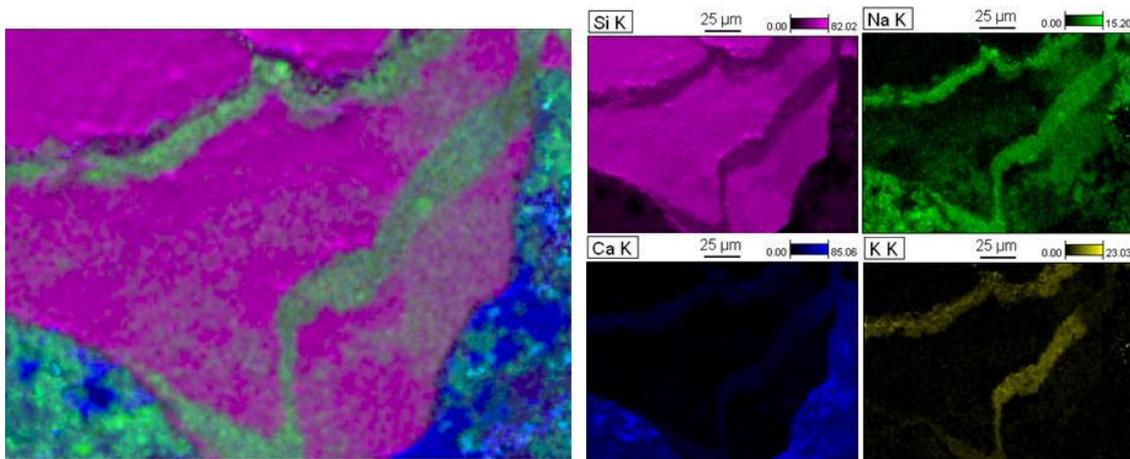


Figure V-5 : Cartographie élémentaire d'un granulat silex détérioré dans le mortier OPC2,83(NaCl)

Par contre pour le mortier CSA2,83(NaCl) comme la figure IV-3d, la détérioration est beaucoup moins fréquente que celle observée dans le mortier OPC2,83(NaCl). Quelques

fissures sont observées au niveau des grains de silex et de la pâte de ciment. Contrairement à OPC2,83(NaCl), il y a une faible formation de gel dans CSA2,83(NaCl). Les analyses EDS réalisées sur ce dernier (pointées 1 et 2 de la figure V-6) montrent l'adsorption de l'aluminium sur le grain de silice en cours d'altération (pointée 2).

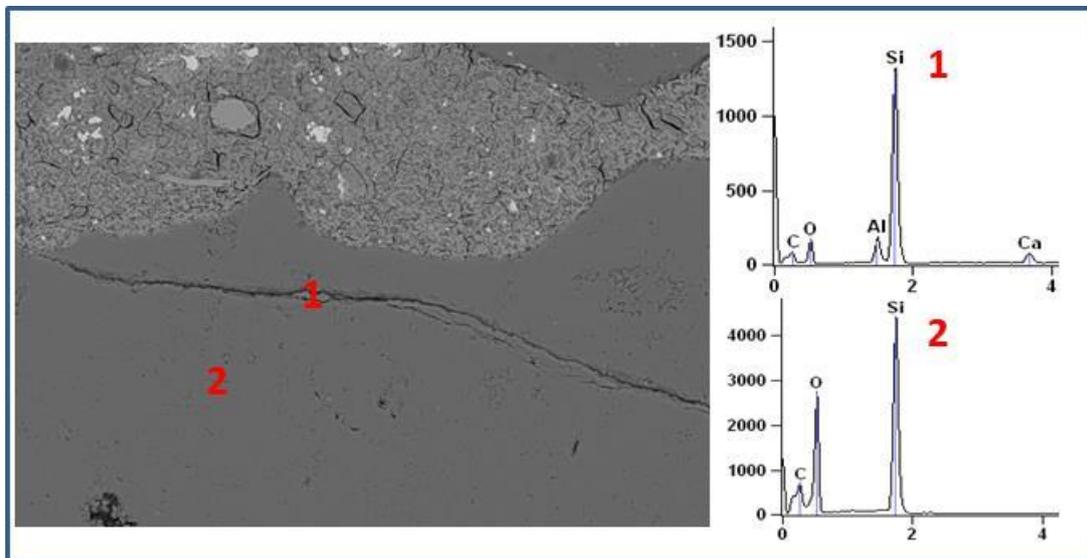


Figure V-6 : Observations MEB/EDS réalisées sur des sections polies du mortier CSA2,83NaCl

Les observations de la microstructure par MEB/EDS confirment le résultat obtenu lors de mesures d'expansion (le mortier CSA est 7 fois moins expansif que le mortier OPC), et ceci en révélant un plus grand degré de détérioration dans les mortiers OPC que dans ceux avec le CSA lors du dopage avec les alcalins. Ces analyses révèlent d'une part, des fissurations et des altérations avec une fréquence beaucoup plus élevée dans les mortiers OPC que dans les mortiers CSA, et d'autre part une faible formation de gel dans ce dernier, tandis qu'un gel silico-alcalin dans les grains de sable siliceux et la pâte du mortier OPC est observé.

Afin d'expliquer l'origine de ce comportement, des analyses par diffraction des rayons X ainsi que par thermogravimétrie ont été effectuées sur les deux types de mortiers.

3.3. Caractérisation des mortiers par diffraction des rayons X

Dans le but de déterminer la différence des hydrates produits dans chacun des deux mortiers – OPCref et CSAref – une analyse par DRX est faite sur ces deux mortiers. Les diffractogrammes de la figure V-7 montrent que l'hydrate essentiel produit dans OPCref est la Portlandite (en plus du C-S-H non détectable par DRX), alors que pour CSAref c'est l'ettringite qui présente le produit majeur d'hydratation. Vu que les analyses sont faites sur les mortiers, un pic correspondant au quartz du sable silex apparaît dans les deux

diffractogrammes. De même, des analyses DRX sont menées sur les mortiers avec NaCl (figure V-8). Les résultats de ces derniers montrent une seule différence par rapport aux mortiers sans NaCl, qui est la présence du chloroaluminate de calcium (sel de Friedel) qui est liée au dopage par NaCl.

