



**HAL**  
open science

# **Liants ternaires à base d'argile calcinée : Etude des mécanismes de structuration, optimisation mécanique et durabilité**

Guillemette Cardinaud

► **To cite this version:**

Guillemette Cardinaud. Liants ternaires à base d'argile calcinée : Etude des mécanismes de structuration, optimisation mécanique et durabilité. Génie civil. École centrale de Nantes, 2021. Français. NNT : 2021ECDN0018 . tel-03934654

**HAL Id: tel-03934654**

**<https://theses.hal.science/tel-03934654v1>**

Submitted on 11 Jan 2023

**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 DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE N° 602

*Sciences pour l'Ingénieur*

Spécialité : Génie Civil

Par

**Guillemette CARDINAUD**

**Liants ternaires à base d'argile calcinée – étude des mécanismes de structuration, optimisation mécanique et durabilité**

Thèse présentée et soutenue à l'École Centrale de Nantes, le 29 mars 2021

Unité de recherche : UMR 6183, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

## **Rapporteurs avant soutenance :**

Céline CAU DIT COUMES  
Martin CYR

Ingénieure de recherche HDR, CEA Marcoule, Bagnols-Sur-Cèze  
Professeur des universités, Paul Sabatier, Toulouse

## **Composition du Jury :**

Président : André LECOMTE  
Examinateur : Olivier MARTINAGE  
Dir. de thèse : Emmanuel ROZIERE  
Co-dir. de thèse : Ahmed LOUKILI

Professeur des universités, IUT de Nancy-Brabois, Villers-lès-Nancy  
Ingénieur R&D, Entreprise Vicat, Isle d'Abeau  
Professeur des universités, Ecole Centrale de Nantes  
Professeur des universités, Ecole Centrale de Nantes

## **Invité**

Michaël PARIS

Ingénieur de recherche, Université de Nantes





# Remerciements

Il y a encore 5 ans je disais que je ne ferais jamais de thèse.. et ce travail de longue haleine n'aurait pu voir le jour sans toutes les personnes qui ont participé de près, de très près, de loin ou de très loin à cet accomplissement.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Emmanuel Rozière, qui a su me faire confiance, m'accompagner, me guider et me conseiller tout au long de ce travail. Merci pour ta gentillesse, ta patience, ta rigueur scientifique et ton accompagnement. Je m'excuse des deadline (trop) souvent repoussées, des moments où je doutais et des questions stupides! Je remercie également mon co-directeur de thèse, Ahmed Loukili, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Merci pour tes conseils, pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et ton soutien.

Ce travail n'aurait jamais pu se faire sans le groupe Vicat et je remercie vivement Laury Barnes-Davin et Olivier Martinage pour leur soutien sans faille et leur confiance. Je ne vous remercierai jamais assez pour votre accueil au sein de l'équipe, pour tous les conseils et les discussions, les responsabilités et la liberté que vous m'avez données ainsi que la confiance que vous avez eu à mon égard. Merci de m'avoir confié ce si beau projet, qui était votre bébé!

Je remercie Céline Cau-dit-Coumes et Martin Cyr d'avoir accepté le fastidieux rôle de rapporteurs. Merci pour toutes vos remarques et conseils, tant sur le manuscrit que lors de la soutenance. Merci à André Lecomte pour avoir accepté de présider le jury de soutenance. Je remercie Michaël Paris, pour sa présence dans le jury mais aussi pour son aide précieuse, ainsi que celle de Dimitri Deneele, sur les analyses RMN. Merci pour votre soutien et les discussions toujours très intéressantes que nous avons eues. Je remercie messieurs Ouali Amiri et Philippe Turcry pour leurs conseils avisés et leur regard extérieur sur mon travail lors des réunions du comité de suivi individuel.

La première année de cette thèse s'est déroulée au sein du groupe Vicat et elle n'aurait jamais eu la même saveur sans toutes les personnes qui m'ont accueillie.

Agnès, ma formatrice, c'est toi qui m'a fait faire mes premiers pas au labo, qui m'a accompagnée au long de ces 3 années. Toujours là pour me rappeler les échéances de mes essais, voire les faire à ma place quand j'étais pas là; toujours là pour me raconter les derniers potins, même quand j'étais à Nantes! Avec Héloïse, ton binôme de choc, vous m'avez prise sous votre aile et fait découvrir les meilleurs restaurants du coin, mille merci pour votre présence, votre bonne humeur et pour tout le reste. Laetitia, je te remercie pour ton accueil et ton soutien. Tu as longtemps été mon alliée féministe dans le bureau, merci! Eric, ha Eric, impossible de résumer ces années à tes côtés... mais, comment va Eric? Merci de m'avoir suivie dans mes idées débiles, merci pour tes idées débiles, tes poèmes, ta constante bonne humeur et ta présence. Avec Tony et Céramikaka on est fan de toi : changes rien! Manu, merci aussi d'avoir suivi mes idées débiles du vendredi après-midi, merci pour ton soutien, pour les soirées à Lyon, les activités (avec ou sans zombies...), les petits cadeaux et ton amitié! Benoît, l'électron libre de la troupe, merci pour ton soutien et ta présence. Merci de nous avoir fait découvrir Diemoz et sa pizzeria! Et n'oublies pas, rendez-vous au Guanta.. Sonia, sans toi rien ne serait possible! Merci pour tout... tu es la meilleure! Merci pour tes mille petits cadeaux et attentions, merci aussi de m'avoir fait prendre 5 kilos par semaine.. Merci à Fabrice pour sa présence (bruyante), ses contrepèteries et son soutien; à Céline, Thibaud, Léon, et à toutes celles et ceux de l'équipe R&D qui ont croisé mon chemin.

Merci à toutes et tous du LMM pour votre accueil, votre gentillesse, votre aide et votre bonne humeur, merci Julie, Justine, Sandrine, Candice, Didier, Jérémy, pour la chimie ; Laure, Pascal, Jean-Philippe, pour votre aide précieuse en minéralogie ; Thomas, Romain, Claude, Pierrick, Florent, pour les essais physiques. Merci également à Yvan-Pierre, Virginie et Vincent pour votre accueil à Chambéry. Un grand merci à l'équipe Qualité, pour votre amitié, les pauses café et votre soutien : merci à Marie, Dimitrinka, Jean-Michel, Jean-Philippe et Bruno. Je remercie également François Avet, pour ses conseils très avisés et le regard qu'il a porté sur mon travail. Même après plus de 1000 litres de béton, je n'arrive toujours pas à araser correctement - un immense merci à Florian et Mathieu pour leur aide si précieuse et leur patience !

Eric, merci pour ton amitié, ta présence et ta motivation pour tous mes plans de spectacles ou concerts, même les plus foireux ! Un grand merci à la team train, avec en tête Françoise, Agathe et Thomas ; merci pour votre bonne humeur tous les matins et tous les soirs et pour votre amitié. Et enfin un immense big up aux RDD-papillons-brondillans qui ont animé au rythme des goûters, balades au parc ou autres dîners ma vie lyonnaise !

Au sein de l'équipe MEO de l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique à l'École Centrale de Nantes, je remercie vivement Vincent, Mathias et Manon pour leur aide sans limite, leur présence et leur dévouement pour les novices que nous sommes. Un grand merci à tous mes amis doctorants et post-doctorants qui ont rendu ce séjour des plus agréables, pour les pauses déjeuner et qui sont toujours dévoués pour donner un coup de main au laboratoire - merci à Sara, Aliénor, Carol, Sonia, Quentin, Siddartha, Faten, Farah, Reda, Ran, Pravin, Imane, Yuliang,... un grand merci à Katia, sans qui rien ne serait possible ici ! Merci à toute l'équipe et au laboratoire pour leur accueil. Merci à Emilie pour son implication dans le travail que nous lui avons confié et toute l'aide que tu m'as apportée. Je remercie l'équipe enseignante de MATEPRO, Bertrand Huneau et Erwan Verron en tête, pour leurs conseils toujours avisés et pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche !

A tous les copains, de Nantes et d'ailleurs : MERCI. Merci à mes Triplettes, Louise et Mélanie, pour leur soutien et les petites vacances pour décompresser. Tellou, merci de toujours être là pour moi, de ton optimisme, ta bonne humeur, tes conseils et autres messages vocaux ! Poppy, partner in crime, merci d'avoir marché à côté de moi durant ces longues années d'étude supérieure, de m'avoir accompagnée et soutenue avec Freddy, merci d'avoir toujours été là. Je t'attends au tournant, bientôt la liberté pour toi ! Merci à tous les copains de Centrale : Sêlvz, Sébi, Fab, Bastos, Alexia, Wilson, Vautour, Django, Mathilde, merci d'avoir toujours été là ! Merci à tous les copains de Nantes : Lola, Laure, Marion, Lucile, Oscar, Flora, Batou, Marine, Luc, Léa, ERLÉ, Anna, merci pour les soirées (même les traquenards au Cafdu), l'escalade, les balades, les coinches - merci de m'avoir supportée, de m'avoir écoutée, d'avoir accepté ma mauvaise humeur et mes multiples refus ! Ida, I owe you everything ! Thank you for introducing me to the concrete world, you were my role model for this PhD and I learnt so many things next to you !

Paolo, merci pour ton soutien inconditionnel. Tu as été mon pilier durant ces trois années, merci de m'avoir supportée, rassurée, écoutée. Merci pour tout.

Enfin, merci à mes parents et mes frères (lol), pour leur amour, leur soutien sans faille, leur patience et leurs blagues ! C'est grâce à vous si je suis arrivée jusqu'ici.. ! Merci à tous mes oncles et tantes, cousines et cousins, petites-cousines et petits-cousins, pour les nouvelles quasi-quotidiennes et votre soutien. J'aimerais dédicacer ce manuscrit à mes quatre grands-parents, qui m'ont toujours soutenue et qui m'ont inculqué, entre autres, le goût du travail bien fait. Merci.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>Notations</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Caractérisation des matériaux et optimisation des liants</b>	<b>5</b>
I.1 Introduction . . . . .	6
I.2 Etat de l'art . . . . .	6
I.2.1 Le ciment Portland . . . . .	6
I.2.1.a La composition . . . . .	6
I.2.1.b L'hydratation du ciment . . . . .	7
I.2.1.c Le rôle des sulfates . . . . .	9
I.2.2 La contribution des ajouts . . . . .	9
I.2.2.a Résistance mécanique . . . . .	9
I.2.2.b Performances rhéologiques . . . . .	11
I.2.2.c Contexte normatif . . . . .	13
I.2.3 Les matériaux argileux bruts et calcinés . . . . .	14
I.2.3.a Les matériaux argileux bruts . . . . .	14
I.2.3.b Les matériaux argileux calcinés . . . . .	15
I.2.4 Les liants à base d'argile calcinée . . . . .	16
I.2.4.a Résistance mécanique . . . . .	16
I.2.4.b Propriétés à l'état frais . . . . .	20
I.2.5 Bilan énergétique et empreinte carbone . . . . .	20
I.3 Programme expérimental . . . . .	22
I.3.1 Objectifs . . . . .	22
I.3.2 Matériaux . . . . .	22
I.3.3 Liants étudiés . . . . .	23
I.3.4 Techniques expérimentales . . . . .	25
I.3.4.a Granulométrie laser . . . . .	25
I.3.4.b Surface spécifique . . . . .	25
I.3.4.c Demande en eau . . . . .	25
I.3.4.d Compacité des poudres . . . . .	26
I.3.4.e Fluorescence X . . . . .	26
I.3.4.f Diffraction par rayons X . . . . .	27
I.3.4.g Raffinement Rietveld . . . . .	27
I.3.4.h Résonance Magnétique Nucléaire . . . . .	28
I.3.4.i Résistances à la compression . . . . .	28

	I.3.4.j	Ajustement du taux d'anhydrite . . . . .	29
	I.3.4.k	Etude rhéologique . . . . .	30
	I.3.4.l	Mortier de béton équivalent . . . . .	31
I.4		Caractérisation des matériaux anhydres . . . . .	33
	I.4.1	Matériaux cimentaires . . . . .	33
		I.4.1.a Caractérisation physico-chimique . . . . .	33
		I.4.1.b Caractérisation minéralogique . . . . .	34
	I.4.2	Matériaux argileux . . . . .	35
		I.4.2.a Caractérisation colorimétrique . . . . .	35
		I.4.2.b Caractérisation chimique . . . . .	36
		I.4.2.c Caractérisation des phases cristallines . . . . .	37
		I.4.2.d Caractérisation de la phase amorphe . . . . .	39
		I.4.2.e Caractérisation physique . . . . .	40
	I.4.3	Bilan . . . . .	41
I.5		Caractérisation des liants binaires . . . . .	42
	I.5.1	Influence de la température de calcination . . . . .	42
	I.5.2	Influence du taux de substitution . . . . .	44
	I.5.3	Bilan intermédiaire . . . . .	45
	I.5.4	Ajustement du taux d'anhydrite . . . . .	46
	I.5.5	Rhéologie . . . . .	47
		I.5.5.a Mesures instantanées . . . . .	47
		I.5.5.b Tenue rhéologique . . . . .	48
	I.5.6	Bilan . . . . .	49
I.6		Caractérisation des liants ternaires . . . . .	50
	I.6.1	Conception du plan de mélanges . . . . .	50
	I.6.2	Coefficients d'activité de Bolomey . . . . .	50
	I.6.3	Détermination des formules optimales . . . . .	52
	I.6.4	Influence de la nature de l'argile . . . . .	54
	I.6.5	Bilan intermédiaire . . . . .	55
	I.6.6	Etude rhéologique . . . . .	55
		I.6.6.a Paramètres d'écoulement . . . . .	55
		I.6.6.b Influence du filler calcaire . . . . .	56
I.7		Conclusion . . . . .	57
<b>II</b>		<b>Mécanismes d'hydratation des liants binaires et ternaires</b>	<b>61</b>
	II.1	Introduction . . . . .	62
	II.2	Etat de l'art . . . . .	63
		II.2.1 La réaction pouzzolanique et les liants binaires . . . . .	63
		II.2.2 Les liants ternaires à faible taux de clinker . . . . .	64
		II.2.2.a Liants ternaires et rôle du calcaire . . . . .	64
		II.2.2.b Composition et nature de l'argile . . . . .	65
		II.2.3 Techniques expérimentales . . . . .	66
	II.3	Programme expérimental . . . . .	67
		II.3.1 Objectifs . . . . .	67
		II.3.2 Matériaux . . . . .	67
	II.4	Techniques expérimentales . . . . .	68
		II.4.1 Arrêts d'hydratation et techniques associées . . . . .	68
		II.4.1.a Analyse chimique . . . . .	69

II.4.1.b	Analyse minéralogique . . . . .	69
II.4.1.c	Analyse des environnements atomiques . . . . .	69
II.4.1.d	Analyse thermogravimétrique . . . . .	70
II.4.2	Calorimétrie isotherme . . . . .	71
II.5	Résultats et discussion . . . . .	72
II.5.1	Identification des produits d'hydratation . . . . .	72
II.5.1.a	Etat des lieux général . . . . .	72
II.5.1.b	Quantification des hydrates . . . . .	74
II.5.1.c	Analyse de la phase amorphe . . . . .	78
II.5.2	Hydratation du clinker . . . . .	82
II.5.2.a	Degré d'hydratation par DRX . . . . .	82
II.5.2.b	Cinétique et évolution des phases . . . . .	84
II.5.3	Avancement global des réactions d'hydratation . . . . .	85
II.5.3.a	Flux de chaleur . . . . .	85
II.5.3.b	Chaleur cumulée . . . . .	87
II.5.4	Relation entre hydratation, microstructure et propriétés mécaniques . . . . .	88
II.5.5	Influence du taux d'anhydrite . . . . .	90
II.5.5.a	Chaleur d'hydratation . . . . .	91
II.5.5.b	Propriétés mécaniques . . . . .	92
II.5.5.c	Analyse de la microstructure . . . . .	94
II.5.5.d	Bilan intermédiaire . . . . .	96
II.6	Conclusion . . . . .	96

### **III Durabilité des bétons à base d'un liant ternaire : indicateurs généraux et carbonatation accélérée** **99**

III.1	Introduction . . . . .	100
III.2	Etat de l'art . . . . .	100
III.2.1	Définitions et concepts . . . . .	100
III.2.1.a	Problématique générale . . . . .	100
III.2.1.b	Le transport des agents agressifs . . . . .	101
III.2.1.c	La carbonatation . . . . .	101
III.2.1.d	La corrosion . . . . .	102
III.2.2	Qualification des bétons . . . . .	102
III.2.2.a	L'approche prescriptive . . . . .	103
III.2.2.b	L'approche performantielle . . . . .	103
III.2.2.c	Le projet national PerfDub . . . . .	104
III.2.3	La durabilité des liants binaires et ternaires à base d'argile calcinée . . . . .	106
III.2.3.a	Propriétés de transport . . . . .	106
III.2.3.b	Carbonatation . . . . .	106
III.2.4	Bilan . . . . .	107
III.3	Programme expérimental . . . . .	107
III.3.1	Objectifs . . . . .	107
III.3.2	Matériaux, compositions et fabrication . . . . .	108
III.3.3	Principes de composition . . . . .	108
III.3.4	Méthode des compacités . . . . .	109
III.3.5	Paramètres de fabrication des bétons . . . . .	109
III.4	Techniques expérimentales et analyse des données . . . . .	110
III.4.1	Essais : échéances et corps d'épreuve . . . . .	110

III.4.2	Préparation des corps d'épreuve . . . . .	110
III.4.3	Résistance mécanique et coefficients d'activité . . . . .	111
III.4.4	Porosité accessible à l'eau . . . . .	113
III.4.5	Perméabilité au gaz . . . . .	114
III.4.6	Carbonatation accélérée . . . . .	116
III.4.6.a	Cinétique de carbonatation . . . . .	117
III.4.6.b	Coefficient de diffusion du dioxyde de carbone . . . . .	118
III.4.6.c	Etude de la microstructure . . . . .	119
III.5	Résultats et discussion . . . . .	119
III.5.1	Propriétés mécaniques des bétons . . . . .	119
III.5.1.a	Comparaison entre le béton et le mortier . . . . .	119
III.5.1.b	Optimisation des paramètres $K_B$ et $\chi_B$ pour le béton . . . . .	121
III.5.1.c	Bilan . . . . .	123
III.5.2	Porosité et propriétés de transport . . . . .	127
III.5.2.a	Porosité accessible à l'eau . . . . .	127
III.5.2.b	Perméabilité au gaz . . . . .	129
III.5.2.c	Carbonatation accélérée . . . . .	130
III.5.3	Evolution de la microstructure au cours de la carbonatation . . . . .	135
III.5.4	Positionnement par rapport à des spécifications performantielles . . . . .	138
III.6	Conclusion . . . . .	141
	<b>Conclusion générale</b>	<b>143</b>
	<b>Perspectives</b>	<b>145</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>156</b>
	<b>Annexes</b>	<b>157</b>
A	Le dosage à saturation . . . . .	158
B	Analyses DRX - quantification Rietveld . . . . .	160
C	Résistances à la compression avec le liant ternaire . . . . .	162
D	Influence du fer sur les analyses RMN . . . . .	163
D.1	Méthode . . . . .	163
D.2	Analyses MAS RMN $^{29}\text{Si}$ . . . . .	163
D.3	Analyses MAS RMN $^{27}\text{Al}$ . . . . .	164
E	Les classes d'exposition de la norme NF EN 206/CN . . . . .	166
F	Informations techniques sur les ciments . . . . .	168
G	Informations techniques sur les granulats . . . . .	169
H	Méthode de la compacité . . . . .	171
I	Résistances à la compression sur béton . . . . .	172

# Notations

## Abréviations

<b>ATG</b>	Analyse thermo-gravimétrique
<b>DRX</b>	Diffraction par rayons X
<b>FX</b>	Fluorescence X
<b>MAS</b>	<i>magic angle spinning</i>
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>e/l</b>	Rapport eau sur liant
<b>C</b>	Teneur en liant (en $kg/m^3$ )
<b>A650</b>	Argile calcinée à 650°C (flash)
<b>A750</b>	Argile calcinée à 750°C (flash)
<b>A850</b>	Argile calcinée à 850°C (flash)
<b>A850r</b>	Argile calcinée à 850°C (flash, atmosphère réductrice)
<b>CC1</b>	Argile calcinée à 850°C (four rotatif)

## Phases minéralogiques

<b>A</b>	Anatase
<b>Ca</b>	Calcite
<b>CH</b>	Portlandite
<b>Cl</b>	Chlorite
<b>C<math>\bar{S}</math></b>	Anhydrite
<b>D</b>	Dolomite
<b>Ett.</b>	Ettringite
<b>Hc</b>	Hemicarboaluminate
<b>K</b>	Kaolinite
<b>M/I</b>	Muscovite/Illite
<b>Mc</b>	Monocarbonate
<b>Ms</b>	Monosulfate
<b>Q</b>	Quartz
<b>Str.</b>	Strätlingite
<b>V</b>	Vatérite



## Notations cimentières

<b>A</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>C</b>	$\text{CaO}$
$\overline{\text{C}}$	$\text{CO}_2$
<b>F</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>H</b>	$\text{H}_2\text{O}$
<b>S</b>	$\text{SiO}_2$
$\overline{\text{S}}$	$\text{SO}_3$
<b>CK</b>	clinker

# Introduction générale

Le ciment, liant hydraulique et matière première du béton, est un des matériaux les plus utilisés dans le monde. La demande, et donc la production, sont en constante expansion. Mais la production de ciment est aussi responsable d'émissions de gaz à effet de serre, faisant de l'industrie cimentière une des plus émettrices de CO<sub>2</sub> du monde. L'origine des émissions de dioxyde de carbone liées à la production du ciment peut être divisée en deux catégories : les émissions liées à la combustion et les émissions d'origine chimique, liées à la décarbonatation du calcaire lors de la production du clinker. Diverses solutions sont d'ores et déjà mises en application pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> liées à la combustion via l'utilisation de combustibles de substitution permettant de ne pas recourir aux combustibles fossiles. Cette thèse s'intéresse plus particulièrement à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> d'origine chimique.

La substitution du clinker par d'autres matériaux apparaît depuis les années 1980 comme une solution intéressante pour diminuer l'empreinte carbone de la production du ciment et améliorer les performances des bétons. La réactivité des matériaux tels que le laitier de haut fourneau, les cendres volantes ou encore la fumée de silice, a été largement étudiée et les normes spécifiant la composition des ciments ont évolué de façon à inclure ces nouveaux liants. L'utilisation de ces matériaux, déchets ou co-produits d'autres industries, dans une matrice cimentaire permet dans certains cas de développer des propriétés mécaniques meilleures que celles d'un ciment Portland classique. Toutefois, l'utilisation de ces matériaux de substitution devient limitée par leur disponibilité. En effet, dans un contexte international de réduction des gaz à effet de serre, les industries de l'acier et du charbon sont menacées et la production du laitier de haut fourneau ou des cendres volantes pourrait décliner.

De nouveaux matériaux de substitution du clinker font leur apparition dont les argiles calcinées, et plus spécifiquement celles obtenues à partir d'argile brute riche en kaolinite. Les argiles sont des matériaux largement disponibles dans la croûte terrestre et après calcination ces matériaux affichent une forte réactivité au sein d'une matrice cimentaire. La composition chimique des argiles varie beaucoup d'un gisement à un autre et affecte leur réactivité. Comme d'autres additions pouzzolaniques, la kaolinite calcinée, appelée métakaolin, réagit avec la portlandite (issue de la réaction entre le ciment et l'eau) pour former de nouveaux produits d'hydratation permettant dans certains cas d'améliorer les performances du liant. De nombreuses études ont rapporté les bons résultats obtenus avec les liants binaires, composés de ciment et d'argile calcinée, et encouragent l'utilisation des argiles calcinées dans les matériaux cimentaires. Des liants ternaires ont également été développés, combinant les matériaux de substitution à du filler calcaire. La présence du filler calcaire induit des interactions physico-chimiques entre les phases du clinker, les produits d'hydratation et les matériaux de substitution. Les particules de calcaire permettent de remplir les espaces entre les grains de ciment, créant de nouveaux sites de nucléation pour

la formation des hydrates. Un effet chimique est également observé, favorisant la formation de nouveaux hydrates : les carboaluminates. L'insertion des aluminates issus des argiles calcinées est favorisée par la présence de filler calcaire dans le liant.

La plupart des études recensées à ce jour concernant les liants ternaires à base d'argile calcinée et de filler calcaire s'intéressent à la métakaolinite, issue de la calcination de la kaolinite. Cependant, les argiles purement kaolinitiques sont relativement rares et le coût de leur extraction peut être élevé car elles sont en particulier réservées pour les industries du papier et de la céramique. Les sols sont naturellement composés de différents minéraux argileux et leur utilisation après calcination en tant que matériaux de substitution du clinker est intéressante du fait de leur plus grande disponibilité que la kaolinite pure. Ce travail s'intéresse à une argile calcinée particulière, issue d'un sol argileux composé de kaolinite et d'illite, et à sa réactivité dans différentes matrices (binaires et ternaires).

Cette étude s'articule en trois parties, suivant les trois échelles des matériaux cimentaires : les matériaux anhydres et la pâte de ciment, le mortier et le béton. Les trois chapitres sont liés les uns aux autres mais restent pour autant indépendants. Une bibliographie est présentée au début de chaque chapitre, décrivant les divers thèmes discutés et abordés dans le chapitre correspondant. Dans un premier temps le choix d'une argile calcinée devra être effectué entre différents matériaux. Ces matériaux sont issus de la même argile brute mais sont calcinés à des températures différentes. L'étude des résistances à la compression de mortiers composés de différents liants binaires permettra de mettre en lumière les optima de résistances à la compression en fonction de la température de calcination mais aussi du taux de substitution du clinker. Cette première étape a pour objectif de sélectionner un matériau argileux qui sera utilisé pour le reste de l'étude. Dans le premier chapitre sont également étudiés les comportements à l'état frais de ces liants particuliers. Les mesures de viscosité plastique et de seuil d'écoulement sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre cylindrique rotatif.

La deuxième partie de ce travail consiste en l'étude des processus d'hydratation des liants binaires et ternaires. La comparaison entre une argile calcinée composée uniquement de métakaolinite et une composée de métakaolinite et métaillite est réalisée. A l'aide de techniques expérimentales spécifiques, il est possible d'analyser l'évolution des produits d'hydratation, aussi bien les phases cristallisées que les phases amorphes, dans des pâtes de liant. Les produits d'hydratation sont directement responsables des performances mécaniques développées par les liants hydrauliques. L'explication de ces performances mécaniques passe par la compréhension des phénomènes microscopiques se déroulant au cours de l'hydratation. A une échelle macroscopique, celle du béton, les réactions d'hydratation permettent de comprendre les comportements des matériaux face aux agents agressifs.

La troisième partie de ce travail concerne l'étude des bétons contenant un liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire. Après avoir déterminé les résistances mécaniques des bétons formulés, l'étude se concentre sur leur durabilité. Les indicateurs de durabilité choisis pour illustrer le comportement des bétons face aux agents agressifs sont la porosité accessible à l'eau, la perméabilité aux gaz et la profondeur de carbonatation. L'évolution de ces paramètres au cours du temps, et leur comparaison avec ceux d'un béton ne contenant que du ciment Portland, permet d'évaluer l'effet d'un liant ternaire sur la résistance du béton face aux agents extérieurs. Ces agents, potentiellement agressifs, sont issus de l'environnement auquel le béton est soumis. Ils peuvent être néfastes lorsqu'ils entrent en contact avec l'armature en acier, entraînant ainsi la dégradation de la structure. L'enrobage

en béton et sa résistance sont primordiaux pour garantir la sécurité des ouvrages d'art ou des bâtiments.



# Chapitre I

## Caractérisation des matériaux et optimisation des liants

### Sommaire

---

<b>I.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.2</b>	<b>Etat de l'art</b>	<b>6</b>
I.2.1	Le ciment Portland	6
I.2.2	La contribution des ajouts	9
I.2.3	Les matériaux argileux bruts et calcinés	14
I.2.4	Les liants à base d'argile calcinée	16
I.2.5	Bilan énergétique et empreinte carbone	20
<b>I.3</b>	<b>Programme expérimental</b>	<b>22</b>
I.3.1	Objectifs	22
I.3.2	Matériaux	22
I.3.3	Liants étudiés	23
I.3.4	Techniques expérimentales	25
<b>I.4</b>	<b>Caractérisation des matériaux anhydres</b>	<b>33</b>
I.4.1	Matériaux cimentaires	33
I.4.2	Matériaux argileux	35
I.4.3	Bilan	41
<b>I.5</b>	<b>Caractérisation des liants binaires</b>	<b>42</b>
I.5.1	Influence de la température de calcination	42
I.5.2	Influence du taux de substitution	44
I.5.3	Bilan intermédiaire	45
I.5.4	Ajustement du taux d'anhydrite	46
I.5.5	Rhéologie	47
I.5.6	Bilan	49
<b>I.6</b>	<b>Caractérisation des liants ternaires</b>	<b>50</b>
I.6.1	Conception du plan de mélanges	50
I.6.2	Coefficients d'activité de Bolomey	50
I.6.3	Détermination des formules optimales	52
I.6.4	Influence de la nature de l'argile	54
I.6.5	Bilan intermédiaire	55
I.6.6	Etude rhéologique	55
<b>I.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>57</b>

---

## I.1 Introduction

L'étude de la substitution du clinker dans le ciment par des argiles calcinées et du filler calcaire pose plusieurs questions en matière de composition et de performance des matériaux. La résistance mécanique est l'une des principales performances attendues d'un matériau de construction, et la faisabilité de la substitution du clinker passe obligatoirement par l'étude des résistances mécaniques conférées par les nouveaux liants. Cette partie de l'étude s'articule autour de trois axes majeurs :

- caractérisation des matériaux,
- formulation et étude des liants binaires,
- formulation et étude des liants ternaires.

Après une caractérisation complète de tous les matériaux utilisés, l'étude porte sur l'optimisation de liants binaires (composés de ciment Portland et d'argile calcinée) sous l'angle des résistances mécaniques. L'influence de la température de calcination d'un même matériau argileux brut sur les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires sera étudiée. Certains résultats permettront également de comparer deux argiles brutes différentes. L'objectif de l'étude des liants binaires est de sélectionner les températures de calcination optimales en termes de propriétés mécaniques. Les matériaux choisis permettront de concevoir des liants ternaires (ciment Portland, argile calcinée et filler calcaire). Un large spectre de compositions ternaires a été étudié afin d'illustrer l'influence de la composition, notamment des proportions en argile calcinée et filler calcaire, sur les propriétés des liants. A l'issue de ce chapitre, et grâce aux divers résultats obtenus, deux liants ternaires sont retenus pour des études plus approfondies de leur hydratation et de la durabilité dans les chapitres II et III. Industriellement parlant, on cherche à remplacer le clinker par les matériaux de substitution. Dans ce travail, pour des raisons pratiques, la substitution porte sur le ciment directement et non sur le clinker.

## I.2 Etat de l'art

### I.2.1 Le ciment Portland

#### I.2.1.a La composition

Le ciment Portland est le produit résultant du broyage du clinker avec des sulfates (généralement gypse ou anhydrite). Le principe de fabrication du clinker et du ciment Portland est schématiquement décrit par la figure I.1.



FIGURE I.1 – Schéma simplifié du procédé de fabrication du ciment Portland

Les principaux oxydes que contient le ciment Portland sont  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , répartis en quatre phases principales constituant le clinker.

- Silicate tricalcique, ou alite :  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (ou  $\text{C}_3\text{S}$ ), représentant 50 à 70% en masse

- Silicate bicalcique, ou bélite :  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  (ou  $\text{C}_2\text{S}$ ), représentant 15 à 30% en masse
- Aluminate tricalcique, ou aluminate :  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{C}_3\text{A}$ ), représentant 5 à 15% en masse
- Aluminoferrite tétracalcique, ou ferrite :  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{C}_4\text{AF}$ ), représentant 5 à 10% en masse

Une fois en contact avec l'eau, les différentes phases du clinker s'hydratent avec des cinétiques différentes.

### I.2.1.b L'hydratation du ciment

Les divers mécanismes chimiques liés à l'hydratation des phases cimentaires sont expliqués et détaillés dans de nombreux ouvrages comme par exemple *Cement chemistry* de Taylor [1] ou *Lea's chemistry of cement and concrete* édité par P. C. Hewlett [2]. Le processus d'hydratation du ciment débute à partir du moment où le ciment et l'eau sont en contact. Plusieurs réactions chimiques mettant en jeu les phases anhydres du clinker, constituent l'hydratation.

Les réactions de l'alite et de la bélite avec l'eau produisent principalement les composés responsables des résistances mécaniques propres au ciment, les silicates de calcium hydratés (ou C-S-H) et la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La dissolution des phases anhydres entraîne la saturation de la solution, la germination puis la croissance des C-S-H d'une part, et d'autre part la précipitation de la portlandite issue de la concentration en ions calcium et hydroxyde. La réaction de l'alite est plus rapide que celle de la bélite. Les équations I.1 et I.2 décrivent ces phénomènes.



avec  $z = y + 3 - x$  et  $z = y + 2 - x$  pour l'alite et la bélite respectivement.

Les phases anhydres du clinker ont des cinétiques d'hydratation différentes (figure I.2), induisant des cinétiques de formation des hydrates différentes, comme expliqué par Older (chapitre 6 de [2]).

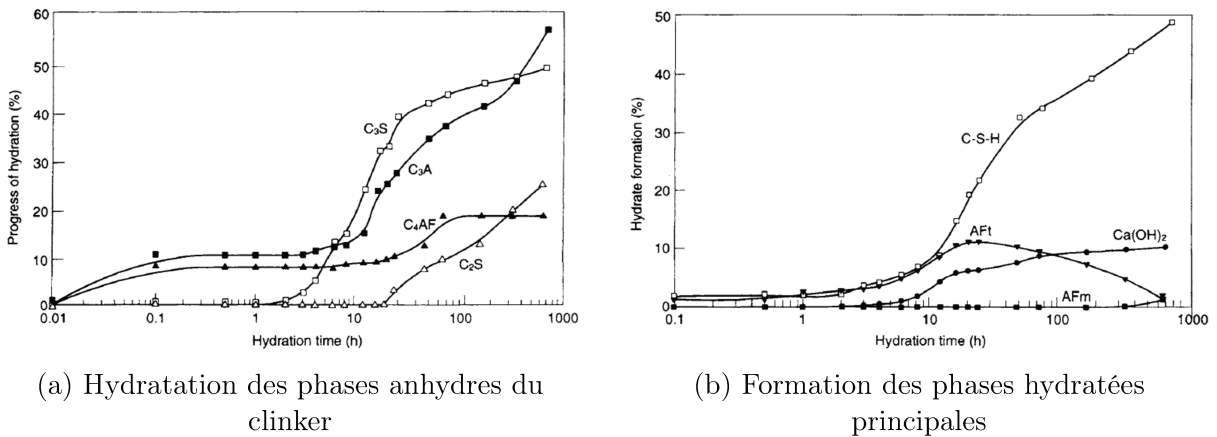


FIGURE I.2 – Cinétiques d'hydratation et de formation des produits de réaction [2]



La réaction entre le ciment et l'eau est une réaction exothermique. Il est possible de mesurer la chaleur dégagée au cours de la réaction grâce à plusieurs techniques. La calorimétrie isotherme consiste à enregistrer le flux de chaleur ainsi que la chaleur cumulée d'un échantillon lors de l'hydratation. Cette méthode permet d'enregistrer ces données à partir du début de l'hydratation, à l'instant où le ciment entre en contact avec l'eau. Les courbes de flux de chaleur sont propres à chaque matériau et peuvent différer d'un ciment à l'autre. Elles caractérisent et illustrent les différentes réactions d'hydratation et peuvent se décomposer en plusieurs phases, comme expliqué par Taylor [1] et repris et approfondi plus tard par Gartner et al. ([3] *chapitre 3*), Bullard et al. [4] ou encore Jansen et al. [5].

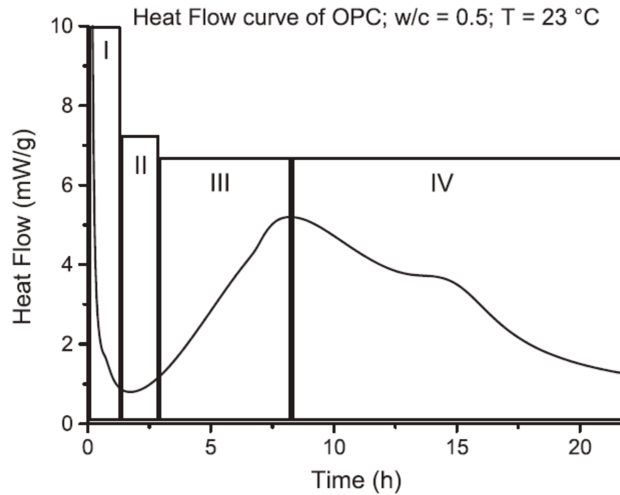


FIGURE I.3 – Evolution du flux de chaleur au cours de la réaction entre le ciment Portland et l'eau [5]

Les quatre étapes de la courbe de flux de chaleur correspondent à différentes réactions et sont caractérisées par des modifications chimiques :

1. Période initiale, dès l'instant où le ciment et l'eau entrent en contact
2. Phase d'induction caractérisée par une période d'inertie thermique
3. Phase d'accélération se terminant par le pic de réaction des silicates
4. Phase de décélération

La nucléation des C-S-H et de la portlandite débute dès les premiers instants (phases I et II) avec la dissolution de l'alite. La phase d'accélération est caractérisée par une formation rapide des C-S-H et de la portlandite. Au début de la phase de décélération, une partie de l'eau a déjà été consommée par les premières réactions d'hydratation et la dissolution des silicates est ralentie.

Les réactions des aluminates peuvent aussi être distinguées grâce au flux de chaleur. L'épaule visible au cours de la phase de décélération (figure I.3) correspond à la disparition des sulfates et à une consommation rapide du  $C_3A$ .

Les réactions d'hydratation des aluminates et de la ferrite sont semblables en termes de produits d'hydratation. La réaction de l'aluminate ( $C_3A$ ) est rapide et elle peut être responsable du phénomène de fausse prise du ciment si elle est mal contrôlée. Les sulfates ( $SO_3$ , ou  $\bar{S}$  en notation cimentaire) ajoutés au clinker pour former le ciment permettent de réguler la prise, et la réaction entre le  $C_3A$  et les sulfates produit l'ettringite selon

l'équation I.3.



Si la concentration en sulfates est insuffisante et que le gypse a totalement disparu, l'ettringite se transforme en monosulfate de calcium après sa réaction avec les aluminates restants. L'équation I.4 décrit la réaction de l'ettringite avec l'aluminate.



Dans le cas de la ferrite, les atomes d'aluminium sont substitués par les atomes de fer dans l'ettringite et les monosulfates, formant ainsi les phases dénommées respectivement AFt ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-trisulfate}$ ) et AFm ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-monosulfate}$ ).

### I.2.1.c Le rôle des sulfates

L'influence de la teneur en sulfates sur l'hydratation et les propriétés mécaniques du ciment Portland a largement été démontrée et confirmée au cours du temps. Les études de Lerch [6] et Bentur [7] illustrent les effets du sulfatage sur l'hydratation, et notamment la présence d'un optimum de résistances mécaniques en fonction de la teneur en sulfates dans le ciment. L'optimum de sulfatage dépend largement des conditions expérimentales et chaque système a une composition optimale qui lui est propre. Bien que l'optimum soit tributaire de différents paramètres, plusieurs hypothèses divergent sur l'origine de cet optimum de sulfatage. D'après les travaux de thèse de Gunay [8], deux hypothèses principales ressortent, expliquant ce phénomène : l'effet cinétique [6] et l'effet microstructural. L'hypothèse cinétique avance que l'optimum de sulfatage serait atteint lorsque l'hydratation des silicates et la dissolution des aluminates sont simultanées. Les essais de calorimétrie isotherme peuvent permettre d'identifier chacune des réactions et ainsi déterminer l'optimum de sulfatage d'un système cimentaire. La deuxième hypothèse, dite microstructurale, suppose que la teneur optimale en sulfates correspond à la quantité nécessaire à la formation de l'ettringite pour le remplissage de l'espace poreux laissé par les C-S-H [8].

Il est important de retenir que l'optimum de sulfatage dépend de la composition du système et est lié aux proportions relatives entre les  $C_3A$  et les sulfates de calcium. L'hydratation du  $C_3A$  a une influence sur celle du  $C_3S$  en présence de sulfate de calcium. Les propriétés mécaniques sont directement influencées par la teneur en sulfates.

## I.2.2 La contribution des ajouts

En plus du cadre normatif relatif à la substitution du clinker, cette section s'intéresse aux effets des ajouts en général sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux cimentaires. Le cas particulier des argiles calcinées sera abordé dans les sections suivantes.

### I.2.2.a Résistance mécanique

D'après les études de Cyr et al. [9, 10, 11, 12], plusieurs caractéristiques d'un ajout peuvent contribuer à la résistance mécanique d'un liant dans lequel une partie du clinker est substituée. Ces différents effets, tous dus à la présence de l'ajout, sont illustrés sur la figure I.4 (issue de [9]) et permettent de mettre en avant la décomposition de la résistance à la compression. Les trois effets décrits (figure I.4) contribuent, dans la plupart des cas, à l'augmentation des résistances mécaniques et peuvent être appliqués à diverses situations :

- l'effet de dilution ( $f_{dilution}$ ), directement associé à la teneur en clinker dans le liant sans qu'aucun effet physico-chimique n'entre en jeu,
- l'effet granulaire ( $\Delta f_{\varphi}$ ), relié à la compacité du mélange, induit des modifications physiques à l'origine d'un effet de nucléation,
- la réaction pouzzolanique ( $f_{pz}$ ), correspond à la réaction entre la portlandite et l'ajout.