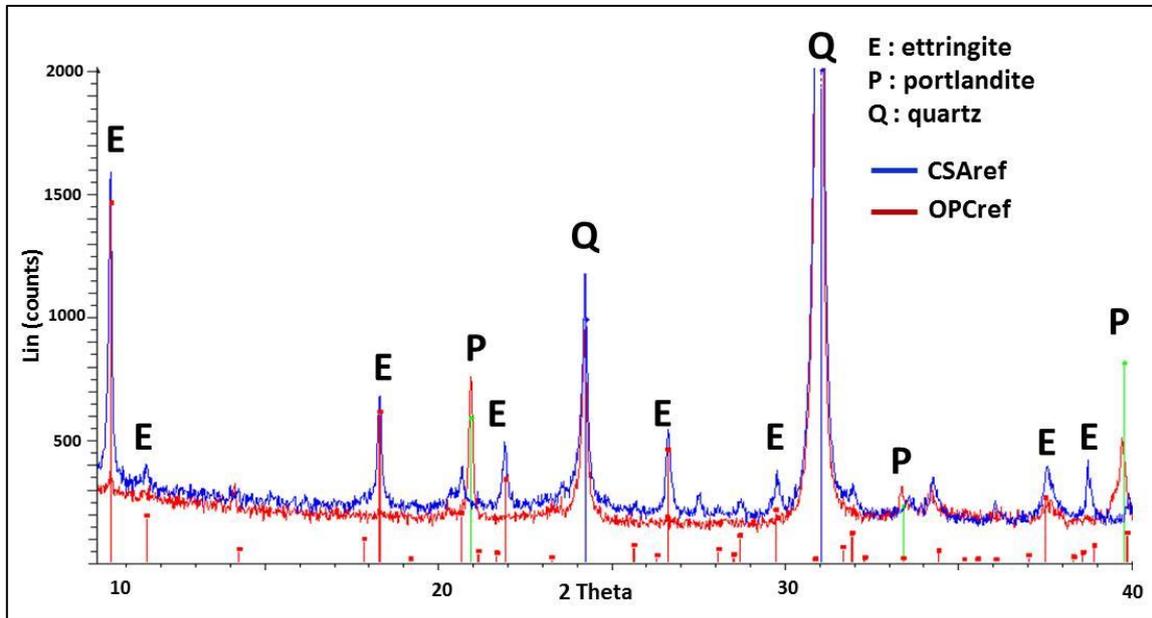


Figure V-7 : Diffractogrammes des mortiers OPCref et CSAref

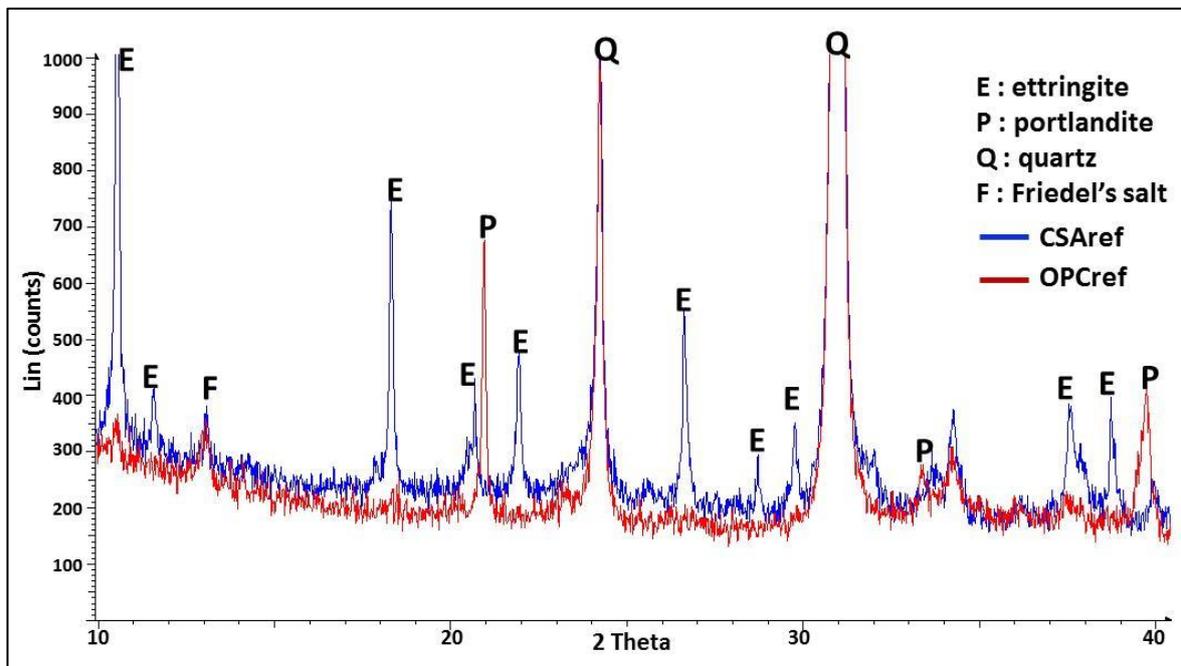


Figure V-8 : Diffractogrammes des mortiers OPC2,83(NaCl) et CSA2,83(NaCl)

3.4. Analyse thermogravimétrique ATG/DTG des mortiers

Comme évoqué dans l'introduction, la présence de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est considérée comme un facteur important dans le développement de la RAS. Pour cela une analyse thermogravimétrique est faite dans le but de quantifier la teneur en portlandite dans chaque mortier. La température de dégradation de cette phase se situe vers 450°C comme la dérivée thermogravimétrique la montre (figure V-9). Pour le mortier OPCref (figure V-9a), l'ATG montre une inflexion à cette température avec une perte de masse qui correspond à 1,51%. Cela est couplé à la perte en eau liée dans la portlandite comme le montre le spectre de spectrométrie de masse de l'eau. Cette perte de masse correspond à 6,2% de portlandite. Par contre pour CSAref (figure V-9b), l'ATG ne montre aucune inflexion à 450°C et aucun pic n'est observé à cette température en DTG et spectrométrie de masse de l'eau, signifiant l'absence de la portlandite dans ce mortier.

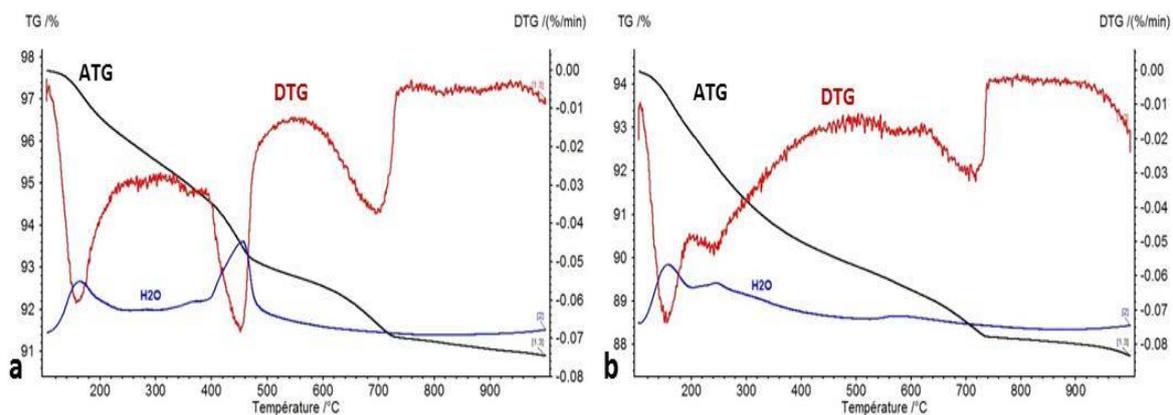


Figure V-9 : Courbes ATG/DTG et spectre de l'eau par spectrométrie de masse (couplé à l'ATG) des mortiers de référence OPCref (a) et CSAref (b)

En analysant les diffractogrammes de rayons X et les courbes d'ATG, nous pouvons constater que l'origine du comportement observé dans les photos MEB est dans un premier temps, la faible teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le mortier CSA. Cette faible teneur en portlandite est due à l'absence de C_3S dans le ciment CSA. Par suite, le pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment CSA est plus faible que celle de l'OPC. Par conséquent, la quantité des ions hydroxyles – qui permet la rupture du réseau siliceux – est faible dans les mortiers à base de ciment CSA.