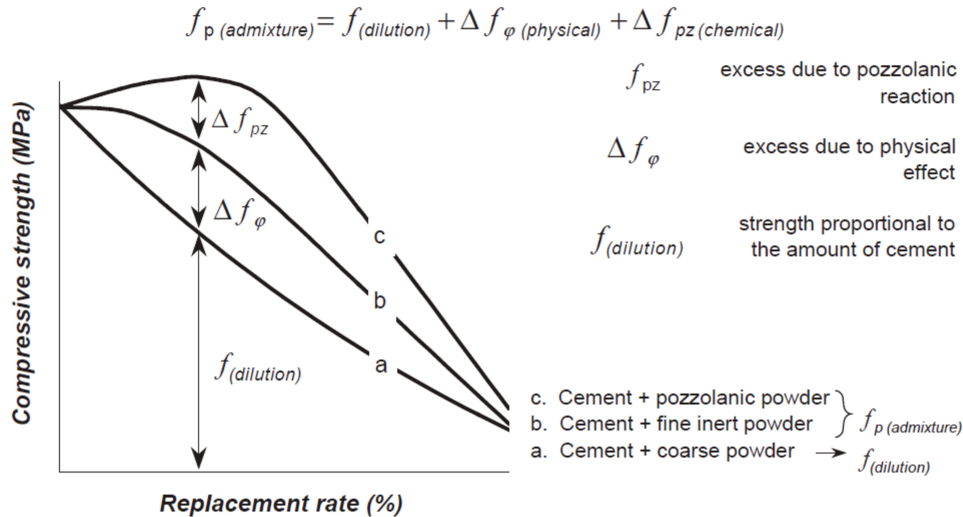


FIGURE I.4 – Décomposition de la résistance à la compression en fonction des différentes contributions et du taux de substitution du clinker (Cyr et al. [9])

Les deux premiers effets sont inévitables et leurs mécanismes résultent de phénomènes physiques. Les phases du clinker étant responsables des résistances mécaniques, ces dernières sont directement impactées par le taux de substitution (effet de dilution). La modification de la compacité du mélange induit la création de nouveaux sites de nucléation disponibles pour le développement des produits d'hydratation. L'utilisation de particules fines des ajouts permet de démultiplier cet effet, ce qui bénéficie aux propriétés mécaniques. La réaction pouzzolanique, quant à elle, est une réaction chimique propre à la présence d'ajouts dans un liant cimentaire. Lorsque le clinker est substitué par des ajouts, de nouvelles réactions d'hydratation entrent en jeu car les constituants de l'ajout réagissent avec les phases du clinker. La réaction se produisant entre la portlandite et un ajout réactif est appelée la réaction pouzzolanique. Il existe des pouzzolanes naturelles et artificielles qui peuvent être utilisées comme ajouts dans un liant hydraulique. Les pouzzolanes artificielles sont généralement obtenues après calcination d'un matériau (comme c'est le cas pour les argiles calcinées). La réaction pouzzolanique engendre la formation de nouveaux produits d'hydratation, tels que les C-S-H secondaires et les C-A-S-H, issus de l'incorporation des aluminates dans les silicates de calcium hydratés. L'influence du type d'argile calcinée et de son taux d'incorporation sur la réaction pouzzolanique ainsi que les aspects concernant l'hydratation seront abordés en détail dans le chapitre II.

Les contributions des ajouts aux résistances à la compression peuvent être exprimés à travers le coefficient d'activité de Bolomey. En 1936, J. Bolomey élabore une formule permettant de prévoir la résistance des matériaux cimentaires en fonction de leur composition



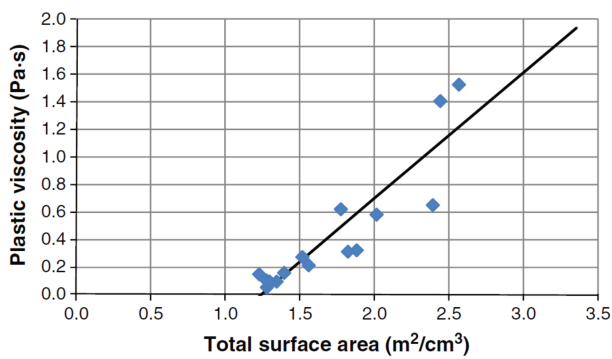
les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens. Ces deux catégories diffèrent par la relation décrite entre la déformation et les contraintes visqueuses appliquées au matériau (Adjoudj [15]). Dans le cas des fluides newtoniens, la vitesse de déformation du matériau est linéairement proportionnelle aux contraintes de cisaillement appliquées. La catégorie des fluides dits non-newtoniens englobe différents comportements mais ils se rejoignent tous dans le fait que le tenseur des contraintes visqueuses n'est pas linéairement proportionnel aux déformations. Dans cette étude le modèle de Bingham (décrivant une partie des fluides non-newtoniens) est utilisé, particulièrement adapté aux matériaux cimentaires (Adjoudj [15], Banfill et al. [16], Soualhi et al. [17]).

Pour mettre en écoulement un fluide de Bingham il est nécessaire de lui apporter une force minimale, là où le fluide newtonien n'a besoin que d'une force de cisaillement très faible pour pouvoir s'écouler. Le comportement d'un fluide binghamien est décrit par l'équation I.8.

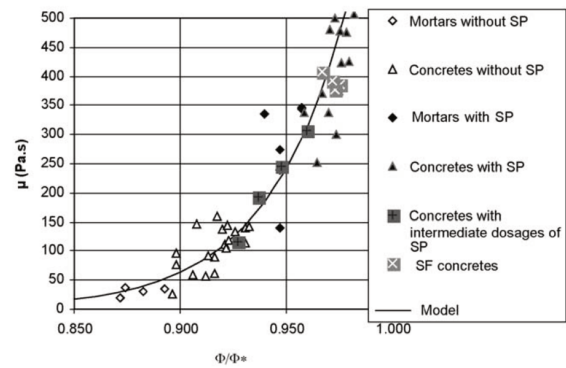
$$\tau = \tau_0 + \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{I.8})$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement (en  $Pa$ ),  $\tau_0$  le seuil de cisaillement (en  $Pa$ ),  $\mu$  la viscosité (en  $Pa.s$ ) et  $\gamma$  la déformation.

La présence d'ajouts dans un liant vient perturber le comportement rhéologique et modifier les propriétés à l'état frais. Ces modifications ont un impact direct et non négligeable sur la mise en place du liant et doivent être étudiées. Les propriétés physiques, telles que la finesse des particules, la surface spécifique ou encore la demande en eau, des ajouts utilisés ont un rôle particulièrement important dans la modification des paramètres rhéologiques. Comme le montrent les études de Bentz et al. [18] ou de De Larrard et al. [19] (figures I.6a et I.6b) sur des liants contenant des cendres volantes, ou encore l'étude de Ferraris et al. [20] avec différents ajouts, l'influence des paramètres physiques sur la viscosité plastique est non négligeable.



(a) Bentz et al. [18]



(b) De Larrard et al. [19]

FIGURE I.6 – Evolution de la viscosité en fonction de la surface spécifique (a) et de la fraction solide dans le liant (b)

L'augmentation de la viscosité avec la surface spécifique ou la fraction solide dans le liant ralentit l'utilisation d'additions minérales dans le béton. Ces problématiques se retrouveront dans le cas des liants à base d'argile calcinée, à cause de leur surface spécifique et demande en eau importantes.

Plusieurs essais existent pour évaluer les propriétés rhéologiques d'un liant. La technique la plus couramment utilisée et la plus facile à mettre en œuvre et celle de la mesure de l'affaissement au cône d'Abrams. Elle est décrite par la norme NF EN 12350-2 [21] et permet de mesurer rapidement la consistance du matériau. Cet essai peut être décliné en plusieurs variantes, pour lesquelles l'objectif est toujours d'évaluer la consistance. Ces méthodes peuvent être complétées par d'autres essais tels que les mesures de viscosité et seuil d'écoulement au rhéomètre. Bien que très intéressantes à interpréter, les mesures de viscosité et seuil d'écoulement sont compliquées à réaliser dans l'industrie, en partie à cause du fort coût de mise en place du rhéomètre (Ferraris et al. [20]). D'après les travaux de Roussel [22] notamment, il est possible d'extrapoler les valeurs des paramètres rhéologiques en fonction de celles de l'affaissement. Ces résultats étant dépendants des propriétés physico-chimiques de chacun des matériaux utilisés dans les liants, la relation de corrélation entre les paramètres rhéologiques et l'affaissement est propre à chaque situation.

### I.2.2.c Contexte normatif

Dans la norme française NF EN 197-1 [23], les constituants principaux sont distingués des constituants secondaires d'un ciment. Les constituants secondaires, souvent associés au gypse ou à l'anhydrite, peuvent représenter au maximum 5% en masse du liant total. L'argile calcinée et le filler calcaire sont considérés comme des constituants principaux. Le premier constituant principal, matière inhérente au ciment, est le clinker. La norme NF EN 197-1 spécifie qu'un ciment peut être constitué de 5 à 100% de clinker (en masse). Les autres constituants principaux peuvent être de nature très différente. On recense 8 constituants, différents du clinker, pouvant être présents dans un liant à un taux supérieur à 5% en masse :

- le laitier de haut fourneau (B),
- la fumée de silice (D),
- les pouzzolanes naturelles (P),
- les pouzzolanes naturelles calcinées (Q),
- les cendres volantes siliceuses (V),
- les cendres volantes calciques (W),
- le schiste calciné (T),
- le calcaire (L ou LL).

Les principaux types de ciments sont classés en 5 catégories, allant du CEM I au CEM V. Les liants considérés par la norme sont décrits dans un tableau normatif, avec les limites des proportions des différents constituants. Les argiles calcinées appartiennent à la catégorie des pouzzolanes naturelles calcinées, notées *Q*. Actuellement, la teneur en pouzzolane calcinée maximale autorisée dans un ciment est de 35% en masse.

Afin d'élargir les possibilités de liants composés, le comité normatif français a pour objectif d'inclure d'ici à la fin de l'année 2021 deux nouveaux types de ciments, pour lesquels le clinker est partiellement substitué, dans la norme NF EN 197-1 [24] :

- les CEM II-C, dont la teneur en clinker pourra varier de 50 à 65%,
- les CEM VI, dont la teneur en clinker variera de 35 à 50%

Contrairement aux CEM II-C, les CEM VI ne concernent pas les argiles activées mais les autres matériaux de substitution (tels que le laitier ou les cendres volantes). Toutefois, ces

deux nouveaux types de ciments pourront également être des liants ternaires, c'est-à-dire composés d'un ajout classique et de filler calcaire. Dans le cas des CEM II/C contenant une argile activée et du filler calcaire, on parlera alors de CEM II/C-M (LL,Q). Ces ciments s'apparenteront aux liants de type LC3 (Limestone Calcined Clay Cement, [25, 26]) dans lesquels l'argile calcinée et le filler calcaire sont présents en proportions 2:1. Il existe plusieurs configurations possibles de LC3, dont la plus répandue incluant 50% de clinker, 5% de gypse, 30% d'argile calcinée et 15% de filler calcaire.

L'intégration de ces nouveaux types de ciments dans la norme pourra élargir les possibilités concernant les liants ternaires à base d'argile calcinée tout en participant à la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> liées à la production du ciment.

## I.2.3 Les matériaux argileux bruts et calcinés

### I.2.3.a Les matériaux argileux bruts

Il est important de clarifier la notion d'*argile* qui sera utilisée au cours de ce manuscrit à plusieurs reprises. Dans ce rapport, le terme *argile* désignera un matériau argileux issu d'une extraction, composé d'un ou plusieurs minéraux argileux (principalement kaolinite et illite) ainsi que de constituants secondaires tels que le quartz ou le calcaire.

Les argiles kaolinite et illite font partie de la famille des phyllosilicates qui représente près de 75% de la croûte terrestre. Les phyllosilicates sont construits par empilement de couches tétraédriques et octaédriques, où les tétraèdres sont centrés sur l'atome de silicium et les octaèdres sur l'atome d'aluminium [27]. Dans les couches tétraédriques, les tétraèdres [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> partagent 3 sommets sur 4. Une association de couches est appelée un feuillet et les argiles sont constituées de plusieurs centaines de feuillets. Les feuillets de la kaolinite sont composés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Les feuillets de l'illite sont composés de trois couches : deux tétraédriques entourant une octaédrique [27]. Dans l'illite les substitutions d'isomorphes telles que le remplacement de l'aluminium par le fer ou le silicium par l'aluminium sont courantes. Les structures de la kaolinite et de l'illite sont données sur la figure I.7.

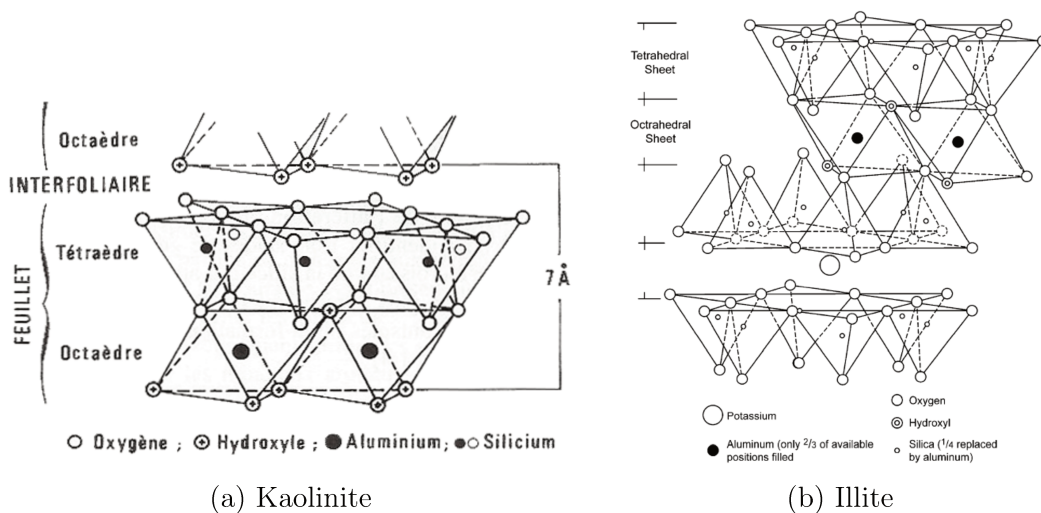


FIGURE I.7 – Schémas des structures de la kaolinite [28] et de l'illite [29]



### I.2.3.b Les matériaux argileux calcinés

La calcination des argiles a pour effet d'activer thermiquement l'argile en destructurant et deshydroxylant sa structure cristalline. Sous l'effet de la température, les groupes hydroxyles sont éliminés. Le phénomène de deshydroxylation de la kaolinite est désormais bien connu et caractérisé. Lors de la calcination, la deshydroxylation de la kaolinite a lieu entre 450 et 600°C et a pour issue la formation d'une phase amorphe appelée métakaolin [30, 31, 32, 33, 34]. C'est cette phase en particulier, dont la structure est désordonnée, qui confère à l'argile sa réactivité (Konan et al. [35]). Pour que le matériau reste réactif, la calcination de la kaolinite ne doit pas dépasser 950°C car à partir de cette température la métakaolinite se transforme en mullite [30, 31]. Pour l'illite, la deshydroxylation de la structure argileuse a lieu en majorité à partir de 550°C [36]. La calcination à 650°C n'est pas suffisante pour activer l'argile et d'après l'étude de He et al. [37], la plus forte activité pouzzolanique de l'illite calcinée (aussi appelée métaillite) est mesurée pour une calcination à 930°C. Lorsque que l'on possède un matériau argileux composite (contenant à la fois de la kaolinite et de l'illite) il faut donc faire un compromis sur la température de calcination pour éviter la formation de mullite tout en activant l'illite.

La structure de l'argile calcinée est importante et détermine en partie sa réactivité. Comme expliqué dans l'étude d'Alujas et al. [38], la réaction pouzzolanique dépend fortement du degré de désordre structurel du matériau engendré par la calcination à travers la deshydroxylation de l'argile. La calcination des groupes hydroxyles dans l'argile est à l'origine du potentiel d'activité pouzzolanique [39]. Pour évaluer le degré de désordre structurel, la résonance magnétique nucléaire (RMN) sur poudre est une technique d'analyse intéressante. Dans le cas des argiles calcinées il est d'autant plus important de suivre l'évolution des groupements Al, à l'aide de la spectroscopie RMN MAS (*magic angle spinning*)  $^{27}\text{Al}$ . Cette technique révèle par exemple que la réactivité pouzzolanique est intimement liée à la présence d'aluminium en coordination [V] dans le matériau [39]. La comparaison des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des argiles kaolinitiques avec d'autres argiles telles que l'illite ou la montmorillonite après calcination à différentes températures, permet d'illustrer les différences de réactivité entre ces argiles (figure I.8).

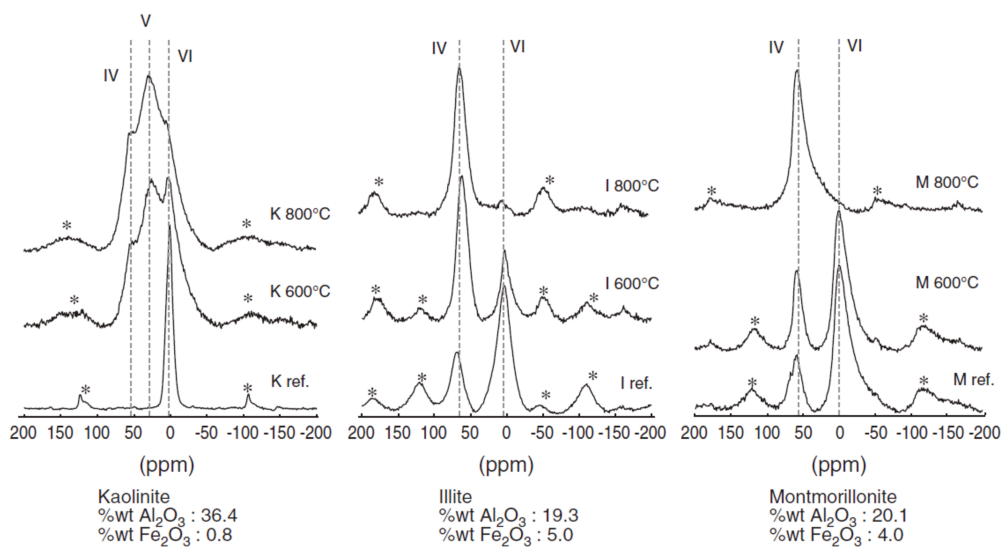


FIGURE I.8 – Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de différentes argiles (Fernandez et al. [39])

K, I, M - kaolinite, illite, montmorillonite; ref. - brute; 600, 800°C - températures de calcination



La plus forte teneur en alumine et en groupes hydroxyles pour la kaolinite lui confère un potentiel d'activation thermique plus important. Le spectre MAS RMN  $^{27}\text{Al}$  de la kaolinite non calcinée révèle principalement de l'aluminium dans la coordination [VI] (Alujas et al. [38], Coudert et al. [40]). Après calcination à  $800^\circ\text{C}$ , Al[V] est majoritairement produit dans la kaolinite tandis que d'autres argiles comme l'illite et la montmorillonite voient plutôt apparaître l'aluminium dans une coordination tétraédrique, Al[IV] [38]. En effet, la calcination d'une argile riche en illite au-delà de  $800^\circ\text{C}$  conduit à une transition de Al[VI] en Al[IV] due à la déshydroxylation du matériau sans grande modification de la structure cristallographique. Pour la kaolinite en revanche, dont la calcination au-delà de  $800^\circ\text{C}$  est caractérisée par une forte désorganisation de la structure cristalline, l'aluminium dans la coordination Al[V] devrait prévaloir sur les autres coordinations [39].

La composition de l'argile brute joue également un rôle dans sa réactivité au sein d'une matrice cimentaire. Par exemple, il apparaît que la présence de CaO dans une argile après calcination peut également avoir des effets sur la réactivité du matériau. En effet, dans le cas des argiles illitiques ou smectitiques, la présence de CaO après calcination pourrait permettre de favoriser la réaction pouzzolanique (Danner et al. [41]). L'étude de Danner et al. [41] montre que la consommation de portlandite est plus importante avec l'utilisation d'une argile smectitique calcaire. L'ajout de calcite à une argile avant calcination pourrait alors s'avérer bénéfique afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Une récente étude pointe tout de même le fait qu'une teneur importante en CaO peut altérer les propriétés (Zunino et al. [42]) et ne s'avère pas toujours bénéfique pour l'activité du liant. L'étude conclut toutefois que des argiles contenant jusqu'à 10% de calcite peuvent être utilisées comme matériaux de substitution au clinker. De plus, la température de calcination joue un rôle primordial dans ce phénomène car une nouvelle phase, issue de l'interaction entre la calcite et la kaolinite, peut se former [42]. D'après cette même étude, cette nouvelle phase riche en calcium altère la réactivité du fait d'une déshydroxylation partielle de la kaolinite. Cette phase se présente sous la forme d'un dépôt granulaire, recouvrant les particules de kaolinite [42].

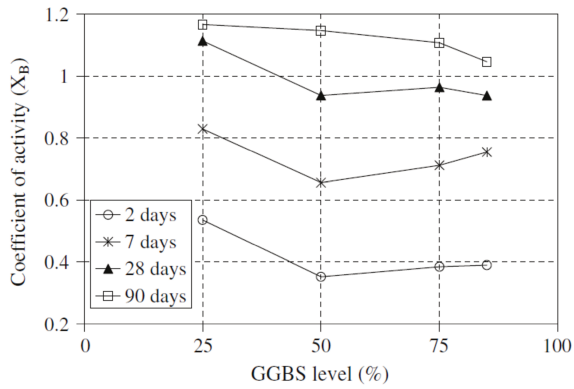
## I.2.4 Les liants à base d'argile calcinée

### I.2.4.a Résistance mécanique

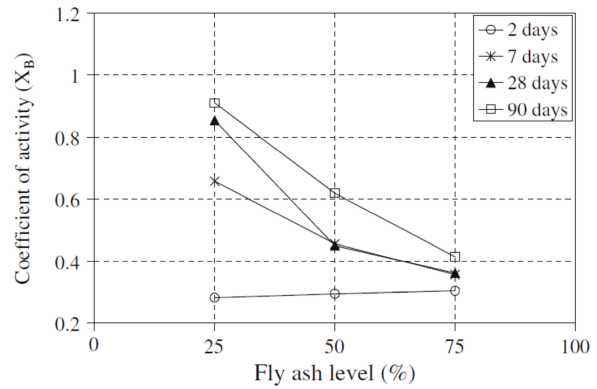
- Taux de substitution

Le coefficient d'activité de Bolomey, développé par Lawrence et al. [14] et dont la technique de calcul est détaillée dans la section I.2.2.a, est un paramètre calculé à partir des résultats des résistances à la compression et permettant d'évaluer l'activité d'un ajout dans un liant. La formule de Bolomey [13] est utilisée dans la formulation des bétons mais le coefficient d'activité est principalement utilisé pour étudier l'effet d'un ajout sur le comportement mécanique au sein d'un mortier ou d'un béton (Khokhar et al. [43]). En fonction de la valeur du coefficient, comme expliqué dans la section I.2.2.a, l'effet de l'ajout sur le mélange peut être décrit comme néfaste, normal ou supérieur. La figure I.9 donne des exemples de valeurs de coefficients d'activité pour des liants ayant des taux de substitution du clinker différents.

Les valeurs du coefficient d'activité varient fortement en fonction du type d'ajout, du taux de substitution et de l'échéance de l'essai. Cet outil est un indicateur intéressant de l'impact d'un matériau de substitution sur les propriétés du liant.



(a) Laitier de haut fourneau



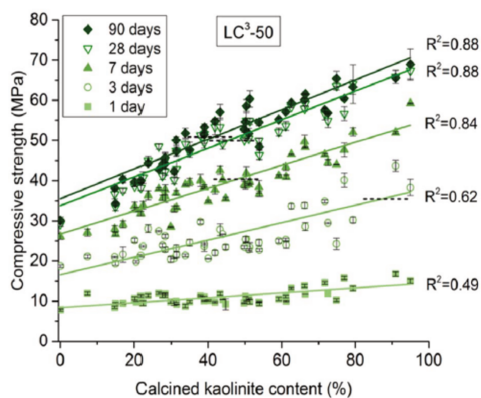
(b) Cendres volantes

FIGURE I.9 – Evolution des coefficients d’activité de Bolomey pour des liants incorporant différentes proportions de laitier (a) ou de cendres volantes (b) [43]

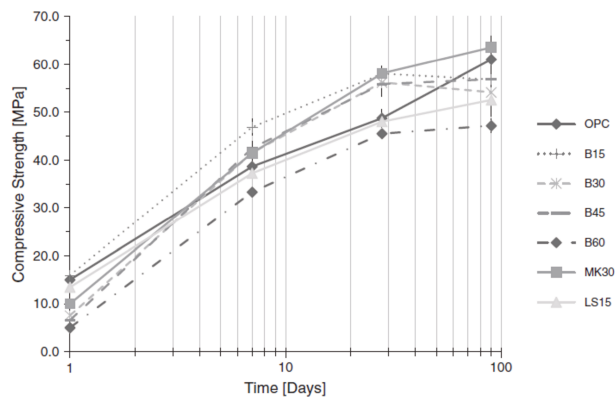
### • Nature de l’argile calcinée

Un large spectre d’argiles calcinées de natures différentes a été étudié au cours des dernières années ainsi que leur effet sur les propriétés mécaniques du liant (binaire ou ternaire) dans lequel elles se trouvent [44, 45]. Toutefois, l’intérêt de l’utilisation du métakaolin, et par extension d’une argile contenant un maximum de kaolinite, dans les liants hydrauliques en termes de propriétés mécaniques a été démontré par plusieurs études scientifiques [25, 46, 47, 48] puis confirmé par les divers travaux sur l’hydratation et la réaction pouzzolanique (cf chapitre II).

Les graphiques des figures I.10a et I.10b, issus des études de Scrivener et al. [25] et d’Antoni et al. [48], représentent respectivement l’évolution des résistances à la compression en fonction du temps et en fonction de la teneur en kaolinite dans le liant. Différentes compositions de liants sont étudiées et il apparaît que la teneur en kaolinite est un paramètre important agissant sur les propriétés mécaniques des liants.



(a) Scrivener et al. [25]



(b) Antoni et al. [48]

FIGURE I.10 – Evolution des résistances à la compression en fonction du taux de kaolinite (a) et du temps (b) pour des liants ternaires

La kaolinite semblerait être privilégiée même si plusieurs travaux montrent que les argiles moins pures ou les argiles composites (composées de kaolinite, d’illite et/ou autres traces de minéraux argileux) ont un effet tout aussi bénéfique sur les propriétés du liant que

les argiles kaolinitiques pures [38, 49, 50]. En effet, dans l'étude présentée par Alujas et al. [38] par exemple, les propriétés mécaniques obtenues avec une argile contenant 40% de kaolinite et 40% d'autres minéraux argileux sont similaires, voire meilleures, que les propriétés mécaniques du ciment de référence. Dans les travaux de Ferreiro et al. [49] on retrouve que le développement des résistances mécaniques est plus important avec un liant contenant principalement de la kaolinite calcinée mais le liant contenant l'argile sans kaolinite conduit à de bons résultats mécaniques.

- **Liants binaires et ternaires**

Il existe de plus en plus d'études concernant les liants à base d'argile calcinée. Les premiers liants à avoir été étudiés sont les liants binaires (composés de ciment et d'argile calcinée), dans lesquels le rôle joué par le métakaolin notamment au sein d'une matrice cimentaire peut être d'ores et déjà observé [46]. Les liants ternaires à base d'argile calcinée se sont développés au même moment que les liants ternaires à base de cendres volantes (combinées avec du métakaolin [51] ou du filler calcaire [52]) ou encore du laitier de haut fourneau [53].

Aujourd'hui, la plupart des études se concentrent sur les liants ternaires avec de la kaolinite calcinée et l'on trouve encore très peu de résultats sur l'utilisation d'argile illitique dans les liants binaires et ternaires. Pourtant, l'argile kaolinite pure est difficile à trouver et elle est bien souvent chère car réservée principalement à la production des céramiques ou à l'industrie papetière [27]. La substitution du clinker par des argiles purement illitiques ne permet pas forcément d'obtenir des résultats satisfaisants [38, 39] mais l'utilisation de matériaux argileux composites (contenant à la fois de la kaolinite et de l'illite et/ou des traces d'autres minéraux argileux) semble être une bonne alternative.

- **Teneur en sulfates**

Le ciment est produit après broyage du clinker avec une source de sulfates (généralement gypse ou anhydrite). Ces matériaux sont indispensables pour réguler la prise des matériaux cimentaires au cours de la réaction d'hydratation car leur présence ralentit l'hydratation rapide des phases aluminates [1, 6]. Lorsque le ciment Portland est substitué par des ajouts, la teneur en sulfates diminue en proportion et l'impact sur la réaction d'hydratation est direct [48, 53]. L'effet sur l'hydratation est très visible en calorimétrie isotherme par exemple, où la courbe de flux de chaleur est largement modifiée en présence d'un liant où le clinker est substitué et pour lequel le taux de sulfates n'est pas ajusté.

Les figures I.11a et I.11b issues respectivement des études d'Antoni et al. [48] et de Hesse et al. [54] illustrent l'évolution du flux de chaleur au cours du temps pour des liants contenant des matériaux de substitution. Les modifications sur la courbe de flux de chaleur induites par la présence d'argile calcinée dans le liant. Cet impact sur l'hydratation, et les relations existantes entre la teneur en sulfates et le développement des différentes phases, sera détaillé dans le cadre du chapitre II consacré aux processus d'hydratation.

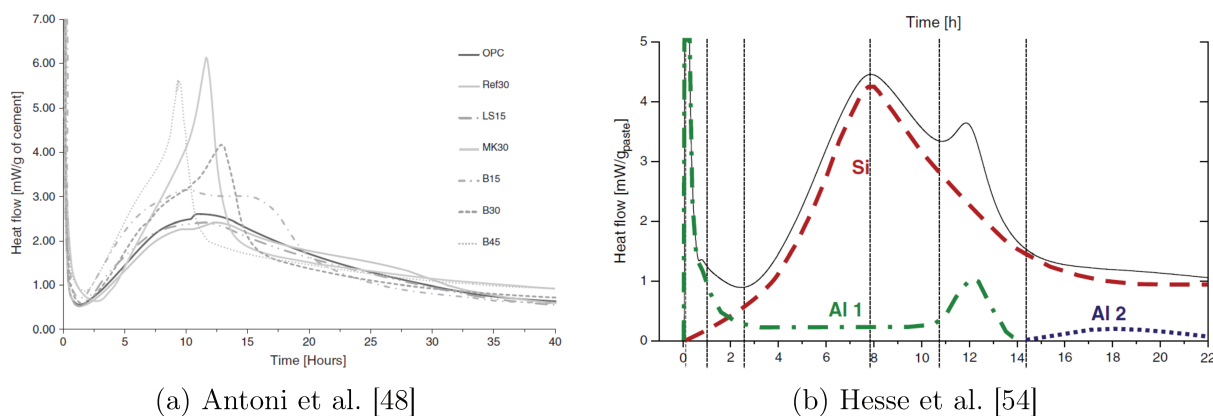


FIGURE I.11 – Influence du sous-sulfatage sur l’hydratation (calorimétrie isotherme)

L’état de sous-sulfatage très visible en calorimétrie isotherme, peut se traduire par une altération des propriétés mécaniques et à l’état frais du liant étudié [48, 54, 55]. Afin d’éviter la dégradation des propriétés il est nécessaire d’ajuster la quantité de sulfates dans le liant lorsque le ciment est partiellement substitué par un ou plusieurs ajouts. Il apparaît que l’optimisation de la teneur en sulfates nécessaire pour éviter la dégradation des propriétés du liant peut se faire de différentes manières. L’étude des résistances mécaniques en fonction de la teneur en sulfates peut dévoiler la présence d’un optimum dépendant de l’âge [48, 55]. Un optimum similaire peut également apparaître sur les résultats de calorimétrie isotherme.

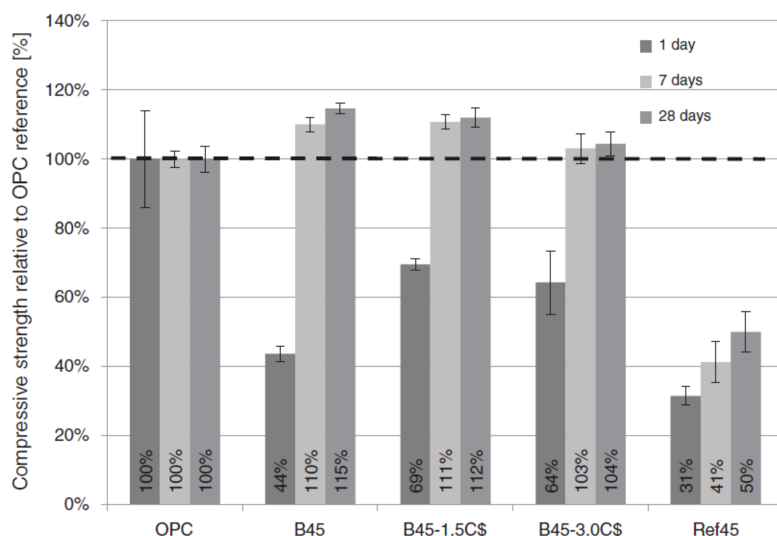


FIGURE I.12 – Evolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de sulfates [48]

Pour faciliter l’optimisation, certaines études choisissent de dissocier le clinker et la source de sulfates lors du mélange avec le matériau de substitution. En effet, les études sur le liant LC3 [25] par exemple raisonnent en quantités de clinker, d’argile calcinée et de filler calcaire auxquelles sont ajoutés 5% de gypse.

La question de l’optimisation du taux d’anhydrite reste ouverte dans les études et chaque système a une réponse différente face à ce sujet. Un taux normalisé pour tous les systèmes n’est pas envisageable tant il dépend de la réactivité de l’ajout et de sa nature mais aussi du taux de substitution du clinker dans le système. Des études spécifiques, propres à chaque situation, sont préconisées afin d’apporter des résultats exploitables.

### I.2.4.b Propriétés à l'état frais

Au niveau de la rhéologie, les propriétés à l'état frais d'un mélange cimentaire peuvent être décrites par plusieurs indicateurs. Certains essais, dits statiques, permettent de mesurer par exemple l'affaissement d'une pâte, d'un mortier ou d'un béton. Cet essai renseigne sur la valeur de l'affaissement (en *mm*) du matériau testé à partir d'une position initiale.

D'autres indicateurs, tels que la viscosité plastique ou le seuil de cisaillement, sont déterminés de manière dynamique à l'aide d'un rhéomètre. La viscosité  $\mu$  est définie (en *Pa.s*) comme la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle [56, 57]. Un fluide au repos est considéré comme une superposition de couches moléculaires. En appliquant une contrainte tangentielle sur une des couches extérieures, elle va entraîner en se déplaçant la couche sous-jacente. La couche inférieure va se déplacer tandis que la vitesse de déplacement de la première couche mise en mouvement diminue.

Le mouvement relatif entre les couches engendre donc des contraintes tangentielles. On définit la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , comme la force exercée sur chaque couche par unité de surface. Si on considère à présent un fluide contenu entre deux surfaces, sous l'impulsion d'une force tangentielle la première couche de fluide se déplacera en entraînant les couches adjacentes. La déformation  $\gamma$  représente le déplacement entre le plan mobile et le plan fixe. Enfin, pour que le liquide s'écoule, il faut que la contrainte atteigne une valeur minimale appelée seuil de cisaillement et notée  $\tau_0$ . Si  $\tau < \tau_0$  alors le mélange est considéré comme un solide pseudo-élastique. Si  $\tau > \tau_0$  alors l'écoulement commence et le mélange est considéré comme un fluide parfait.

Avec sa plus forte demande en eau que le ciment, le métakaolin (et plus généralement les argiles calcinées) modifie largement les propriétés à l'état frais d'un liant. Les mesures d'affaissement effectuées dans les travaux de Cassagnabère et al. [58] montrent nettement la diminution de l'affaissement avec l'ajout de métakaolin. De plus, cette diminution s'accroît lorsque le taux de substitution du clinker par le métakaolin augmente. Dans certains cas l'affaissement peut également être inexistant en présence d'un mortier contenant du métakaolin.

L'effet de la demande en eau plus importante pour l'argile calcinée se retrouve dans les mesures de viscosité plastique et de seuil d'écoulement. En général une forte augmentation de ces deux paramètres avec l'ajout de métakaolin dans un liant est observée [58, 59].

Les deux études citées précédemment se focalisent sur les propriétés à l'état frais de liants binaires contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire. De manière générale, il est important de retenir que l'argile calcinée "assèche" le mélange et sans recours aux plastifiants le béton sera difficile à mettre en place. Le cas des liants ternaires (à base d'argile calcinée et de filler calcaire) est différent. Le filler calcaire a tendance à avoir un effet inverse de celui de l'argile calcinée (Muzenda et al. [60]) et aide à diminuer les paramètres d'écoulement (viscosité et seuil d'écoulement) permettant ainsi une mise en place plus facile du matériau.

### I.2.5 Bilan énergétique et empreinte carbone

Le ciment, principalement à travers son utilisation dans le béton, est un des matériaux les plus utilisés dans le monde et dont la demande est en continuelle expansion. En 2018, la production industrielle mondiale de ciment s'élevait à près de 4 milliards de tonnes [61] dont 90% étaient consommés par les pays émergents tels que la Chine ou l'Inde. De par son procédé de fabrication, le ciment est un des principaux contributeurs aux émissions

de CO<sub>2</sub> mondiales. D’après Infociments [62] la production d’une tonne de ciment CEM I est associée à l’émission de 0,76 tonne de CO<sub>2</sub> dans l’atmosphère. La lourde empreinte carbone associée à la production du ciment a pour origines deux sources distinctes. Pour comprendre ces origines il faut revenir au processus de production du clinker (schéma explicatif sur la figure I.1), matière première nécessaire à la production du ciment.

Les deux sources principales d’émission de CO<sub>2</sub> proviennent du processus de *clinkerisation*. Cette étape correspond à la calcination à 1450°C d’un mélange de calcaire et de marnes. Elle est réalisée dans un four rotatif horizontal dans lequel la matière brute avance au cours de la calcination. Des combustibles sont utilisés pour alimenter la flamme nécessaire à la calcination et 40% des émissions totales de CO<sub>2</sub> associées à la production du ciment sont issues de la combustion.

De plus en plus de combustibles de substitution sont utilisés dans l’industrie afin d’abaisser l’empreinte carbone de cette étape. En 2017 par exemple, plus de 40% des combustibles utilisés dans l’industrie cimentière française étaient des combustibles de substitution [24].

La clinkerisation caractérise la calcination du mélange calcaire+marne et la principale réaction décrivant cette étape est la suivante :



Cette réaction dégage naturellement du CO<sub>2</sub> et 60% des émissions liées à la production du ciment sont d’origine chimique, issues de la décomposition du calcaire par calcination. Une des solutions adoptées pour réduire la proportion des émissions de dioxyde de carbone liées à la décarbonatation du calcaire est de substituer une partie du clinker dans le matériau final qui est le béton. La mise sur le marché dans les dernières décennies des ciments composés (avec du laitier de haut fourneau par exemple) a permis de réduire de 35% les émissions de CO<sub>2</sub> par rapport à la moyenne de tous les types de ciments [24]. Par rapport à un ciment classique de type CEM I, la réduction des émissions s’élève à 50% [24].

La production des argiles calcinées est un procédé qui nécessite moins d’énergie et dégage moins de CO<sub>2</sub> que la production du ciment. D’une part, la calcination des argiles entraîne le dégagement de vapeur d’eau [27], contre le dégagement de CO<sub>2</sub> lors de la calcination du calcaire pour la préparation du ciment. D’autre part, la température d’activation des argiles calcinées est presque deux fois plus faible que la température de calcination nécessaire à la production du ciment. La combustion est donc limitée et les émissions de CO<sub>2</sub> liées à la production des argiles calcinées sont réduites. De plus, la technique utilisée pour la calcination (four rotatif conventionnel ou four *flash*, [63]) a une influence sur les émissions de CO<sub>2</sub> dégagées lors de l’activation thermique des matériaux argileux. D’après les travaux de Díaz et al. [64], la production d’une tonne d’argile calcinée dans un four rotatif classique dégagerait l’équivalent de 393 kg de CO<sub>2</sub> dans l’atmosphère, contre 196 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub> pour une calcination dans un four *flash*. La rénovation d’un four rotatif pourrait permettre de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> liées à la calcination de 142 kg par rapport à un four rotatif industriel (d’après cette même étude [64]).

## I.3 Programme expérimental

### I.3.1 Objectifs

Plusieurs objectifs encadrent la première partie de ce travail :

- choix d’une argile sur les quatre préparées à partir du même matériau brut,
- comparaison avec une argile calcinée issue d’un matériau contenant plus de kaolinite afin d’amorcer la comparaison plus détaillée du chapitre II,
- choix des compositions des bétons associées à l’étude de la durabilité (chapitre III) grâce aux résultats mécaniques des liants ternaires,
- ajustement de l’anhydrite.

Pour atteindre ces objectifs, plusieurs essais sur les matériaux anhydres ainsi que sur différentes formulations de liants, binaires et ternaires, sont réalisés et détaillés dans les parties suivantes.