Dans un second lieu, l'abondance de l'aluminium dans le ciment CSA peut être un facteur inhibiteur de la RAS. Les analyses EDS montrent l'adsorption de l'aluminium sur les grains de silice dans les mortiers CSA. Cet élément a été aussi détecté dans les zones où la dégradation commence à avoir lieu facilitant probablement leur adsorption avant leur effet inhibiteur. La composition des deux ciments (CEM I 52,5 N et l'Alpenat) montre que l'aluminium est 4 fois plus abondant dans le ciment CSA que dans l'OPC (Al_2O_3 équivaut à 23,46 et 5,1% dans le ciment CSA Alpenat et le ciment OPC CEM I 52.5 N de Holcim respectivement). De même, la littérature montre que la solution interstitielle du ciment CSA contient une teneur plus élevée en aluminium que celle de dans le ciment OPC. Le Saoût *et al.* (Le Saoût et al., 2013) montrent que la concentration dans la solution interstitielle du ciment OPC après 28 jours d'hydratation équivaut à $0,133 \text{ mmol.L}^{-1}$. Alors que les études réalisées par Winnefeld et Lothenbach (Winnefeld et Lothenbach, 2010) sur un ciment CSA commercial montrent qu'à 28 jours la concentration d'aluminium est 26 mmol.L^{-1} . Cette dernière est à peu près 200 fois plus importante que celle dans le ciment OPC. L'étude de Chappex et Scrivener montre le rôle de l'aluminium dans la limitation de la RAS, via leur adsorption sur la surface de la silice limitant ainsi la dissolution de la silice amorphe des granulats (Chappex et Scrivener, 2012).

Il est important de noter aussi que le ciment CSA contient des faibles teneurs en alcalins par rapport à l'OPC. Par contre, cette caractéristique n'est pas mise en évidence car l'essai appliqué nécessite l'ajout des quantités d'alcalins supplémentaires pour déclencher la RAS.

Conclusions générales

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Cette thèse a pour objectif principal l'étude de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur ses propriétés techniques, telles que les propriétés mécaniques, d'hydratation ainsi que sa durabilité. Par conséquent, plusieurs axes constituent cette thèse:

- Le premier axe a pour objectif d'étudier l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur 1) ses propriétés hydrauliques et mécaniques et 2) sur la valeur limite en un élément trace qui est le Zn. Cette partie révèle que pour un ciment CSA dont le taux de ye'elimate varie entre 25 et 75 % en masse, l'hydratation suit les mêmes mécanismes réactionnels. L'étude de la réactivité montre la formation de trois pics exothermiques lors de l'hydratation des ciments sulfoalumineux. Le premier pic correspond à la dissolution des grains anhydres, le deuxième pic à l'accélération de l'hydratation de la ye'elimate avec le gypse et le troisième pic correspondant à l'épuisement de gypse et la libération des grains anhydres qui seront de nouveau disponible pour l'hydratation. L'échéance de l'apparition de chaque pic dépend de la quantité de gypse ajouté. Cette étude nous a permis de choisir un seul rapport SO_3/Al_2O_3 de 0,7 qui a été adopté pour le reste des études dans cette thèse. Pour ce rapport, les résultats de la calorimétrie montrent que l'épuisement du gypse s'effectue approximativement, en même temps pour tous les clinkers, indépendamment de la teneur en ye'elimate dans la composition du clinker CSA. Cela est dû à la prise en compte dans le rapport SO_3/Al_2O_3 de la quantité de sulfate provenant du clinker CSA. On peut conclure de cette partie que dans le cas du ciment Portland traditionnel, le calcul de la masse optimale de gypse à ajouter au clinker ne dépend que du pourcentage d'aluminium dans le clinker. Les résultats obtenus au sein de cette thèse, montrent que pour le ciment CSA, cette règle ne peut être adoptée. Dans cette même partie les performances mécaniques ont été testées. Les résultats révèlent qu'une teneur croissante en ye'elimate dans le ciment CSA engendre des résistances à la compression croissantes. L'augmentation de ces résistances en fonction de la teneur en ye'elimate est due aux quantités d'ettringite produites.

En ce qui concerne l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur la valeur limite en Zn, les résultats révèlent que la valeur limite n'est pas affectée par la variabilité des CSA vu que nous avons testée des concentrations allant de 25 à 75% en

masse de ye'elimate. La valorisation de déchets contenant de Zn dans le cru de clinker CSA est possible en respectant la valeur limite de 0,3 % en masse indépendamment de la teneur en ye'elimate. Par exemple, 300 Kg de déchets ayant une teneur de 1% en Zn peuvent être valorisés dans un tonne de clinker sulfoalumineux. Nos résultats ont montré également que la réactivité, ainsi que les performances mécaniques ont été faiblement influencées par l'ajout du Zn à la valeur limite dans le clinker CSA. On peut conclure donc, que pour la valorisation du zinc dans une matrice cimentière, c'est plus approprié d'ajouter le Zn dans le clinker en tant que matière première lors de l'utilisation d'un ciment OPC [20, 47, 55-57], alors que lors de l'utilisation du ciment CSA les deux méthodes – ajout en tant que matière première ou durant le gâchage en tant qu'un ajout minéral - sont possibles.

- Le deuxième axe de cette thèse s'intéresse à l'étude de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur sa dégradation dans deux milieux : eau pure et eau sulfatée. Un ciment sulfoalumineux commercial Alpenat® a été pris comme référentiel. De même, dans cet axe un volet est ouvert sur l'impact environnemental des ciments dopés en Zn (à la valeur limite de 0,3 % et à une valeur supérieure à la valeur limite (2%)) en réalisant des essais de lixiviation à l'eau pure.

Premièrement les résultats de la lixiviation dans l'eau pure, ont montré que pour les trois pâtes de ciment de différentes compositions en ye'elimate (50 et 75% en masse) et du CSA commercial (54,3%), les quantités d'ions calcium et silicium relarguées durant la lixiviation sont proportionnelles à la racine carrée du temps. Ces résultats indiquent que, comme pour les pâtes de ciment Portland, le mécanisme de lixiviation est contrôlé par la diffusion des ions à travers la pâte de ciment. De plus, la formulation contenant 50% de ye'elimate (CSA50G07) est qui présente donc la plus haute teneur en bélite, est la moins dégradé. Cet échantillon est le seul à contenir de la stratlingite comme hydrate en plus de l'ettringite. Les études de Berger *et al.* (berger et al., 2013) ont montré que dans les pâtes de ciment contenant de la stratlingite, cette dernière se dissout en dernier. Ces résultats sont confirmés par les observations et caractérisations des solides dégradés qui montrent que la pâte de ciment CSA50G07 présente l'épaisseur de dégradation la plus faible des trois pâtes suivi par le ciment commercial CSA puis par CSA75G07 (75 % ye'elimate). Les analyses EDS et DRX réalisées dans chaque zone de dégradation indiquent que dans la zone de dégradation

de CSA75G07 il ne reste que du gel d'alumine et de la calcite, alors que pour CSA50G07 la stratlingite est présente en plus. La présence de la stratlingite comme produit d'hydratation est donc bénéfique pour améliorer la durabilité des ciments sulfoalumineux.

Deuxièmement, les résultats de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux sur la durabilité dans l'eau sulfatée montrent que l'épaisseur de la couche dégradée ainsi que la quantité des ions relargués dans la solution lixiviante sont plus importantes dans CSA75G07 que dans CSA50G07 et CSA. Nous remarquons aussi que le phénomène d'attaque sulfatique est accompagné par le phénomène de lixiviation. Cela est en accord avec des études précédentes (Planel et al., 2006 ; Whittaker et Black, 2015 ; Rozière et al., 2009) qui montre que deux mécanismes sont mis en jeu lors de l'exposition des pâtes de ciments sulfoalumineux dans l'eau sulfatée contenant de Na_2SO_4 . Premièrement les sulfates vont pénétrer à l'intérieure de la pâte de ciment. Deuxièmement, les ions Ca et OH^- vont se diffuser depuis la pâte vers la solution de lixiviation. Les résultats ont montrés aussi que la dégradation dans l'eau sulfatée est beaucoup plus importante que dans l'eau pure. Ces résultats sont bien en accord avec les observations de microscopie qui ont montré que l'épaisseur dégradée d'une pâte de ciment dans l'eau sulfatée est supérieure à la même pâte de ciment mais exposée à l'eau pure

Cette étude nous a permis de conclure que la composition du ciment sulfoalumineux influence sa durabilité. En effet, la formulation avec 75% de ye'elinite (CSA75G07) donne une meilleure résistance à la compression que celle avec 50 % de ye'elinite (CSA50G07). En plus le matériau hydraté avec 75% de ye'elinite a une meilleure porosité que celui avec 50 % de ye'elinite. Par contre la formulation avec 50 % de ye'elinite est plus durable que celle avec 75 % dans les 2 milieux : eau pure et eau sulfatée.