### I.3.2 Matériaux

Sauf mention contraire pour certains mélanges particuliers, le ciment utilisé au cours de la thèse est un ciment Portland CEM I 52,5 R. Le filler calcaire provient de la même usine que le ciment et l’anhydrite d’une carrière à proximité. La même anhydrite est utilisée dans la production du ciment de référence ainsi que pour la correction des formulations présentées ici. Le ciment, le filler et l’anhydrite sont respectivement notés  $PC$ ,  $FC$  et  $C\bar{S}$ . Il est rappelé que pour des raisons pratiques la substitution s’effectue dans cette étude directement sur le ciment, et non sur le clinker comme cela est le cas dans d’autres travaux.

Cinq argiles calcinées différentes sont étudiées dans ce chapitre. Quatre des cinq argiles proviennent du même matériau brut, qui est un matériau argileux composé en partie de kaolinite et d’illite. La cinquième argile calcinée provient d’un matériau brut différent, composé en majorité de kaolinite. Sa description est faite avec précision dans l’étude de Cassagnabère et al. [58].

Les quatre argiles issues du même matériau ont été calcinées dans un four flash et diffèrent les unes des autres par leurs conditions de calcination. Pour des raisons de confidentialité liées à des perspectives de mise en production, les propriétés physico-chimiques, ainsi que la composition minéralogique, de l’argile brute ne peuvent être données. La température de calcination est modifiée ainsi que l’atmosphère dans laquelle la calcination se réalise. Ces matériaux seront notés  $A650$ ,  $A750$ ,  $A850$  et  $A850r$  et les détails des différentes calcinations sont donnés dans le tableau I.1 ci-après. La quantité d’oxygène présente lors de la combustion peut varier en fonction des calcinations.

TABLEAU I.1 – Conditions de calcination des argiles thermiquement activées

	<b>A650</b>	<b>A750</b>	<b>A850</b>	<b>A850r</b>	<b>CC1</b>
<b>Calcinateur</b>	flash	flash	flash	flash	four rotatif
<b>Temp. visée - <math>[^{\circ}C]</math></b>	650	750	850	850	-
<b>Temp. réelle - <math>[^{\circ}C]</math></b>	625	780	870	875	800-850
<b>Atmosphère</b>	oxydante	oxydante	oxydante	réductrice	-

La température de calcination est contrôlée dans la tour flash par des brûleurs répartis sur toute la hauteur de l'installation. Lorsque la quantité d'oxygène présente dans l'atmosphère au moment de la combustion est en quantité strictement nécessaire à la calcination, alors l'atmosphère est qualifiée de réductrice. Si l'oxygène est présente en quantité plus que nécessaire, l'atmosphère est dite oxydante. Cette différenciation influe principalement sur la couleur du matériau obtenu après calcination, de par la présence de fer dans un état d'oxydation différent selon les conditions de calcination.

Pour faciliter l'écriture et la lecture, les argiles seront toujours décrites par leurs températures de calcination visées.

### I.3.3 Liants étudiés

Le résumé des liants étudiés et des essais effectués est donné dans le tableau I.2 pour les liants binaires et sur la figure I.13 pour les liants ternaires. Les lignes correspondant à l'ajustement d'anhydrite spécifient que dans certains mélanges le taux d'anhydrite a été ajusté. La masse d'anhydrite manquante, calculée à l'aide de la teneur en anhydrite dans le ciment et les proportions des constituants, est comblée par l'ajout d'anhydrite dans le liant. Ce protocole est expliqué dans la section I.3.4.j.

TABLEAU I.2 – Liants binaires étudiés dans le chapitre I

	A650	A750	A850	A850r	CC1
<b>Résistances à la compression</b>					
10%	x	x	x	x	-
25%	x	x	x	x	x
40%	x	x	x	x	-
<b>Ajustement anhydrite (RFC<sup>1</sup>)</b>					
10%	x	x	x	x	-
25%	x	x	x	x	-
40%	x	x	x	x	-
<b>Etude rhéologique (sur MBE<sup>2</sup>)</b>					
25%	-	-	x	x	x

1. Résistances à la compression

2. Mortier de Béton Equivalent, détaillé en I.3.4.1

Les analyses réalisées sur les liants ternaires et dont les résultats sont indiqués dans ce chapitre sont reprises sur la figure I.13. Tous les mélanges ternaires sont fabriqués avec l'argile A850 uniquement, sauf pour les deux mélanges indiqués sur la figure en bleu qui ont également été fabriqués avec l'argile CC1. Les teneurs en argile calcinée (*AC*), filler calcaire (*FC*) et ciment Portland (*PC*) correspondent aux proportions (en % massique) de chaque matériau dans le liant considéré. Trois taux de substitution totale du ciment ont été choisis en fonction du contexte normatif, pour lesquels on fait varier les teneurs en argile calcinée et filler calcaire.



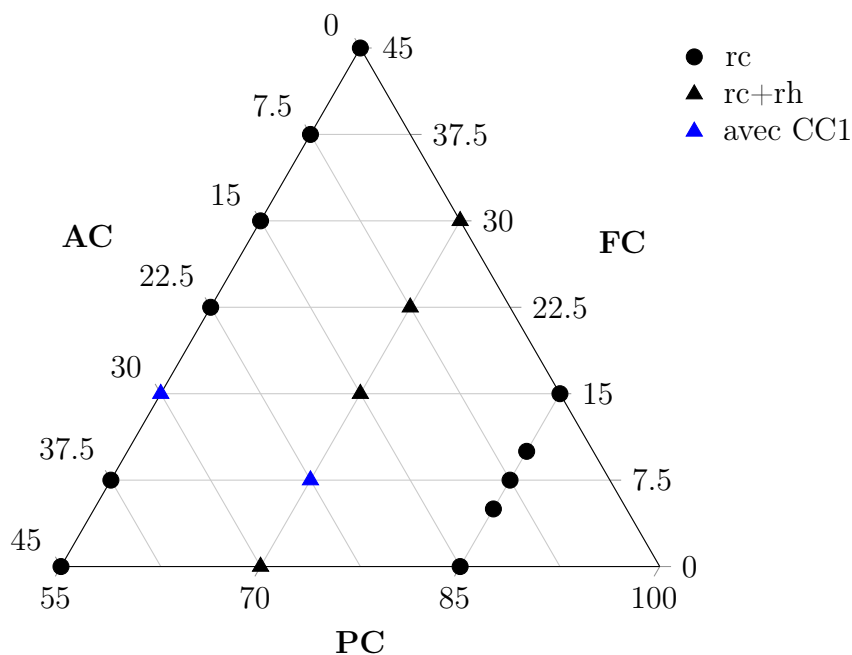


FIGURE I.13 – Liants ternaires et analyses étudiés dans le chapitre I  
(rc - résistance à la compression, rh - étude rhéologique)

Chacun des liants binaires et ternaires sera décrit par une notation précise et similaire pour tous. Les précisions sont apportées dans le tableau I.3.

TABLEAU I.3 – Notation et composition (en % de masse) des différents liants

	PC	A650	A750	A850	A850r	CC1	FC
<b>PC<sub>100</sub></b>	100	-	-	-	-	-	-
<b>PA650<sub>x</sub></b>	100 - x	x	-	-	-	-	-
<b>PA750<sub>x</sub></b>	100 - x	-	x	-	-	-	-
<b>PA850<sub>x</sub></b>	100 - x	-	-	x	-	-	-
<b>PA850r<sub>x</sub></b>	100 - x	-	-	-	x	-	-
<b>PCC1<sub>x</sub></b>	100 - x	-	-	-	-	x	-
<b>PA<sub>x</sub>FC<sub>y</sub></b>	100 - x - y	-	-	x	-	-	y
<b>PA<sub>r</sub><sub>x</sub>FC<sub>y</sub></b>	100 - x - y	-	-	-	x	-	y
<b>PCC1<sub>x</sub>FC<sub>y</sub></b>	100 - x - y	-	-	-	-	x	y

Les liants contenant de l'anhydrite n'ont pas de notations spécifiques renseignées dans le tableau I.3, les informations seront indiquées directement avec les résultats.

## I.3.4 Techniques expérimentales

### I.3.4.a Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique de détermination de la distribution des tailles de particules basée sur la diffraction de la lumière. La théorie sur laquelle cette technique s'appuie a été élaborée par Fraunhofer et dépend de plusieurs hypothèses :

- les particules sont considérées sphériques, non poreuses et opaques,
- le diamètre des particules est supérieur à la longueur d'onde du laser,
- les particules sont suffisamment éloignées les unes par rapport aux autres,
- un mouvement aléatoire anime les particules,
- toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité.

La taille des particules dépend de l'angle de diffraction et de l'intensité du rayonnement. Comme pour un tamisage, la fraction volumique des grains "passants" à un certain diamètre est renseignée pour plusieurs valeurs de diamètres allant de 0,4 à 2000  $\mu\text{m}$ . Pour la caractérisation d'une poudre on s'intéresse en général au diamètre moyen, noté  $d_{50}$ , qui correspond au diamètre maximal d'au moins 50% de particules.

La technique utilisée dans ce travail est la granulométrie en voie humide, c'est-à-dire que l'échantillon à analyser est dispersé dans un liquide, ici de l'éthanol. Cette technique est encadrée par la norme ISO 13320.

### I.3.4.b Surface spécifique

La surface spécifique est définie par la superficie de la surface réelle d'un matériau (ou d'un objet) par rapport à la quantité de matière du matériau ou de l'objet (la plupart du temps sa masse ou son volume apparent). Plusieurs techniques permettent de mesurer la surface spécifique, dont le test de Blaine et la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET). Dans le test de Blaine, la surface spécifique est déterminée en calculant la durée que met un gaz sous pression à traverser un échantillon, c'est le principe de la mesure de perméabilité de l'air. La finesse d'un ciment par la méthode de Blaine est encadrée par la norme EN 196-6 [65].

Le test de Blaine est adapté aux matériaux ayant une surface spécifique relativement faible, de l'ordre de 0,3 à 0,4  $\text{m}^2/\text{g}$ , mais pour les autres matériaux la méthode BET est plus pertinente. C'est le cas des argiles calcinées, qui développent une surface spécifique plus conséquente et pour lesquelles il est impossible de mesurer la surface spécifique avec le test de Blaine. La méthode BET est une technique basée sur l'adsorption d'un gaz à la surface d'un matériau. Elle permet de mesurer la quantité de diazote nécessaire à la formation d'une mono-couche de gaz à la surface de la poudre. La surface spécifique est donnée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette technique est encadrée par la norme ISO 9277.

### I.3.4.c Demande en eau

La demande en eau des matériaux anhydres est une donnée importante puisqu'elle va conditionner les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais. En fonction de la quantité d'eau ajoutée au matériau, sa consistance va être modifiée. Les matériaux argileux ont une demande en eau particulièrement élevée, c'est-à-dire que pour atteindre la même consistance que la pâte de ciment ces matériaux demandent une plus grande quantité d'eau.

Dans cette étude, la demande en eau est déterminée à l'aide du cône d'étalement en suivant la méthode élaborée par Domone et al. [66]. Pour un solide donné (argile, ciment ou autre), cette méthode consiste à mesurer le diamètre d'étalement de plusieurs pâtes (mélange eau/solide) qui diffèrent par leur rapport eau sur solide. L'évolution de la surface relative d'étalement en fonction du rapport eau sur solide est ensuite tracée pour déterminer la demande en eau. La surface relative d'étalement, notée  $R$ , est calculée à partir de la formule I.10 :

$$R = \left( \frac{D_{moy}}{100} \right)^2 - 1 \quad (\text{I.10})$$

où  $D_{moy}$  représente la moyenne des diamètres d'étalement mesurés sur l'échantillon.

Pour une pâte quelconque, cimentaire ou non, la surface relative d'étalement est directement proportionnelle au ratio volumique eau sur poudre [66]. L'expression de la linéarité est donnée par la formule I.11 :

$$\frac{V_e}{V_p} = \beta_p + R \times E_p \quad (\text{I.11})$$

où  $V_e$  et  $V_p$  représentent respectivement le volume d'eau et le volume de poudre présents dans le mélange. Le coefficient  $\beta_p$ , qui s'apparente à la demande en eau, correspond à l'eau adsorbée à la surface des grains et présente entre les grains permettant de déclencher l'écoulement de la pâte. Le coefficient  $E_p$ , appelé coefficient de déformation, permet de mesurer la variabilité de la fluidité des pâtes face à l'augmentation de la teneur en eau du mélange.

Dans cette étude, 5 pâtes de rapports eau sur poudre différents sont analysées. Une regression linéaire est ensuite tracée pour déterminer la demande en eau du matériau.

#### I.3.4.d Compacité des poudres

La compacité  $C$  d'une poudre peut être calculée avec la formule I.12 en fonction de la masse volumique de la poudre et de la demande en eau  $\beta_p$  calculée avec l'équation I.11.

$$C = \frac{1000}{1000 + M_v \times \beta_p} \quad (\text{I.12})$$

où  $M_v$  est la masse volumique de la poudre considérée.

La compacité est étroitement liée à la demande en eau du matériau. Plus la demande en eau est forte, plus la compacité sera faible et la viscosité associée sera élevée.

#### I.3.4.e Fluorescence X

La spectrométrie par fluorescence X (FX) est une technique analytique permettant de réaliser des analyses quantitatives élémentaires et ainsi d'avoir accès à la composition chimique des matériaux. L'échantillon analysé est soumis à un rayonnement X et certains des atomes constituant l'échantillon s'ionisent alors, perdant ainsi un ou plusieurs électrons. L'état instable créé par l'éjection des électrons des couches internes pousse l'atome à retrouver un état plus stable en comblant une couche inférieure. Au cours de cette phase, appelée transition électronique, de l'énergie est libérée (égale à la différence d'énergie des deux couches impliquées) par le biais de l'émission d'un photon X. A chaque atome correspond

une émission de photon X caractéristique. Les photons émis sont ensuite détectés afin de permettre l'identification de l'atome en question. La composition atomique de l'échantillon considéré est déterminée.

Dans cette étude, les analyses FX ont été réalisées sur des *perles*. Ces perles sont fabriquées à partir d'un matériau appelé *fondant* mélangé à l'échantillon concerné. Avant d'être mélangé au fondant l'échantillon est d'abord calciné à 950°C pour la mesure de la perte au feu, puis le résidu de la calcination est utilisé pour l'analyse FX. Après analyse la quantification des différents oxydes est donnée pour l'échantillon.

### I.3.4.f Diffraction par rayons X

La méthode de diffraction par rayons X (DRX) permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau donné. Cette méthode est fondée sur la diffraction de rayons X par la matière cristalline principalement. Les matériaux cimentaires sont particulièrement cristallins mais les matériaux argileux possèdent généralement une grande phase amorphe. La calcination de l'argile est en partie responsable de l'amorphisation de la matière.

Une pastille de poudre est préparée, par compression à 1 tonne, afin de réaliser l'analyse DRX. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance dans une configuration  $\theta$ - $\theta$  et avec une source au cuivre ( $\text{CuK}\alpha$ ). La plage angulaire considérée s'étend entre 5 et  $80^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,005^\circ 2\theta$  et un temps de comptage de 0,5 seconde. La quantification de phase est réalisée à l'aide du logiciel Topas 5.0 développé par Bruker en utilisant le rutile comme standard externe et la méthode de raffinement Rietveld.

### I.3.4.g Raffinement Rietveld

La méthode de raffinement Rietveld, originellement développée par Rietveld [67, 68] fut adaptée à la DRX par Young et al. [69]. Cette technique permet d'extraire une semi-quantification des phases cristallines. Connaissant les paramètres cristallographiques du matériau analysé, un diffractogramme est simulé à partir d'un modèle. La méthode consiste à comparer ce diffractogramme calculé au diffractogramme réel en ajustant divers paramètres afin de les faire correspondre le plus précisément possible. La teneur de chaque phase calculée à partir du modèle est comparée à la teneur observée sur le diffractogramme réel. La méthode de raffinement Rietveld est ensuite fondée sur la méthode des moindres carrés dont le but est de minimiser la différence entre les teneurs en phase calculée et mesurée.

Cette méthode de raffinement Rietveld s'applique très bien aux matériaux cristallins. Cependant, les matériaux cimentaires, et plus spécifiquement les matériaux de substitution au clinker, contiennent généralement une partie amorphe non négligeable. Deux méthodes ont donc été développées afin de prendre en compte dans le calcul la présence de cette phase amorphe : la méthode du standard interne et celle du standard externe. Dans cette étude, la méthode du standard externe a été utilisée.

Dans cette approche, la teneur en phase du matériau analysé est quantifiée en la comparant à celle d'un matériau défini dont les paramètres sont déterminés dans les mêmes conditions. Le matériau utilisé comme standard externe ici est le rutile. La teneur en phase est calculée avec la formule I.13, où l'indice  $j$  se rapporte au matériau analysé et l'indice  $s$  au matériau standard (ici le rutile) :

$$W_j = \frac{S_j \rho_j V_j^2}{S_s \rho_s V_s^2} w_s \frac{\mu_j}{\mu_s} \quad (\text{I.13})$$

avec  $w$  représentant la teneur en phase,  $\rho$  la densité cellulaire unitaire,  $V$  le volume cellulaire unitaire,  $\mu$  le coefficient d'absorption massique et l'entité  $S$  définie par :

$$S = \sum a_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (\text{I.14})$$

où  $a_i$  est un coefficient dépendant du taux de comptage,  $y_i^{obs}$  l'intensité observée sur le diffractogramme réel au point  $i$  et  $y_i^{calc}$  l'intensité calculée par le modèle au point  $i$ .

Contrairement à la méthode du standard interne, l'avantage de celle-ci est que le matériau standard n'est pas mélangé directement à l'échantillon analysé. Elle nécessite cependant de connaître le coefficient d'absorption massique du matériau, calculé à partir des données chimiques de la FX. A chaque analyse DRX est associée une analyse du rutile, réalisée suivant le même programme et le même jour que l'échantillon correspondant.

#### I.3.4.h Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse très efficace dans le domaine cimentaire notamment pour identifier et caractériser la phase amorphe qui se développe au cours de la réaction d'hydratation du ciment. Dans ce chapitre elle est utilisée pour la caractérisation de la phase amorphe des matériaux argileux.

Les spectres RMN MAS (*magic-angle spinning*, méthode dite de rotation autour de l'angle magique) de l'isotope  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker NEO 300 MHz. Ils ont été obtenus par excitation directe en utilisant une sonde MAS 7 mm, autour d'un angle de  $\pi/2$  et à un champ de radiofréquence de 45 kHz. La fréquence MAS était fixée à 5 kHz et le temps de répétition à 2 secondes.

Les spectres RMN MAS de l'isotope  $^{27}\text{Al}$  ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Advance III 500 MHz. Ils ont été obtenus par excitation directe (autour de l'angle  $\pi/13$  à un champ radiofréquence de 12 kHz) en utilisant une sonde MAS 2,5 mm. La fréquence MAS a été fixée à 30 kHz et le temps de répétition à 1 seconde. Un découplage  $^1\text{H}$  a été systématiquement utilisé pendant l'acquisition des spectres. Les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$  ont été respectivement référencés par rapport au tétraméthylsilane et à une solution aqueuse de  $\text{AlNO}_3$ .

#### I.3.4.i Résistances à la compression

La résistance à la compression des mélanges est déterminée selon la norme EN 196-1 [70]. Les mélanges sont réalisés dans un malaxeur à mortier en accord avec la norme. Le mélange de référence auquel sont comparés les autres mélanges est composé uniquement de ciment Portland CEM I 52.5 R, d'eau et de sable normalisé. Le terme *liant* employé tout au long de ce travail désigne le mélange anhydre ciment+ajout (+ anhydrite dans certains cas), où l'ajout peut être de l'argile calcinée, du filler calcaire ou bien les deux en même temps (dans les mélanges ternaires uniquement). La teneur en liant relative au mortier normal est exprimée et calculée en pourcentage de masse du ciment initial (présent dans le mélange de référence). Le rapport eau sur liant est égal à 0,5.

Environ 0,9 litre de mortier normalisé, composé de :

- 450g de liant,
- 225g d'eau,
- 1350g de sable normalisé

est fabriqué pour remplir ensuite un moule composé de 3 prismes de dimensions  $4 \times 4 \times 16$  cm<sup>3</sup>. Le moule est recouvert d'une plaque de verre et placé dans une salle humide (à 20°C, 100% d'humidité) pendant 24h. Après 24h, les prismes de mortier sont décoffrés et stockés dans l'eau jusqu'à échéance de l'essai. Les résistances à la compression sont déterminées après 2, 7, 28 et 90 jours de cure. Lors de l'essai, le prisme de mortier est en premier lieu soumis à un essai de flexion puis la résistance en compression est déterminée sur chacune des deux parties de l'éprouvette obtenue. Pour les échéances 2 et 28 jours, 2 prismes sont utilisés et pour les échéances 7 et 90 jours seulement un prisme est utilisé.

Il est important de noter que les paramètres de formulation, et principalement le rapport eau sur ciment, peuvent influencer les résultats de l'optimisation mécanique pour les liants ternaires. Ces paramètres ont été choisis afin de répondre au besoin industriel (résistances à la compression sur les mortiers normalisés).

### I.3.4.j Ajustement du taux d'anhydrite

Lorsque le clinker est substitué par un ajout, la quantité de sulfates dans le liant diminue proportionnellement. Les sulfates (sous forme de gypse ou d'anhydrite) sont ajoutés au clinker après fabrication et permettent de réguler la prise et les réactions des phases cimentaires (Lerch et al. [6]). Lors de l'hydratation, le C<sub>3</sub>A du ciment va réagir avec le sulfate de calcium pour former de l'ettringite. Plus la teneur en sulfates est importante et plus il y aura de l'ettringite (Gunay [8]), responsable en partie des propriétés mécaniques du liant. Ainsi, pour conserver de bonnes propriétés, le liant ne doit pas être sous-sulfaté ni sur-sulfaté [48]. Dans certains cas il est donc important de rajouter une source de sulfates (ici l'anhydrite) lors de la préparation du liant. La figure I.14 ci-dessous illustre la démarche utilisée dans certains cas au cours de ce travail pour la correction en anhydrite.

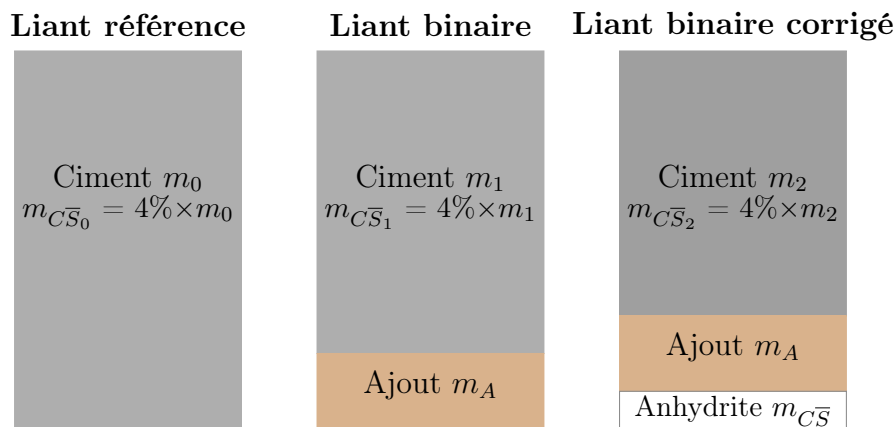


FIGURE I.14 – Schéma explicatif de la correction d'anhydrite

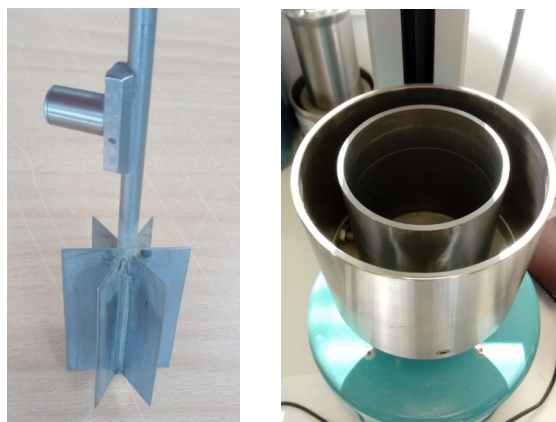
où  $m_0$ ,  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses de ciment présentes dans les mélanges de référence, le liant composé et le liant composé corrigé respectivement et  $m_A$  la masse d'ajout. La quantité d'anhydrite apportée par le ciment est notée  $m_{C\bar{S}_x}$  pour chaque mélange  $x$  et  $m_{C\bar{S}}$  représente la masse d'anhydrite ajoutée pour effectuer la correction, avec  $m_{C\bar{S}} = 4\% \times m_A$ . La quantité d'anhydrite présente dans le ciment à l'état anhydre et initial est de 4%. Comme indiqué dans les tableaux I.2 et I.3, les liants formulés dans ce travail ne sont pas forcément tous corrigés en anhydrite.

### I.3.4.k Etude rhéologique

Afin de détecter les modifications sur le comportement à l'état frais induites par l'utilisation d'argiles calcinées avec le ciment, une étude rhéologique a été élaborée. Pour différents mélanges, les propriétés rhéologiques telles que la viscosité et le seuil d'écoulement ont été déterminées.

Les essais ont été réalisés à l'aide du rhéomètre Viskomat NT de chez Schleibinger Testing Systems. C'est un rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux (ou rhéomètre de type Couette). L'échantillon (pouvant être de la pâte ou du mortier), est placé dans un récipient cylindrique (figure I.15b) guidé au choix en vitesse angulaire, en couple ou encore en oscillations. Au centre de ce cylindre, une sonde de géométrie définie et adaptable, est mise en place afin de mesurer le couple exercé par l'échantillon sur la sonde. Dans cette étude, le récipient cylindrique est piloté en vitesse angulaire. Une sonde de type *vane* est utilisée pour les essais (figure I.15a). La géométrie de cette sonde fait qu'elle peut être utilisée pour du mortier ; en effet, l'entrefer (la distance entre le rayon interne du récipient et le rayon de la sonde) est plus important sur cette sonde que sur d'autres et permet ainsi une taille de grain maximale de 2 mm. Les protocoles et choix de la sonde ont largement été inspirés des travaux de Soualhi et al. [17].

L'étude rhéologique concentre plusieurs essais. Deux protocoles différents sont utilisés afin de déterminer les paramètres d'écoulement pour un mélange donné : la mesure instantanée et la tenue rhéologique. La mesure instantanée permet de comparer les mélanges à un instant donné tandis que la tenue rhéologique permet de définir l'évolution de la viscosité et du seuil d'écoulement au cours du temps.



(a) Sonde *vane*

(b) Bols coaxiaux

FIGURE I.15 – Instruments du rhéomètre

L'étalonnage du protocole de mesure instantanée a fait l'objet d'une étude dédiée en amont de la thèse. L'étalonnage de l'appareil s'effectue en utilisant des huiles de silicone dont la viscosité est connue et contrôlée. La comparaison entre la viscosité mesurée sur l'appareil et celle fournie par la fiche technique de l'huile permet de déterminer les coefficients d'étalonnage. Trois huiles de viscosités différentes (environ 1, 5 et 10 Pa.s) ont été utilisées. Le choix de ces huiles a été guidé par les valeurs de viscosité mesurées généralement sur les coulis de ciments (de l'ordre de 1 Pa.s) et sur des mortiers très visqueux (de l'ordre de 10 Pa.s).

Afin de garantir la précision et la stabilité de la mesure, il est préférable de réaliser des paliers de vitesse de durée définie pour laisser le temps au rhéomètre de mesurer la contrainte

de cisaillement réelle. Aussi, afin de se placer dans le domaine d'écoulement du matériau, un pré-cisaillement à un taux de cisaillement élevé est nécessaire. Le profil de taux de cisaillement débute donc par un pré-cisaillement de l'échantillon puis est suivi par des paliers décroissants. Le profil imposé à chaque échantillon est donné en figure I.16.

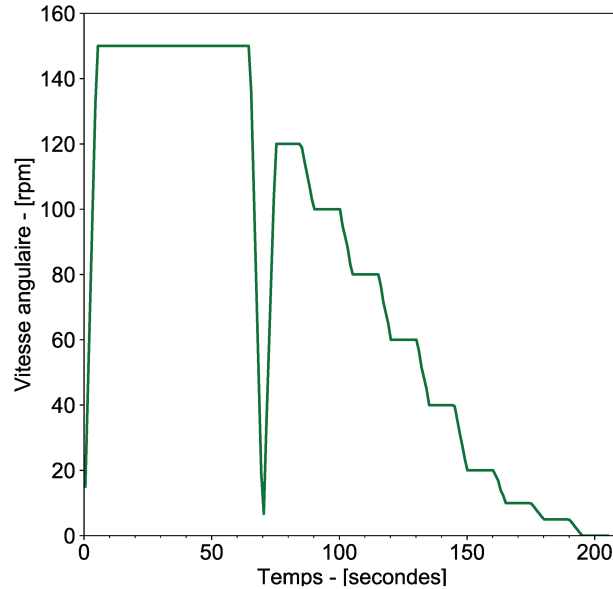


FIGURE I.16 – Profil de vitesse angulaire utilisé pour la rhéologie instantanée

Pour des raisons pratiques, les essais de tenue rhéologique ont été réalisés en suivant un profil en descente continue et non en paliers. Les essais de tenue rhéologique durent 2 heures. Etant donné que ces essais sont longs, il est nécessaire d'ajouter un racleur permettant de racler les bords du récipient afin de limiter la ségrégation du matériau lors de l'essai ou encore que l'échantillon se solidifie sur les bords du récipient.

Afin de rapprocher l'étude rhéologique réalisée sur mortiers aux essais sur béton, ces protocoles ont été appliqués également à un mortier béton équivalent (MBE). La méthode de formulation du MBE est détaillée ci-après.

#### I.3.4.1 Mortier de béton équivalent

##### • Théorie

La méthode du MBE a été mise au point par Schwartzentruber et al. [71] dans le but de diminuer les gâchées béton et simplifier la formulation des bétons adjuvés. Elle consiste à élaborer, à partir d'une composition de béton donnée, un mortier dont les propriétés rhéologiques sont corrélables à celle du béton initial. Les essais sont ainsi réalisés sur le mortier, qui est un matériau plus facile à produire, puis rapportés au béton étudié.

La composition du MBE doit respecter certaines règles pour que la transposition au béton soit réalisable. Le mortier MBE et la formule béton doivent avoir :

- les mêmes nature et dosage en ciment,
- les mêmes nature et dosage en ajouts,
- le même rapport  $E_{eff}/C$  (avec  $E_{eff}$  la quantité d'eau efficace et  $C$  la teneur en ciment dans le béton),
- les mêmes nature, mode d'introduction et dosage en adjuvant,



- le même sable,
- la même surface granulaire : les gravillons retirés du béton doivent être remplacés par du sable,
- le même rapport volume de pâte/surface développée des granulats.

Afin de vérifier la possible corrélation entre les propriétés du MBE et celles du béton, la méthode est illustrée par des résultats de suivis rhéologiques et des mesures d'étalement et d'affaissement. La figure I.17 montre l'étroite corrélation entre l'étalement mesuré sur un MBE et l'affaissement mesuré sur le béton correspondant.

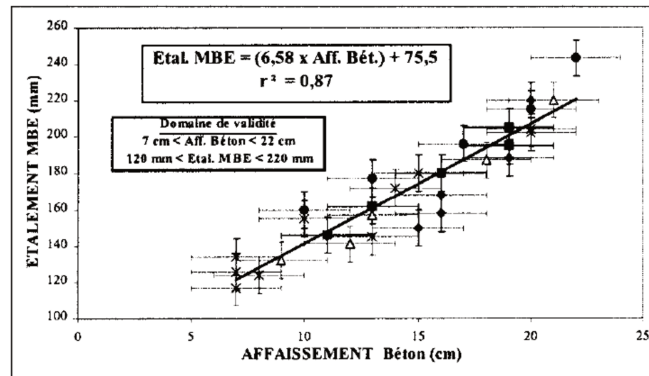


FIGURE I.17 – Corrélation entre le MBE et le béton [71]

Bien que cette méthode puisse s'adapter à un large spectre de formules béton, un domaine d'application est à respecter. Les conditions à satisfaire sont les suivantes :

$$7 \text{ cm} < \text{Aff. béton} < 22 \text{ cm} \quad 120 \text{ mm} < \text{Etal. MBE} < 220 \text{ mm} \quad (\text{I.15})$$

### • Application

Dans cette étude, la préparation et la formulation du MBE ont respecté les critères du béton suivant :

- classe de résistance visée : C25
- rapport eau sur ciment :  $e/c = 0,6$
- teneur en ciment :  $C = 300 \text{ kg/m}^3$

Le but de cette formulation est de remplacer les granulats dont le diamètre est supérieur à 4 mm par du sable dont le diamètre est inférieur à 4 mm. La surface granulaire développée par les granulats (supérieurs à 4 mm) est traduite en surface granulaire développée par les grains de sable qui est ensuite traduite en quantité de sable à ajouter au mélange pour combler le vide laissé par le remplacement des granulats.

### • Formulation des MBE pour l'étude rhéologique

L'étude rhéologique a été réalisée en partie sur des mélanges contenant du superplastifiant (SP). Dans les mélanges binaires composés de ciment et d'argile calcinée, l'argile absorbe trop d'eau pour permettre des mesures sur le mélange au rhéomètre. Une étude sur le dosage à saturation de chaque mélange a été réalisée au préalable (détaillée en annexe A) et les compositions des mélanges utilisés pour l'étude rhéologique sont données dans le tableau ci-dessous. Pour toutes les compositions, le rapport eau sur ciment est égal à 0,6.

TABLEAU I.4 – Composition des mélanges MBE (en  $kg/m^3$ ) pour l'étude rhéologique

	PC	AC	FC	Sable 0 – 2 mm	SP
<b>PC<sub>100</sub></b>	300	-	-	681	0,4%
<b>PA850r<sub>25</sub></b>	225	75	-	681	0,3%
<b>PCC1<sub>25</sub></b>	225	75	-	681	0,8%
<b>PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub></b>	165	90	45	681	0,8%

Le superplastifiant utilisé est le même pour tous les mélanges. Il a été identifié suite à un *screening* préalable en amont de la thèse sur de nombreux superplastifiants actuels. Il est composé de polycarboxylates (PCE) qui sont les superplastifiants les plus adaptés et les plus utilisés dans l'industrie cimentière [72, 73]. Il est ajouté en pourcentage de masse du liant total.

Plus le taux de substitution est élevé et plus le dosage à saturation du SP est élevé (comparaison entre PA850r<sub>25</sub> et PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>). Pour les liants PCC1<sub>25</sub> et PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> le dosage déterminé expérimentalement est identique. En termes d'écoulement, un liant binaire contenant CC1 a des résultats similaires à un liant ternaire contenant l'argile A850 et du filler calcaire.

## I.4 Caractérisation des matériaux anhydres

### I.4.1 Matériaux cimentaires

#### I.4.1.a Caractérisation physico-chimique

Les compositions chimiques déterminées par fluorescence X du ciment, du filler calcaire et de l'anhydrite utilisés sont données dans le tableau I.5.

TABLEAU I.5 – Composition chimique (en %) du ciment, du filler calcaire et de l'anhydrite

	PC	FC	C $\bar{S}$
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20,1	4,2	1,3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,5	1,5	0,3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,2	0,8	0,2
<b>CaO</b>	62,5	51,4	40,0
<b>MgO</b>	2,0	0,8	3,2
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,6	0,3	47,7
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,9	0,4	0,1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,2	0,1	1,1
<b>SrO</b>	0,1	0,0	0,4
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,3	0,1	0,0
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,6	0,0	0,0
<b>MnO</b>	0,1	0,0	0,0
<b>PF950</b>	0,9	40,8	4,9

Le filler calcaire utilisé contient quelques traces d'oxydes secondaires et n'est pas complètement pur. Le choix de ce filler calcaire a été fait dans un contexte industriel afin d'utiliser les matériaux déjà présents et utilisés sur site.

Les propriétés physiques telles que la surface spécifique, la granulométrie et la demande en eau sont données dans le tableau I.6.

TABLEAU I.6 – Propriétés physiques des matériaux cimentaires

	PC	FC
$d_{50}$ - [ $\mu m$ ]	12,1	6,0
Surface Blaine - [ $cm^2/g$ ]	4040	7800
Surface BET - [ $m^2/g$ ]	1,19	5,30
Demande en eau - [ $kg/kg$ ]	0,34	0,42
Compacité	0,48	0,46

#### I.4.1.b Caractérisation minéralogique

Les compositions minéralogiques du ciment, du filler calcaire et de l'anhydrite sont indiquées dans le tableau I.7.

TABLEAU I.7 – Composition minéralogique (en % massique) des matériaux cimentaires

	PC	FC	C $\bar{S}$
<i>Alite</i>	57,0	-	-
<i>Bélite</i>	17,1	-	-
<i>Aluminate de calcium</i>	7,6	-	-
<i>Aluminoferrite de calcium</i>	11,1	-	-
<i>Anhydrite</i>	4,3	-	85,1
<i>Calcite</i>	0,5	93,3	-
<i>Sulfures</i>	1,3	-	-
<i>Periclase</i>	0,4	-	-
<i>Quartz</i>	0,1	2,4	-
<i>Portlandite</i>	0,7	-	-
<i>Magnésite</i>	-	0,9	4,9
<i>Bassanite</i>	-	-	5,2
<i>Dolomite</i>	-	-	4,8
Autres <sup>1</sup>	-	3,6	-

1. Chlorite, ankerite, muscovite, siderite

Les quatre phases *alite*, *bélite*, *aluminate de calcium* et *aluminoferrite de calcium* (ou *brownmillerite*) sont les phases principales caractéristiques du clinker. Leur teneur dépend des conditions de calcination lors du passage dans le four rotatif. La composition du clinker est normalisée (NF EN 197-1 [23]) et elle doit contenir au moins deux tiers en masse de silicates de calcium ( $3CaO.SiO_2$  et  $2CaO.SiO_2$ ). Ces phases sont primordiales et nécessaires à la réactivité du ciment avec l'eau.

## I.4.2 Matériaux argileux

### I.4.2.a Caractérisation colorimétrique

L'atmosphère dans laquelle la calcination des argiles s'opère a une influence importante sur le matériau final. L'atmosphère oxydante est en pratique plus simple à réaliser mais à température de calcination égale, l'atmosphère réductrice modifie la couleur du matériau. Sur la figure I.18 une première représentation de cette modification est donnée à travers des photos des matériaux.

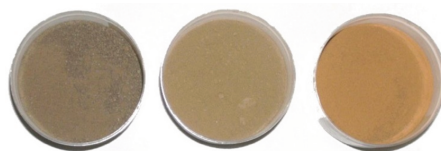


FIGURE I.18 – Photographies des matériaux argileux de gauche à droite : A850r, argile brute, A850

De plus, les poudres ont été analysées avec un colorimètre permettant de déterminer la couleur de chaque matériau dans l'espace chromatique ( $L^*, a^*, b^*$ ). Le paramètre  $L^*$  caractérise la clarté de la surface analysée,  $a^*$  et  $b^*$  correspondent aux écarts de la couleur analysée par rapport à celle d'une surface grise de clarté égale, représentés sur un axe vert→rouge et bleu→jaune respectivement. La couleur de chaque matériau est mesurée sur une pastille de poudre utilisée pour l'analyse DRX. Sur la figure I.19 ci-dessous les positions du ciment et de l'argile brute sont également renseignées pour comparaison.

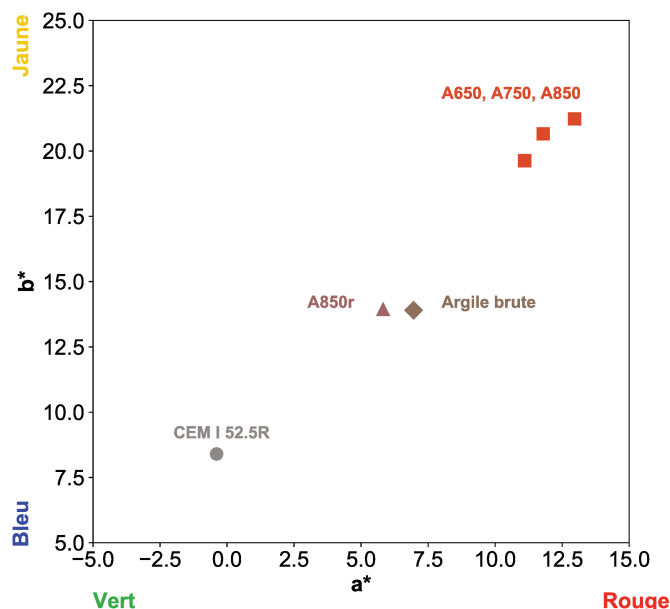


FIGURE I.19 – Couleurs des matériaux dans le système ( $L^*, a^*, b^*$ )

L'argile calcinée dans les conditions réductrices présente un intérêt certain pour l'industrie avec sa couleur tirant vers le gris - et donc se rapprochant de celle du ciment.

La cinquième argile calcinée utilisée, CC1, est de couleur blanche (elle contient très peu de fer).

### I.4.2.b Caractérisation chimique

La calcination d'une argile brute à différentes températures n'altère pas la composition chimique des matériaux obtenus. Seule la perte au feu est modifiée et plus la température de calcination est élevée, plus la perte au feu sera faible. La composition chimique des argiles calcinées est donnée dans le tableau I.8 et la perte au feu est indiquée dans le tableau I.9. Le terme "ACx" dans le tableau I.8 désigne les quatre argiles A650, A750, A850 et A850r.

De manière générale on remarque que la composition chimique des argiles calcinées ACx est plus complexe que celle de l'argile CC1. La kaolinite et la métakaolinite étant principalement composées des oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ , la présence d'autres oxydes dans la composition chimique indique que d'autres minéraux sont présents. La teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  dans les argiles ACx pourrait s'expliquer par la présence d'illite dans ces argiles (Alujas et al. [38]).