Concernant la variabilité des ciments sulfoalumineux, nos résultats montrent clairement qu'un ciment sulfoalumineux contenant assez de bélite (C_2S) pour former de la stratlingite au cours de l'hydratation est plus durable qu'un ciment sulfoalumineux ne produisant pas de la stratlingite.

- Enfin, le troisième axe évoque la réaction alcali silice. Ce chapitre a pour but d'étudier le comportement du ciment sulfoalumineux vis-à-vis de cette réaction lors de l'utilisation d'un granulat réactif ainsi que la potentialité des ciments

sulfoaluminenux à inhiber cette pathologie. Les premiers essais ont montré que le test normalisé avec NaOH n'est pas applicable avec le ciment CSA et en plus il est non pertinent puisque son application fait perdre l'avantage du faible pH du ciment CSA. Par conséquent, le test d'identification de la RAS a été adapté par l'introduction du sodium sous forme de NaCl.

L'étude d'expansion réalisée sur les mortiers à base du ciment OPC dopés aux alcalins soit par l'introduction de NaOH soit de NaCl, montrent un effet minime de la source d'alcalins sur l'expansion des mortiers. Par conséquent le test avec NaCl sur mortier à base d'OPC est validé.

Les mesures d'expansion montrent que le mortier CSA est 7 fois moins expansif que le mortier OPC. Les observations de la microstructure par MEB/EDS confirment ce résultat en révélant un plus grand degré de détérioration dans les mortiers OPC que dans ceux avec le ciment CSA quand ils sont dopés en alcalins. Ces analyses révèlent d'une part, des fissurations et des altérations avec une fréquence beaucoup plus élevée dans les mortiers OPC que dans les mortiers CSA, et d'autre part aucune formation de gel dans ce dernier, tandis qu'un gel silico-alcalin dans les grains de sable siliceux du mortier OPC ainsi que dans la pâte de ciment est observé. L'origine de ce comportement est, dans un premier temps, la faible teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le mortier CSA, comme le montre les analyses DRX et ATG. Cette faible teneur en portlandite est due à l'absence de C_3S dans le ciment CSA. Par suite, le pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment CSA est plus faible que celle de l'OPC. Par conséquent, la quantité des ions hydroxydes – qui permet la rupture du réseau siliceux – est faible dans les mortiers à base de ciment CSA.

Dans un second lieu, l'abondance de l'aluminium dans le ciment CSA peut être un facteur inhibiteur de la RAS. Les analyses EDS montrent l'adsorption de l'aluminium sur les grains de silice dans les mortiers CSA. Cet élément a été aussi détecté dans les zones où la dégradation commence à avoir lieu facilitant probablement leur adsorption avant leur effet inhibiteur. L'étude de Chappex et Scrivener (Chappex et Scrivener, 2012) montre le rôle de l'aluminium dans la limitation de la RAS, via leur adsorption sur la surface de la silice limitant ainsi la dissolution de la silice amorphe des granulats. La composition des deux ciments (CEM I 52,5 N et l'Alpenat) montre que l'aluminium est 4 fois plus abondant dans le ciment CSA que dans l'OPC.

Il est important de noter aussi que le ciment CSA contient des faibles teneurs en alcalins par rapport à l'OPC. Par contre, cette caractéristique n'est pas mise en évidence car l'essai appliqué nécessite l'ajout des quantités d'alcalins supplémentaires pour déclencher la RAS.

Perspectives

PERSPECTIVES

A l'issu de ce travail de thèse il reste plusieurs axes qui seront intéressant à tester par la suite, afin de mieux comprendre le comportement du ciment sulfoalumineux depuis sa synthèse jusqu'à son application et sa durabilité.

Dans notre étude nous sommes focalisé sur un seul élément trace qui le zinc. Dans la suite il sera intéressant de faire des études similaires pour les autres éléments comme le Cu, Pb, Sr etc... De même il faut compléter ces études par des essais de valorisation des déchets contenant les éléments traces étudiés afin de voir si la notion de la valeur limite est bien applicable à l'échelle réelle.

En ce qui concerne les études de durabilité, celles-ci doivent être complétées par des essais qui mettent en jeu d'autres milieux d'études ainsi que des conditions expérimentales variables.

Il sera aussi utile de faire, en plus de la partie expérimentale, une modélisation des essais de lixiviation. Dans cette partie, le code chimie-transport HYTEC peut servir pour réaliser une première approche de modélisation des essais de lixiviation. Il s'agit donc d'essayer de reproduire les épaisseurs dégradées, les assemblages minéralogiques et le flux qui sont observés expérimentalement.

Enfin, il sera évident d'étudier l'effet de la composition du ciment sulfoalumineux sur le développement de la pathologie de réaction alcali silice RAS. En effet notre étude a montré que la composition de ciment sulfoalumineux a permis d'inhiber la RAS. Par conséquent un changement dans la minéralogie du ciment sulfoalumineux - vu sa grande variabilité - suppose d'avoir un effet sur le potentiel d'inhibition de la RAS. Une augmentation dans la teneur en bélite engendre d'une part une augmentation dans la génération de la Potlandite (et du pH), et d'autre part une diminution de la teneur en aluminium. On pourrait s'attendre par conséquent à une faible réduction de la RAS. De même il sera aussi évident de tester les potentialités du ciment sulfoalumineux à inhiber la RAS avec d'autres type de granulats réactifs.

De plus des essais encore plus accélérés par autoclavage doivent être testé. Il serait sans doute intéressant de tester un essai type « autoclave » (127°C durant 5 h ou plusieurs cycle de 5h) mais dans ce cas il va falloir vérifier qu'il n'y a pas de gonflement « parasite » dû à la formation d'ettringite au regard de la température élevée.

Dans ce même axe, il sera aussi indispensable d'étudier la RAS sur échelle béton pour pouvoir observer le comportement de ces matériaux à l'échelle réelle sur le chantier.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbas, S., Kazmi, S. M. S., et Munir, M. J. (2017). "Potential of rice husk ash for mitigating the alkali-silica reaction in mortar bars incorporating reactive aggregates". *Construction and Building Materials*, vol. 132, pp. 61–70.
- Adenot, F. (1992). "Durabilité du béton ; caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment". Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France.
- AFNOR NF EN 196-1, (2006). "Méthode d'essais des ciments - Partie 1: Détermination des résistances mécaniques".
- AFNOR NF P18-594, (2015). "Granulats - Méthodes d'essai de réactivité aux alcalis".
- Alaoui, A., Ferraille, A., Dimassi, A., Nguyen, V. H., Le Roy, R., et Divet, L. (2007). "Experimental Study of Sulfoaluminate Concrete Based Materials". CONSEC'07, Tours, France, pp. 909–916.
- Álvarez-pinazo, G., Cuesta, A., García-maté, M., Santacruz, I., et Losilla, E. R. (2012). "Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements". *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 7, pp. 960–971.
- Arliguie, G., et Grandet, J. (1985). "Etude par calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de Zinc". *Cement and Concrete Research*, vol. 15, pp. 825–832.
- Arliguie, G., et Grandet, J. (1990). "Etude de l'hydratation du ciment en présence de zinc. Influence de la teneur en gypse". *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 346–354.
- Bary, B., Leterrier, N., Deville, E., et Le Bescop, P. (2014). "Coupled chemo-transport-mechanical modelling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar". *Cement and Concrete Composites*, vol. 49, pp. 70–83.
- Berger, S. (2009). "Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitique pour le conditionnement du zinc. De l'hydratation à la durabilité". Thèse de doctorat, Université de Lille, France.
- Berger, S., Cau Dit Coumes, C., Le Bescop, P., et Damidot, D. (2009). "Hydration of calcium sulfoaluminate cement by a ZnCl₂ solution: investigation at early age". *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 1180–1187.
- Berger, S., Cau Dit Coumes, C., Le Bescop, P., et Damidot, D. (2011). "Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Cement hydration, strength development and volume stability". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 194, pp. 256–267.
- Berger, S., Aouad, G., Cau Dit Coumes, C., Le Bescop, P., et Damidot, D. (2013). "Leaching of calcium sulfoaluminate cement pastes by water at regulated pH and temperature :