TABLEAU I.8 – Composition chimique (en %) des argiles calcinées

	ACx	CC1
<b>SiO<sub>2</sub></b>	55,7	59,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	24,4	33,8
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,2	1,2
<b>CaO</b>	4,9	0,2
<b>MgO</b>	3,4	0,1
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,1	0,0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,0	0,7
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,3	0,1
<b>SrO</b>	0,0	0,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,1	1,6
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,1	0,1
<b>MnO</b>	0,1	0,0

De plus, la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est beaucoup plus élevée dans les argiles ACx que dans l'argile CC1. Ce taux de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est principalement dû à la présence d'hydroxydes de fer dans l'argile brute [38]. Il est important de noter que la présence de fer dans les argiles ACx pourra interférer de manière significative sur les résultats RMN. Avec des teneurs en fer aussi élevées dans les matériaux (ciment et argiles) il est impossible de quantifier les espèces identifiées par RMN mais on peut toutefois avoir une idée relativement claire concernant l'identification.

D'autre part, la teneur en CaO est différente. En effet, les argiles ACx en contiennent presque 5 fois plus que l'argile CC1. La présence de CaO dans une argile après calcination peut avoir des effets sur la réactivité du matériau. Dans le cas des argiles ACx, la teneur en CaO pourrait jouer un rôle et favoriser la réaction pouzzolanique. Ces hypothèses devront être confirmées par l'étude des propriétés mécaniques et de l'hydratation, en les comparant avec les résultats de l'argile calcinée CC1.

La perte au feu est réalisée dans un four dont la température est fixée à 950°C. Un échantillon de 3 grammes est pesé dans un creuset et mis dans le four pendant 2 heures. La perte au feu est déterminée par la différence entre les masses avant et après la mise au four.

TABLEAU I.9 – Perte au feu (en % de masse) des argiles calcinées

	A650	A750	A850	A850r	CC1
PF950	7,23	4,43	2,44	2,32	1,87

La diminution de la perte au feu avec l'augmentation de la température de calcination est normale puisque plus l'argile est calcinée à haute température, plus l'eau se trouvant dans les feuillets d'argile va s'évaporer au cours de la calcination. A plus forte température il ne reste donc plus beaucoup d'eau dans le matériau. Les valeurs de la perte au feu renseignées dans le tableau I.9 prennent en compte la décarbonatation du calcaire présent dans les argiles ACx (tableaux I.8 et I.10).

La valeur de la perte au feu plus faible pour *CC1* que pour *A850* et *A850r* (pourtant calcinées à plus haute température) s'explique par la présence d'illite en plus grande quantité dans *A850* et *A850r*. Etant donné que *CC1* contient majoritairement de la kaolinite et que celle-ci se déshydroxyle à plus basse température que l'illite, à 800°C l'argile brute ayant donné *CC1* a déjà perdu la plupart de l'eau contenue entre les feuillets tandis que l'argile brute ayant conduit à *A850* et *A850r* contient encore de l'eau apportée par l'illite même à 850°C.

#### I.4.2.c Caractérisation des phases cristallines

La caractérisation des phases cristallines des matériaux est obtenue par analyse DRX. Les diffractogrammes des argiles brute et calcinées sont donnés en figure I.20.

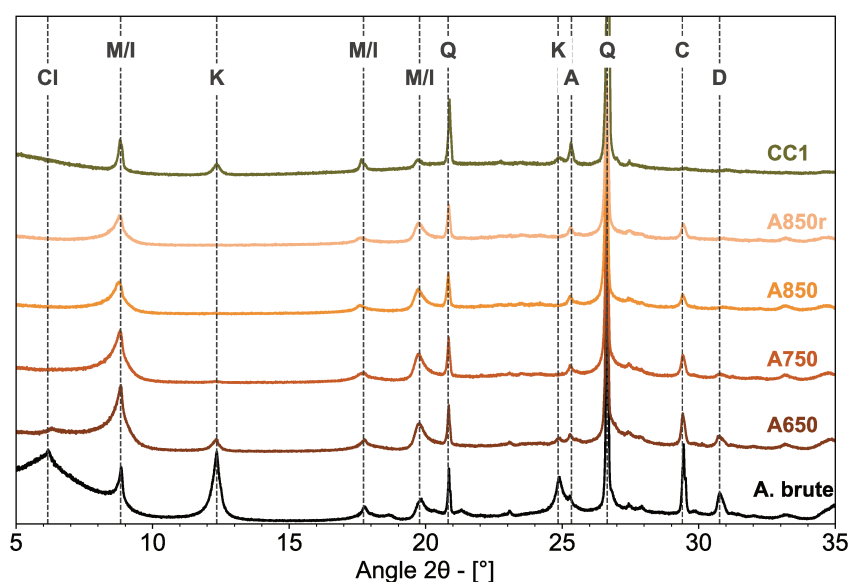


FIGURE I.20 – Diffractogrammes des argiles brute et calcinées

Cl - chlorite, M/I - muscovite/illite, K - kaolinite, A - anatase, Q - quartz, C - calcite, D - dolomite

L'illite et la muscovite sont difficilement discernables en DRX l'une de l'autre à cause de leurs structures cristallines très proches, c'est pourquoi elles sont comptabilisées et identifiées ensemble.

Les diffractogrammes de la figure I.20 montrent d'une part l'évolution des phases en fonction de la température de calcination pour une même argile brute et d'autre part la différence entre les argiles ACx et l'argile CC1. Concernant l'évolution des phases en fonction de la température de calcination, la disparition des argiles kaolinite et muscovite/illite avec l'augmentation de la température de calcination est nettement observée. A partir de 750°C toute la kaolinite présente initialement s'est déshydroxylée. En revanche, même après une calcination à 850°C l'illite est toujours présente dans les matériaux.

Concernant la comparaison avec l'argile CC1, on note que cette dernière contient encore quelques traces de kaolinite non calcinée. La présence de cette kaolinite non calcinée peut être expliquée par la teneur en kaolinite initiale dans les matériaux bruts ou par le type de calcination. La présence de muscovite/illite dans CC1 s'avère être en très faible quantité d'après la quantification des phases par la méthode de Rietveld (tableau I.10). Enfin, comme illustré avec la composition chimique des argiles (tableau I.8) la présence de calcite dans les argiles ACx est confirmée par la DRX. L'argile CC1 ne contient quant à elle pas de traces de calcite.

La quantification des phases réalisée à l'aide du raffinement Rietveld est donnée dans le tableau I.10. Des précisions sur la méthode de quantification sont apportées en annexe B.

TABLEAU I.10 – Composition minéralogique (en % massique) des matériaux argileux

	A650	A750	A850	A850r	CC1
<i>Kaolinite</i>	1,5	0,5	0,6	1,0	3,6
<i>Muscovite/illite</i>	14,6	13,5	11,4	10,8	1,3
<i>Microcline</i>	8,0	7,6	5,3	5,0	3,1
<i>Hematite</i>	0,7	1,1	1,4	1,0	0,0
<i>Dolomite</i>	1,6	0,2	0,0	0,0	0,1
<i>Calcite</i>	3,3	2,6	1,2	1,5	0,0
<i>Quartz</i>	12,5	12,9	13,0	12,8	18,0
<i>Chlorite</i>	4,7	2,0	1,2	2,6	2,3
<i>Periclase</i>	0,6	0,8	0,2	0,2	0,3
<i>Anatase</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6
<i>Amorphes</i>	52,5	58,7	65,5	64,9	69,7

Concernant la nature des matériaux, on remarque que l'argile calcinée CC1 contient plus de kaolinite et plus de phase amorphe que les autres. La phase amorphe est créée lors de la calcination et correspond dans le cas de CC1 en majorité à de la métakaolinite. Il est important de noter que la méthode d'identification et de quantification des phases DRX biaise légèrement le calcul de la phase amorphe. En effet, les amorphes tels que présentés ici, correspondent à toutes les phases non-diffractantes de l'échantillon concerné. A travers la méthode de raffinement Rietveld, la différence entre le spectre mesuré et le modèle est bien évidemment minimisée mais il peut rester quelques phases non détectées qui se retrouvent donc prises en compte dans la phase dite amorphe. La teneur de cette phase amorphe ne correspond donc pas tout à fait à la teneur en métakaolinite.

Bien que les argiles calcinées ACx contiennent moins de kaolinite que CC1, elles sont composées en majeure partie d'illite. L'illite et la muscovite étant difficiles à discerner l'une de l'autre lors du dépouillement DRX, par abus de langage le terme *illite* sera utilisé tout au long de ce travail.

#### I.4.2.d Caractérisation de la phase amorphe

Comme observé dans la section précédente, les argiles calcinées contiennent une grande proportion de phase amorphe (ou phase non-diffractante). Cette phase amorphe est détectable en DRX mais sa composition ne peut être quantifiée. L'utilisation de la RMN apparaît alors très utile pour identifier la composition de la phase amorphe. Les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  des argiles calcinées *CC1* et *A850* sont représentés sur la figure I.21.

Les différences de composition entre les deux argiles calcinées sont nettement visibles et les trois coordinations de l'aluminium Al[IV], Al[V] et Al[VI] sont identifiables. L'intensité du pic de Al[VI] est plus forte pour *CC1* que pour *A850*, ce qui indique que *CC1* est une argile plus riche en kaolinite. Toutefois, la coordination tétraédrique de l'aluminium semble s'imposer dans l'argile *A850* ce qui signifie que cette dernière est plus riche en illite que *CC1*. Ces résultats sont en accord avec les compositions minéralogiques et chimiques des deux argiles calcinées.

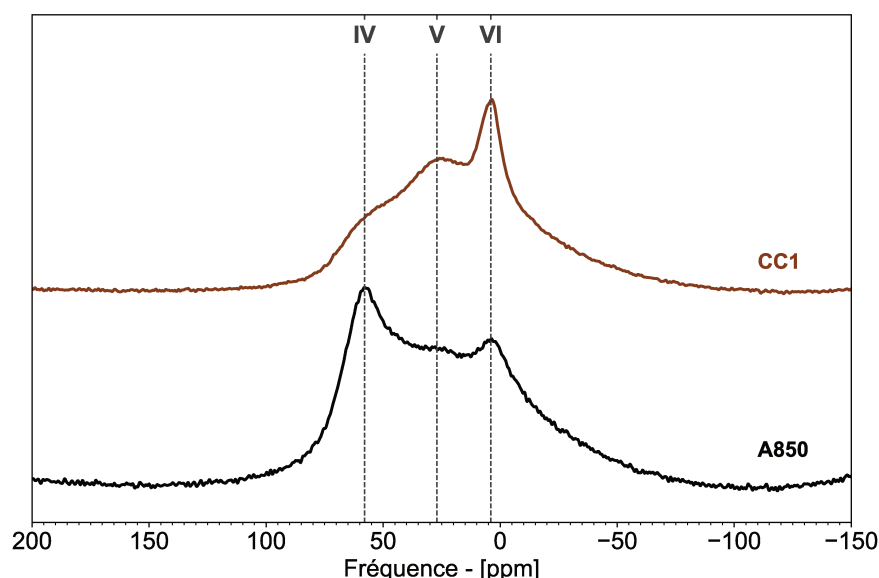


FIGURE I.21 – Spectre MAS RMN  $^{27}\text{Al}$  des argiles *CC1* et *A850*

Il est important de noter également que généralement la calcination des argiles kaoliniques entraîne une diminution du pic Al[VI] et une augmentation du pic Al[V] [39]. Cette observation n'est pas vérifiée sur la figure I.21 pour *CC1*. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que *CC1* n'est pas une argile kaolinique totalement pure et sa composition naturelle reste relativement complexe.

Comme indiqué dans l'étude de Fernandez et al. [39], la présence d'aluminium en coordination V dans les matériaux bruts est un bon indicateur de l'activité pouzzolanique d'une argile calcinée. Après une transposition de ce résultat au cas présent, il semblerait que l'argile *CC1* ait une activité pouzzolanique plus importante que l'argile *A850*. La réactivité au sein d'une matrice cimentaire et les impacts des différentes argiles calcinées sur la réaction d'hydratation seront donnés dans le chapitre II.

Grâce à des analyses thermogravimétriques sur les matériaux bruts et calcinés, la quantité de kaolinite calcinée que contient chacune des argiles calcinées peut être déterminée. La perte de masse due à la kaolinite est mesurée entre 350 et 625°C. Les résultats sont :

- 21% pour *A850*



— 68% pour *CC1*

Ces pourcentages différents seront utilisés pour les comparaisons présentées en particulier dans le chapitre II. L'argile *A850* contient d'autres minéraux que la kaolinite. Il est important de noter que la teneur en illite calcinée, qui pourrait jouer un rôle dans la réactivité de ce matériau, ne peut être déterminée par analyse thermogravimétrique pour l'argile calcinée *A850*. La déshydroxylation de l'illite s'étend sur un large intervalle de températures, ce qui la rend compliquée à identifier. Le chiffre de 21% ne prend donc en compte que la kaolinite calcinée.

#### I.4.2.e Caractérisation physique

Les diverses propriétés physiques des argiles calcinées sont renseignées dans le tableau I.11.

TABLEAU I.11 – Propriétés physiques des argiles

	A. brute	A650	A750	A850	A850r	CC1
$d_{50}$ - [ $\mu m$ ]	65,9	10,1	10,8	11,0	11,2	5,9
Surface Blaine - [ $m^2/g$ ]	0,23	-	-	-	-	-
Surface BET - [ $m^2/g$ ]	43,9	44,4	33,1	19,3	17,1	18,2
Demande en eau - [ $kg/kg$ ]	-	0,84	0,85	0,81	0,84	0,85
Compacité	-	0,31	0,31	0,32	0,31	0,33

La caractérisation physique des argiles calcinées indique que la demande en eau de ces dernières est plus importante que celle des matériaux cimentaires. Cette différence de demande en eau entraîne des modifications dans les propriétés des liants à l'état frais (Cassagnabère et al. [58]). Une comparaison plus détaillée sera apportée avec les résultats de l'étude rhéologique des liants binaires et ternaires.

L'évolution plus précise de la surface spécifique BET et du diamètre moyen des particules d'argile est donnée dans la figure I.22 en fonction de la température de calcination des argiles.

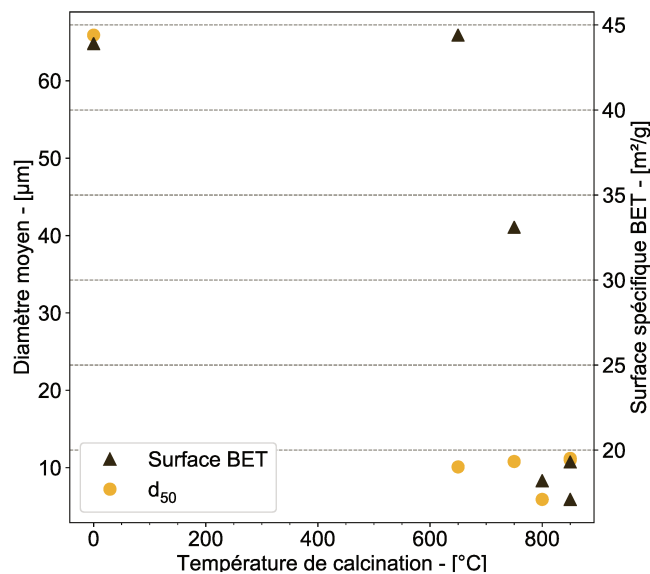


FIGURE I.22 – Diamètre moyen et surface spécifique des argiles calcinées

Comme l'indiquent les valeurs du tableau I.11 ainsi que la figure I.22, la surface spécifique n'augmente pas avec la température de calcination. Ce résultat, allant contre la théorie que la réactivité d'une argile augmente lorsque celle-ci est calcinée, est observé dans d'autres études. La réduction de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de calcination est observée par Fernandez et al. [39] pour différents types d'argile : bien que cette réduction soit plus prononcée pour les argiles illitiques et montmorillonitiques, on la retrouve de manière atténuée pour les kaolinites. Pour les argiles illitiques en particulier, les résultats de He et al. [37] confirment ce phénomène où la surface spécifique décroît avec la température de calcination. Avec l'augmentation de la température, les particules d'illite s'agglomèrent les unes aux autres et la surface spécifique est difficile à déterminer précisément. Dans une étude plus récente (Zunino et al. [42]), cette diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de calcination est de nouveau démontrée et attribuée à la présence de carbonate de calcium dans le matériau argileux. De plus, la diminution de la surface spécifique se produit entre 700 et 800°C, ce qui correspond aussi aux températures de décomposition des carbonates de calcium. Il apparaît que lorsque l'on ajoute de la calcite à une argile kaolinique brute, on retrouve après calcination la diminution de surface spécifique. Les travaux de Zunino et al. [42] mettent en évidence la présence d'une phase riche en calcium, issue d'une interaction entre la kaolinite et la calcite, et qui viendrait s'agglomérer autour des particules de métakaolinite. Ce phénomène vient impacter directement la mesure de la surface spécifique ainsi que la réactivité de l'argile calcinée considérée.

Dans notre étude, après calcination, les 4 argiles A650, A750, A850 et A850r ont toutes été broyées au même diamètre afin de réduire les effets d'agglomération des particules lors de la calcination (Fernandez et al. [39]).

### I.4.3 Bilan

Les analyses chimiques, physiques et minéralogiques des matériaux calcinés permettent de mettre en lumière les effets de la calcination sur un même matériau. La température de calcination a un effet évident sur toutes les propriétés du matériau à cause de la désorganisation de la structure cristalline initiale sous l'effet de la calcination. Bien que l'évolution de surface spécifique indique des différences sur les propriétés en fonction de la température de calcination, il est difficile à ce stade de dégager nettement des conclusions quant à la réactivité des argiles calcinées. Une première étude sur les performances mécaniques des liants binaires et ternaires apportera des éléments de réponse sur la question de la réactivité et de l'efficacité de chaque argile calcinée au sein d'une matrice cimentaire. Le chapitre II viendra compléter largement les données et les choix induits par les résultats obtenus avec l'étude plus précise de l'hydratation de ces liants et de la réactivité des argiles calcinées.

La différence d'atmosphère lors de la calcination entre A850 et A850r est à relier à la problématique industrielle et l'importance de la couleur du matériau dans le cadre d'une production à grande échelle. Pour l'utilisation des argiles calcinées comme substitution au clinker, les industriels font face à la variabilité de nature mais aussi de comportement d'une argile à l'autre. Les matériaux argileux sont des matériaux complexes et de nombreux compromis doivent être faits entre la réactivité et l'aspect du matériau final.

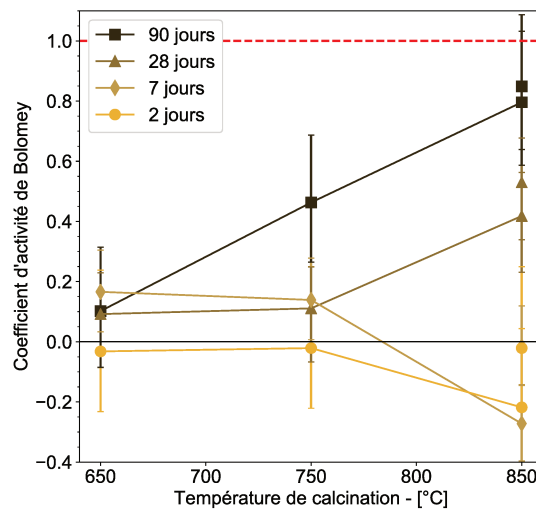
La différence de nature et de composition entre les argiles ACx et l'argile CC1 est largement visible et quantifiable en DRX ainsi que grâce à la RMN. Les argiles ACx sont

plus complexes que l'argile *CC1*, majoritairement composée de métakaolinite, car elles contiennent de la métakaolinite mais aussi de l'illite partiellement calcinée et de la calcite. L'étude présentée permettra de quantifier et comprendre les différences de comportement (micro- et macroscopique) en fonction de la nature de l'argile.

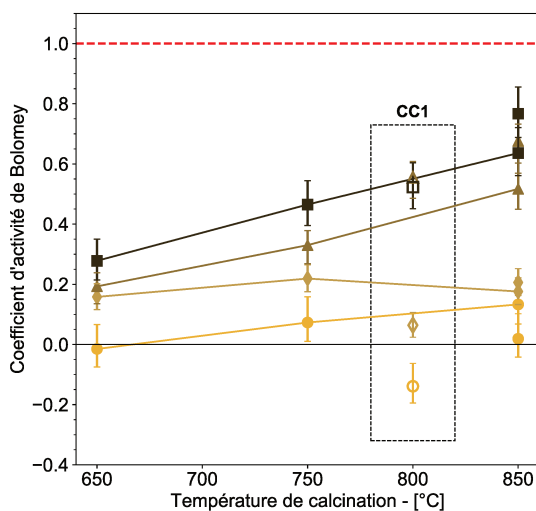
## I.5 Caractérisation des liants binaires

### I.5.1 Influence de la température de calcination

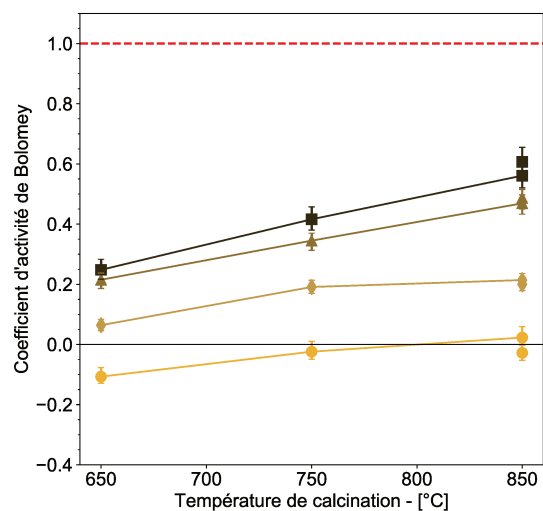
Pour déterminer l'influence de la température de calcination sur les propriétés mécaniques des liants binaires, les coefficients d'activité de Bolomey ont été calculés à partir des valeurs de résistances à la compression. Afin de couvrir une large gamme de compositions, trois taux de substitution ont été choisis pour les liants binaires : 10%, 25% et 40%. Pour chacun de ces taux de substitution, les 4 argiles *A650*, *A750*, *A850* et *A850r* ont été testées. L'argile calcinée *CC1* a été testée pour 25% de substitution uniquement.



(a) Taux de substitution 10%



(b) Taux de substitution 25%



(c) Taux de substitution 40%

FIGURE I.23 – Coefficient d'activité en fonction de la température de calcination

Les évolutions des coefficients de Bolomey pour chacun des taux de substitution sont données en fonction des températures de calcination de chaque argile sur les figures I.23a, I.23b et I.23c. Sur chacun des graphes, la ligne en pointillés rouges est tracée pour  $\chi_B = 1$ , elle représente la valeur du coefficient d'activité de Bolomey correspondant à une équivalence avec le ciment Portland CEM I 52.5 R (liant PC<sub>100</sub>).

D'après les résultats des figures I.23a, I.23b et I.23c, il est important de noter que les coefficients d'activité de Bolomey sont très rarement négatifs. Cette observation indique que quel que soit le taux de substitution et quelle que soit l'argile calcinée, ces matériaux de substitution n'ont pas un effet néfaste sur le mélange en termes de propriétés mécaniques. Ces figures illustrent aussi le fait que les deux argiles A850 et A850r ont la plupart du temps des coefficients d'activité de Bolomey supérieurs à ceux des liants composés avec les argiles A650 et A750; et ce quel que soit le taux de substitution du ciment. Il apparaît nettement que les propriétés mécaniques s'améliorent avec l'augmentation de la température de calcination sans que celle-ci ne dépasse 850°C. Ces résultats sont retrouvés dans beaucoup d'études [38, 39]. Une calcination à 850°C reste encore acceptable et ne détériore pas les performances de l'argile composite calcinée. Au-delà de 900°C, la métakaolinite se transforme progressivement en mullite (Brindley et al. [30]) et n'est plus aussi efficace dans une matrice cimentaire.

Sur la figure I.23b, les résultats montrent que le mélange avec l'argile CC1 (placée à la température de 800°C pour plus de lisibilité) se comporte de manière moins efficace au jeune âge. En effet, les coefficients d'activité de Bolomey aux échéances 2 et 7 jours sont inférieurs à tous les autres. Ces résultats pourraient être expliqués par le déficit en sulfates dans le mélange créé par la substitution du ciment par l'argile calcinée. Comme expliqué plus en détail dans le chapitre II, la substitution du ciment entraîne un déficit en sulfates dans le liant et modifie la réaction d'hydratation. Ces modifications augmentent avec la pureté de l'argile utilisée (Ferreiro et al. [55]). De plus, la teneur en sulfates d'un liant composé d'argile calcinée et de filler calcaire peut être optimisée afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [55]. Il semblerait toutefois qu'à ce stade, l'utilisation d'une argile en partie illitique a une influence relativement proche de celle d'une argile totalement kaolinitique. Aux échéances 28 et 90 jours, les propriétés du mélange contenant CC1 rattrapent les propriétés des autres mélanges.

De ces premiers résultats se dégage déjà une tendance confirmée par des études précédentes qui montre que la température de calcination d'une argile influe sur le comportement mécanique d'un liant binaire. Les meilleurs résultats mécaniques sont obtenus avec les argiles calcinées à 850°C.

La norme française NF EN 206/CN [74], définissant les critères de formulation des bétons en fonction de leur classe d'exposition, utilise des coefficients d'activité à prendre en compte en fonction de l'ajout présent dans le liant. Les valeurs de ces coefficients sont définies à 28 jours et varient d'un ajout à l'autre.

- filler calcaire : 0,25
- cendres volantes : de 0,40 à 0,60
- laitier : 0,90
- fumée de silice : 1

Ces coefficients, bien que non égaux au coefficient d'activité, sont directement reliés à l'activité de l'ajout au sein d'une matrice cimentaire et à son aptitude à réagir dans le liant.

Chaque ajout possède un coefficient  $k$  dont la valeur lui est propre [74]. La comparaison des coefficients d'activité des autres ajouts avec les valeurs de la figure I.23b à 28 jours indique que l'activité des liants contenant des argiles calcinées peut être similaire, voire supérieure, à l'activité du filler calcaire. Les argiles calcinées à 650 et 750°C ont des coefficients d'activité à 28 jours inférieurs à celui du filler calcaire. Les coefficients pris en compte pour le laitier et les fumées de silice sont meilleurs que ceux mesurés sur l'argile calcinée, et ce quelle que soit la température d'activation de l'argile. Enfin, les cendres volantes semblent être les ajouts dont l'activité se rapproche le plus de celle des argiles calcinées à 850°C (*CC1* inclus) étudiées ici. Les cendres volantes silico-alumineuses sont effectivement des additions pouzzolaniques, de composition chimique relativement proche des argiles calcinées. Leur activation est cependant plus lente, ce qui peut être mis en relation avec une microstructure différente et plus compacte.

### I.5.2 Influence du taux de substitution

Le coefficient d'activité de Bolomey est tracé en fonction du taux de substitution (figures I.24a, I.24b, I.24c et I.24d).

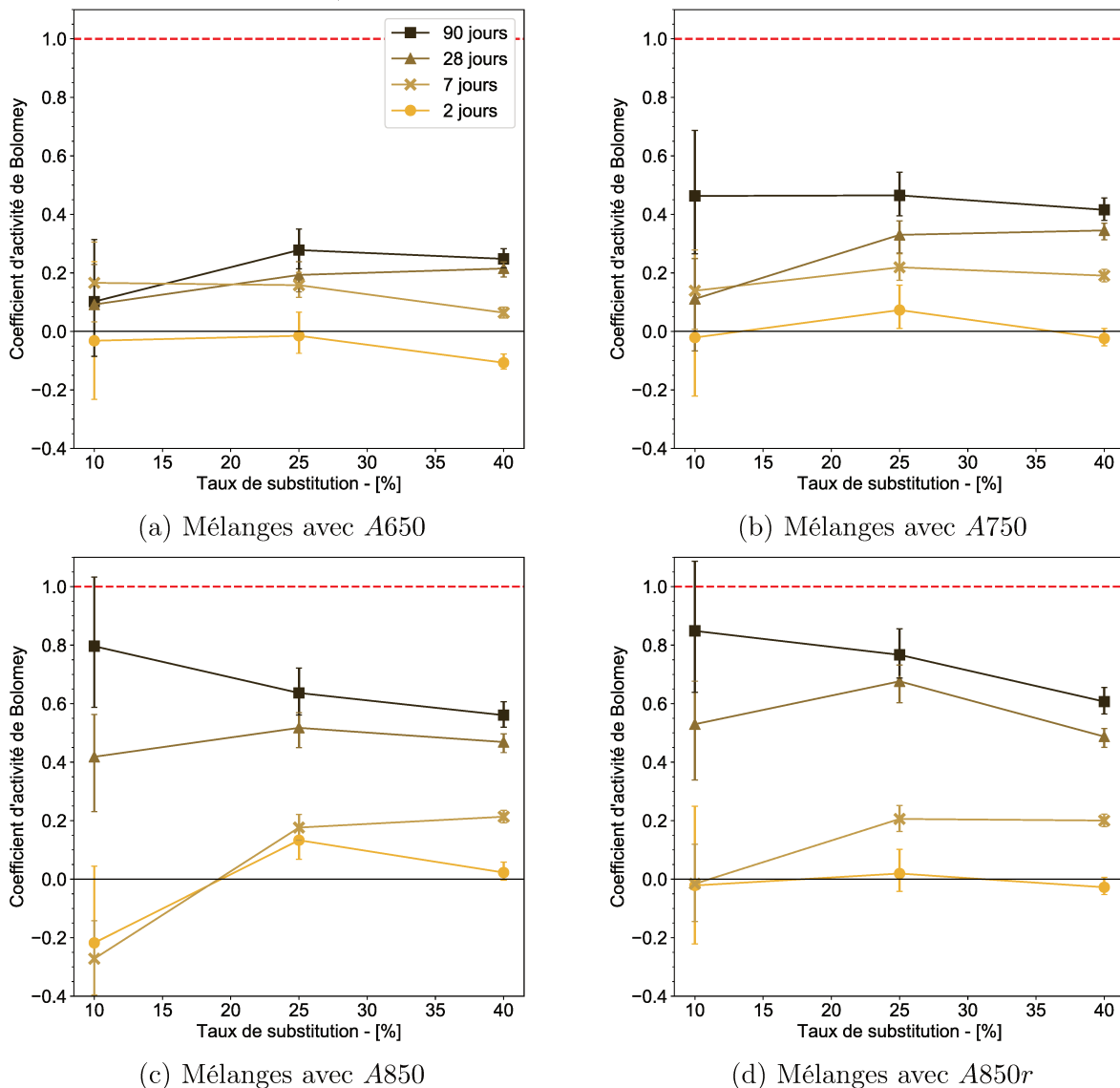


FIGURE I.24 – Coefficient d'activité en fonction du taux de substitution

De manière générale, le maximum du coefficient d'activité de Bolomey à 28 jours se dégage autour de 25% de substitution. Mais en considérant attentivement chacun des résultats, il faut remarquer que chaque mélange se comporte différemment.

Pour les liants composés avec les argiles *A750*, *A850* et *A850r*, les tendances sont similaires jusqu'à 28 jours : l'optimum des propriétés mécaniques se trouve autour de 25% et les coefficients d'activité sont inférieurs pour les taux de substitution 10 et 40%. A 90 jours, les tendances s'inversent et le maximum se trouve plutôt autour de 10% de substitution.

Sur les figures I.24, à 10% de substitution il est difficile de conclure tant la dispersion des valeurs est importante et se recoupe pour chacune des échéances. Comme expliqué dans le travail de thèse de Lenormand [75] l'incertitude de calcul du coefficient d'activité de Bolomey  $\chi_B$  augmente pour les faibles taux de substitution. Il apparaît en moyenne que le taux de substitution le plus favorable aux propriétés mécaniques est 25%.

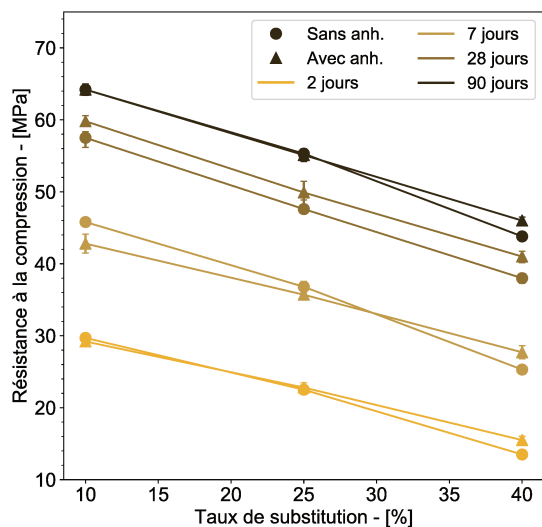
### I.5.3 Bilan intermédiaire

Les argiles calcinées à 850°C ont un meilleur impact sur les propriétés mécaniques des liants binaires, quel que soit le taux de substitution du ciment, par rapport aux argiles calcinées à 650 et 750°C. On observe un gain dans les résistances mécaniques particulièrement élevé entre 7 et 28 jours d'hydratation. Ces conclusions, en accord avec la plupart des études précédentes sur les argiles calcinées (Alujas et al. [38], Fernandez et al. [39], Ferreiro et al. [49]), étaient attendues et sont donc confirmées par les résultats des figures I.23 et I.24. Dans le cas des argiles composées de kaolinite et d'illite, il faut trouver un compromis concernant la température de calcination du matériau. En effet, la température de déshydroxylation de l'illite étant supérieure à celle de la kaolinite (Fernandez et al. [39]) il faudrait calciner plus fort le matériau pour tirer le maximum de potentiel de réactivité provenant de l'illite (Ferreiro et al. [49]). Or calciner une argile kaolinitique au-delà de 950°C induit la formation de mullite (Sanz et al. [31], Maia et al. [76]) et détériore la réactivité de l'argile. Dans le cas des argiles *A850* et *A850r*, des valeurs de coefficient d'activité de Bolomey plus élevées que celles du mélange avec l'argile kaolinitique sont atteintes pour un même taux de substitution, ce qui indique que la température de calcination choisie à 850°C permet de combiner la réactivité de la kaolinite calcinée avec celle de l'illite calcinée. Les argiles composées uniquement de kaolinite ne semblent pas être indispensables à ce stade de la formulation des liants aux argiles calcinées. De plus, dans une argile moins pure en kaolinite et présentant d'autres oxydes, la teneur en CaO de l'argile de départ peut aider, après calcination, à favoriser la réaction pouzzolanique [41].

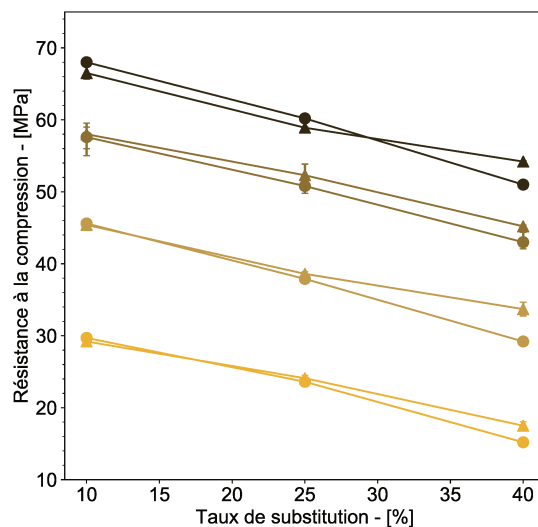
Au-delà d'un certain taux de substitution, les propriétés mécaniques des liants binaires commencent à décliner et l'effet de la dilution l'emporte sur l'effet chimique (réaction pouzzolanique de l'argile calcinée avec le ciment). Ces résultats sont observés pour les quatre argiles calcinées. Il est difficile de conclure sur l'existence d'un taux optimal en termes de propriétés mécaniques car les tendances sont différentes pour chacune des échéances. Toutefois, entre 10 et 25% de substitution les coefficients d'activité restent intéressants, par comparaison à d'autres additions minérales connues.

## I.5.4 Ajustement du taux d'anhydrite

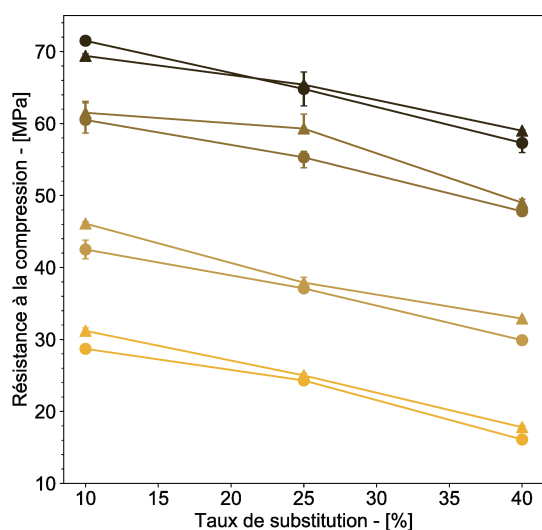
L'objectif de cette section est d'observer l'effet d'une correction en anhydrite des liants binaires sur les résistances à la compression. Ainsi, en partant du principe que toute l'anhydrite qui a été enlevée du liant par la substitution du ciment est ajoutée au mélange, les résultats des résistances à la compression sont donnés dans les figures I.25a, I.25b, I.25c et I.25d ci-dessous.



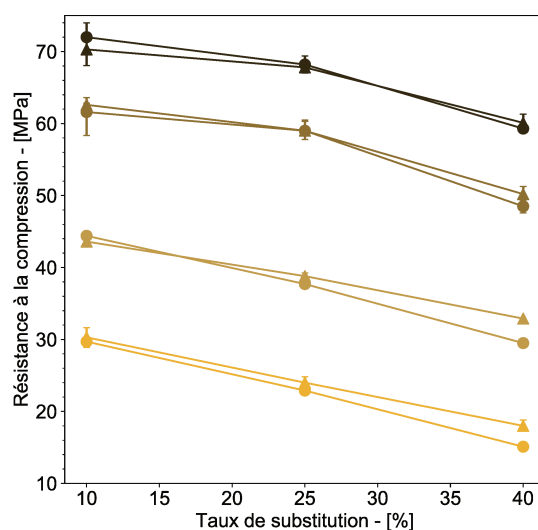
(a) Mélanges avec A650



(b) Mélanges avec A750



(c) Mélanges avec A850



(d) Mélanges avec A850r

FIGURE I.25 – Résistances à la compression en fonction du taux de substitution et du taux d'anhydrite ajouté au mélange

Les résultats des résistances à la compression pour les liants avec et sans anhydrite sont similaires. Le taux ajouté ne correspond pas à un optimum, et comme expliqué plus loin dans le chapitre II, un ajout trop important de sulfates peut même altérer les propriétés mécaniques des liants. Ce n'est pas le cas sur la figure I.25 mais le gain de résistance dû à l'ajustement en sulfates n'est tout de même pas observé. Une étude a été menée en parallèle comparant différents ajouts d'anhydrite, directement cobroyée avec le clinker, et

dont les résultats montrent un gain de 2 MPa à 2 jours sur les résistances à la compression. La différence entre un ajustement direct dans le clinker ou un ajout d'anhydrite au liant ciment+argile calcinée peut avoir un effet sur la réactivité de l'anhydrite. La difficile homogénéisation de tous les matériaux anhydres considérés, quand ils ne sont pas cobroyés, pourrait expliquer les résultats de la figure I.25. De plus, le cobroyage induit une granulométrie moyenne identique tandis que si les constituants sont broyés séparément, la différence de finesse peut également avoir un impact sur la réactivité.

## I.5.5 Rhéologie

### I.5.5.a Mesures instantanées

Les résultats des mesures instantanées pour les mélanges binaires sont donnés sous forme de graphe avec la représentation des courbes d'écoulement (figure I.26) et sous forme de tableau avec les valeurs des paramètres (tableau I.12).

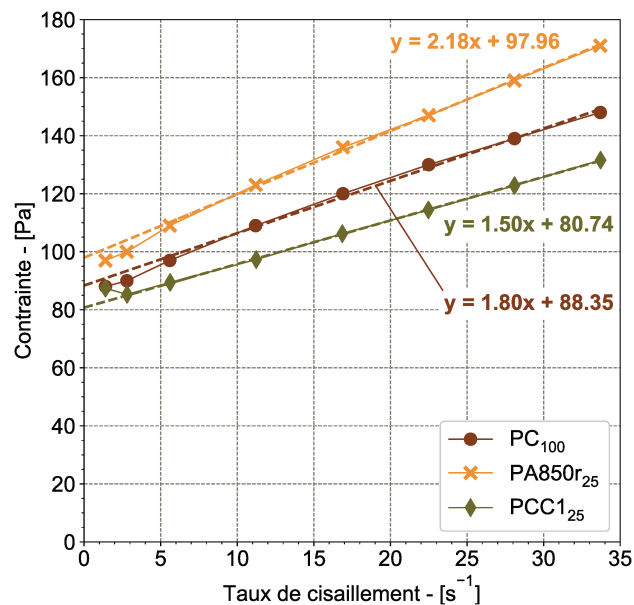


FIGURE I.26 – Courbes d'écoulement

Sur les courbes d'écoulement on lit les valeurs de la viscosité et du seuil de cisaillement grâce à l'interprétation de la partie linéaire correspondant au modèle de Bingham. Les résultats sont indiqués dans le tableau I.12 ci-dessous.