- Experimental investigation and modeling”. *Cement and Concrete Research*, vol. 53, pp. 211–220.
- Bernardo, G., Telesca, A., et Valenti, G. L. (2006). “A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages”. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 6, pp. 1042–1047.
- Bérubé, M. A., Tremblay, C., Fournier, B., Thomas, M. D., et Stokes, D. B. (2004). “Influence of lithium-based products proposed for counteracting ASR on the chemistry of pore solution and cement hydrates”. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1645–1660.
- Bhatty I. J. (2006). “Effect of Minor Elements on Clinker and Cement Performance”. *Concr Thinking*. 130. 31-34.
- Boukari, Y. (2011). “Contribution à la Caractérisation des Bétons Endommagés par la Réaction Alkali-Silice: Apports Combinés de Méthodes Physico-Chimiques et Acoustiques Non Linéaires”. Thèse de doctorat, Université de Lille et Université de Sherbrooke.
- Bozkurt. S., Moreno, L., et Neretnieks, I. (2000). “Long term processes in waste deposits,” *Science of The Total Environment.*, vol. 250, pp. 101–121.
- Bresciani, C. (2009). “Simulation numérique de l’hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d’une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux”. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, France.
- Bulteel, D. (2000). “Quantification de la réaction alcali-silice: Application a un sílex du nord de France”. Thèse de doctorat, Université de Lille, France.
- Bulteel D., et Dégrugilliers, P. (2010). “Influence of lithium hydroxide on alkali – silica reaction”. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 4, pp. 526–530.
- Bulteel, D., Garcia-diaz, E., Vernet, C., et Zanni, H. (2002). “Alkali – silica reaction. A method to quantify the reaction degree”. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 1199–1206.
- Bulteel, D., Rafai, N., Degrugilliers, P., et Garcia-Diaz, E. (2004). “Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction”. *Materials Characterization*, vol. 53, no. 2–4, pp. 141–154.
- Cau Dit Coumes, C., Courtois, S., Malassagne, N., et Benameur, N. “Influence of Zn(II) ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, application to nuclear waste conditioning”. *12th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings*.
- Champenois, J., Cau Dit Coumes, C., Poulesquen, A., Le Bescop, P. (2013). “Beneficial use of a cell coupling rheometry , conductimetry , and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement”. *Rheologica acta*, vol. 52, pp. 177–187.

- Champenois, J., Dhoury, M., Cau Dit Coumes, C., Mercier, C., Revel, B., Le Bescop, P., et Damidot, D. (2015). "Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement". *Cement and Concrete Research*, vol. 70, pp. 83–93.
- Chappex, T., et Scrivener, K. L. (2010). "The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction". *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 12, pp. 1645–1649.
- Chatterji, S. (1979). "The role of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali silica reaction". *Cement and Concrete Research*, vol. 9, pp. 185–188.
- Chatterji, S., et Kaas-Clausson, N. F. (1984). "Prevention of alkali-silica expansion by using slag portland cement". *Cement and Concrete Research*, vol. 14, pp. 816–818.
- Chatterji, S., et Thaulow, N. (2000). "Some fundamental aspects of alkali-silica reaction". *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, pp. 21–29.
- Chatterji, S., Jensen, A. D., Thaulow, N., et Christensen, P. (1986). "Studies of alkali-silica reaction : Part 3 : Mechanisms by which NaCl and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ affect the reaction". *Cement and Concrete Research*, vol. 16, pp. 246–254.
- Chatterji, S., Thaulow, N., et Jensen, A. D. (1987). "Studies of alkali-silica reaction: Part 4: Effect of different alkali salt solutions on expansion". *Cement and Concrete Research*, vol. 17, pp. 777–783.
- Chatterji, S., Thaulow, N., et Jensen, A. D. (1988). "Studies of alkali-silica reaction: Part 6 : Practical implications of a proposed reaction mechanism". *Cement and Concrete Research*, vol. 18, pp. 363–366.
- Chen, I. A., et Juenger, M. C. G. (2011). "Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions". *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 8, pp. 2568–2577.
- Chen, I. A., et Juenger, M. C. G. (2012). "Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers". *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 8, pp. 893–902.
- Chen, I. A., Hargis, C. W., et Juenger, M. C. G. (2012). "Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements". *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 1, pp. 51–60.
- Codina, M. (2007). "Les bétons bas pH : Formulation, caractérisation et étude à long terme". Thèse de doctorat, Institution National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.
- Conner, J. R. (1990). "Chemical fixation and solidification of hazardous wastes". Chapman and Hall, 692 pages, London.
- Conner, J. R., et Hoeffner, S. L. (1998). "The history of stabilization/solidification technology". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 28, pp. 325–396.

- Da Costa, E. B., Rodríguez, E. D., Bernal, S. A., Provis, J. L., Gobbo, L. A., et Kirchheim, A. P. (2016). "Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge". *Construction and Building Materials*, vol. 122, pp. 373–383.
- Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. et Gartner, E. M. (2008). "Sustainable development and climate change initiatives". *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 2, pp. 115–127.
- Dent Glasser, L. S., et Kataoka, N. (1981). "The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction". *Cement and Concrete Research*, vol. 11, pp. 1–9.
- El-Alfi, E. A., et Gado, R. A. (2016). "Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste". *Construction and Building Materials*, vol. 113, pp. 764–772.
- El-Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., et Loukili, A. (2012a). "New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials". *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 3, pp. 357–364.
- El-Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., et Loukili, A. (2012b). "Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack". *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 10, pp. 1327–1335.
- Faucon, P. (1997) "Durabilité du matériau béton : physico-chimie de l'altération par l'eau". Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, France.
- Fernandez, A. (2017). "Industry Technology Roadmaps : a focus on Cement". COP 23.
- Flörke, O. W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K., et Wirth, R. (1991). "Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure". *Mineralogie-Abhandlungen*, vol. 163, pp. 19–42.
- García-Díaz, E., Riche, J., Bulteel, D., et Vernet, C. (2006). "Mechanism of damage for the alkali-silica reaction". *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 2, pp. 395–400.
- García-Maté, M., De la Torre, A. G., León-Reina, L., Losilla, E. R., Aranda, M. A. G., et Santacruz, I. (2013). "Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash". *Cement and Concrete Research*, vol. 54, pp. 12–20.
- García-Maté, M., De la Torre, A. G., León-Reina, L., Losilla, E. R., Aranda, M. A. G., et Santacruz, I. (2015). "Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement". *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 53–61.
- García-Maté, M., Londono-Zuluaga, D., De la Torre, A. G., Losilla, E. R., Cabeza, A., Aranda, M. A. G., et Santacruz, I. (2016). "Tailored setting times with high compressive strengths in bassanite calcium sulfoaluminate eco-cements". *Cement and Concrete Composites*, vol. 72, pp. 39–47.
- García-Maté, M., Santacruz, I., De La Torre, Á. G., León-Reina, L., et Aranda, M. A. G. (2012). "Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes". *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 5, pp. 684–691.