TABLEAU I.12 – Viscosité et seuil de cisaillement

	Viscosité [Pa.s]	Seuil de cisaillement [Pa]
PC <sub>100</sub>	1,80	88
PAr <sub>25</sub>	2,18	98
PCC1 <sub>25</sub>	1,50	81

Lorsque l'on passe d'un mélange composé de ciment Portland uniquement à un mélange binaire avec 25% d'argile calcinée A850r la viscosité et le seuil de cisaillement augmentent



(Muzenda et al. [60]). Ces résultats sont en accord avec la diminution de la compacité observée lors de la substitution du ciment (l'argile calcinée ayant une compacité plus faible que celle du ciment, cf tableaux I.6 et I.11).

Les résultats du mélange PCC1<sub>25</sub> en revanche ne sont pas en accord avec ce à quoi on aurait pu s'attendre. La viscosité et le seuil de cisaillement sont inférieurs à ceux des deux autres mélanges (le mélange de référence et le liant binaire avec l'argile A850r). De plus, l'évolution des paramètres rhéologiques ne suit pas l'évolution de la compacité, si on compare ces résultats avec le liant de référence PC<sub>100</sub>. Ces résultats s'expliquent par le fait que les liants testés en rhéologie contiennent du superplastifiant ajouté au dosage à saturation (0,3% pour PA<sub>r25</sub> et 0,8% pour PCC1<sub>25</sub>). Les valeurs du tableau I.12 montrent toutefois que l'utilisation d'un superplastifiant à ce dosage permet d'obtenir des comportements similaires entre liants très différents. Par défloculation, le superplastifiant modifie la structure granulaire du mélange, sa compacité et sa rhéologie sont donc également impactées (Phan et al. [77]).

### I.5.5.b Tenue rhéologique

Les figures I.27a et I.27b donnent l'évolution au cours du temps des paramètres rhéologiques (viscosité et seuil de cisaillement).

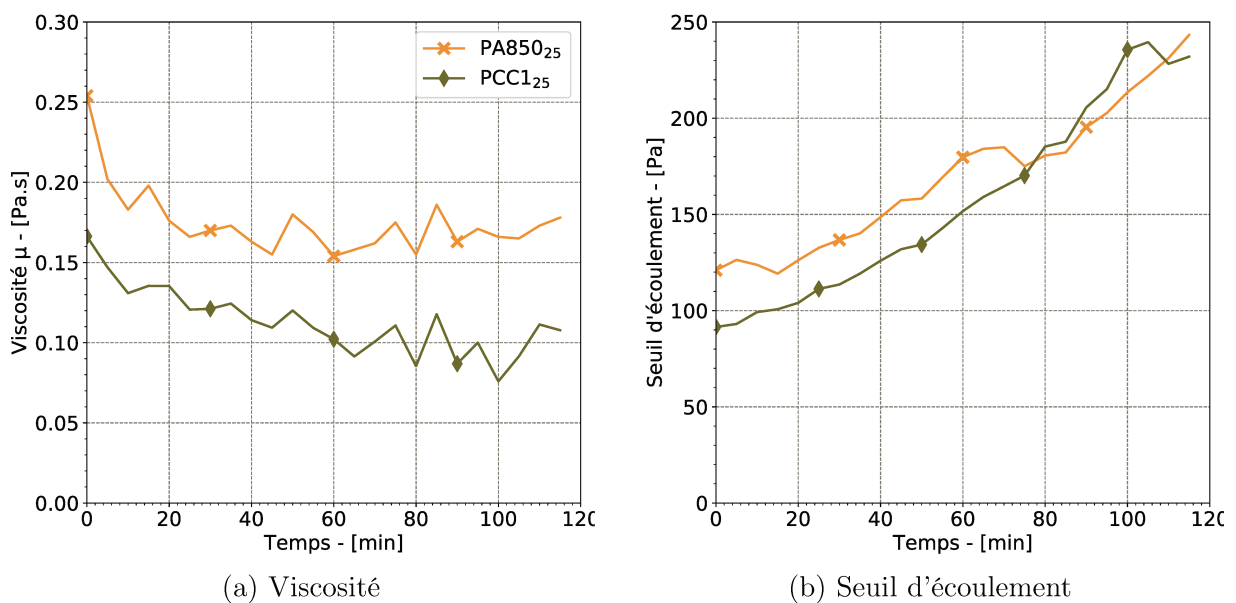


FIGURE I.27 – Evolution des paramètres d'écoulement au cours du temps

Mises à part les valeurs de la viscosité (biaisées par l'ajout de superplastifiant), les évolutions des paramètres pour les deux liants binaires étudiés sont très similaires. Après une légère diminution, la viscosité tend à se stabiliser autour d'une valeur moyenne. Le seuil de cisaillement augmente continuellement, les deux liants ayant des valeurs proches tout au long de l'essai.

### I.5.6 Bilan

L'étude mécanique et rhéologique sur les liants binaires à base d'argile calcinée montre dans un premier temps que pour une même argile la température de calcination du matériau est importante. Les résultats mécaniques sont différents en fonction de la température de calcination. La nature de l'argile influe également sur les résultats mécaniques. Une tendance est également observée concernant le taux de substitution mais sans distinguer nettement un optimum des propriétés pour un taux de substitution particulier. Toutefois il est important de prendre en compte le fait que l'incertitude de mesure pour les coefficients d'activité de Bolomey augmente avec la diminution du taux de substitution [75].

Les résultats des résistances à la compression sur les formules pour lesquelles le taux d'anhydrite a été ajusté ne montrent pas de nette différence avec les résultats des formules pour lesquelles la teneur en sulfates n'a pas été ajustée. Ces conclusions proviennent certainement du fait que l'optimisation du taux d'anhydrite n'a pas été réalisée en cobroyage du clinker.

Concernant les propriétés rhéologiques des mélanges binaires, on observe avec le mélange PA850r<sub>25</sub> l'évolution classique des paramètres pour un mélange contenant de l'argile calcinée par rapport à un mélange de référence contenant uniquement du ciment. En effet, la viscosité et le seuil de cisaillement sont plus importants pour ce mélange binaire que pour le mélange PC<sub>100</sub>. Cette évolution est largement due aux propriétés de l'argile calcinée, dont la demande en eau qui augmente la viscosité du liant. Le mélange contenant l'argile CC1 ne montre pas ces évolutions car pour des raisons pratiques l'étude a été réalisée sur des mélanges contenant du superplastifiant. Toutefois les résultats montrent qu'en présence de superplastifiant le comportement des mélanges contenant de l'argile calcinée se rapproche de celui contenant uniquement du ciment Portland.

## I.6 Caractérisation des liants ternaires

### I.6.1 Conception du plan de mélanges

En fonction des proportions admises dans la norme (décrites dans la section I.2.2.c), trois taux de substitution totale du ciment ont été fixés : 15%, 30% et 45%. Sur la figure I.28, les droites en pointillés marquent chacun des trois taux de substitution, les points ● représentent les points initiaux calculés par le plan de mélange tandis que les points × ont été ajoutés pour resserrer la discrétisation sur les droites en pointillés et raffiner l'étude.

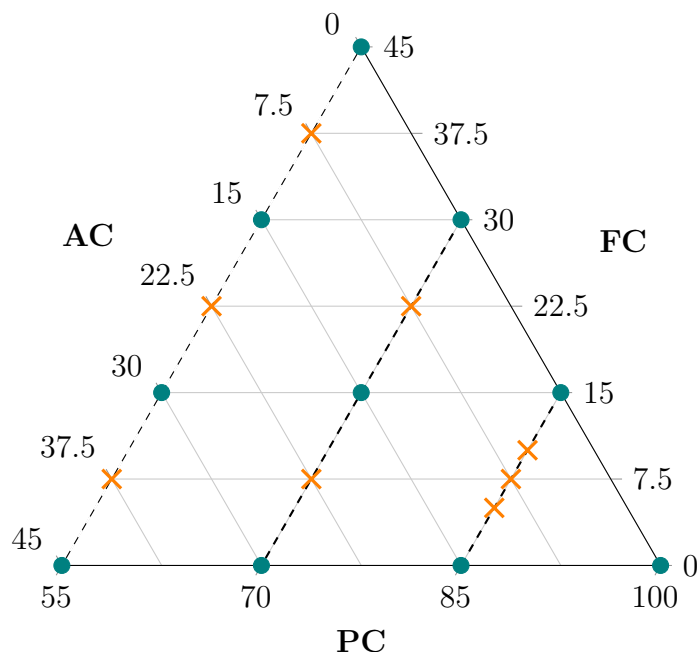
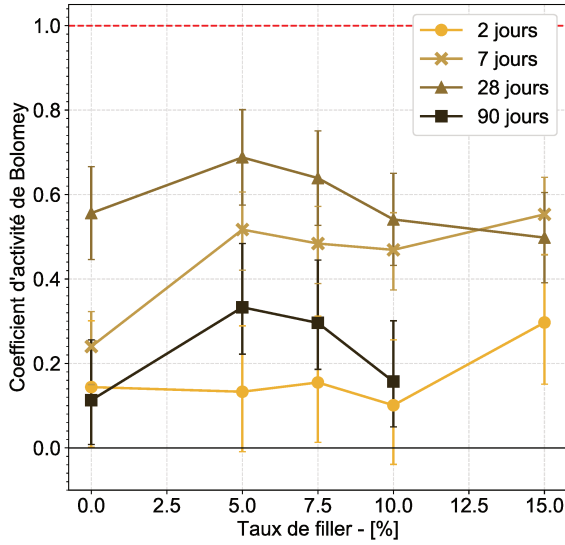


FIGURE I.28 – Plan de mélanges ternaires (proportions en % massique)

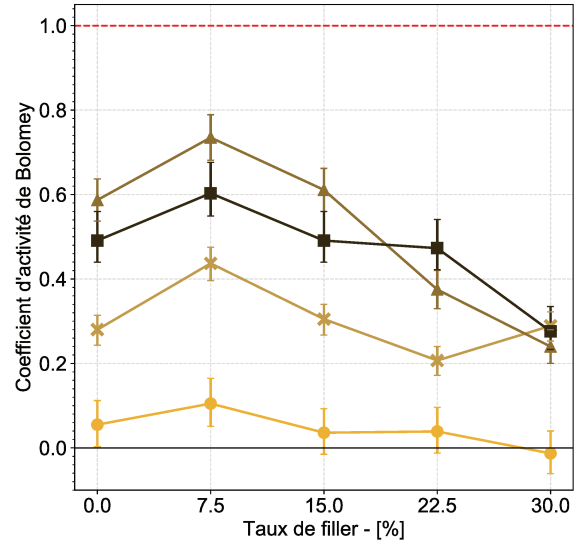
Afin de déterminer les formules optimales en termes de propriétés mécaniques, tous les points du plan d'expérience de la figure I.28 ont été réalisés avec l'argile A850. Contrairement aux liants binaires, tous les liants ternaires testés sur les essais de résistances à la compression sur mortier ont été ajustés en anhydrite. Cet ajustement suit le principe du schéma I.14 (l'ajout étant, dans le cas des liants ternaires, le mélange argile calcinée et filler calcaire).

### I.6.2 Coefficients d'activité de Bolomey

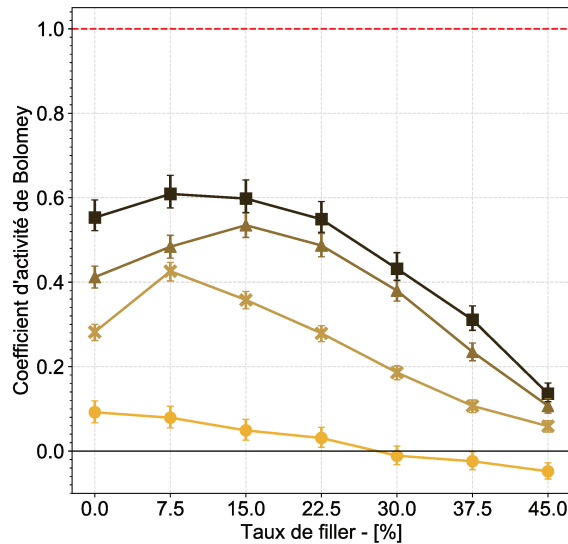
Les coefficients d'activité de Bolomey pour les 3 taux de substitution du ciment sont indiqués dans les figures I.29a, I.29b et I.29c. Les évolutions des coefficients sont données en fonction du taux de filler ajouté dans le liant. La substitution totale correspond au mélange filler calcaire et argile calcinée. Pour retrouver en chaque point la quantité d'argile calcinée présente dans le liant, il faut donc faire la différence entre la substitution totale et le taux de filler calcaire.



(a) Substitution totale : 15%



(b) Substitution totale : 30%



(c) Substitution totale : 45%

FIGURE I.29 – Evolution du coefficient d'activité de Bolomey en fonction du filler calcaire

Ces premiers résultats illustrent le fait que la présence d'un optimum de résistances mécaniques est plus nette pour les taux de substitution 30 et 45%. Les figures I.29b et I.29c affichent les mêmes tendances dans l'évolution du coefficient d'activité de Bolomey.

Tout d'abord, les résultats des trois liants contenant uniquement du filler calcaire sont étudiés. L'effet de nucléation du filler calcaire à court terme est visible pour 15% de substitution (figure I.29a) uniquement. Cet effet est légèrement observé pour le liant contenant 30% de filler calcaire à 7 jours. A plus long terme, les valeurs des coefficients d'activité retenues pour le liant contenant 30% de filler calcaire sont représentatives des valeurs généralement obtenues avec du filler. En effet, le coefficient d'activité du filler calcaire est proche de 0,2 ou 0,3. Dans le cas du liant contenant 45% de filler calcaire, les valeurs du graphique de la figure I.29c sont légèrement inférieures à ce qui pourrait être attendu habituellement. Ces observations peuvent être expliquées par l'effet de dilution très largement amplifié en présence de filler calcaire, qui joue alors un rôle de remplissage altérant les pro-

propriétés mécaniques (Vance et al. [78]). Dans le cas du liant contenant 45% de filler calcaire, cet effet prend le dessus par rapport aux liants en contenant 15 et 30%. Les effets induits par la présence de filler calcaire dans un liant peuvent être multiples. Les deux principaux couramment relevés sont l'effet de nucléation, agissant principalement à court terme, et l'effet de dilution. Dans les liants à 30 et 45% de substitution les valeurs associées aux liants contenant uniquement de l'argile calcinée sont supérieures à celles des liants contenant uniquement du filler calcaire. Pour les forts taux de substitution l'effet de dilution du filler calcaire est exacerbé et la réaction pouzzolanique dans les liants contenant l'argile calcinée permet l'augmentation des propriétés mécaniques.

Les valeurs des coefficients d'activité de Bolomey les plus élevées sont observées pour les liants ternaires, contenant à la fois du filler calcaire et de l'argile calcinée. L'interaction entre ces deux matériaux se traduit par la formation de nouveaux produits d'hydratation (comme expliqué dans le chapitre II). Ces nouveaux produits d'hydratation sont responsables des propriétés mécaniques intéressantes des liants ternaires [48, 55, 78].

### I.6.3 Détermination des formules optimales

Les graphes de la figure I.30 donnent les valeurs des coefficients d'activité de Bolomey au cours du temps et en fonction du taux d'argile calcinée, de filler et de ciment.

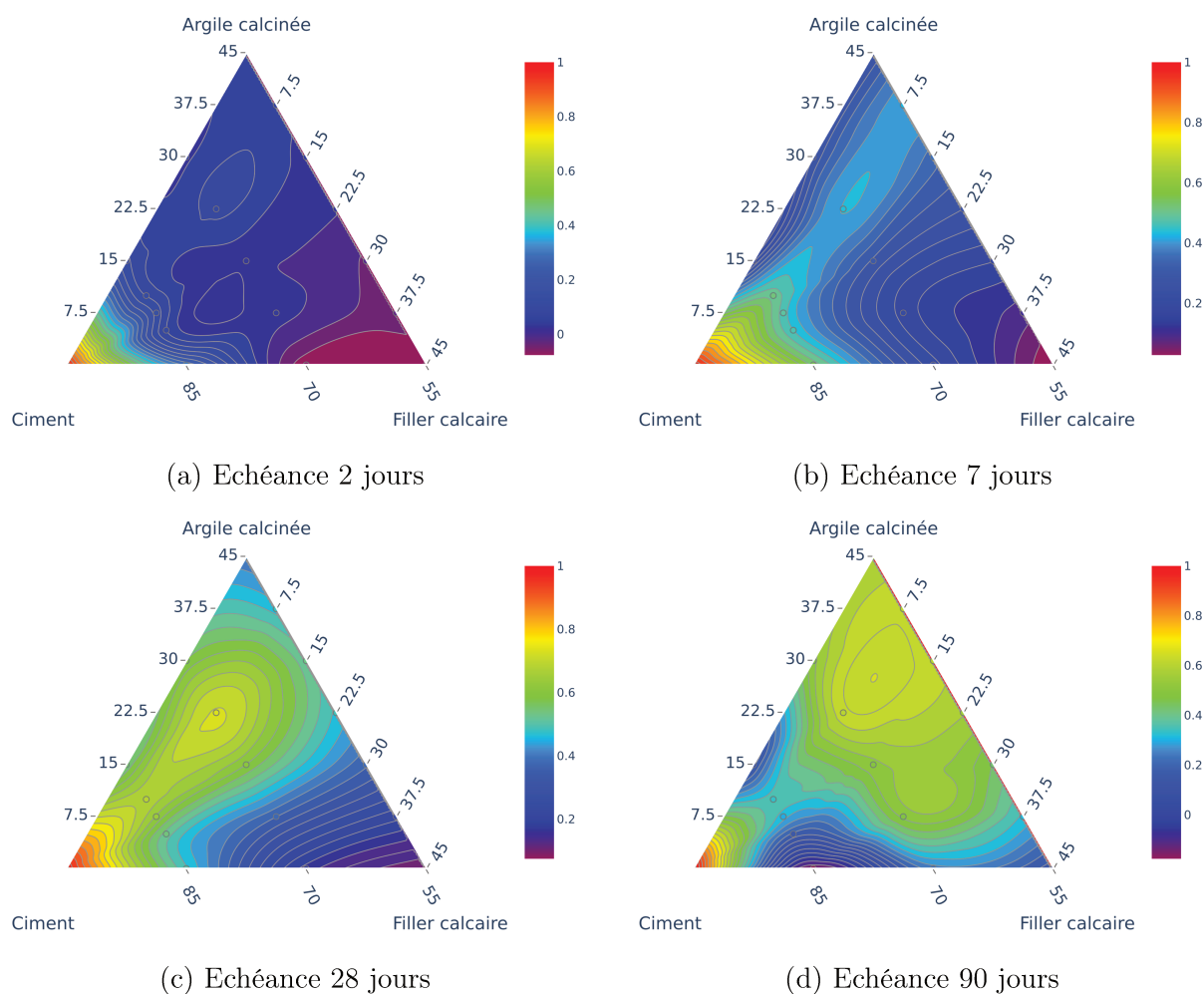


FIGURE I.30 – Evolution du coefficient d'activité en fonction du temps

Les résultats des résistances à la compression brutes sur les mortiers normalisés contenant les liants ternaires sont donnés en annexe C.

Les figures I.30 montrent un décalage de l'optimum des propriétés mécaniques au cours du temps. En effet, à court terme les propriétés mécaniques les plus intéressantes (i.e. celles qui se rapprochent le plus de  $\chi_B = 1$ ) sont celles des mélanges ayant des taux de substitution du ciment relativement faibles (avec des taux d'argile calcinée et de filler calcaire peu élevés également). Au fur et à mesure que l'hydratation progresse, les valeurs intéressantes se décalent et concernent un domaine plus vaste. A 28 jours d'hydratation par exemple, on obtient des résultats intéressants pour les mélanges dans lesquels 30% du ciment est substitué. A cette échéance-là également, les optima se décalent dans le sens d'une augmentation de la teneur en argile calcinée et filler calcaire, passant par exemple du point (85:10:5) à 7 jours au point (70:22, 5:7, 5) à 28 jours, dans le système de coordonnées ( $PC:AC:FC$ ).

La figure I.30 illustre également que quelle que soit l'échéance, les mélanges ayant les moins bonnes propriétés mécaniques sont ceux contenant uniquement le ciment et le filler calcaire. Le filler calcaire, comme expliqué plus haut, a des interactions chimiques mineures avec le ciment (au moins en termes de gains mécaniques) et induit principalement un effet de dilution.

Après avoir choisi une argile calcinée parmi les 4 issues du même matériau brut grâce aux résultats mécaniques des liants binaires, l'étude mécanique sur les liants ternaires a pour but de sélectionner deux compositions qui serviront pour l'étude de la durabilité des bétons. Le choix de ces compositions s'est effectué en déterminant, pour deux taux de substitution totale du ciment, les optima en termes de propriétés mécaniques. Comme vu précédemment sur les graphes de la figure I.29, les résultats en fonction du taux de filler calcaire dans le liant font ressortir la présence de formules optimales. Les deux compositions de liants choisies ont été déterminées suivant les valeurs des résistances à la compression à l'échéance 28 jours (figure I.31).

Les sommets correspondant aux formules optimales sur le graphique de la figure I.30c se retrouvent sur la figure I.31. L'objectif industriel étant de substituer une proportion significative du ciment, on s'intéresse sur la figure I.31 aux taux de substitution 30 et 45%. Comme indiqué sur le graphique, les deux formules choisies sont les suivantes :

1. 22,5% A850 - 7,5% filler calcaire - 70% ciment Portland
2. 30% A850 - 15% filler calcaire - 55% ciment Portland

Ces liants ternaires seront étudiés dans les chapitres suivants en termes de réactions d'hydratation et de durabilité des bétons.

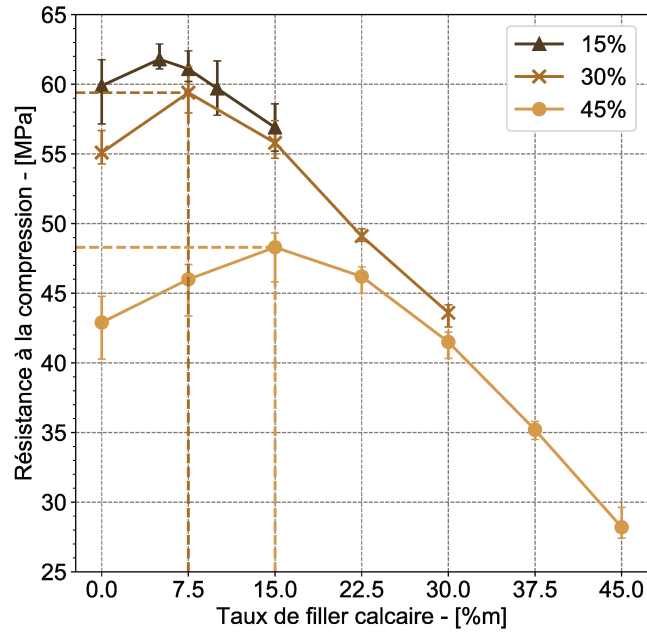


FIGURE I.31 – Résistances à la compression à 28 jours en fonction du taux de filler calcaire

#### I.6.4 Influence de la nature de l'argile

La nature de l'argile brute puis utilisée après calcination dans les liants hydrauliques a un effet sur les propriétés mécaniques des liants étudiés. Le graphe de la figure I.32 donne les valeurs des résistances à la compression au cours du temps pour des liants ternaires avec l'argile *A850* et l'argile *CC1*. Les types de liants ternaires étudiés sont ceux choisis précédemment (substitution totale de 30 et 45%).

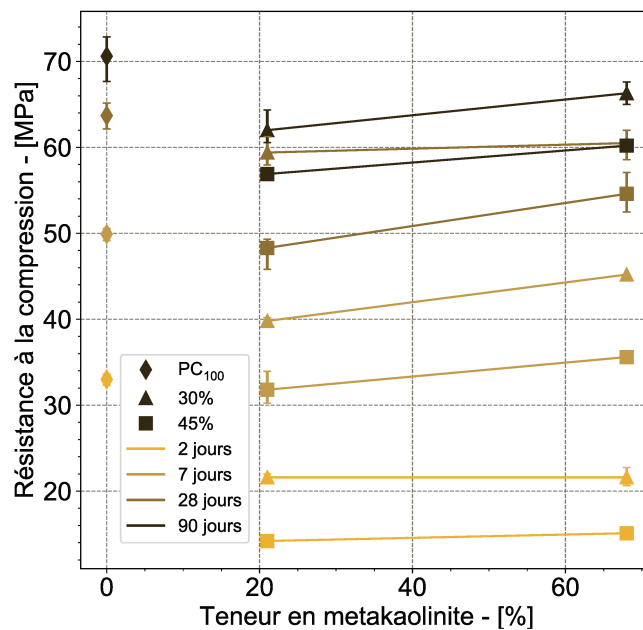


FIGURE I.32 – Comparaisons des résistances à la compression pour des mélanges ternaires

La figure I.32 montre d'une part que quelles que soient la nature de l'argile et l'échéance considérée, les propriétés mécaniques sont meilleures pour les liants à 30% de substitution qu'à 45%. D'autre part, aux échéances 7, 28 et 90 jours, une augmentation des résistances mécaniques est effectivement observée lorsque l'on passe du mélange avec l'argile A850 à celui avec l'argile CC1 - donc du mélange contenant le moins de métakaolinite à celui en contenant le plus. Ces différences ne sont pas significatives à court terme.

## I.6.5 Bilan intermédiaire

L'intérêt des liants ternaires par rapport aux liants binaires est démontré à travers les résistances mécaniques. Bien qu'il ne soit pas nettement défini pour toutes les échéances, la présence d'un optimum sur chacune des courbes est déterminée, ce qui illustre le fait que certains liants ternaires étudiés ont de meilleures propriétés mécaniques que les liants binaires associés. Un des objectifs du chapitre 2 est d'expliquer cette différence de comportement entre les liants binaires et les liants ternaires notamment en analysant les phénomènes microstructuraux et les réactions d'hydratation.

Plusieurs études rapportent le fait que pour qu'un liant ternaire possède des propriétés mécaniques intéressantes il faut que l'argile calcinée soit de nature kaolinitique (Avet et al. [45]). Ce résultat n'est pas vraiment confirmé dans notre cas car l'argile A850 produit des résultats similaires à ceux de l'argile CC1 au sein d'un liant ternaire. Si on compare les deux mélanges au mélange de référence  $PC_{100}$  il s'avère que quelle que soit l'échéance le mélange  $PC_{100}$  a des résistances mécaniques toujours plus élevées que celles des mélanges ternaires à 30 et 45% de substitution totale et ce quelle que soit l'argile calcinée utilisée.

## I.6.6 Etude rhéologique

### I.6.6.a Paramètres d'écoulement

La courbe d'écoulement obtenue pour le mélange ternaire  $PA_{30}FC_{15}$  est donnée sur la figure I.33 ci-dessous.

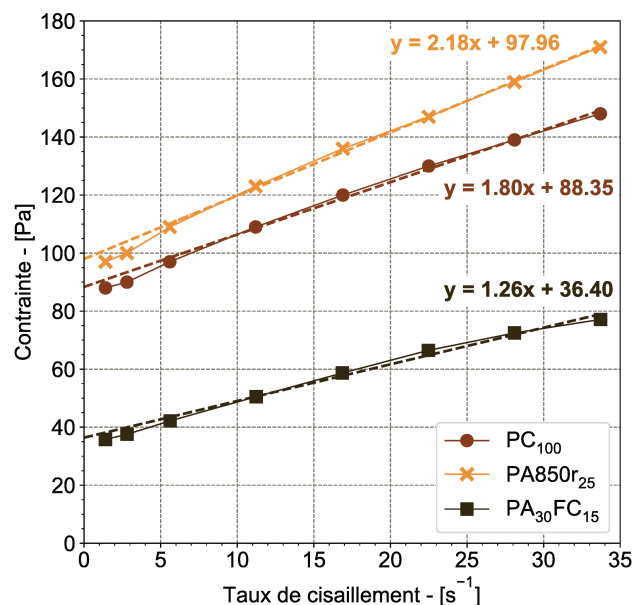


FIGURE I.33 – Courbes d'écoulement



Les courbes d'écoulement des mélanges  $PC_{100}$  et  $PA850_{25}$  ont été représentées sur la figure I.33 pour comparaison.

Comme indiqué précédemment, les valeurs des paramètres d'écoulement (viscosité et seuil) sont déterminées grâce à la courbe d'écoulement. De même que pour les liants binaires, ces mélanges (excepté  $PC_{100}$ ) contiennent du superplastifiant (au dosage à saturation, cf annexe A). Le tableau I.13 rapporte les valeurs mesurées.

TABLEAU I.13 – Viscosité et seuil de cisaillement

	Viscosité [Pa.s]	Seuil de cisaillement [Pa]
<b>PC<sub>100</sub></b>	1,80	89
<b>PA850<sub>25</sub></b>	2,18	98
<b>PCC1<sub>25</sub></b>	1,50	81
<b>PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub></b>	1,26	36

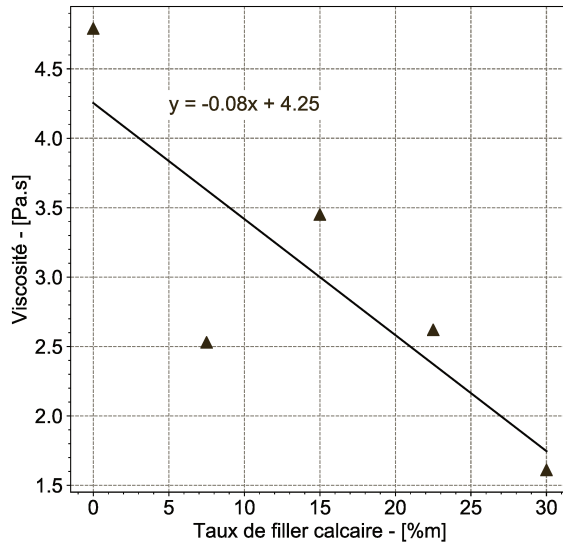
Les résultats présentés sur la figure I.33 et dans le tableau I.13 montrent que les paramètres d'écoulement (viscosité et seuil) du mélange ternaire sont inférieurs à ceux de tous les autres mélanges (référence et binaires). Ces résultats doivent être analysés en tenant compte de la présence de superplastifiant dans chacun des mélanges avec des ajouts.

#### I.6.6.b Influence du filler calcaire

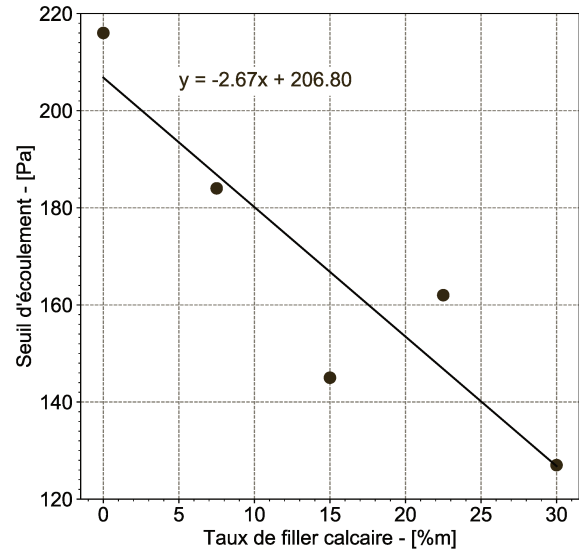
Par rapport à un mélange binaire composé uniquement de ciment et d'argile calcinée, un liant ternaire a des propriétés à l'état frais plus intéressantes car se rapprochant de celles d'un ciment seul. En effet, comme le montre la récente étude de Muzenda et al. [60], la présence de filler calcaire dans les liants ternaires permet une modification des paramètres d'écoulement (diminution de la viscosité et du seuil d'écoulement). Même si le filler calcaire est présent en faible quantité, les paramètres d'écoulement seront toujours plus faibles que ceux d'un mélange binaire composé de ciment et d'argile calcinée.

Les figures I.34a et I.34b donnent l'évolution des paramètres d'écoulement en fonction de la teneur en filler calcaire dans un mélange composé d'argile et de ciment. Les mélanges effectués sont des liants ternaires dont le taux de substitution total (argile calcinée + filler calcaire) est de 30%. Les résultats représentés sur la figure I.34 sont obtenus sur des mélanges ne contenant pas de superplastifiant.

Avec l'augmentation de la teneur en filler calcaire dans le mélange une diminution de la viscosité ainsi que du seuil de cisaillement est observée. Ces résultats indiquent que la présence de filler calcaire vient fluidifier le liant ternaire [60]. L'ajout du filler calcaire contrebalance la demande en eau importante des argiles calcinées et permet d'améliorer les propriétés à l'état frais sans forcément ajouter du plastifiant.



(a) Evolution de la viscosité



(b) Evolution du seuil d'écoulement

FIGURE I.34 – Evolution des paramètres rhéologiques en fonction du taux de filler calcaire

On remarque, par rapport aux valeurs données dans le tableau I.13, que les paramètres d'écoulement des mélanges binaires et ternaires sont largement supérieurs aux paramètres d'écoulement d'un mélange de référence contenant uniquement du ciment. Cela indique que la présence de filler calcaire n'est pas totalement suffisante pour combler la forte augmentation de viscosité due principalement à la demande en eau de l'argile calcinée. Les tendances des graphes de la figure I.34 montrent que la valeur de la viscosité pour le liant contenant uniquement 30% de filler calcaire est similaire à celle du liant de référence PC<sub>100</sub> mais que le seuil de cisaillement est plus élevé. La demande en eau du filler calcaire étant légèrement supérieure à celle du ciment Portland, les propriétés à l'état frais d'un liant contenant du filler calcaire sont forcément altérées. La viscosité mesurée est similaire à un liant contenant 100% de ciment Portland mais la force à appliquer pour déclencher l'écoulement est plus importante.

Les évolutions de la viscosité et du seuil d'écoulement en fonction du filler calcaire ne suivent pas les mêmes évolutions que les résistances mécaniques. En effet, il existe un optimum de résistances mécaniques quel que soit le taux de substitution tandis que les paramètres rhéologiques diminuent linéairement avec le taux de filler calcaire. Lors de la formulation de liants ternaires des compromis devront être trouvés afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques sans altérer les propriétés rhéologiques qui sont très importantes. Les résultats de l'étude rhéologique sur les liants binaires indiquent que l'utilisation d'un superplastifiant adapté permet de s'affranchir en partie de l'impact de l'argile calcinée sur la demande en eau du liant.

## I.7 Conclusion

Dans ce premier chapitre ont été exposées les principales caractéristiques des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse. Les principales orientations choisies ont été justifiées sur la base de données expérimentales. Les propriétés mécaniques confirment, pour les liants binaires, l'augmentation des résistances en fonction de la température de calcination de

l'argile, quel que soit le taux de substitution. Les températures optimales de calcination se situent entre 800 et 900°C et c'est pour cette raison que les argiles calcinées *A650* et *A750* ne seront pas prises en compte dans les études menées pour les chapitres II et III. L'utilisation de ces deux argiles a permis de montrer les effets de la température de calcination sur les propriétés mécaniques d'un liant hydraulique, ce qui était l'objectif de cette étude. Dans les chapitres II et III seront abordées les questions de processus d'hydratation et de durabilité, et le choix a été fait de se concentrer sur les argiles calcinées à 850°C (*A850*, *A850r* et *CC1*), qui donnent les meilleurs résultats en termes de propriétés mécaniques. Ce choix est motivé aussi en partie par la comparaison entre deux argiles calcinées de nature différente. En plus de l'effet de la température de calcination, le chapitre I met en lumière le rôle de la nature des matériaux argileux bruts sur les propriétés du liant. Le chapitre II permettra de continuer la comparaison entre *A850* et *CC1* en se concentrant sur l'aspect hydratation et l'influence de la composition de l'argile sur les réactions d'hydratation. L'argile calcinée *A850* provient d'une argile brute ayant une composition minéralogique plus complexe que celle produisant *CC1*. La teneur plus importante en métakaolin dans *CC1* la rapproche davantage du type d'argile calcinée habituellement étudié dans la littérature et disponible commercialement.

Dans le cas des liants ternaires, composés de ciment Portland, d'argile calcinée et de filler calcaire, la présence d'un optimum de résistance mécanique en fonction du taux de substitution du ciment est constatée. Ces points remarquables nous ont permis de déterminer deux compositions de liants ternaires spécifiques, qui seront étudiées plus en détail dans les chapitres II et III. De plus, cette étude mécanique sur les liants ternaires a permis de comparer les comportements de deux argiles calcinées de natures différentes au sein d'une matrice cimentaire. On remarque que les liants ternaires possédant des propriétés mécaniques similaires à celles du mélange de référence sont ceux composés de l'argile calcinée dont la teneur en métakaolinite est la plus élevée. Ces résultats sont cohérents avec les études précédentes [25, 48, 79]. Toutefois, les résultats obtenus avec l'argile calcinée *A850* (produite à partir d'une argile composée de kaolinite et d'illite) sont plus prometteurs que ne le laissait prédire sa teneur en métakaolinite. D'après les études de Scrivener et al. [25], pour obtenir des résultats mécaniques similaires à un ciment de référence à 28 jours, l'argile utilisée dans un liant ternaire LC<sup>3</sup>-50 doit contenir au moins 40% de kaolinite calcinée. Toutefois, les résultats présentés dans l'étude de Scrivener et al. sont comparés à un ciment CEM I 42.5 R, dont les résistances mécaniques sont plus faibles que celles du ciment CEM I 52.5 R utilisé dans la présente étude. La présence de filler calcaire dans les liants composés d'argile calcinée améliore les propriétés mécaniques, et ce même en présence d'une argile composite.

De manière générale, les propriétés à l'état frais peuvent être considérablement modifiées en passant d'un ciment seul à un liant à base d'argile calcinée. On remarque ici également que les paramètres tels que la viscosité plastique et le seuil de cisaillement augmentent avec l'ajout d'argile calcinée dans le liant. Ce résultat n'est pas vérifié dans certains cas car les mélanges contenaient du superplastifiant (au dosage à saturation, expliqué en annexe A), sans superplastifiant les mesures rhéologiques n'auraient pas été possibles. Ce problème se pose principalement pour le cas des mélanges binaires où l'utilisation d'un plastifiant est requise pour faire face à la dégradation des propriétés du matériau à l'état frais. Dans le cas des liants ternaires, on peut compter sur l'ajout de filler calcaire pour abaisser les valeurs de viscosité et de seuil d'écoulement et ainsi retrouver des propriétés similaires à celles d'un mélange référence contenant uniquement du ciment. Dans certains cas il est toutefois nécessaire d'ajouter du plastifiant dans les mélanges ternaires.

Les compositions de liants binaires et ternaires peuvent être optimisées mais plusieurs critères entrent en jeu et il est difficile de tous les satisfaire. Bien que les propriétés mécaniques soient le principal levier pour la formulation de liants hydrauliques, il est également important de prendre en considération les propriétés à l'état frais afin de garder la facilité de mise en place des futurs bétons.

Après avoir vu que les argiles calcinées, en fonction de leur nature, leur température de calcination et de leur combinaison ou non avec du filler calcaire, avaient un impact sur les propriétés mécaniques des liants hydrauliques, le chapitre suivant sera consacré à l'étude de l'hydratation des liants binaires et ternaires. Cette étude va permettre de quantifier et comprendre les différences entre les deux argiles calcinées *A850* et *CC1* en termes de réactions d'hydratation. La présence de l'optimum de résistance mécanique pour les liants ternaires interroge sur les mécanismes d'hydratation et la synergie entre l'argile calcinée et le filler calcaire. Dans un liant binaire, l'activité pouzzolanique de l'argile calcinée permet dans des cas bien précis d'obtenir des résistances à la compression supérieures à celles obtenues avec un liant contenant uniquement du ciment Portland. Dans les liants ternaires, la présence combinée d'argile calcinée et de filler calcaire semble exacerber la réaction pouzzolanique et produire en parallèle de nouveaux hydrates responsables des meilleures propriétés mécaniques. Le chapitre II se concentre sur l'étude des produits et mécanismes d'hydratation dans les liants binaires et ternaires afin d'expliquer les comportements observés dans le chapitre I.



# Chapitre II

## Mécanismes d'hydratation des liants binaires et ternaires

### Sommaire

---

<b>II.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>62</b>
<b>II.2</b>	<b>Etat de l'art</b>	<b>63</b>
II.2.1	La réaction pouzzolanique et les liants binaires	63
II.2.2	Les liants ternaires à faible taux de clinker	64
II.2.3	Techniques expérimentales	66
<b>II.3</b>	<b>Programme expérimental</b>	<b>67</b>
II.3.1	Objectifs	67
II.3.2	Matériaux	67
<b>II.4</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>68</b>
II.4.1	Arrêts d'hydratation et techniques associées	68
II.4.2	Calorimétrie isotherme	71
<b>II.5</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>72</b>
II.5.1	Identification des produits d'hydratation	72
II.5.2	Hydratation du clinker	82
II.5.3	Avancement global des réactions d'hydratation	85
II.5.4	Relation entre hydratation, microstructure et propriétés mécaniques	88
II.5.5	Influence du taux d'anhydrite	90
<b>II.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>96</b>

---

## II.1 Introduction

Les résultats obtenus dans le chapitre I mettent en évidence des différences de comportement des matériaux en fonction de leur origine et de leur composition. En termes de propriétés mécaniques, la faisabilité des liants ternaires à base d'argile calcinée et de filler calcaire a été confirmée. L'effet de la température de calcination d'une même argile a également été illustré à travers l'étude des résistances mécaniques et un optimum de résistances à la compression apparaît en effet avec la température. Les résultats du chapitre I sont cohérents avec la littérature, dans une certaine mesure, et confirment que la composition et les propriétés de l'argile calcinée utilisée jouent un rôle primordial dans les propriétés mécaniques des liants considérés. En effet, la comparaison entre deux argiles calcinées à la même température mais provenant de deux argiles brutes différentes a montré que la forte teneur en métakaolinite dans le matériau favorisait le développement de meilleures propriétés mécaniques. Toutefois, les résultats obtenus dans le chapitre I indiquent que l'utilisation d'une argile à la composition plus complexe, contenant à la fois de la kaolinite et de l'illite, possède un fort potentiel. La comparaison entre les liants binaires et ternaires a en effet permis de mettre en lumière que l'argile calcinée contenant à l'état brut de la kaolinite et de l'illite réagissait mieux dans un liant ternaire en combinaison avec un filler calcaire, que dans un liant binaire.