- Gartner, E. (2004). "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements". *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498.
- Ghezloun, A., Saidane, A., et Merabet, H. (2017). "The COP 22 New commitments in support of the Paris Agreement". *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 10–16.
- Gineys, N. (2011). "Influence de la teneur en éléments métalliques sur les propriétés techniques et environnementales du ciment Portland". Université Lille 1, France.
- Gineys, N., Aouad, G., et Damidot, D. (2010). "Managing trace elements in Portland cement - Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts". *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 563–570.
- Gineys, N., Aouad, G., et Damidot, D. (2011a). "Managing trace elements in Portland cement - Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement". *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 6, pp. 629–636.
- Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F., et Damidot, D. (2011b). "Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn". *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 11, pp. 1177–1184.
- Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F., et Damidot, D. (2012). "Effect of the clinker composition on the threshold limits for Cu, Sn or Zn". *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 1088-1093.
- Glasser F. P., et Zhang, L. (2001). "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions". *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886.
- Gollop, R., et Taylor, H. (1992). "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste". *Cement and Concrete Research*, vol. 22, no. 6, pp. 1027–38.
- Guillon, E. (2004). "Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles". Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France.
- Hobbs, D. W. (1988). "History, the reaction, cracking and pessimum behaviour". in *Alkali silica reaction in concrete*, Thomas Telford, pp. 22–27.
- Hong S.Y., et Glasser, F. P. (1999). "Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase". *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 12, pp. 1893–1903.
- Hornain, H. (1993). "Mécanismes physico-chimiques d'alcalis-réaction". *Annales de l'ITBTP*, vol. 29, pp. 97–113.
- Hu, C., Hou, D., et Li, Z. (2017). "Micro-mechanical properties of calcium sulfoaluminate cement and the correlation with microstructures". *Cement and Concrete Composites*, vol. 80, pp. 10–16.
- Ichikawa, T. (2009). "Alkali-Silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect". *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 716–726.

- Ichikawa, T., et Miura, M. (2007). “Modified model of alkali-silica reaction”. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, pp. 1291–1297.
- Idrissi, M. (2012). “Etude de l’inclusion du Fer dans les ciments Sulfo-alumineux et valorisation du caoutchouc dans leurs mortiers”. Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Rabat.
- Infociments (2017). “l’essentiel”.
- Ioannou, S., Paine, K., Reig, L., et Quillin, K. (2015). “Performance characteristics of concrete based on a ternary calcium sulfoaluminate-anhydrite-fly ash cement”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 196–204.
- Italcementi (2015). “Technical Datasheet i.tech ALI PRE GREEN”.
- Janotka, I., et Krajci, L. (1999). “An experimental study on the upgrade of sulfoaluminate-belite cement systems by blending with Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, vol. 11, no. 1, pp. 35–41.
- Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., et Ideker, J. H. (2011). “Advances in alternative cementitious binders”. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243.
- Kamali, S., Gerard, D., et Moranville, M. (2003). “Modelling the leaching kinetics of cement-based materials—influence of materials and environment”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 4–5, pp. 451–458.
- Khalil, N., Aouad, G., El Cheikh, K., et Rémond, S. (2017). “Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars”. *Construction and Building Materials*, vol. 157, pp. 382–391.
- Khelifa, M. R. (2010). “Effet de l’attaque sulfatique externe sur la durabilité des bétons autoplaçants”. Thèse de doctorat, Université d’Orléans et Université de Constantine.
- Krivenko, P., Drochytka, R., Gelevera, A., et Kavalerova, E. (2014). “Mechanism of preventing the alkali-aggregate reaction in alkali activated cement concretes”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, pp. 157–165.
- Leemann, A., et Holzer, L. (2005). “Alkali-aggregate reaction-identifying reactive silicates in complex aggregates by ESEM observation of dissolution features”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, no. 7–8, pp. 796–801.
- Le Roux, A. (1991). “Méthode pétrographiques d’étude de l’alcali-réaction”. *Bulletin de l’association internationale de géologie de l’ingénieur*.
- Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T., et Winnefeld, F. (2013). “Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates”. *Cement and Concrete Research*, vol. 43, no. 1, pp. 81–94.
- Li, Y., Li, J., et Guo, H. (2015). “Preparation and study of light transmitting properties of sulfoaluminate cement-based materials”. *Materials & Design*, vol. 83, pp. 185–192.

- Luz, C. A., Rocha, J. C., Cheriaf, M., et Pera, J. (2009). “Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement”. *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 2, pp. 595–601.
- Martin, L. H. J., Winnefeld, F., Müller, C. J., et Lothenbach, B. (2015). “Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 62, pp. 204–211.
- Martín-Sedeño, M. C., Cuberos, A. J. M., De la Torre, A. G., Álvarez-Pinazo, G., Ordóñez, L. M., Gateshki, M., Aranda, M. A. G. (2010). “Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration”. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 359–369.
- McCague, C., Bai, Y., Zhou, Q., et Basheer, P. A. M. (2014). “Effect of calcium sulfates on the early hydration of calcium sulfoaluminate cement and the stability of embedded aluminium”. *Second International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes (NUWCEM2014)*, pp. 1–12.
- Michel, M., Georgin, J. F., et Ambroise, J. (2012). “Improving the mechanical performance of high-grade slag cement by the addition of Portland cement and sulfoaluminate cement”. *Construction and Building Materials*, vol. 37, pp. 291–300.
- Monnin, Y. (2006). “Méthodologie pour d’écrire le gonflement multi-échelle de calcaires siliceux soumis à la réaction alcali-silice dans le matériau béton”. Thèse de doctorat, Université d’Artois, France.
- Moon, J., Reda Taha, M. M., Youm, K. S., et Kim, J. J. (2016). “Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and 29SI MAS NMR”. *Materials*, vol. 9, no. 2.
- Moundougou, I. (2010) “Une étude de faisabilité pour une meilleure utilisation dans le matériau béton de granulats « potentiellement réactifs » vis-à-vis de la réaction alcali-silice”. Thèse de doctorat, Université Lille 1, France.
- Neuville, N. (2008). “Etude et modelisation de l’alteration physico-chimique de matériaux de cimentation des puits pétroliers”. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France.
- Odler, I. (2000). “Special Inorganic Cements”, Taylor and. London, 416 pages.
- Ogawa, K., et Roy, D. M. (1982). “ $C_4A_3\bar{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl; Conclusions”. *Cement and Concrete Research*, vol. 12, pp. 247–256.
- Olafsson, H. (1986). “The effect of relative humidity and temperature on alkali expansion of mortar bars”. 7th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR).
- Owsiak, Z., et Zapała-Sławeta, J. (2013). “The course of the alkali-aggregate reaction in the presence of lithium nitrate”. *Ceramics Silikaty*, vol. 57, no. 2, pp. 138–145.