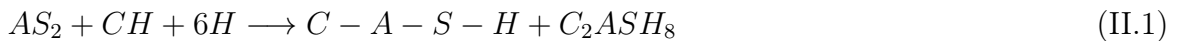
Les résistances mécaniques des matériaux cimentaires résultent directement des phases formées au cours de l'hydratation. Après l'étude des propriétés mécaniques de nombreux systèmes dans le chapitre I, le chapitre II est consacré à l'étude des réactions d'hydratation et aux différents paramètres pouvant influencer sur leur déroulement. A l'aide des résultats du chapitre I une température de calcination a été retenue et les essais du chapitre II seront réalisés sur les deux argiles calcinées à 850°C, *A850* et *CC1*. Les études qualitatives et comparatives menées dans le chapitre II ont pour objectif de déterminer l'influence de la nature de l'argile calcinée et du type de liant sur le cortège et l'assemblage des hydrates. La réaction pouzzolanique entre la portlandite et l'argile calcinée peut être influencée par divers paramètres et plusieurs études montrent qu'elle est moins intense en présence d'une argile calcinée contenant moins de métakaolinite. De plus, en présence de filler calcaire, de nouveaux produits d'hydratation apparaissent, résultant de la synergie entre l'argile calcinée et le calcaire. Enfin, la présence d'alumine réactive dans les argiles calcinées peut également modifier la structure des C-S-H, principaux produits d'hydratation responsables des résistances mécaniques. L'incorporation de l'aluminium dans les chaînes silicatées des C-S-H peut ainsi donner lieu à la formation de C-A-S-H. Certains hydrates sont cristallins et peuvent être aisément détectés et quantifiés, mais d'autres sont amorphes (comme les C-(A-)S-H par exemple) et l'étude de leur composition peut s'avérer plus compliquée.

Du cortège d'hydrates à l'étude de la phase amorphe, différentes techniques d'analyse sont utilisées dans ce chapitre dans le but de discerner les différents mécanismes d'hydratation. L'identification et la quantification des hydrates formés dans différents systèmes permettront de mettre en évidence les points communs et les différences de comportement d'une argile calcinée à la composition complexe, en comparaison avec une argile calcinée principalement composée de métakaolinite.

## II.2 Etat de l'art

### II.2.1 La réaction pouzzolanique et les liants binaires

Le métakaolin (noté  $AS_2$ ), et plus généralement les argiles calcinées, sont des pouzzolanes dites de synthèse (en opposition aux pouzzolanes naturelles) puisqu'elles obtiennent leur réactivité pouzzolanique après traitement thermique d'un matériau (pour le métakaolin, après traitement thermique de la kaolinite). La réaction pouzzolanique caractérise la réaction entre la pouzzolane et la matrice cimentaire (Taylor [1]). La silice et l'alumine réactives de l'argile calcinée réagissent avec l'hydroxyde de calcium produit par l'hydratation du ciment. Les silicates et aluminates réagissent avec les ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  et précipitent pour former des C-(A)-S-H et de la strätlingite ( $C_2ASH_8$ ), suivant l'équation :



D'après plusieurs études [46, 80] la strätlingite ne peut se former qu'une fois toute la portlandite consommée ou que la capacité d'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H est atteinte.

Pour éviter les pertes de résistances mécaniques considérables, la substitution du clinker est limitée par la formation et donc l'épuisement de la portlandite dans le liant ([2, 81]). Si toute la portlandite est consommée par le métakaolin au cours de la réaction pouzzolanique, le liant perd alors une partie de ses propriétés mécaniques et la substitution n'est plus intéressante. En fonction de la composition du ciment et celle du métakaolin, il est possible de déterminer le taux de substitution du clinker,  $p$ , nécessaire pour consommer toute la portlandite produite (équation II.2, [2]).

$$\alpha \times \frac{\beta}{M_{AS_2}} \frac{p}{1-p} = (3-n)(1-p) \times \frac{\%_{C_3S}}{M_{C_3S}} + (2-n)(1-p) \times \frac{\%_{C_2S}}{M_{C_2S}} \quad (II.2)$$

avec  $\alpha$  le rapport entre la portlandite produite et la teneur en  $AS_2$  dans l'argile calcinée la plus riche en métakaolin,  $\beta$  la teneur en phase amorphe dans le métakaolin,  $M_x$  la masse molaire du composé  $x$  (en  $g.mol^{-1}$ ),  $n = C/S$  le ratio entre CaO et  $SiO_2$  et  $\%_x$  la proportion du composé  $x$  (en %).

La limite de substitution est différente en fonction des matériaux utilisés mais pour des liants binaires, les études d'Ambroise et al. [46] ou de Khatib et al. [82] ont montré que les propriétés mécaniques se dégradent à partir de 30% de substitution. Les liants ternaires permettent l'augmentation de la substitution du clinker sans altérer la consommation de la portlandite et sans aller jusqu'à épuisement de la portlandite.

Comme illustré à travers l'équation II.1, la forte concentration en aluminates due à la présence d'argile calcinée, permet de favoriser l'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H et former ainsi les C-A-S-H (Renaudin et al. [83]). La structure précise des C-(A)-S-H est difficile à obtenir car ces phases sont amorphes et peu de techniques expérimentales sont en mesure de les analyser. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) par exemple permet de déterminer la composition et la morphologie des C-(A)-S-H. Les travaux de Dai et al. [84] ont notamment permis de déterminer les longueurs moyennes des chaînes aluminosilicatées et silicatées des C-A-S-H (figure II.1) issues de la réaction entre du ciment Portland blanc et du métakaolin, pour différents taux de substitution (de 0 à 30% de métakaolin).



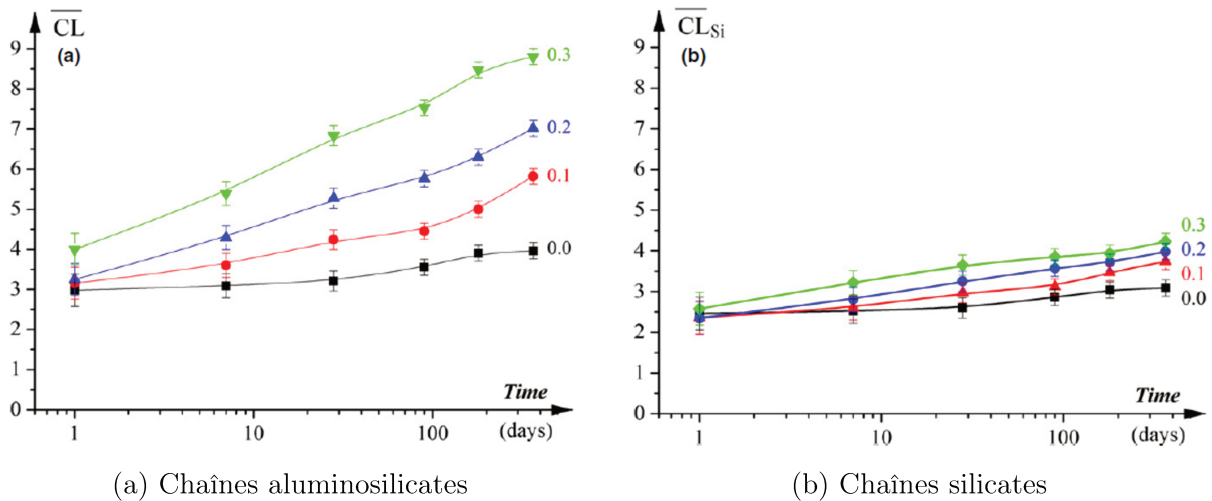


FIGURE II.1 – Evolution des longueurs de chaînes moyennes dans les C-A-S-H en fonction de la teneur en métakaolin [84]

Ces résultats indiquent que l'incorporation des ions aluminates dans les structures silicatées contribue à l'augmentation des longueurs de chaînes moyennes. L'incorporation de l'aluminium dans les chaînes augmente avec la teneur en métakaolin. Ces observations sont confirmées par l'étude d'Avet et al. [85]. Cette étude explore également la morphologie des composés C-A-S-H à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Les résultats inédits montrent que la morphologie fibreuse des C-A-S-H n'est pas impactée par la teneur en métakaolin dans le système.

A l'amorce de la réaction d'hydratation, la présence d'argile calcinée induit un effet de nucléation (accélération de l'hydratation à très court terme) et un effet de dilution qui se répercutent sur les propriétés mécaniques (diminution des résistances par rapport à un liant contenant du ciment seul). Ces effets se font ressentir sur les propriétés du liant à plus ou moins court terme. L'enjeu de la mise en place et la formulation des liants binaires est un compromis entre taux de substitution et propriétés mécaniques.

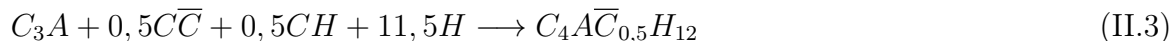
## II.2.2 Les liants ternaires à faible taux de clinker

### II.2.2.a Liants ternaires et rôle du calcaire

De manière générale, et même sans la présence d'autres ajouts, il n'est pas rare que le ciment contienne du filler calcaire. Au cours de la fabrication, la présence de constituants secondaires est autorisée jusqu'à 5% en masse [23], dont la quantité et la composition peuvent ne pas être précisées. Même s'il est souvent considéré pour son rôle granulaire ou *filler*, les études de Matschei et Lothenbach [86, 87] ont montré que la présence de 5% de calcaire pouvait avoir une influence significative sur les produits d'hydratation formés. En incrémentant la proportion de filler calcaire dans un liant contenant déjà de l'argile calcinée, du clinker et une source de sulfates, les propriétés mécaniques augmentent jusqu'à un optimum. Les liants contenant du ciment, de l'argile calcinée et du filler calcaire (en proportion massique supérieure à 5%) sont appelés *liants ternaires*.

Dans le cas des liants sans calcaire, après la complète disparition des sulfates (gypse, anhydrite) lors de la formation d'ettringite, les aluminates restants réagissent avec l'ettringite

pour former le monosulfate. La présence de calcaire permet aux aluminates de réagir avec les carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ , ou  $\overline{C\overline{C}}$  en notation cimentière) pour former de nouvelles phases appelées les *carboaluminates* [52, 88]. On distingue les hémicarboaluminates et les monocarboaluminates dont les formations sont décrites par les équations II.3 et II.4 respectivement.



Ces réactions sont tributaires de la réaction entre les aluminates et les sulfates lors de la formation d'ettringite, elles sont donc limitées par la teneur en aluminates du ciment utilisé (Tsvivilis et al. [89]) et par le ratio entre aluminates et sulfates (Zajac et al. [90]) au début de la réaction.

Le développement des ciments  $\text{LC}^3$  [25] a permis d'approfondir les connaissances sur ces nouveaux processus d'hydratation caractérisant les ciments à base d'argile calcinée et de filler calcaire. Tout en gardant à l'esprit que le liant doit produire des résistances mécaniques acceptables, les recherches sur les mécanismes d'hydratation en fonction des proportions des ajouts et de leur nature sont nombreuses.

### II.2.2.b Composition et nature de l'argile

La nature de l'argile calcinée est un des paramètres influant largement sur les produits d'hydratation et donc les propriétés mécaniques du liant formulé. Il a largement été montré que la kaolinite calcinée (ou métakaolin) est le matériau argileux ayant le plus de potentiel dans un liant ternaire ([34, 47, 48, 63, 81]) et permettant d'accéder aux meilleures résistances mécaniques. Plus la teneur en métakaolin est élevée et plus les propriétés du liant sont intéressantes. A cause de sa large utilisation par les industries du papier et de la céramique, le coût et la rareté de la kaolinite pure en font un minéral très peu disponible pour son utilisation comme ajout dans les ciments. D'autres matériaux contenant plusieurs minéraux argileux, plus courants et faciles à obtenir, peuvent alors être utilisés dans les liants ternaires après calcination. Des matériaux contenant à la fois de la kaolinite, de l'illite et de la montmorillonite [38, 44, 50, 91] peuvent par exemple développer après calcination une réactivité intéressante et semblable à celle de la kaolinite pure, au sein d'une matrice cimentaire.

Diverses études se concentrent sur l'évaluation de tels matériaux et leur rôle dans la réaction d'hydratation du liant considéré. L'utilisation de l'illite et la montmorillonite calcinées dans des liants binaires s'est déjà révélée intéressante du point de vue de l'hydratation et des propriétés mécaniques [38, 41, 50, 92]. La synergie entre le filler calcaire et ces argiles calcinées contenant plusieurs minéraux argileux peut s'avérer très prometteuse. Par exemple, les conclusions des études de Tironi et al. ou Dixit et al. [80, 93] indiquent que les argiles calcinées moins pures tendent vers un comportement similaire à celui des liants contenant des argiles calcinées principalement kaolinitiques [80, 93].

La réactivité et les propriétés des liants ternaires sont également intimement liées aux propriétés du clinker utilisé. D'après l'étude de Krishnan et al. [91], la disponibilité de la portlandite peut devenir un problème si l'argile utilisée contient beaucoup de métakaolin. Le degré d'hydratation du clinker est alors diminué. L'utilisation de sols argileux moins purs pourrait palier à ce problème et la réactivité du clinker resterait optimale. Toutefois,

les températures d'activation des différents minéraux argileux sont différentes d'un minéral à un autre. Dans le cas d'une argile constituée à la fois de kaolinite et d'illite, un compromis doit être fait sur la température de calcination et le potentiel de réactivité des minéraux comme cela a été confirmé dans le chapitre I.

Comme décrit dans le chapitre I, la composition de l'argile brute, et notamment sa teneur en CaO, peut également intervenir dans le processus d'hydratation des liants ternaires. Les études de Danner et al. [41] rapportent par exemple que la présence de CaO après calcination permet de favoriser la réaction pouzzolanique. Ces résultats appuient l'utilisation d'argiles calcinées pouvant contenir une fraction de calcaire plutôt que le métakaolin pur dans les liants ternaires.

### II.2.3 Techniques expérimentales

Plusieurs techniques expérimentales sont repertoriées et déjà largement utilisées dans d'autres études pour identifier les phénomènes d'hydratation d'un ciment avec ou sans ajouts. Toutes ces techniques sont pour la plupart dérivées des techniques utilisées dans d'autres domaines et appliquées à l'hydratation du ciment. La plupart des techniques expérimentales utiles à l'étude de l'hydratation et la microstructure des matériaux cimentaires sont détaillées dans le livre de Scrivener et al. [94]. Ces méthodes nécessitent des installations expérimentales importantes mais la robustesse des résultats démontre leur pertinence.

L'étude de l'hydratation des matériaux cimentaires passe par une étape d'arrêt de l'hydratation. Cette étape consiste à retirer toute l'eau libre de l'échantillon afin de figer son état et pouvoir ainsi étudier l'hydratation à diverses échéances choisies. L'arrêt de l'hydratation peut se faire de différentes manières, dont par exemple :

- échange de solvants,
- lyophilisation (*freeze drying*),
- séchage sous vide (*vacuum drying*),
- séchage au four (*oven drying*)

Plusieurs études ont pointé les avantages et inconvénients de chacune des techniques. L'échange de solvants par exemple consiste à retirer l'eau libre en immergeant l'échantillon de pâte durcie dans de l'isopropanol (la technique fonctionne également avec l'acétone et l'éther). Dans certains cas l'isopropanol peut réagir avec des phases hydratées et ainsi biaiser des résultats.

La plupart des études qui se concentrent sur l'hydratation des liants (binaires ou ternaires) utilisent les mêmes techniques. Les plus notables sont par exemple :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG) sur les matériaux anhydres mais également sur des arrêts d'hydratation, qui permet dans un cas de distinguer les minéraux argileux et dans l'autre les différents hydrates. Cette technique permet de quantifier l'eau liée et la portlandite dans chaque échantillon.
- la diffraction par rayons X (DRX) qui permet une vue d'ensemble de tous les hydrates formés au cours de la réaction. Cette méthode ne peut identifier que les phases cristallisées.
- la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui complète la DRX par l'analyse de la phase amorphe des échantillons.

- le microscope électronique à balayage (MEB) permettant plusieurs observations et quantifications (lorsqu'il est couplé à une sonde EDX) concernant le cortège d'hydrates et le développement de l'hydratation.

## II.3 Programme expérimental

### II.3.1 Objectifs

Après avoir étudié l'effet de la température de calcination de l'argile sur les performances mécaniques des liants (chapitre I), l'objectif principal de ce chapitre est d'étudier les processus d'hydratation de plusieurs liants. L'étude porte sur la comparaison de deux argiles calcinées : *A850* et *CC1*, déjà présentées dans le chapitre I. Le chapitre II met en parallèle l'hydratation de ces deux matériaux au sein de matrices binaire et ternaire, afin d'identifier les différences apparaissant avec la nature et l'origine de l'argile calcinée. On rappelle que *A850* provient d'un matériau argileux brut plus complexe que celui ayant servi pour produire *CC1*, ce qui induit que l'argile calcinée *A850* contient moins de métakaolinite et possède une proportion significative d'illite calcinée. L'identification et la caractérisation des produits d'hydratation sont les axes principaux de ce chapitre dans lequel cinq liants binaires et ternaires sont étudiés de manière approfondie. Des techniques d'analyse à différentes échelles sont utilisées et mises en regard les unes des autres.

Bien qu'a priori plus réactives et efficaces au sein d'une matrice cimentaire, les argiles métakaolinitiques pures en sont d'autant plus rares et donc plus difficiles à obtenir à un coût compétitif avec des matériaux cimentaires. Le but de cette étude est de quantifier et comprendre la réactivité d'une argile calcinée telle que *A850*, plus complexe en termes de composition (c.à.d contenant plusieurs minéraux argileux et du calcaire), en la comparant à l'argile calcinée *CC1*, préparée à partir d'une argile composée de presque 70% de métakaolin.

### II.3.2 Matériaux

Les matériaux utilisés sont identiques à ceux du chapitre I. Uniquement les argiles calcinées *A850* et *CC1* seront utilisées ici. L'hydratation est étudiée à travers cinq liants (un mélange de référence, deux liants binaires et deux liants ternaires) dont les proportions en masse sont indiquées dans le tableau C.3 ci-après.

La première partie du tableau C.3 correspond aux compositions réelles utilisées lors de la préparation et la fabrication des différents liants. Dans la partie en [bleu](#) sont renseignées les teneurs en clinker (noté *CK*) et les divers taux en sulfates des liants étudiés.

Concernant la teneur en sulfates, apportés par l'anhydrite, on distingue deux catégories différentes :

- les sulfates déjà présents dans le ciment, notés  $C\bar{S}_{ini}$
- les sulfates ajoutés pendant le mélange, notés  $C\bar{S}_{aj}$

La teneur totale que contient le liant est notée  $C\bar{S}_{tot}$  et correspond à la somme des deux catégories explicitées.

TABLEAU II.1 – Notation et composition (en % de masse) des différents liants

	PC	A850	CC1	FC	$C\bar{S}_{aj}$	CK	$C\bar{S}_{ini}$	$C\bar{S}_{aj}$	$C\bar{S}_{tot}$
PC <sub>100</sub>	100	-	-	-	-	96	4	-	4
PA <sub>25</sub>	75	25	-	-	-	72	3	-	3
PCC1 <sub>25</sub>	75	-	25	-	-	72	3	-	3
PA <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>	55	30	-	15	-	53	2	-	2
PCC1 <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>	55	-	30	15	-	53	2	-	2
PA <sub>25</sub> +1% $C\bar{S}$	74	25	-	-	1	71	3	1	4
PA <sub>25</sub> +3% $C\bar{S}$	72	25	-	-	3	69	3	3	6
PA <sub>25</sub> +5% $C\bar{S}$	70	25	-	-	5	67	3	5	8

Les compositions chimiques et minéralogiques, ainsi que les différentes propriétés physiques, sont déjà renseignées dans le chapitre précédent et restent inchangées. On rappelle simplement les teneurs en métakaolinite, importantes pour l'étude des mécanismes d'hydratation, présentes dans les deux argiles calcinées :

- A850 : 21%
- CC1 : 68%

Une proportion importante d'illite calcinée est également présente dans l'argile A850. La réactivité de l'illite calcinée pure dépend de la température de calcination et de la teneur en calcite [41, 50] et bien qu'elle soit moins réactive que la kaolinite calcinée, elle permet tout de même d'améliorer la réactivité globale de l'argile calcinée dans la matrice cimentaire. Les températures de deshydroxylation de l'illite et de la kaolinite ne sont pas identiques [38, 39] et la température de calcination à 850°C est un compromis. Au-delà de 900°C la métakaolinite se transforme en mullite [30, 32] et sa réactivité diminue.

## II.4 Techniques expérimentales

### II.4.1 Arrêts d'hydratation et techniques associées

Les différentes analyses sont réalisées sur des pâtes de liant dont l'eau est retirée à échéance donnée. Pour chaque formule 800 grammes de liant anhydre sont mélangés avec de l'eau (rapport eau sur liant de 0,5) pendant 3 minutes à une vitesse de 140 tours/minute. La pâte est ensuite versée dans des contenants en plastique (d'une capacité d'environ 50 mL) fermés hermétiquement puis stockés pendant 24 heures dans une chambre à 100% d'humidité. Le volume total de pâte permet de fabriquer 16 échantillons. Les échantillons sont décoffrés au bout de 24 heures puis conservés dans l'eau à 20°C jusqu'à l'échéance souhaitée. L'arrêt de l'hydratation est réalisé en suivant une méthode d'échange de solvants. A l'échéance considérée, un échantillon est d'abord broyé à la main à un diamètre maximum de 1,25 mm (après tamisage). La poudre obtenue est ensuite placée dans de l'acétone pendant 30 minutes minimum sous agitation magnétique puis la solution est filtrée sur un montage de filtration sous vide (montage de Büchner). Le résidu est ensuite plongé dans l'éther pendant 30 minutes sous agitation magnétique et le mélange est re-filtré à l'issue de l'agitation. L'utilisation de l'acétone puis de l'éther permet de diluer l'eau libre de la pâte pour la retirer. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 40°C pour éliminer les restes de solvant

puis broyée et tamisée à 100  $\mu\text{m}$  pour les analyses. Si des vapeurs persistent, l'échantillon est remplacé dans une étuve à 40°C. L'exécution de ce protocole a été réalisée en suivant le mode opératoire mis en place par Schmitt [95, 96]. Il est reconnu que ce protocole peut entraîner des altérations et modifications à l'échelle microscopique sur l'échantillon, et plus spécifiquement sur l'hydroxyde de calcium, comme étudié par Beaudoin et al. [97]. Les résultats de cette étude indiquent que l'hydroxyde de calcium réagit avec l'acétone induisant une dilatation de l'échantillon. Toutefois, comme expliqué dans le premier chapitre du livre *A Practical Guide for Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (Scrivener et al. [94]), tous les protocoles d'arrêt de l'hydratation peuvent causer des dommages sur l'assemblage des phases et ainsi biaiser les résultats des analyses microscopiques.

#### II.4.1.a Analyse chimique

Chaque échantillon, après arrêt de l'hydratation, est soumis à une analyse chimique réalisée à l'aide de la fluorescence X (FX). En parallèle, la perte au feu à 950°C est mesurée en mettant une quantité connue d'échantillon dans un creuset en aluminium puis en plaçant ce creuset 2 heures dans un four. La quantité d'échantillon après calcination est calculée et la perte au feu pour chacun des échantillons est déduite.

Ces données, résultats de la FX ainsi que perte au feu à 950°C, sont utilisées pour la détermination du coefficient d'absorption massique (noté M.A.C.) propre à chaque échantillon et nécessaire pour le calcul de la phase amorphe lors de la méthode de raffinement Rietveld après les analyses DRX. A chaque oxyde théorique correspond un M.A.C. permettant de remonter au coefficient de l'échantillon étudié en fonction de la composition en oxydes (déterminée par FX).

#### II.4.1.b Analyse minéralogique

Les analyses minéralogiques sont réalisées de la même manière que celles du chapitre I. L'appareil utilisé est identique, ainsi que les conditions des essais. La méthode de raffinement Rietveld [67] est également utilisée de la même façon, avec l'utilisation du rutilite comme standard externe.

Le degré d'hydratation du clinker, permettant de révéler les modifications dues à la présence d'additions minérales dans le liant, peut être déterminé par DRX. A l'aide des résultats pour chacune des phases du clinker (à savoir  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ), le degré d'hydratation total est calculé en suivant l'équation II.5.

$$DoH_t = \frac{\sum W_{j,0} - \sum W_{j,t}}{\sum W_{j,0}} \quad (\text{II.5})$$

où l'indice  $j$  correspond à la phase étudiée, l'indice  $0$  à l'état anhydre, l'indice  $t$  à l'échéance considérée et où  $W_j$  représente la teneur massique de la phase  $j$  dans le matériau.

#### II.4.1.c Analyse des environnements atomiques

Les analyses MAS RMN sont réalisées de la même manière que celles du chapitre I. L'appareil utilisé est identique, ainsi que les conditions des essais.

Il est important de souligner que la teneur en fer particulièrement élevée dans les matériaux étudiés (ciment Portland gris mais également dans l'argile calcinée A850) rend les données expérimentales difficiles à analyser. La présence de fer peut causer des perturbations magnétiques, surtout dans les analyses de  $^{27}\text{Al}$ , et altérer les pics (d'après les études de Maia

et al. [76] et Alujas et al. [38]). Les résultats issus des spectres MAS RMN ne peuvent pas être utilisés pour une quantification absolue des espèces détectées car la présence de fer impacte la résolution des spectres, sans pour autant modifier la position des pics. L'influence de la teneur en fer des échantillons sur les analyses RMN est abordée dans une courte étude en annexe D.

#### II.4.1.d Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. En fonction de leur température de décomposition il est possible d'identifier et de quantifier certaines espèces présentes dans le matériau analysé. Dans le cas des matériaux argileux par exemple, cette technique facilite l'identification ainsi que la quantification des minéraux tels que la kaolinite. Dans le cas des liants hydrauliques hydratés cette technique permet l'identification et la quantification des produits d'hydratation tels que la portlandite. L'ATG renseigne sur la perte d'eau mais aussi de  $CO_2$ . La différenciation entre ces pertes de masse se réalise dans cette étude grâce au couplage de l'ATG avec la méthode de spectroscopie de masse.

Pour chaque analyse, 100 mg d'échantillon sont pesés dans un creuset en alumine (préalablement dégazé). L'échantillon est ensuite soumis, sous un flux de diazote, à un profil de température allant de 30 à 1000°C à la vitesse de 10°C/min. Les analyses ont été réalisées sur un thermogravimètre NETZSCH STA 449 F3 couplé à un spectromètre de masse Aëolos QMS 403 C permettant la détection des gaz émis (ici le  $CO_2$ ).

De manière générale, la courbe ATG d'un liant hydraté est composée de trois pertes de masse caractéristiques (figure II.2a) :

- entre 40 et 400°C : déshydratation des hydrates tels que l'ettringite, les C-S-H et les sulfates de calcium,
- entre 400 et 550°C : décomposition de la portlandite, selon l'équation



- entre 550 et 850°C : décarbonatation des carbonates de calcium, suivant l'équation



Le choix de la température 40°C pour débuter les mesures a été motivé par les résultats de l'étude de Lothenbach et al. [98] illustrant la décomposition de l'ettringite, du monocarbonate et des C-S-H autour de 45°C et 50°C respectivement [96].

Dans les liants binaires, si l'ATG indique une perte de masse liée à la décarbonatation, on considère que ces carbonates proviennent entièrement de la carbonatation de la portlandite. Lors du stockage des échantillons, la portlandite peut en effet réagir avec le dioxyde de carbone suivant l'équation :



On considère donc que la perte de masse entre 550 et 850°C, correspondant à la décarbonatation, est uniquement due à la portlandite carbonatée. Afin de prendre en compte la totalité de la portlandite présente dans ces mélanges binaires, la perte de masse entre 550

et 850°C, notée  $\Delta m_{550-850}$ , est ajoutée à la quantité  $\Delta m_{400-550}$ . La quantité totale de portlandite est calculée avec la formule II.9.

$$CH_{tot} = \Delta m_{400-550} \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} + \Delta m_{550-850} \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CO_2}} \quad (\text{II.9})$$

avec  $M_{Ca(OH)_2}$  la masse molaire de la portlandite ( $74 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $M_{H_2O}$  la masse molaire de l'eau ( $18 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $M_{CO_2}$  la masse molaire du dioxyde de carbone ( $44 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Les pertes de masse  $\Delta m_{400-550}$  et  $\Delta m_{550-850}$  sont déterminées à l'aide de la méthode tangentielle (méthode de Marsh [99], expliquée dans la thèse de Kocaba [100]), comme illustré sur la figure II.2b sur un échantillon PC<sub>100</sub> après 2 jours d'hydratation.

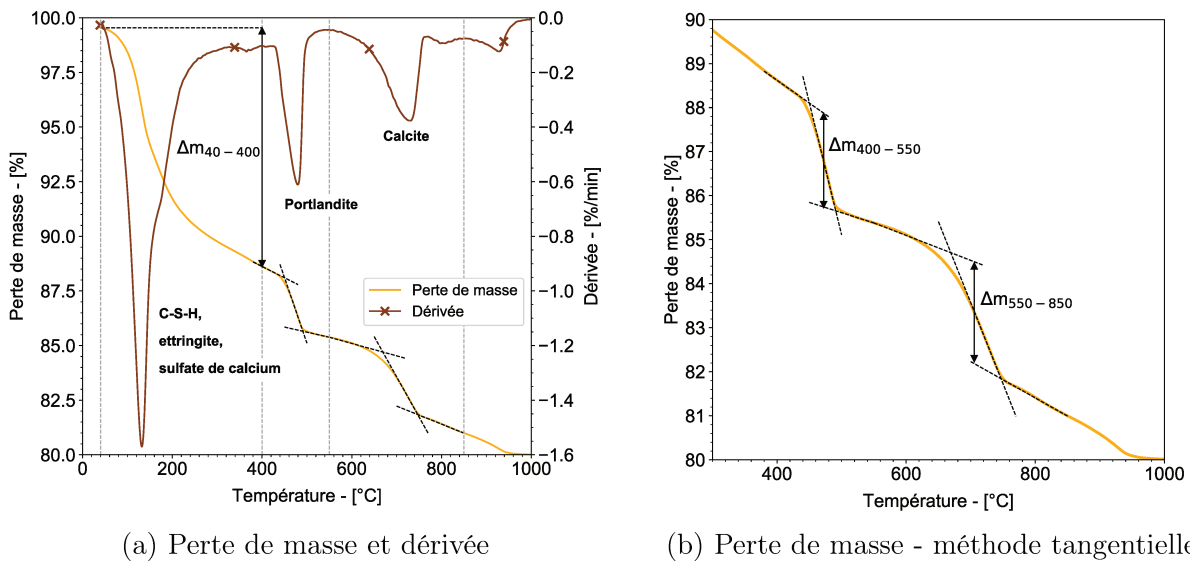


FIGURE II.2 – Méthode de traitement des analyses ATG, inspirée de [100]

Pour les liants ternaires il faut distinguer la perte de masse liée à la décarbonatation de la portlandite carbonatée et celle liée à la décarbonatation de la calcite initiale apportée par le filler calcaire dans les liants. Pour cela, on fait l'hypothèse que tous les échantillons ont été stockés dans les mêmes conditions avant les analyses et la quantité de portlandite carbonatée considérée dans le cas des mélanges ternaires est égale à la moyenne des quantités mesurées réellement sur les autres liants (de référence et binaires).

L'eau liée correspond à toute l'eau qui a réagi avec le liant et qui se retrouve dans les différents produits d'hydratation. La quantité d'eau liée avec la perte de masse entre 40 et 400°C est calculée, à laquelle est ajoutée la perte de masse correspondant à la portlandite, entre 400 et 550°C. La perte de masse entre 40 et 400°C, notée  $\Delta m_{40-400}$ , est déterminée avec la méthode classique dérivative (figure II.2a).

Les teneurs en eau liée et en portlandite sont calculées en g pour 100g de liant anhydre.

## II.4.2 Calorimétrie isotherme

Les essais de calorimétrie isotherme sont réalisés à 20°C sur un appareil 3 canaux TAM Air de TA Instrument. Dans un malaxeur, 600 grammes de liant anhydre sont mélangés avec de l'eau, de façon à ce que le rapport eau sur liant soit égal à 0,5. On insère 90 grammes



de pâte dans un pot en verre qui est ensuite fermé et posé dans le calorimètre. A chaque canal est associée une référence composée de sable anhydre dont la capacité calorifique doit être similaire à celle du mélange étudié. A cause des perturbations qui peuvent être provoquées par l'ouverture des puits, les 45 premières minutes ne sont pas prises en compte. Les mesures de flux de chaleur  $q(t)$  et de chaleur cumulée  $Q(t)$  sont ensuite enregistrées pendant six jours. En fonction des échantillons, et de la forte sensibilité de l'appareil à l'environnement extérieur, l'incertitude sur la chaleur totale  $Q_\infty$  varie entre 2 et 15 J/g<sub>cim</sub>. Le degré d'avancement de la réaction du liant avec l'eau peut être déterminé grâce aux résultats de calorimétrie isotherme (en s'appuyant sur la méthode décrite par Lenormand [75]). Le degré d'hydratation est estimé par le rapport entre la chaleur d'hydratation à chaque instant de la réaction,  $Q(t)$ , et la chaleur d'hydratation totale,  $Q_\infty$  [75]. La chaleur d'hydratation totale  $Q_\infty$  est déterminée par une extrapolation en 0 de la courbe décrite par l'équation  $Q(t) = f(\frac{1}{\sqrt{t}})$  (figure II.3).

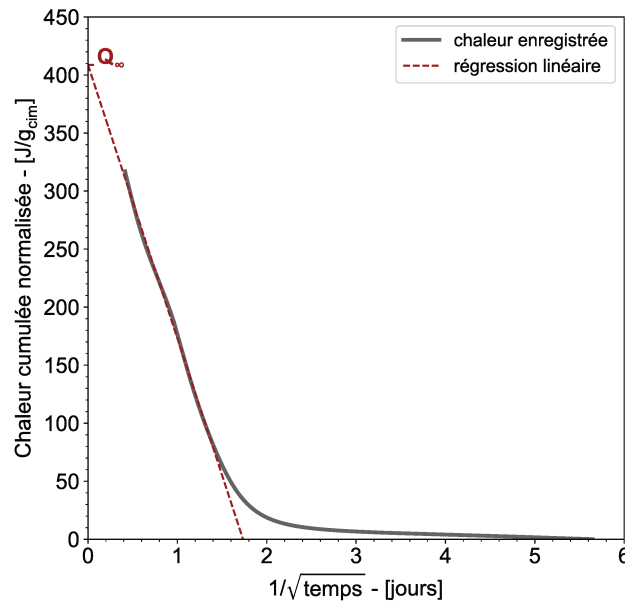


FIGURE II.3 – Méthode de détermination de la chaleur cumulée totale [75] - exemple pour PC<sub>100</sub>

Le degré d'hydratation  $\alpha$  est ensuite approximé suivant l'équation II.10.

$$\alpha(t) \approx \xi(t) = \frac{Q(t)}{Q_\infty} = \frac{\int_0^t q(t)dt}{Q_\infty} \quad (\text{II.10})$$

où  $q(t)$  correspond au flux de chaleur enregistré au cours de la réaction par calorimétrie isotherme.

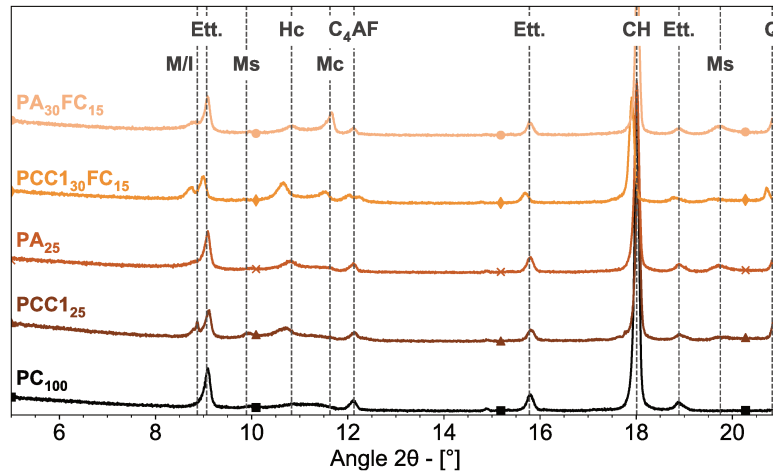
## II.5 Résultats et discussion

### II.5.1 Identification des produits d'hydratation

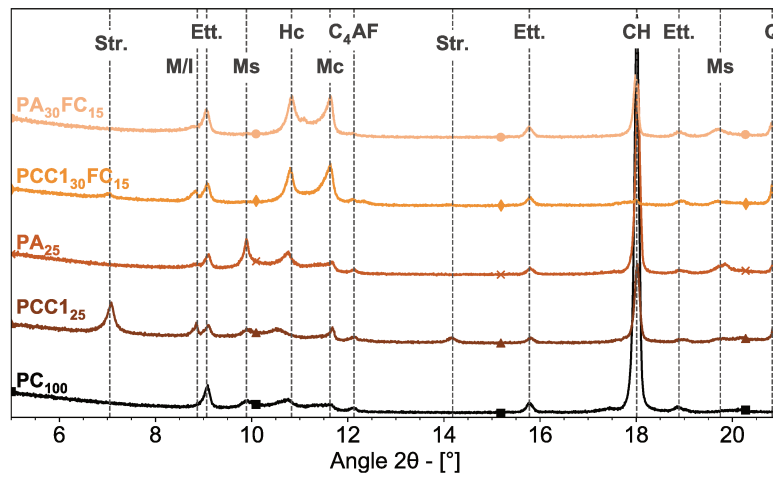
#### II.5.1.a Etat des lieux général

Les résultats DRX permettent d'identifier plusieurs produits d'hydratation dans les liants. Sur les figures II.4a, II.4b et II.4c un aperçu général du cortège d'hydrates présents après

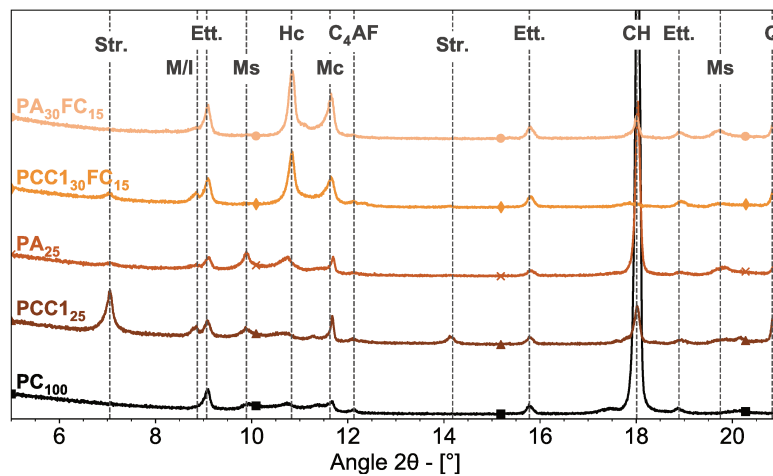
2, 28 et 90 jours d'hydratation est donné pour les 5 liants étudiés dans ce chapitre.



(a) 2 jours



(b) 28 jours



(c) 90 jours

FIGURE II.4 – Diffractogrammes des liants hydratés

Str. - strätlingite, M/I - muscovite/illite, Ett. - ettringite, Ms - monosulfate, Hc - hemicarboaluminate, Mc - monocarboaluminate, C<sub>4</sub>AF - tetracalcium alumino ferrite, CH - portlandite, Q - quartz

Après deux jours d'hydratation, en plus de la portlandite et de l'ettringite largement détectées, une apparition des carboaluminates dans les mélanges PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub> et PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> est relevée. Cette formation se confirme à 28 jours avec des intensités plus fortes pour les pics d'hémi- et de monocarboaluminate dans les deux liants ternaires. La formation de ces hydrates est due à la présence de calcaire dans les liants ternaires. Le filler calcaire utilisé permet de favoriser la formation des carboaluminates, au détriment de celle des monosulfates. Les hydrates détectés dans les liants binaires sont également différents d'un mélange à l'autre. D'une part, la strätlingite commence à apparaître dans le mélange PCC<sub>125</sub>. D'autre part, on note la formation de monosulfate dans le deuxième liant binaire PA<sub>25</sub>.

Au bout de 28 jours d'hydratation, l'effet chimique du filler calcaire s'intensifie et se distingue avec la formation significative d'hémi- et de monocarboaluminates dans les liants ternaires (échantillons PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub> et PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>). La formation de ces carboaluminates à la place des monosulfates laisse une quantité de sulfates disponible pour former de l'ettringite [48, 96]. On remarque effectivement que l'intensité des pics d'ettringite semble supérieure dans les deux mélanges ternaires. Pour les mélanges binaires, on constate la formation de monosulfate dans PA<sub>25</sub> tandis que dans le liant PCC<sub>125</sub> apparaît de la strätlingite (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>).

Après 90 jours d'hydratation, les tendances observées à 28 jours se confirment. L'effet chimique du filler calcaire s'intensifie et favorise la formation des carboaluminates à la place des monosulfates. La strätlingite continue d'apparaître dans le mélange binaire PCC<sub>125</sub>.

### II.5.1.b Quantification des hydrates

- Réaction pouzzolanique

La réaction pouzzolanique est évaluée à travers l'évolution de la teneur en portlandite déterminée par ATG (figure II.5).

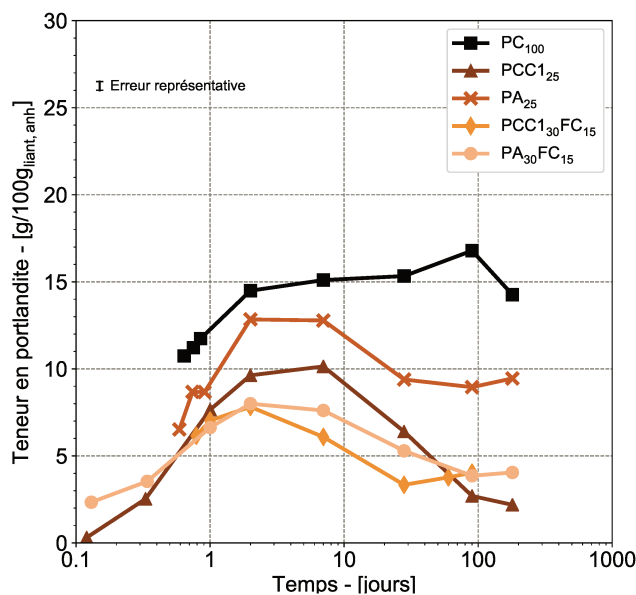


FIGURE II.5 – Teneur en portlandite au cours de l'hydratation

Le graphe indique que la teneur en portlandite (calculée en grammes pour 100 grammes de liant anhydre) est toujours supérieure dans le liant de référence PC<sub>100</sub> par rapport aux

autres liants. L'effet de dilution est ainsi bien visible notamment à court terme (avant 2 jours). Ensuite, la teneur en portlandite décroît dans toutes les pâtes de liants binaires et ternaires. Tous les mélanges contenant de l'argile calcinée montrent donc une activité pouzzolanique. La comparaison des deux liants binaires, dans lesquels 25% du ciment est substitué par une argile calcinée, confirme que l'argile calcinée *CC1* a une activité pouzzolanique plus importante que l'argile *A850*, car la consommation de la portlandite est plus importante pour le liant *PCC1<sub>25</sub>*.

Les résultats de la figure II.5 montrent que les deux liants ternaires ont un comportement similaire. La teneur en portlandite décroît plus rapidement dans le liant *PCC1<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>* que dans *PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>* mais cette différence reste faible, voire nulle à long terme. Ces résultats importants semblent indiquer que l'argile *A850*, bien que moins riche en métakaolinite, se comporte de la même manière que l'argile *CC1* dans un liant ternaire. La synergie entre le filler calcaire et l'argile calcinée est observée pour *A850* autant que pour *CC1*. Ce résultat est encourageant et va dans le sens de l'utilisation des argiles calcinées moins riches en métakaolin et plus complexes dans les liants ternaires.

### • Cortège d'hydrates

Le comportement de chacune des argiles dans un liant binaire ou ternaire peut être déduit, ainsi que les différents produits formés à l'issue des réactions d'hydratation, à l'aide des figures II.4 et des résultats ATG. L'évolution de l'eau liée au cours de l'hydratation (figure II.6) permet dans un premier temps de visualiser la formation globale des hydrates. Cette méthode ne permet toutefois pas de distinguer les produits entre eux, exceptée la portlandite.

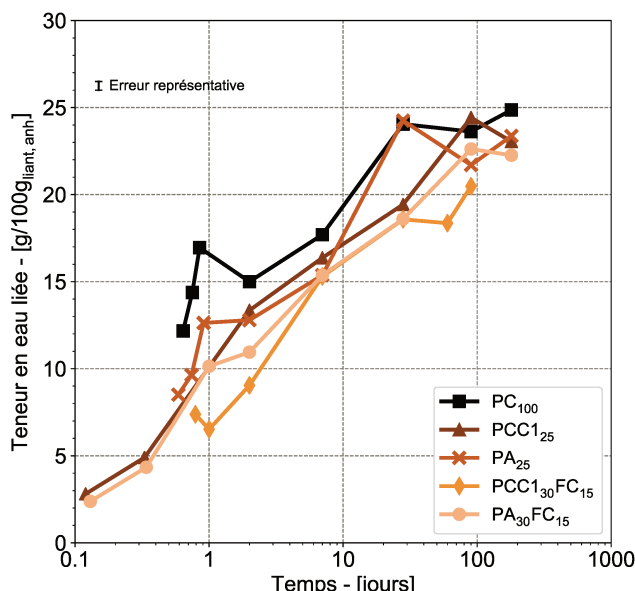


FIGURE II.6 – Eau liée au cours de l'hydratation

La figure II.6 montre que la teneur en eau liée est similaire à long terme pour tous les mélanges. La comparaison des figures II.5 et II.6 démontre cependant que les liants tels que *PCC1<sub>25</sub>*, *PCC1<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>* et *PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>* ont probablement des hydrates différents des deux autres liants. Etant donné que la teneur en eau liée est pratiquement la même mais que la teneur en portlandite est très différente, cela indique que d'autres produits se sont formés dans les liants contenant des ajouts.

La quantification à l'aide de la méthode de Rietveld permet de calculer les proportions des phases et ainsi observer les différentes formations et disparitions de phases au cours des réactions d'hydratation. Bien que la DRX soit une technique d'analyse très intéressante, les résultats quantitatifs issus de l'approche de Rietveld doivent être interprétés avec précaution. Des précisions sur la méthode de quantification sont apportées en annexe B. Les résultats pour le liant PC<sub>100</sub>, les liants binaires et les ternaires sont indiqués sur les figures II.7, II.8 et II.9 respectivement. Les résultats sont renseignés en grammes pour 100 grammes de liant anhydre.

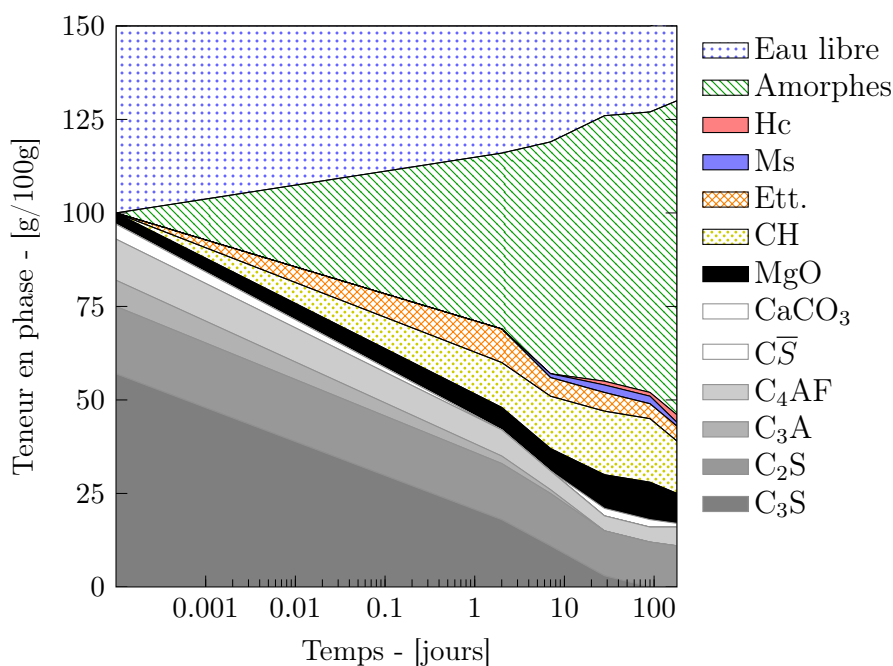


FIGURE II.7 – Développement des hydrates dans le liant PC<sub>100</sub>

La figure II.7 illustre les différents produits d'hydratation issus de la réaction entre le ciment Portland et l'eau. Le développement de la phase amorphe (ou phase non-diffractante) correspond en partie au développement des silicates et aluminates de calcium hydratés (C-A-S-H). Contrairement aux liants contenant les ajouts, aucune phase amorphe n'est détectée à l'état anhydre dans le liant PC<sub>100</sub>. Pour les autres liants, la phase amorphe à l'état anhydre provient de l'argile calcinée qui perd une partie de sa cristallinité au cours de la calcination.

L'effet de la nature de l'argile calcinée ainsi que l'influence du type de liant sur les produits d'hydratation peuvent être déterminés en comparant les assemblages d'hydrates des deux liants binaires PA<sub>25</sub> et PCC<sub>125</sub> (figure II.8) et des liants ternaires PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> et PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub> (figure II.9).

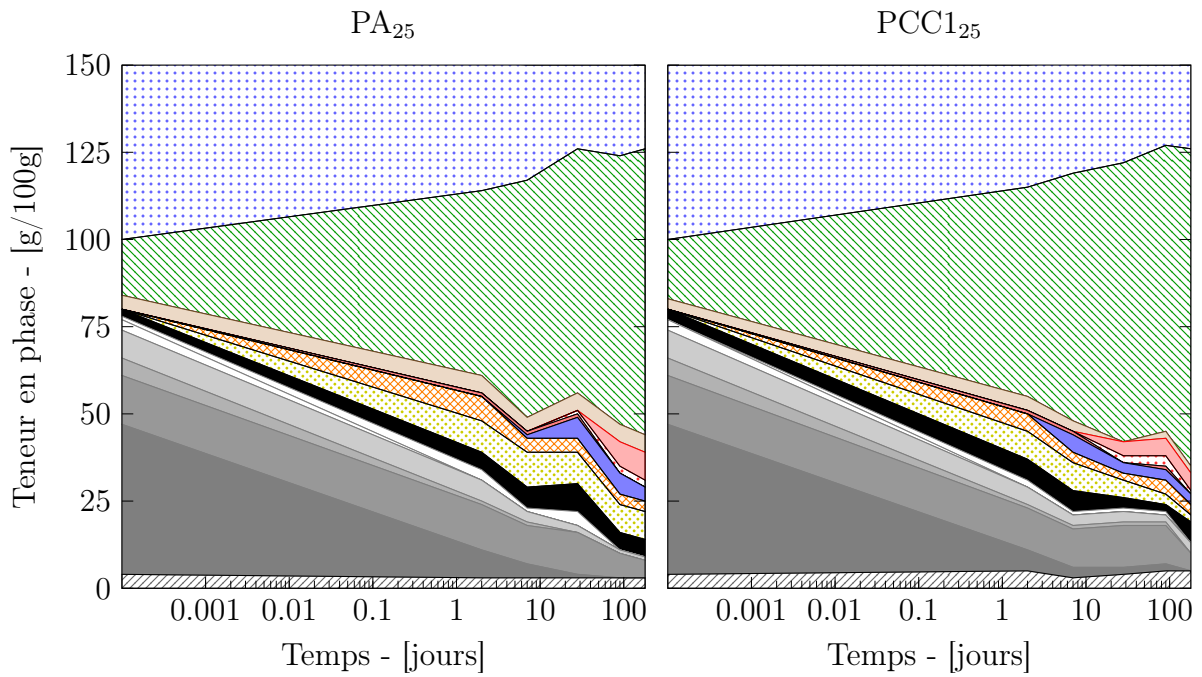


FIGURE II.8 – Assemblage des hydrates des liants binaires

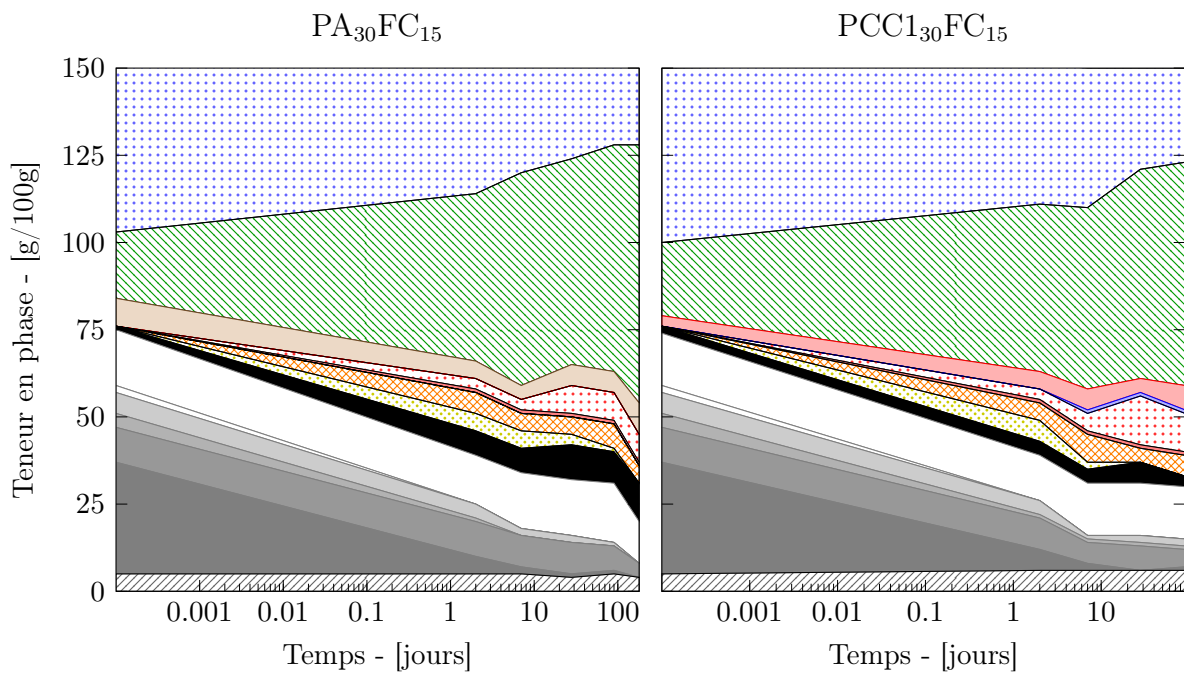
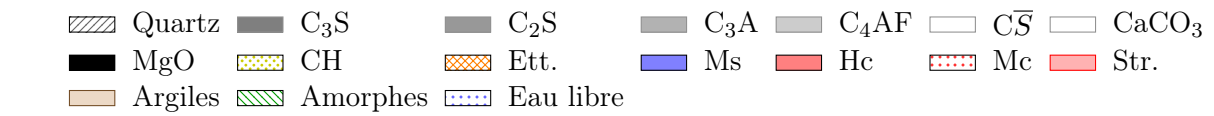


FIGURE II.9 – Assemblage des hydrates des liants ternaires

Les différences entre les deux liants binaires, exposées sur la figure II.8 sont faibles. Le taux de phase amorphe à l'état anhydre est identique et son développement au cours de l'hydratation également. Après le début de l'hydratation, la phase amorphe correspond d'une part aux minéraux argileux calcinés n'ayant pas encore réagi et d'autre part aux silicates de calcium hydratés, avec ou non incorporation de l'aluminium (C-(A-)S-H). La distinction des différents composés amorphes n'est à ce stade pas réalisable.

La réaction pouzzolanique est illustrée par l'évolution de la portlandite dans chaque liant. La réaction entre la portlandite et l'argile calcinée *CC1* est plus importante que la réaction entre la portlandite et l'argile calcinée *A850*. Ce résultat, déjà noté précédemment [96], illustre la plus grande pouzzolanité de *CC1* par rapport à *A850*. La transformation de l'ettringite en monosulfate est similaire entre les deux liants binaires, quelle que soit l'argile calcinée utilisée. Cette réaction est plus prononcée dans ces liants que dans le mélange *PC<sub>100</sub>*.

Les résultats de la figure II.9 montrent une certaine cohérence entre les deux liants. Par rapport aux liants binaires, la formation des carboaluminates (hémi- puis mono-) est confirmée et due à la présence du filler calcaire dans les liants ternaires. La portlandite reste plus importante dans le liant *PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>* que dans *PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub>* mais sa consommation par les réactions d'hydratation est plus prononcée dans le liant ternaire que dans le liant binaire avec l'argile *A850*.

La phase amorphe et sa composition sont les informations les plus délicates à déterminer et sont pourtant celles qui renseignent sur les différences entre un liant contenant uniquement du ciment Portland et ceux contenant des ajouts. L'analyse de cette phase sera approfondie dans la section II.5.1.c à l'aide des résultats RMN.

### • Bilan intermédiaire

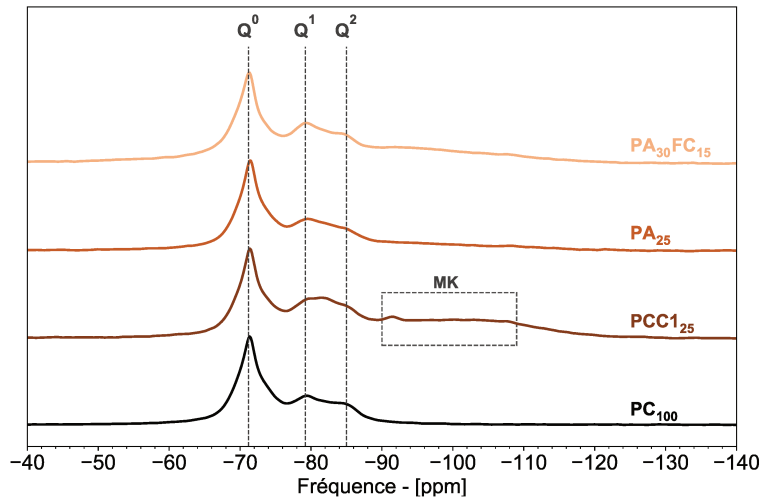
Les résultats précédents indiquent que la nature de l'argile influe sur la réaction pouzzolanique essentiellement dans les liants binaires. L'activité pouzzolanique de l'argile *A850* se développe partiellement dans le liant *PA<sub>25</sub>* mais il est clair que celle de *CC1* est plus prononcée à ce stade. Dans les liants ternaires, la synergie entre le filler calcaire et l'argile calcinée permet à *A850* de développer une activité pouzzolanique plus importante et ainsi rattraper l'activité du liant *PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub>*.

D'après les valeurs de l'eau liée au cours du temps, de nouveaux hydrates devraient être présents dans les liants ternaires par rapport aux autres (et notamment par rapport au liant *PC<sub>100</sub>*) puisque la teneur en eau liée est identique mais la portlandite diminue. Le développement des hydrates montre en effet la présence de carboaluminates dans les liants ternaires. La phase amorphe se développe de manière commune à tous les liants. Cependant, en DRX il est impossible d'observer précisément la composition de la phase amorphe. Dans les liants contenant de l'argile calcinée, il est probable que la composition des C-S-H ait changée et l'utilisation de la technique RMN va permettre une observation plus précise de cette phase amorphe.

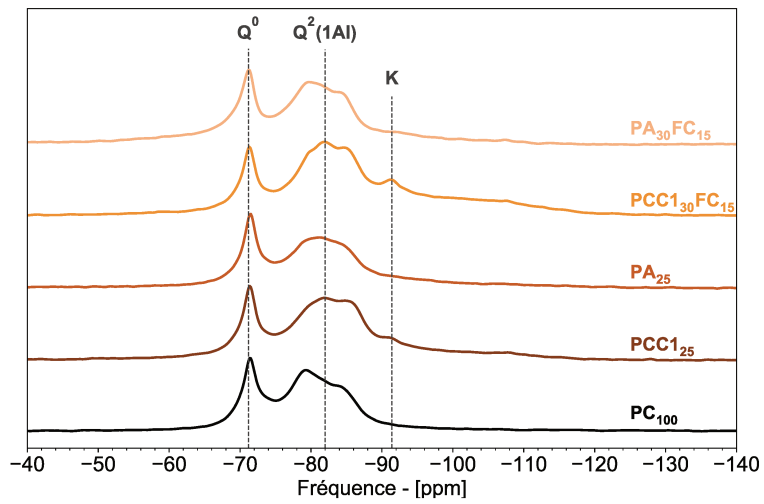
## II.5.1.c Analyse de la phase amorphe

### • Environnement du silicium 29

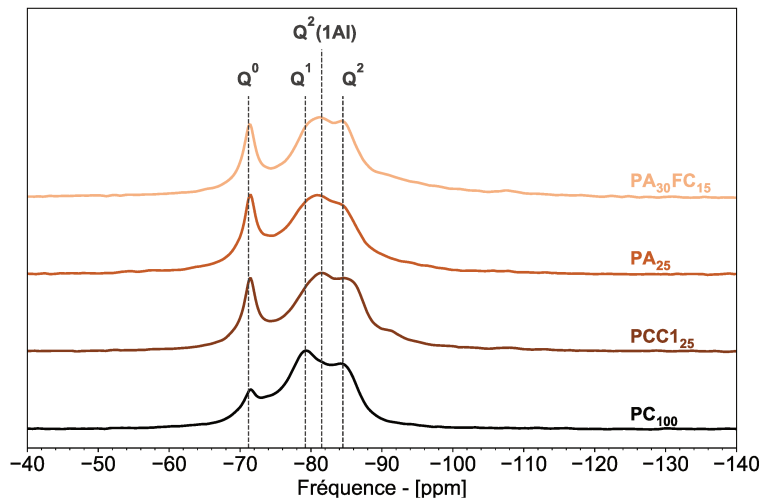
Les environnements des atomes d'aluminium et de silicium dans les échantillons au cours de l'hydratation est étudié (figures II.10 et II.11).



(a) 2 jours



(b) 28 jours



(c) 180 jours

FIGURE II.10 – Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  pour chaque échéance  
MK - métakaolin, K - kaolinite



L'environnement local d'un tétraèdre de  $\text{SiO}_4$  peut être déduit à partir des données du déplacement chimique (Engelhardt et al. [101]) extrait des spectres RMN obtenus après analyses. Un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  relié à  $n$  autres tétraèdres, est conventionnellement noté  $Q^n$  [101, 102]. Dans le cas des ciments et liants hydratés, on retrouve plusieurs configurations du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  détectables grâce à la RMN. Sur les figures II.10 les principales configurations détectées sont renseignées. Le pic correspondant à la configuration  $Q^0$  indique le ciment anhydre, n'ayant pas encore réagi avec l'eau, selon les études menées par Richardson et al. ou encore Lippmaa et al. [102, 103, 104]. Les deux pics notés  $Q^1$  et  $Q^2$  quant à eux, caractérisent les C-S-H [102, 103].

Après 2 jours d'hydratation, les échantillons  $\text{PC}_{100}$ ,  $\text{PA}_{25}$  et  $\text{PA}_{30}\text{FC}_{15}$  semblent avoir des spectres similaires tandis que celui du liant  $\text{PCC}_{125}$  est différent. Le fait d'utiliser l'argile  $\text{CC1}$  dans un liant même binaire semble avoir un effet plus notable à ce stade que l'utilisation de l'argile calcinée  $\text{A850}$ , comme le démontrent les résultats précédents. A cette échéance, l'apparition des sites  $Q^2(1Al)$  autour de -82 ppm dans le liant  $\text{PCC}_{125}$  constitue la principale différence visible sur les spectres de la figure II.10a. La présence de sites  $Q^2(1Al)$  (détaillée ci-après) caractérise l'incorporation de l'aluminium au sein des chaînes de silicates de calcium hydratés. Les ions aluminates présents en très grande quantité dans le métakaolin, se trouvent plus disponibles dans l'argile calcinée  $\text{CC1}$  que dans  $\text{A850}$ . Le signal évasé et étendu visible entre -90 et -115 ppm (encadré noté  $MK$ ) est caractéristique du métakaolin [32, 84, 105]. Ce pic est largement visible pour  $\text{PCC}_{125}$  illustrant le fait qu'il reste du métakaolin dans l'échantillon à 2 jours, en plus grande quantité que dans  $\text{PA}_{25}$ . Les résultats de la figure II.5 indiquent en effet que la réaction pouzzolanique est peu détectable avant 2 jours, confirmant que le métakaolin n'a pas encore complètement réagi et est donc encore largement présent dans les mélanges hydratés. Le pic étendu est plus visible sur le spectre du liant  $\text{PCC}_{125}$  que sur celui de  $\text{PA}_{25}$  car l'argile calcinée  $\text{CC1}$  contient plus de métakaolin que l'argile  $\text{A850}$ .

Après 28 jours d'hydratation, une tendance observée à 2 jours se confirme : apparition renforcée des sites  $Q^2(1Al)$  dans  $\text{PCC}_{125}$ . Le pic étendu du métakaolin a disparu, indiquant que ce dernier a réagi au cours de la réaction pouzzolanique. Sur le graphique de la figure II.10b il est également intéressant de noter l'apparition des sites  $Q^2(1Al)$  dans le liant  $\text{PA}_{25}$  illustrant la présence de C-A-S-H dans ce liant. La présence de kaolinite (notée  $K$ ) est également remarquée, essentiellement sur le spectre du mélange ternaire  $\text{PCC}_{130}\text{FC}_{15}$ . La présence de kaolinite non réactive est également retenue dans d'autres travaux, comme par exemple dans l'étude de Kunther et al. [106].

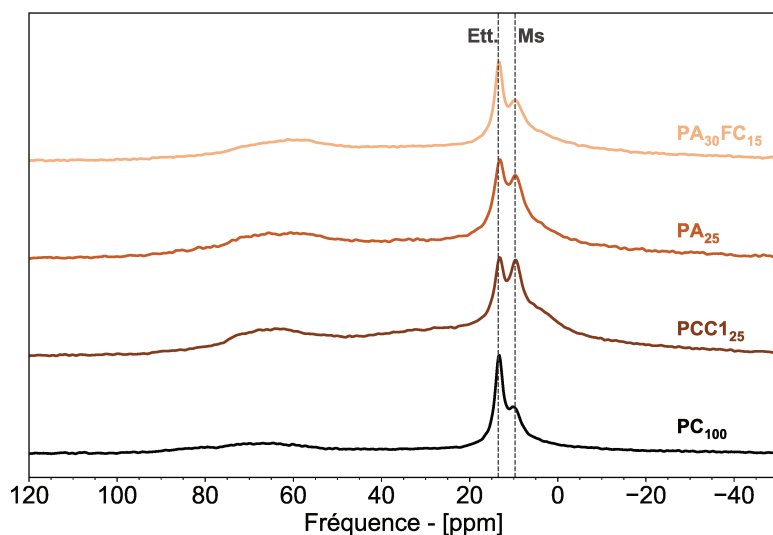
Après 180 jours d'hydratation, la présence renforcée des sites  $Q^2(1Al)$  dans les deux liants binaires  $\text{PCC}_{125}$  et  $\text{PA}_{25}$  est un indicateur fort de l'impact d'une argile calcinée sur les produits d'hydratation [107, 108]. Comme expliqué dans différentes études (Skibsted et al., Andersen et al. ainsi que Richardson et al. [108, 109, 110]), les sites notés  $Q^n(1Al)$  caractérisent un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  relié à  $n$  autres tétraèdres parmi lesquels un tétraèdre  $\text{AlO}_4$  (atome de silicium remplacé par un atome d'aluminium). Les aluminates apportés par l'argile calcinée sont incorporés au sein des C-S-H au cours de l'hydratation pour former des C-A-S-H (alumino-silicates de calcium hydratés). Comme le montre l'étude de Dai et al. [84], les ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  sont incorporés dans la structure silicatée des C-S-H par pontage des tétraèdres de silicate. La composition chimique du métakaolin permet d'augmenter le ratio  $\text{Al}/\text{Si}$  total du mélange et ainsi faciliter l'incorporation des ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  dans les chaînes des C-S-H. Plus l'argile calcinée utilisée contient du métakaolin et plus ce phénomène est exacerbé [85]. La présence des sites  $Q^2(1Al)$  confirme donc la formation des C-A-S-H dans

les deux liants binaires  $PCC1_{25}$  et  $PA_{25}$ . La nature de l'argile calcinée ne semble donc pas déterminante et ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation, après calcination, d'une argile contenant moins de kaolinite au départ.

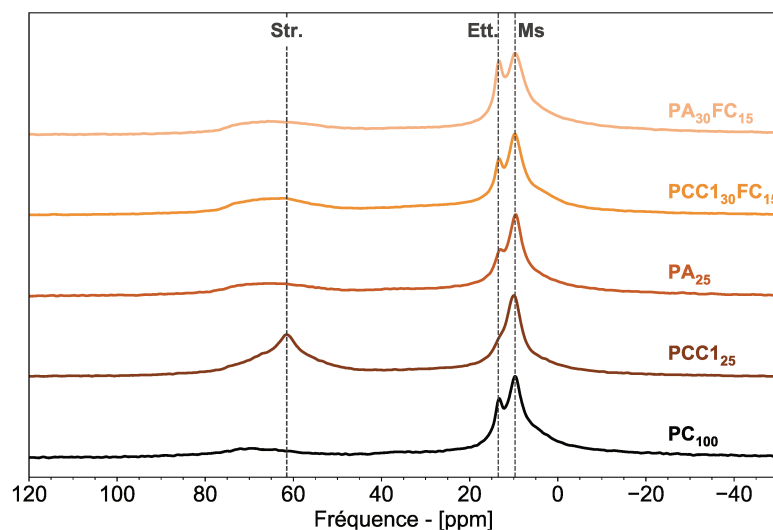
Les quantités relatives de bélite (sites  $Q^0$ ) et des C-S-H ( $Q^1$  et  $Q^2$ ), entre 2 et 180 jours dans les systèmes, tendent à montrer que la bélite s'hydrate moins rapidement au sein d'un liant binaire que dans le mélange de référence  $PC_{100}$ . Ces résultats seront discutés plus en détail dans la section suivante.

### • Environnement de l'aluminium 27

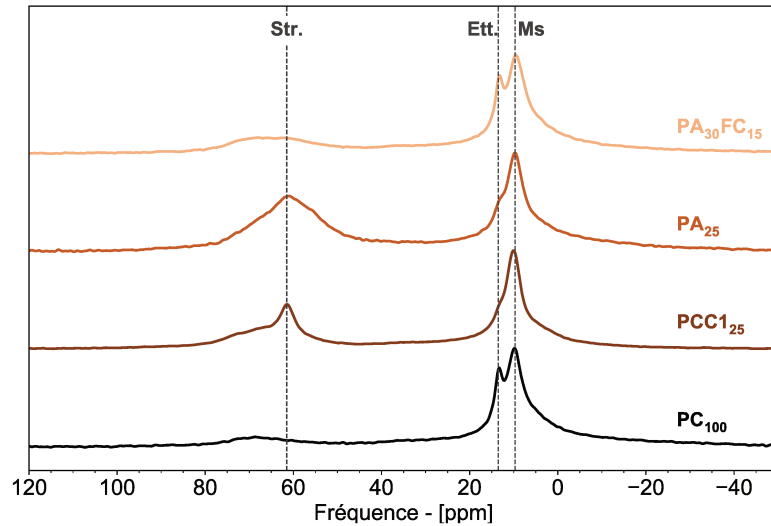
L'étude par MAS RMN de l'environnement de l'atome  $^{27}Al$  permet de distinguer la répartition des différents sites de coordination de l'aluminium. Comme c'est le cas des liants ternaires, un liant riche en calcium et ayant un pH élevé crée des conditions favorables à la formation de strätlingite et de C-A-S-H. L'étude de Garcia-Lodeiro et al. [111] sur des matériaux synthétiques confirme ces résultats.



(a) 2 jours



(b) 28 jours



(c) 180 jours

FIGURE II.11 – Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  pour chaque échéance

Str. - strätlingite, Ett. - ettringite, Ms - monosulfate

Les résultats des figures II.11a, II.11b et II.11c illustrent nettement la formation de strätlingite au cours du temps pour le liant PCC1<sub>25</sub>, et plus tardivement les liants PA<sub>25</sub> et PCC1<sub>30</sub>FC<sub>15</sub>. La réaction plus lente de formation de la strätlingite, dans PA<sub>25</sub> par rapport à PCC1<sub>25</sub>, est associée d'après Cyr et al. [112] à une réaction pouzzolanique plus lente. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats de l'ATG, montrant l'évolution de la portlandite au cours du temps et illustrant ainsi la réaction pouzzolanique dans chaque liant (figure II.5). Sur la figure II.11 il semble aussi que l'apparition de strätlingite coïncide avec la diminution de l'ettringite et sa transformation en monosulfate. L'étude de l'environnement de l'aluminium 27 permet d'illustrer la transformation de l'ettringite en monosulfate. Dans les liants à base d'argile calcinée, la formation de phase AFm prévaut sur la formation d'ettringite. Cela est dû à l'alumine additionnelle apportée par l'argile calcinée et permettant ainsi d'augmenter le rapport total alumine/sulfate.

## II.5.2 Hydratation du clinker

### II.5.2.a Degré d'hydratation par DRX

Le degré d'hydratation des phases du clinker est tracé sur les figures II.12. Comme indiqué dans l'annexe B, certains résultats quantitatifs issus de l'approche de Rietveld peuvent être difficiles à interpréter. Les résultats qui suivent, représentant le degré d'hydratation des phases anhydres du clinker, doivent être lus avec précaution.

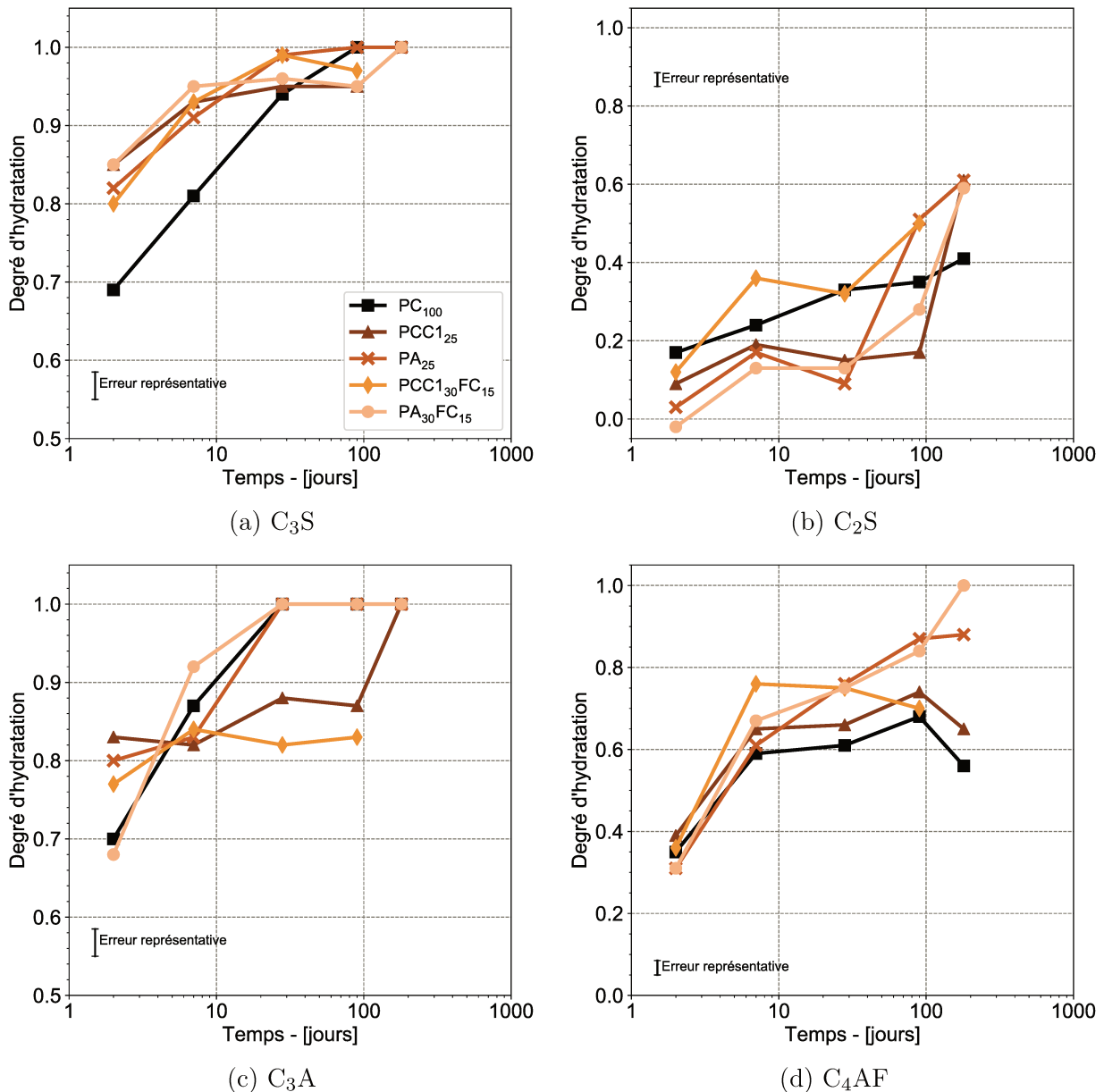


FIGURE II.12 – Degré d'hydratation des phases du clinker

Le degré d'hydratation du C<sub>3</sub>S (figure II.12a) est similaire pour les liants dont une partie du ciment a été substituée (liants binaires et ternaires). A court terme le degré d'hydratation du C<sub>3</sub>S dans le liant de référence PC<sub>100</sub> semble inférieur à celui des autres liants. L'hydratation de la bélite est différente selon les liants. Les trois liants PA<sub>25</sub>, PCC<sub>125</sub> et PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> ont des degrés d'hydratation similaires, inférieurs à ceux de PC<sub>100</sub> et PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub> au jeune âge. A plus long terme le degré d'hydratation du C<sub>2</sub>S dans les liants pour lesquels une partie du ciment est substituée, rattrape puis dépasse celui calculé dans le liant de référence PC<sub>100</sub>. Comme étudié par Krishnan et al. [113], la présence d'argile calcinée et/ou de filler calcaire tend à diminuer le degré d'hydratation du C<sub>2</sub>S. Les résultats représentés sur la figure II.12b sont apparemment en contradiction avec les résultats de la RMN <sup>29</sup>Si des figures II.10. Le degré d'hydratation de la bélite est difficile à déterminer avec précision sans de plus amples investigations. La comparaison entre les résultats DRX et RMN est d'autant plus compliquée que les deux méthodes d'analyse ne concernent pas la même

échelle d'observation. Il est possible en DRX que toute la bélite n'ait pas été détectée du fait de la taille des particules de  $C_2S$  résiduelles.

### II.5.2.b Cinétique et évolution des phases

Les mesures de flux de chaleur et de chaleur normalisés sont intéressantes du point de vue de l'avancement global des réactions d'hydratation au cours du temps. Au début de cette section, on cherche à mettre en parallèle l'évolution de la teneur en phase dans les liants (calculée par DRX) avec l'évolution du flux de chaleur normalisé mesuré par calorimétrie isotherme. Les courbes de flux de chaleur peuvent être divisées en 4 étapes distinctes, comme indiqué sur les figures II.13a, II.13b, II.13c et II.13d. Ces étapes sont décrites par Taylor [1]. Une description plus détaillée des courbes de flux de chaleur sera donnée dans la section II.5.3.a.