- Pan, J., Feng, Y., Wang, J., Sun, Q., Zhang, C., et Owen, D. (2012). “Modeling of alkali-silica reaction in concrete : a review”. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 1–18.
- Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., et Müller, C. J. (2012). “Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement”. *Construction and Building Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 619–627.
- Péra, J., et Ambroise, J., (2004). “New applications of calcium sulfoaluminate cement”. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 4, pp. 671–676.
- Peysson, S. (2005). “Contribution à l’étude de la stabilisation de déchets par du ciment sulfoalumineux”. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- Peysson, S., Péra, J. et Chabannet, M. (2005). “Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement”. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 12, pp. 2261–2270.
- Planel, D. (2002). “Les effet couplés de la précipitation d’espèce secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons”. Université de Marne-la-Vallée, France.
- Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F., et Torrenti, J. (2006). “Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching – sulfate attack : kinetics and size effect”. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 137–143.
- Pimraksa K., et Chindapasirt, P. (2018). “Sulfoaluminate cement-based concrete”. *Eco-Efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures*, pp. 355–385.
- Poole, A. B. (1992). “Alkali-silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion”. 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR).
- Prezzi, M., Monteiro, P. J. M., et Sposito, G. (1997). “The alkali-silica reaction, Part I: Use of the double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels”. *Materials Journal*, vol. 94, pp. 10–17.
- Prince, W., et Perami, R. (1993). “Mise en evidence du role essentiel des ions OH- dans les reactions alcali-silice”. *Cement and Concrete Research*, vol. 23, no. 5, pp. 1121–1129.
- Quillin, K. (2001). “Performance of belite – sulfoaluminate cements”. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1341–1349.
- Rivard, P., Ollivier, J. P., et Ballivy, G. (2002). “Characterization of the ASR rim: Application to the Potsdam sandstone”. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 8, pp. 1259–1267.
- Rodrigues, F. A., Monteiro, P. J. M., et Sposito, G. (1999). “The alkali-silica reaction: The surface charge density of silica and its effect on expansive pressure”. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 527–530.

- Rousselet, A. (2016). “Inhibition de la réaction alcali-silice par le lithium: efficacité en milieu modèle et en matrice cimentaire et compréhension des mécanismes d’inhibition”. Thèse de doctorat, Université Lille 1, France.
- Rozière, E., Loukili, A., El Hachem, R. et Grondin, F. (2009). “Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks”. *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 12, pp. 1188–1198.
- Sahu, S., Havlica, J., Tomková, V., et Majling, J. (1991). “Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates”. *Thermochimica Acta*, vol. 175, no. 1, pp. 45–52.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D., et Yang, R. (1999). “Calcium sulfoaluminate cements - low-energy cements, special cements or what?”. *Advances in Cement Research*, vol. 11, no. 1, pp. 3–13.
- Shi, C., Jiménez, A. F., et Palomo, A. (2011). “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763.
- Song, F., Yu, Z., Yang, F., Lu, Y. et Liu, Y. (2015). “Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement”. *Cement and Concrete Research*, vol. 71, pp. 1–6.
- Summerbell, D. L., Barlow, C. Y., et Cullen, J. M. (2016). “Potential reduction of carbon emissions by performance improvement: A cement industry case study”. *Journal of Cleaner Production*, vol. 135, pp. 1327–1339.
- Telesca, A., Marroccoli, M., Pace, M. L., Tomasulo, M., Valenti, G. L., et Monteiro, P. J. M. (2014). “A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 53, pp. 224–232.
- Thomas, M. (2011). “The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review”. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1224–1231.
- Trauchessec, R., Mechling, J.-M., Lecomte, A., Roux, A. et Le Rolland, B. (2015). “Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends”. *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, pp. 106–114.
- United Nations. (2008). “Report of the Conference of the Parties on its twenty-second session, held in Marrakech from 7 to 18 November 2016 Contents”.
- Wang, H. et Gillot, J. E. (1991). “Mechanism of alkali – silica reaction and significance of calcium hydroxide”. *Cement and Concrete Research*, vol. 21, pp. 647–654.
- Wang, Y., Su, M., Yang, R., et Lui, B. (1992). “A quantitative study of paste microstructures and hydration characters of sulphoaluminate cement”. *9th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings*, pp. 454–60.
- Wei, F., Lan, X., Lv, Y., et Xu, Z. (2006). “Effect of pozzolanic reaction products on alkali-silica reaction”. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 21, no. 3, pp. 168–171.

- Whittaker, M., et Black, L. (2015). "Current knowledge of external sulfate attack," *Advances in Cement Research*, vol. 27, no. 9, pp. 532–545.
- Winnefeld, F., et Barlag, S. (2009). "Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker". *ZKG International*, vol. 62, no. 12, pp. 42–53.
- Winnefeld, F., et Barlag, S. (2010). "Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 101, no. 3, pp. 1–20.
- Winnefeld, F., et Lothenbach, B. (2010). "Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling". *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 8, pp. 1239–124.
- Zhang, L., et Glasser, F. P. (2002). "Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h". *Advances in Cement Research*, vol. 14, no. 4, pp. 141–155.
- Zhang, L., Su, M., et Wang, Y. (1999). "Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China". *Advances in Cement Research*, vol. 11, no. 1, pp. 15–21.
- Zhang, X., Zhao, M., et Zhang, Y. (2012). "Preparation and properties of self-pulverizing calcium sulfoaluminate cement". *Construction and Building Materials*, vol. 34, pp. 107–113.
- Zhou, H., Liu, J., Liu, J., et Li, C. (2012). "Hydration kinetics process of low alkalinity sulphoaluminate cement and its thermodynamical properties". *Procedia Engineering.*, vol. 27, pp. 323–331.
- Zhou, Q., Milestone, N. B., et Hayes, M. (2006). "An alternative to Portland Cement for waste encapsulation-The calcium sulfoaluminate cement system". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 120–129.

Annexes

ANNEXE



FICHE TECHNIQUE ALPENAT^{UP} CK

CIMENT

Mise à jour : 07/04/2015
Page 1/1

Produit : ALPENAT^{UP} CK (Clinker Sulfo-alumineux broyé)
Usine : Saint Egrève (38)

Caractéristiques chimiques			Caractéristiques minéralogiques			
Oxyde (%)	Moyenne	Ecart type	Phase minérale (%)	Moyenne	Ecart type	Minimum et maximum
SiO ₂	10,55	0,37	(C4A3\$ sol. sol.)	54,3	1.4	53,1 56,8
Al ₂ O ₃	23,46	0,34				
CaO	45,07	0,50				
MgO	1,00	0,04				
Fe ₂ O ₃	9,70	0,11				
TiO ₂	1,29	0,09				
K ₂ O	0,27	0,06				
Na ₂ O	0,17	0,03				
P ₂ O ₅	0,11	0,01				
Mn ₂ O ₃	0,01	0,00				
SO ₃	8,07	0,20	C2S β	20,8	1.8	19,5 22,1
SrO	0,06	0,01	C2Sα' high	8,3	0.8	7,9 8,8
Cl	0,01	0,00	C3MS2	4,5	1.0	4,1 4,8
PF	0,23	0,04	C\$	0,4	0.2	0,2 0,6
			Chaux libre	0,2	0.1	0,1 0,5
			γ-Fe ₂ O ₃	1,0	0.2	0,5 1,4
			C3FT	9,3	0.4	8,9 9,5
			C6AF2	1,2	0.2	1,0 1,4

Caractéristiques granulométriques			
	Masse Volumique (g/cm ³)	Finesse Blaine (cm ² /g)	Diamètre médian (µm)
Moyenne	3.01	4650	10,8
Ecart type	0.01	150	0.4

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT - 4, RUE ARISTIDE BERGÈS - BP 137 - LES TROIS VALLONS
38081 L'ISLE D'ABEAU CEDEX TEL : +33 (0)4 74 18 41 00 - FAX - +33 (0)4 74 18 40 18

Figure 1 : Fiche technique du ciment CSA Alpenat® de Vicat

Tableau 1 : Comparaison des résultats obtenus pour les trois formulations CSA50G07, CSA75G07 et CSA dans les deux milieux : eau pure et eau sulfatée.

Pâte de ciment	Milieu d'étude	Epaisseur de la couche dégradée (µm)	Minéralogie du cœur sain	Minéralogie de la zone 3 de dégradation	Minéralogie de la zone 2 de dégradation	Minéralogie de la zone 1 de dégradation	Croute
CSA50G07	Eau	160	Ye'elinite, bélite, ettringite, stratlingite	-	Ye'elinite, bélite (moins que le cœur) ettringite, stratlingite	Calcite, Gel d'alumine Al(OH) ₃ Stratlingite	Calcite
	Sulfate	1080		-	Ye'elinite, bélite, ettringite, stratlingite, calcite, Bayerite	Stratlingite calcite	Calcite
CSA75G07	Eau	420	Ye'elinite, bélite, ettringite	-	Bélite, ettringite, calcite, bayerite	Calcite, bayerite	Calcite
	Sulfate	1370		Calcite, Bayerite, Très peu d'ettringite et anhydres	Bayerite, calcite et aragonite	Bayerite	-
CSA	Eau	370	Ye'elinite, bélite, anhydrite, MgO pérovskite, ettringite	-	Bélite, ettringite, calcite, pérovskite, bayerite	Calcite (et ses dérivée aragonite et vaterite), pérovskite, bayerite	Calcite
	Sulfate	860		Calcite, Aragonite, pérovskite	Calcite, Aragonite, pérovskite	Thenardite, Pérovskite, Nordstrandite	Thenardite, Nordstrandite, sodium calcium sulfate hydrate, Ettringite, pérovskite

Production scientifique

Kleib, J., Aouad, G., Louis, G., Zakhour, M., Boulos, M., Rousselet, A., Bulteel, D. (2018). "The use of calcium sulfoaluminate cement to mitigate the alkali silica reaction in mortars". *Construction and Building Materials*, vol. 184, pp. 295-303.

Kleib, J., Aouad, G., Louis, G., Zakhour, M., Boulos, M., Rousselet, A., Bulteel, D. (2018). "Étude des potentialités des ciments sulfo-alumineux pour inhiber la réaction alcali silice", 3^{ème} conférence internationale francophone NoMaD, Belgique. (Présentation orale)

Kleib, J., Aouad, G., Boulos, M., Louis, G., Zakhour, M., Rousselet, A., Bulteel, D. (2018). "Mitigation of Alkali Silica Reaction Using Sulfoaluminate Cement". 24th scientific international conference: Sciences, social equity and sustainable development, University of Balamand, Lebanon. (Poster)

Kleib, J., Aouad, G., Boulos, M., Louis, G., Zakhour, M., Rousselet, A., Bulteel, D. (2018). "L'utilisation du ciment sulfoalumineux pour inhiber la réaction alcali-silice dans les mortiers". Forum doctoral, Université Libanaise, Liban. (Présentation Orale)

Kleib, J., Aouad, G., Boulos, M., Zakhour, M. (2016) "Développement d'un nouveau ciment adapté à une démarche de développement durable : synthèse hydratation et performances mécaniques". 22nd scientific international conference: the social avenues of the research, Université Saint Esprit de Kaslik (USEK), Liban. (Poster)

Kleib, J., Aouad, G., Boulos, M., Louis, G., Zakhour, M., Rousselet, A., Bulteel, D. (2017). "Étude De La Manifestation De La Réaction Alcali Granulat Dans Un Mortier A Base Du Ciment Sulfoalumineux". Forum doctoral, Université Libanaise, Liban. (Poster)

RESUME – ABSTRACT

Résumé

Les ciments sulfoalumineux sont des liants hydrauliques qui, jusqu'aujourd'hui ne sont pas normalisés et ne possèdent donc pas une composition fixe. La teneur en ye'elimate – la phase principale de ce ciment- peut varier de 5 à 70%. Or la composition du ciment sulfoalumineux (la composition du clinker ainsi que le pourcentage de gypse ajouté) est un paramètre critique qui contrôle sa réactivité, ses performances mécaniques, ainsi que sa durabilité.

L'objectif principal de cette thèse est donc l'étude de l'influence de la composition des ciments sulfoalumineux sur leurs propriétés techniques, telles que les performances mécaniques et durabilité. Trois axes principaux ont été abordés. Tout d'abord une étude de l'influence de la composition du ciment sulfoalumineux (25-75% en masse de ye'elimate) sur ses propriétés hydrauliques et mécaniques ainsi que sur la valeur limite en élément trace (Zn) a été menée. Dans ce but trois ciments sulfoalumineux (25, 50 et 75 % en masse de ye'elimate) ont été synthétisés. Ensuite l'effet de la variabilité de ce ciment sur sa durabilité dans l'eau pure et sulfatée a été investigué par rapport à un ciment sulfoalumineux commercial. Enfin, une étude des potentialités du ciment sulfoalumineux commercial à inhiber la réaction alcali silice dans les mortiers, lors de l'utilisation d'un granulats réactif (Silex), a été conduite.

Il en résulte de cette étude qu'une augmentation de taux de ye'elimate dans le ciment sulfoalumineux engendre une augmentation des performances mécaniques. La valeur limite en Zn est de 0,3 % indépendamment de la composition du ciment sulfoalumineux. Par contre cette dernière influence la durabilité de ces ciments. Les résultats révèlent que même si la formulation contenant 75 % en ye'elimate confère les meilleures performances mécaniques, sa durabilité est la plus faible due à l'absence de la stratlingite dans sa matrice cimentaire. Enfin, l'utilisation du ciment sulfoalumineux présente des bonnes potentialités à inhiber la réaction alcali silice.

Mots clés : Ciment sulfoalumineux, performances mécaniques, hydratation, valeur limite, zinc, durabilité, réaction alcali silice

Abstract

Sulfoaluminate cements are hydraulic binders that, until today, are not standardized and therefore do not have a fixed composition. The content of ye'elimate - the main compound of this cement - can vary from 5 to 70%. However, the composition of sulfoaluminate cement (clinker composition as well as the percentage of added gypsum) is a critical parameter that controls its reactivity, mechanical performance, as well as its durability.

The main objective of this thesis is to study the influence of sulfoaluminate cements composition on their technical properties, such as mechanical performances and durability. Three main axes were discussed in this work. First, the influence of the sulfoaluminate cement composition (25-75 wt. % of ye'elimate) on its hydraulic and mechanical properties, as well as on the threshold limit of Zn, was studied. For this purpose three sulfoaluminate cements (25, 50 and 75 wt. % of ye'elimate) were synthesized. Then the effect of the variability of this cement on its durability in pure and sulphated water was investigated compared to a commercial sulfoaluminate cement. Finally, a study of the potentialities of commercial sulfoaluminate cement to inhibit the alkali silica reaction in mortars, when using a reactive aggregate (flint), was conducted.

This study reveals that an increase in ye'elimate content in the sulfoaluminate cement increases the mechanical performances. The threshold limit of Zn is 0.3% independently of the sulfoaluminate cement composition. Contrariwise, the sulfoaluminate cement composition influences the durability of these cements. Although the formulation containing 75% of ye'elimate gives the best mechanical performances, its durability was lowest due to the absence of stratlingite in its cement matrix. Finally, the use of sulfoaluminate cement has good potential towards the inhibition of the alkali silica reaction

Keywords: Sulfoaluminate cement, mechanical performances, hydration, threshold limit, zinc, durability, alkali silica reaction