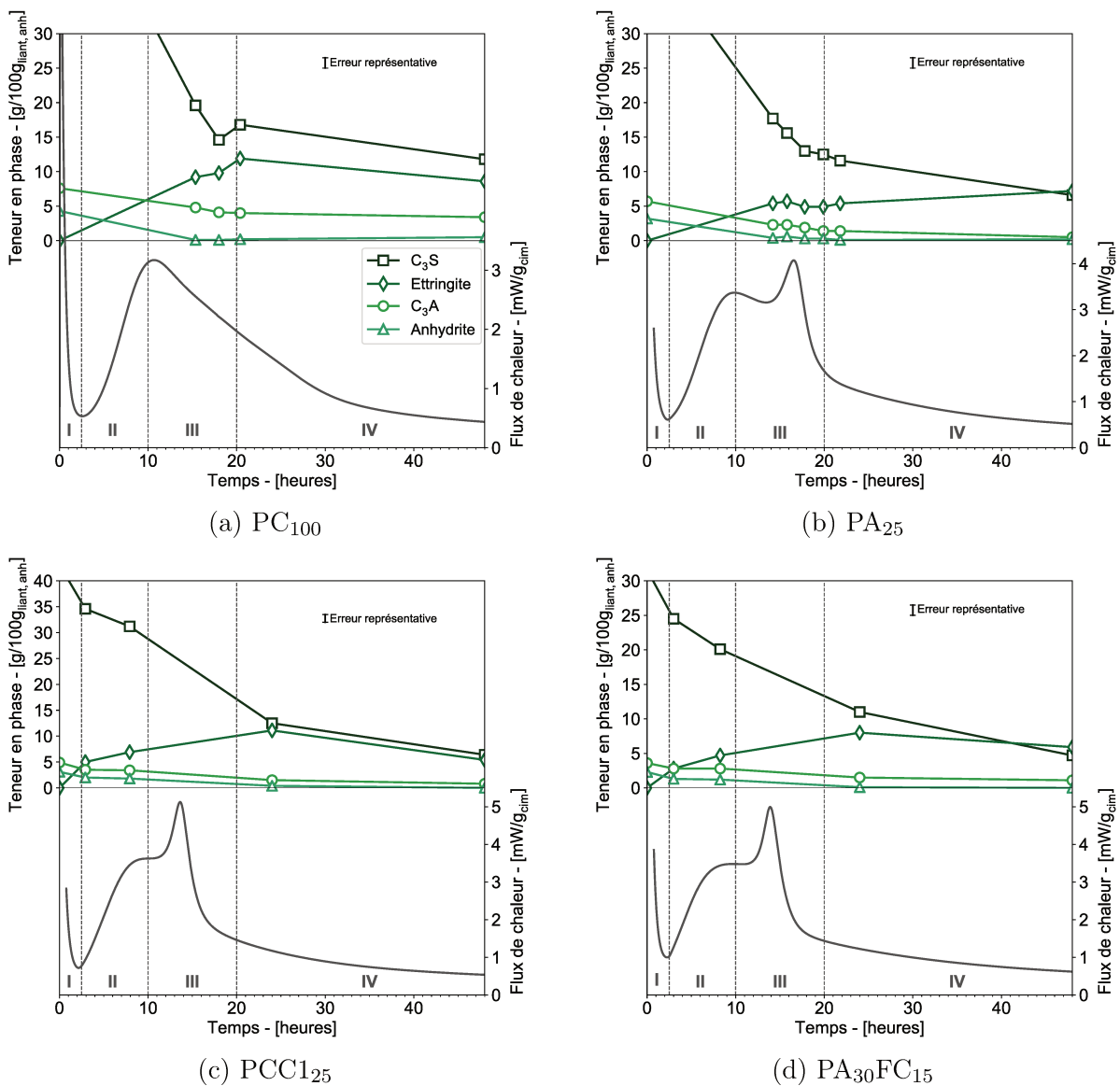


FIGURE II.13 – Evolution des phases à court terme

I - période d'induction, II - phase d'accélération, III - phase de décélération, IV - ralentissement

Comme décrit par Hesse et al. [54] sur des phases synthétiques du ciment, la dissolution totale de l'anhydrite correspond à l'apparition du second pic observé sur les courbes de flux de chaleur durant la première phase de ralentissement (notée III). Dans l'industrie cimentaire, la principale source de sulfates utilisée et ajoutée au clinker pour produire le ciment est le gypse. Dans certains cas, le plus souvent pour des raisons de disponibilité géographique, le gypse est remplacé par l'anhydrite, ce qui est le cas pour le ciment utilisé dans ce travail. Dans tous les liants des figures II.13a, II.13b, II.13c et II.13d, l'anhydrite est donc la principale source de sulfates. Le pic des aluminates sur les figures II.13 correspond à la dissolution totale de l'anhydrite. Deux observations diffèrent pourtant de l'étude de Hesse et al. [54] à propos du pic des aluminates. Sur la figure II.13a par exemple, bien que la dissolution totale de l'anhydrite est observée, la teneur en  $C_3A$  diminue au cours de l'hydratation mais n'atteint jamais la disparition totale après 48 heures d'hydratation. En se tenant aux résultats, la dissolution totale du  $C_3A$  apparaît plus tardivement. De plus, la formation d'ettringite ne semble pas s'accélérer pendant la période où le pic des aluminates a lieu. Ce résultat a également été observé par Jansen et al. [5] sur un ciment Portland sulfaté à l'anhydrite. Même après 48 heures d'hydratation l'ettringite n'a toujours pas atteint sa teneur maximale.

La comparaison des quatre graphes présentés ici ne montre pas de différences très marquées dans l'évolution et le développement des phases DRX au cours du temps. Tous les résultats indiquent que le pic des aluminates coïncide bien avec un ralentissement dans la dissolution de l'alite. Cependant, l'intensité du pic correspondant à la réaction des aluminates dépend de la teneur en métakaolin dans le mélange. Pour le liant  $PA_{25}$ , le pic des aluminates est moins intense et plus évasé que pour les autres mélanges contenant de l'argile calcinée,  $PCC1_{25}$  et  $PA_{30}FC_{15}$ . Ces points seront abordés plus en détail dans la section II.5.3.a.

Les proportions des phases sont différentes en fonction des liants, ceci est dû en particulier à la substitution du ciment, mais les tendances d'évolution des phases sont similaires. La corrélation entre les résultats de calorimétrie isotherme et ceux des analyses DRX confirme que la substitution du ciment par les argiles calcinées n'affecte pas l'hydratation des phases du clinker à très court terme. Ces effets se ressentent sur un plus long terme, comme démontré dans la section II.5.2.a avec les figures II.12.

## II.5.3 Avancement global des réactions d'hydratation

### II.5.3.a Flux de chaleur

La calorimétrie isotherme est une méthode permettant de mesurer la chaleur dégagée lors des réactions d'hydratation. Le flux de chaleur ainsi que la chaleur cumulée sont représentés en fonction du temps sur les figures II.14 et II.15 respectivement.

Le début de la période d'accélération est plus précoce lorsque le taux de substitution et la teneur en métakaolin augmentent. L'intensité du pic des silicates est la plus faible dans le cas du liant de référence  $PC_{100}$  et augmente graduellement avec la substitution. Elle est la plus importante pour le liant  $PCC1_{30}FC_{15}$ . Ces résultats, précédemment observés par Antoni et al. [48], sont justifiés par l'augmentation des sites de nucléation permettant aux produits d'hydratation (surtout les C-S-H) de se former plus rapidement. La présence d'argile calcinée et/ou de filler calcaire dans les systèmes est à l'origine de l'augmentation des sites de nucléation. Selon l'étude de Schöler et al. [114], le filler calcaire a un effet significatif sur la nucléation en agissant sur la sursaturation de la solution par rapport à la formation de C-S-H.

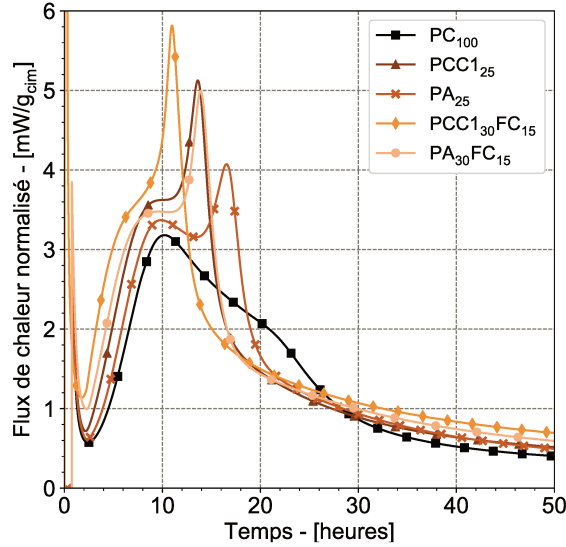


FIGURE II.14 – Flux de chaleur normalisé au cours du temps

La finesse des particules du filler calcaire induit également une réduction de la distance inter-particules dans le liant, menant à l'augmentation du cisaillement lors du mélange ainsi qu'au renforcement de la réaction d'hydratation à court terme. Dans les travaux de Lawrence et al. [10], l'accélération de l'hydratation en présence d'un ajout est justifiée par la diminution de l'épaisseur de la couche d'hydrates se formant autour des grains de ciment. Les particules d'ajout sont ensuite suffisamment fines et proches des grains de ciment pour accélérer le processus d'hydratation.

Le second pic d'aluminates n'apparaît pas avec la même intensité pour tous les mélanges (figure II.14). La courbe du flux de chaleur normalisé pour le liant  $PC_{100}$  indique simplement un léger épaulement sur la partie décroissante du pic des silicates. Pour les 4 autres liants, le second pic observé survient juste après le premier. Son apparition est engendrée par un épuisement général du sulfate de calcium dans le système et coïncide avec la rapide dissolution de l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et avec la formation d'ettringite [5, 54]. La présence d'argile calcinée et de filler calcaire affecte également le moment caractérisant l'épuisement des sulfates. Un pic d'aluminates plus précoce indiquerait une carence en sulfates dans le système [48]. Lorsque le ciment est substitué par des ajouts, la teneur initiale en sulfates est inférieure par rapport à un liant contenant uniquement du ciment Portland. Le rapport entre la teneur en sulfates et la teneur en  $C_3A$  reste le même mais l'argile calcinée est source d'aluminates (comme illustré par la RMN sur les figures II.10 et II.11).

L'intensité et la forme du pic des aluminates dépendent du taux de substitution du clinker mais aussi de la nature de l'argile calcinée, et notamment sa teneur en métakaolin. D'après l'étude d'Avet [34], l'augmentation de l'intensité du pic des aluminates avec l'augmentation du métakaolin dans le liant est due au début de la réaction entre le métakaolin et la portlandite. Les données de la figure II.14 indiquent que le second pic est plus intense et apparaît plus tôt pour les liants  $PCC1_{25}$  et  $PCC1_{30}FC_{15}$  que pour  $PA_{25}$  et  $PA_{30}FC_{15}$ . Il est important de rappeler ici que l'argile calcinée  $CC1$  a été produite à partir d'une argile kaolitique plus pure que celle à l'origine de  $A850$ . La teneur en aluminates ainsi que la proportion de phase amorphe dans  $CC1$  sont supérieures bien que les surfaces spécifiques des deux argiles calcinées soient similaires. A ce stade il est possible de conclure que la

position et l'intensité du pic d'aluminates sont largement influencées par la réactivité de l'argile calcinée utilisée, ce que montrent également les études d'Antoni et al. [48] et d'Avet et al. [45], et ne sont pour autant pas associées à l'augmentation de la surface spécifique (comme suggéré par Zunino et al. [115]). Il apparaît également, dans une autre étude de Zunino et al. [116], que l'alumine provenant du métakaolin pourrait prendre part à la réaction de formation d'ettringite jusqu'à épuisement de la source de sulfates. Si cette réaction a lieu, la teneur en héli- et monocarboaluminates dans les mélanges ternaires serait diminuée.

Bien que les liants  $PCC_{125}$  et  $PCC_{130}FC_{15}$  ainsi que  $PA_{25}$  et  $PA_{30}FC_{15}$  soient constitués de la même argile calcinée, l'intensité et la forme du pic d'aluminates sont différentes. Ce résultat montre que la composition du liant ainsi que la proportion en filler calcaire influence de manière significative la vitesse de réaction des sulfates et des aluminates. Cela montre également que les liants ternaires (pour lesquels l'ajout est constitué d'argile calcinée et de filler calcaire) avec une argile moins kaolinitique, tendent à réagir de manière similaire au liant binaire  $PCC_{125}$  contenant une argile calcinée plus pure.

### II.5.3.b Chaleur cumulée

Sur la figure II.15 l'évolution de la chaleur cumulée, normalisée par la quantité de ciment Portland dans le mélange, est représentée. Les deux systèmes binaires, où 25% du ciment est substitué par les argiles calcinées, développent une chaleur cumulée similaire tandis qu'un écart significatif est observé pour les deux liants ternaires. Cette différence identifiée entre ces deux systèmes augmente avec le temps.

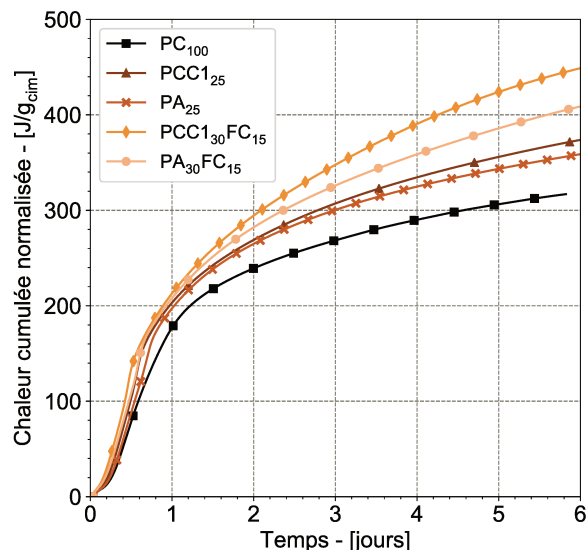


FIGURE II.15 – Chaleur cumulée normalisée au cours du temps

Plus le taux de substitution du ciment augmente et plus la chaleur cumulée par gramme de ciment augmente. En plus d'exacerber la réactivité de l'argile calcinée, les liants binaires et ternaires étudiés permettent d'améliorer la réactivité du clinker. Même si la substitution du ciment par des argiles calcinées se traduit par un pic d'aluminates plus intense et plus précoce (figure II.14), elle ne ralentit pas la réaction d'hydratation du clinker au jeune âge.

La chaleur cumulée totale à long terme peut être déterminée par extrapolation des données (voir figure II.3) et les valeurs sont renseignées dans le tableau II.2 pour chaque liant, en



fonction de la quantité de ciment et de liant dans chaque système.

TABLEAU II.2 – Valeurs de la chaleur cumulée totale pour les différents liants

	PC <sub>100</sub>	PA <sub>25</sub>	PCC1 <sub>25</sub>	PA <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>	PCC1 <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>
$Q_{\infty} - [J/g_{cim}]$	402,1	462,7	476,4	520,4	562,7
$Q_{\infty} - [J/g_{liant}]$	402,1	347,0	357,3	286,2	297,4

On note que des valeurs similaires pour PC<sub>100</sub> ont déjà été reportées notamment dans les études de Lenormand et de Gruyaert et al. [75, 117]. Comme illustré sur la figure II.15 et confirmé par les valeurs du tableau II.2, la chaleur cumulée totale par gramme de ciment augmente avec le taux de substitution. Cela confirme l'effet bénéfique des ajouts sur la réaction d'hydratation du clinker. Cet effet est principalement dû à l'effet physico-chimique du filler calcaire ainsi qu'à l'apparition des nouveaux sites de nucléation permettant le déroulement de réactions secondaires mettant en jeu les phases formées par l'interaction entre l'argile calcinée et le filler calcaire. Une chaleur cumulée totale par gramme de liant faible indique que les liants composés dégagent moins de chaleur au cours de l'hydratation, contrairement aux liants composés uniquement de ciment Portland. La réaction d'hydratation entre le ciment Portland et l'eau est une réaction exothermique et lorsque le ciment est substitué par un ou plusieurs ajouts, la réaction entre le ciment, l'ajout et l'eau dégage généralement moins de chaleur. L'influence de l'effet de dilution (engendré par la substitution du clinker) prévaut, même si les réactions secondaires sont présentes. Les deux argiles calcinées semblent induire une chaleur d'hydratation cumulée identique dans les liants binaires. Comme expliqué par les travaux de Msinjili et al. [50], la chaleur d'hydratation n'est pas forcément un bon indicateur de la réactivité de l'argile calcinée. Les matrices cimentaires contenant une argile calcinée de nature illitique peuvent développer une chaleur d'hydratation similaire à des liants contenant des argiles calcinées kaolinitiques de faible pureté même si les résistances à la compression sont différentes.

Les différences observées entre PCC1<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> et PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> peuvent mettre en lumière l'effet du métakaolin et du filler calcaire dans une matrice cimentaire. Le liant contenant le plus fort taux de métakaolin possède la plus grande chaleur cumulée par gramme de ciment ainsi que la plus grande chaleur cumulée par gramme de liant.

#### II.5.4 Relation entre hydratation, microstructure et propriétés mécaniques

Les relations entre les paramètres relatifs à l'hydratation et ceux relatifs aux propriétés mécaniques sont intéressantes à étudier. Les matériaux cimentaires sont aujourd'hui encore principalement caractérisés par leur résistance à la compression et leurs propriétés mécaniques. Les caractérisations avancées telles que la calorimétrie isotherme ont démontré dans plusieurs études des résultats fiables et rapides à obtenir (7 jours d'analyse). Ces résultats pourraient être utilisés à terme pour la qualification des ciments si une relation de corrélation précise existe avec les propriétés mécaniques. Sur la figure II.16 l'évolution de la résistance à la compression est donnée en fonction des valeurs de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation (figure II.16a) et en fonction de la chaleur cumulée totale  $Q_{\infty}$  (figure II.16b) pour les cinq liants confondus. Les valeurs de la chaleur cumulée à l'instant  $t$  (figure

II.16a) sont extrapolées des mesures expérimentales (paramètres issus de la méthode de détermination de  $Q_\infty$ ).

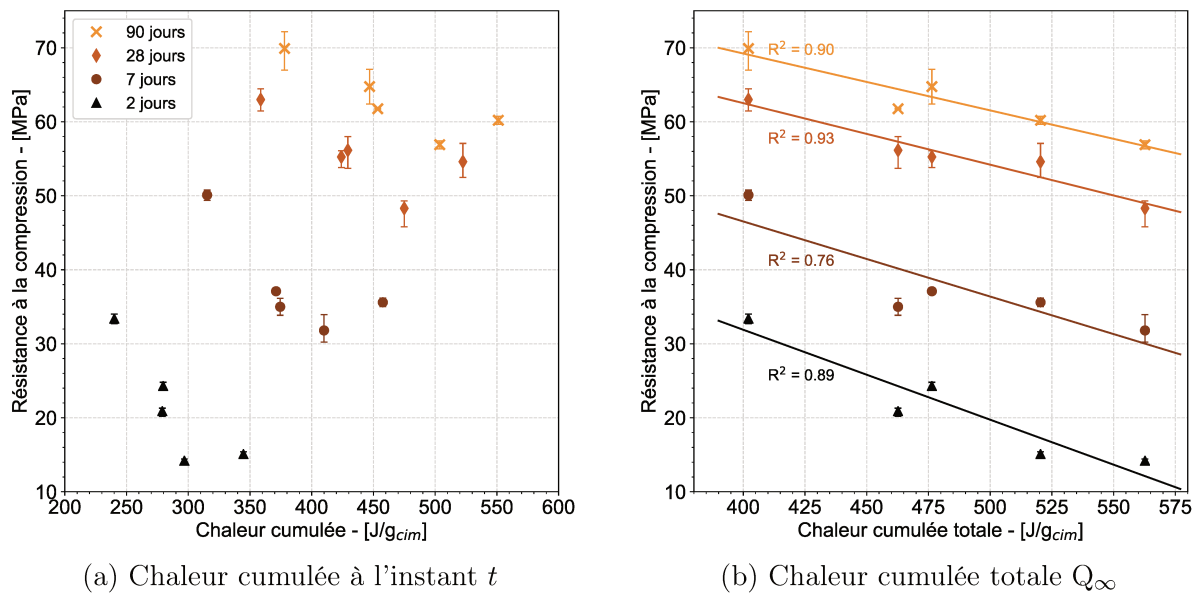


FIGURE II.16 – Résistances à la compression en fonction de la chaleur d’hydratation

Sur la figure II.16a et pour chaque échéance, le liant ayant la plus faible chaleur cumulée par gramme de ciment correspond à PC<sub>100</sub> et les plus fortes chaleurs cumulées correspondent aux deux liants ternaires. Les résultats de cette figure indiquent que les deux liants binaires PA<sub>25</sub> et PCC<sub>125</sub> ont des chaleurs d’hydratation très semblables pour des résistances à la compression éloignées principalement à court terme. Dans le liant PCC<sub>125</sub>, les hydrates se développent plus rapidement que dans PA<sub>25</sub> comme le montrent les résultats de DRX. Ces observations s’expliquent par la présence plus importante de métakaolin dans ce liant. A plus long terme, les chaleurs cumulées pour ces deux liants binaires restent identiques mais les résistances à la compression de PA<sub>25</sub> rattrapent celles de PCC<sub>125</sub>. Concernant les deux liants ternaires, il existe une légère tendance (la corrélation étant non vérifiable sur deux points) en fonction de la teneur en métakaolin dans le liant. En effet, le liant PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub> est celui qui possède à chaque échéance la plus forte chaleur d’hydratation et résistances mécaniques.

Les résultats de la figure II.16b illustrent l’évolution des résistances à la compression en fonction de la chaleur cumulée totale (extrapolée à partir de la chaleur cumulée)  $Q_\infty$ . Contrairement à la figure II.16a, on discerne sur la figure II.16b des corrélations pour toutes les échéances. Ce résultat renforce le choix de l’extrapolation des données et l’utilisation de la chaleur cumulée totale  $Q_\infty$  pour l’interprétation de la réaction d’hydratation. En fonction de la valeur de  $Q_\infty$ , calculée après seulement 7 jours d’essais, la résistance à la compression du mélange considéré pourrait être déterminée. L’étude et les recherches d’Avet et al. [34] confirment une telle possibilité en utilisant la chaleur cumulée à 6 jours d’hydratation (test R3). Les graphes de la figure II.16 ici indiquent que l’utilisation de la chaleur cumulée totale serait plus appropriée plutôt que celle de la chaleur cumulée à 6 jours.

D’autres corrélations peuvent être mises en lumière entre les propriétés mécaniques des liants et l’étude de l’hydratation. Sur la figure II.17 est illustrée l’évolution des résistances

à la compression des liants en fonction des valeurs d'eau liée déterminées par ATG.

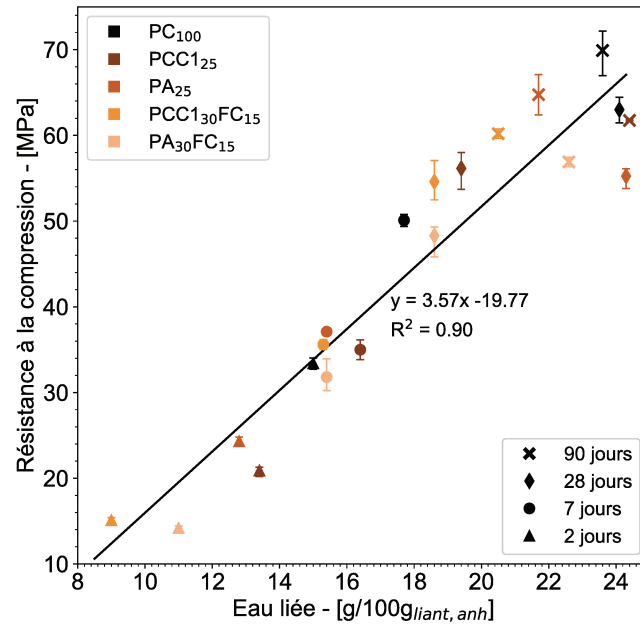


FIGURE II.17 – Résistances à la compression en fonction de l'eau liée

Une nette corrélation est visible entre la teneur en eau liée et les résistances à la compression, tous liants et échéances confondus. Au cours de la réaction d'hydratation, la même relation est suivie dans le développement des résistances mécaniques en fonction de l'eau liée. A court terme il apparaît que le liant PC<sub>100</sub> est celui qui fixe la plus grande quantité d'eau liée, suivi des deux liants binaires puis des deux ternaires. Au cours de l'hydratation, les liants ternaires PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> et PCC<sub>130</sub>FC<sub>15</sub> rattrapent les autres liants, en termes de fixation d'eau liée et donc en termes de résistances mécaniques également. Jusqu'à 28 jours, le liant PC<sub>100</sub> est celui qui possède la plus grande teneur en eau liée des cinq mélanges. A 90 jours un resserrement dans les valeurs est observé, indiquant que les liants binaires et ternaires commencent à fixer autant d'eau, et donc forment autant de produits d'hydratation. Ces résultats indiquent également que les modifications microstructurales et le développement des résistances semblent plus importants entre 2 et 28 jours qu'entre 28 et 90 jours, et ce pour tous les liants. Comme illustré par PC<sub>100</sub>, les résultats à 28 et 90 jours sont très semblables. L'eau fixée par les liants composés (binaires et ternaires) après 90 jours d'hydratation arrive à être équivalente à celle fixée par PC<sub>100</sub>.

### II.5.5 Influence du taux d'anhydrite

Dans ce travail, l'ajustement du taux d'anhydrite, notée  $C\bar{S}$ , ou de la teneur totale en sulfates dans les systèmes, n'a pas été réalisé pour les bétons. De même que l'étude des différents liants au cours de l'hydratation ne comprenait pas d'ajustement en sulfates. Ces décisions s'appuient notamment sur les résultats de calorimétrie isotherme, le pic des aluminates apparaît pour tous les liants à la suite du pic de la réaction des silicates. Toutefois des études préliminaires ont été réalisées, et certains liants étudiés en termes de résistance en compression sur mortier (chapitre I) avaient été ajustés en anhydrite.

Bien qu'aucun ajustement n'ait été fait, des études préliminaires concernant l'effet de

l'ajout d'anhydrite sur les liants du point de vue de l'hydratation ont été réalisées. L'addition de sulfates à un système cimentaire contenant des ajouts modifie l'hydratation et permet notamment de retarder la réaction des aluminates, ce qui est très visible en calorimétrie isotherme [34, 48, 118]. On montre ici que l'ajout d'anhydrite a bien un impact sur le flux de chaleur au cours de la réaction d'hydratation mais aussi sur la microstructure et les propriétés mécaniques.

### II.5.5.a Chaleur d'hydratation

La calorimétrie isotherme est la principale technique pour caractériser l'effet de l'ajout de sulfates sur l'hydratation du système. Plusieurs liants ont été étudiés ici, les résultats sont indiqués sur la figure II.18. Le flux de chaleur ainsi que la chaleur cumulée au cours du temps sont rapportés à la quantité de ciment Portland du mélange.

L'évolution du flux de chaleur normalisé au cours du temps montre l'effet de l'ajout d'anhydrite (source de sulfates dans les systèmes étudiés ici) sur l'hydratation. Le pic de réaction des aluminates, parfois interprété comme un sous-sulfatage du système notamment dans le cas des ciments Portland [6] est déplacé dans le temps et son intensité décroît avec l'ajout en anhydrite dans le liant. Le taux d'anhydrite indiqué correspond à l'ajout direct, en plus de l'anhydrite déjà présente et apportée par le ciment Portland. La proportion d'anhydrite ajoutée au liant a pour effet de retarder la réaction des aluminates.

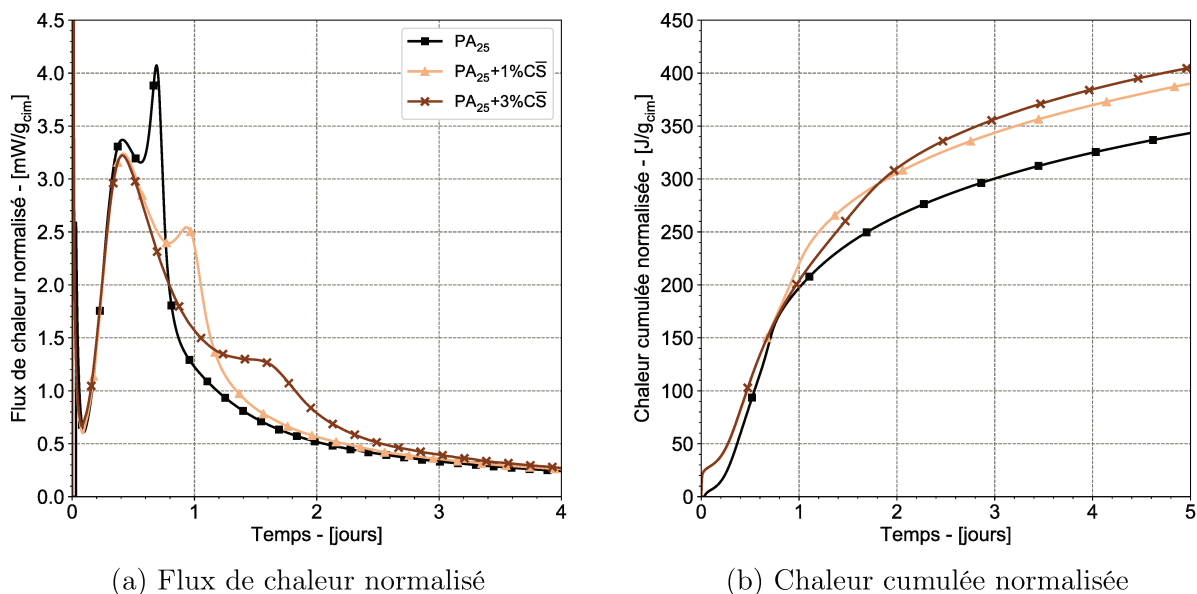


FIGURE II.18 – Flux et chaleur normalisés au cours du temps

L'effet des sulfates sur le flux de chaleur est reporté sur la chaleur cumulée. Bien que le pic des aluminates soit plus intense et précoce pour le liant PA<sub>25</sub>, il apparaît sur la figure II.18b que la chaleur cumulée est supérieure dans les deux autres liants, PA<sub>25</sub>+1%CS̄ et PA<sub>25</sub>+3%CS̄. D'après Rahhal et al. [118] l'hydratation des ciments contenant des sulfates en excès dégage plus de chaleur par gramme de ciment que l'hydratation d'un ciment Portland sans ajout. Dans les liants avec du métakaolin, en fonction de la composition et du type de ciment utilisé, la présence de gypse stimule les réactions d'hydratation du ciment Portland uniquement. La présence de gypse en excès dans le liant composé peut par ailleurs atténuer la réaction pouzzolanique ou d'autres réactions. La différence de chaleur

cumulée entre les deux liants contenant de l'anhydrite en plus de la quantité présente dans le ciment est minime.

### II.5.5.b Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont décrites à travers l'étude des résistances à la compression et la mesure du module d'Young. On cherche à comparer l'effet de l'ajout de sulfates dans un liant binaire contenant 25% en masse d'argile calcinée A850 auquel on ajoute 1%, 3% et 5% d'anhydrite. Les essais mécaniques sont réalisés sur des éprouvettes de mortier fabriquées en accord avec les recommandations de la norme française EN 196-1 [70]. Le module d'Young étant mesuré de manière non destructive par la méthode dynamique des fréquences de résonance, ces mêmes éprouvettes sont ensuite utilisées pour les essais de résistance à la compression (figures II.19a et II.19b).

Les résultats sont donnés en fonction du taux d'anhydrite ajouté (en plus des sulfates déjà apportés par le ciment Portland) dans le liant (tableau C.3). Entre les liants PA<sub>25</sub> et PA<sub>25</sub>+1%CS les différences sur les valeurs de résistance à la compression ainsi que celles du module d'Young ne sont pas significatives. Aucun effet néfaste ni particulièrement bénéfique n'est observé entre ces deux liants, et ce tout au long des réactions d'hydratation.

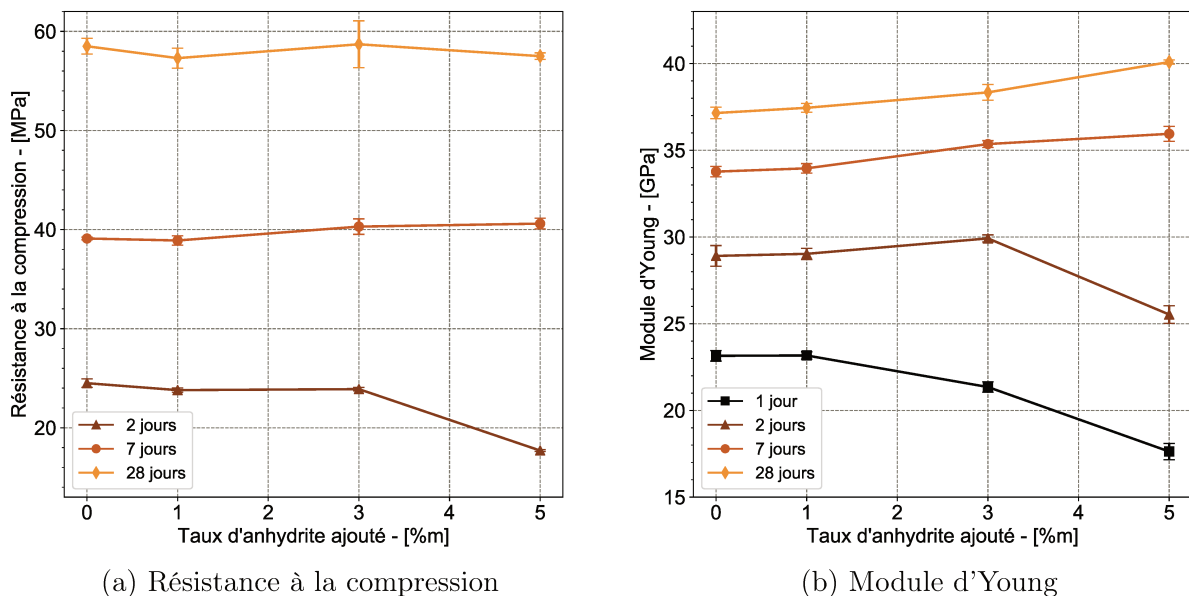


FIGURE II.19 – Propriétés mécaniques (sur mortier) en fonction du taux d'anhydrite ajouté

Les effets de l'ajout de sulfates commencent à se ressentir dès 3%, particulièrement sur les valeurs des résistances à la compression et au très jeune âge. Après 1 jour d'hydratation, on note une diminution du module d'Young pour le liant PA<sub>25</sub>+3%CS par rapport aux deux liants PA<sub>25</sub> et PA<sub>25</sub>+1%CS. Cette diminution se transforme en légère augmentation à partir de 2 jours d'hydratation et continue jusqu'à au moins 28 jours. Ces augmentations des modules d'Young ne se retrouvent pas autant sur les résistances à la compression qui restent similaires à celles des deux systèmes contenant 0% et 1% d'anhydrite ajoutée.

Les écarts significatifs apparaissent plus nettement pour le liant contenant 5% d'anhydrite en plus. En effet, sur la figure II.19b la forte diminution des valeurs entre 0 et 5%

d'anhydrite est largement visible à 1 et 2 jours d'hydratation. L'ajout trop important de sulfates n'est pas bénéfique au jeune âge. A partir de 7 jours, et jusqu'à au moins 28 jours après le début de l'hydratation, on note un changement dans la tendance et les valeurs du module d'Young pour le mélange  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$  atteignent celles des autres mélanges, voire les dépassent. Du côté des résistances à la compression, des tendances similaires sont observées avec une diminution des valeurs au jeune âge, rattrapée plus tard au cours de l'hydratation. De tels résultats ont déjà été observés, notamment par Antoni et al. [48]. Dans cette étude, les auteurs décrivent une forte augmentation des résistances mécaniques pour 1,5% de gypse ajouté et une forte diminution pour les mélanges avec 3% de gypse. Dans ce cas, l'ajout de gypse correspondait à la teneur totale en sulfates puisque les liants ont été fabriqués à partir de clinker directement, et non de ciment comme c'est le cas pour le travail présenté ici.

Grâce aux mesures de chaleur cumulée au cours de la réaction d'hydratation, enregistrées par calorimétrie isotherme, la chaleur totale  $Q_{\infty}$  est extrapolée et le degré d'hydratation  $\alpha(t)$  est calculé (suivant la méthode II.4.2 et l'équation II.10). L'évolution du module d'Young,  $E$ , en fonction de la chaleur cumulée et du degré d'hydratation est illustrée sur la figure II.20. Cette analyse permet de distinguer une évolution éventuelle des cinétiques d'hydratation (degrés d'hydratation différents pour un âge donné), d'une modification de la microstructure et de son efficacité mécanique pour un degré d'hydratation donné.

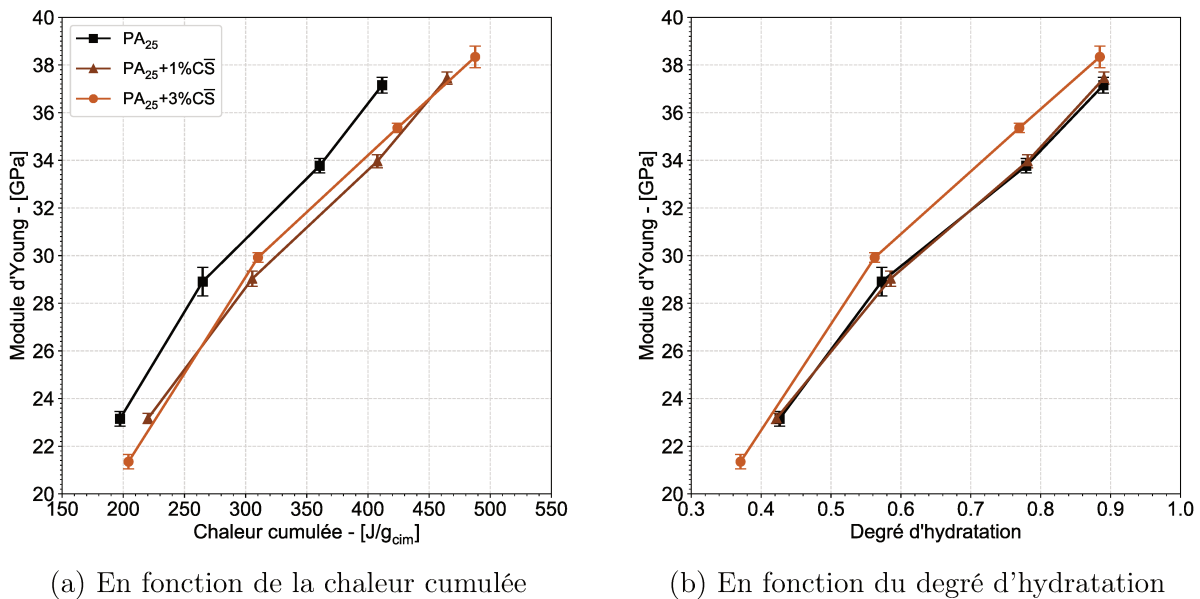


FIGURE II.20 – Evolution du module d'Young pour des mélanges avec anhydrite ajoutée

Les deux graphiques de la figure II.20 montrent des tendances similaires. La figure II.20a illustre que la chaleur d'hydratation cumulée est toujours inférieure pour le liant  $PA_{25}$ . A échéance égale, une plus forte chaleur cumulée correspond à un module d'Young plus élevé comme illustré par les résultats du liant  $PA_{25}+3\%C\bar{S}$ .

Sur la figure II.20b, les degrés d'hydratation sont similaires pour les trois liants, excepté au jeune âge. Il semble que dans le liant  $PA_{25}+3\%C\bar{S}$  le ciment s'hydrate moins vite que dans les deux autres liants. La diminution du module d'Young à cet instant est également vérifiée par les résultats de la figure II.19b. Lorsque le liant a une teneur trop importante en sulfates, les effets sur les propriétés mécaniques se ressentent particulièrement à court



terme. Les propriétés à plus long terme rattrapent, voire dépassent, les propriétés des mélanges sans sulfates ajoutés. C'est ce que l'on observe sur la figure II.20b. Pour un même degré d'hydratation, le liant avec 3% de sulfates en plus a un module d'Young plus élevé que les deux autres liants. Cela indiquerait qu'à avancement de l'hydratation égal, le liant  $\text{PA}_{25}+3\%\overline{\text{CS}}$  développe plus de résistance que les liants  $\text{PA}_{25}$  et  $\text{PA}_{25}+1\%\overline{\text{CS}}$ . Afin de comprendre ces baisses de propriétés mécaniques au jeune âge, on s'intéresse dans la section suivante aux résultats des analyses DRX effectuées sur les mélanges  $\text{PA}_{25}+1\%\overline{\text{CS}}$  et  $\text{PA}_{25}+5\%\overline{\text{CS}}$ .

### II.5.5.c Analyse de la microstructure

L'analyse de la microstructure est réalisée à travers la DRX. Les résultats de la section II.5.5.b montrent que les effets néfastes de l'ajout d'anhydrite dans les systèmes se développent au jeune âge. Sur la figure II.21 ci-dessous, les résultats DRX pour différents liants sont donnés après 1, 2, 7 et 28 jours d'hydratation. Les résultats à plus long terme (de 28 à 180 jours après le début de l'hydratation) sont représentés sur la figure II.22.

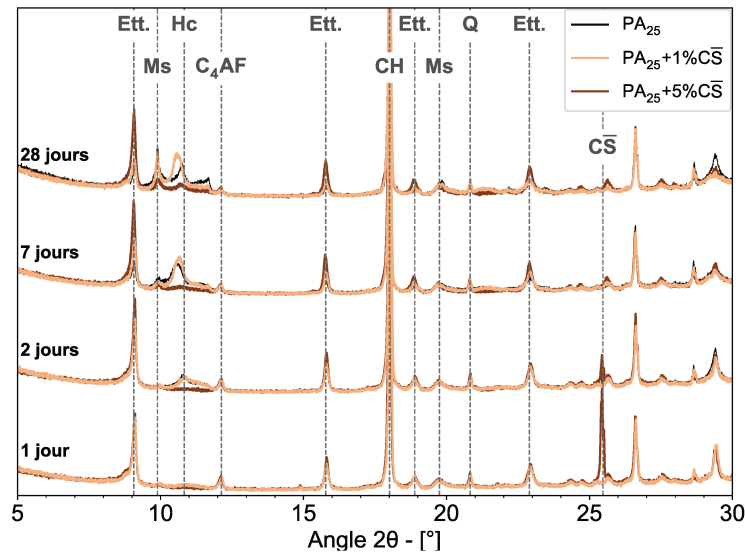


FIGURE II.21 – Résultats DRX en fonction de l'anhydrite ajoutée (court terme)

Tout d'abord, les résultats indiquent que les différences entre les deux mélanges  $\text{PA}_{25}$  et  $\text{PA}_{25}+1\%\overline{\text{CS}}$  sont faibles. Ces résultats vont dans le sens de ceux observés sur les propriétés mécaniques, où ces deux liants ont en effet des résultats similaires. Les écarts importants relevés sur l'évolution du flux de chaleur (figure II.18) sont compensés par de faibles différences physiques du point de vue des résistances mécaniques et de la microstructure.

On s'intéresse sur la figure II.21 particulièrement aux résultats des mélanges  $\text{PA}_{25}+1\%\overline{\text{CS}}$  et  $\text{PA}_{25}+5\%\overline{\text{CS}}$ . Les différences apparaissent déjà après 1 jour et se renforcent tout au long de la réaction d'hydratation. L'ajout de 5% d'anhydrite en plus dans le système binaire empêche la formation d'hémicarboaluminate. L'anhydrite présente en grande quantité dans ce liant met du temps à réagir complètement. La formation d'ettringite est largement favorisée, retardant celle du monosulfate par rapport au système  $\text{PA}_{25}+1\%\overline{\text{CS}}$ . L'augmentation de la teneur en sulfates dans les mélanges induit forcément une augmentation de la teneur en ettringite [48]. Ces résultats semblent cohérents avec les résultats concernant l'altération des propriétés mécaniques au jeune âge dans les liants contenant plus d'anhydrite.

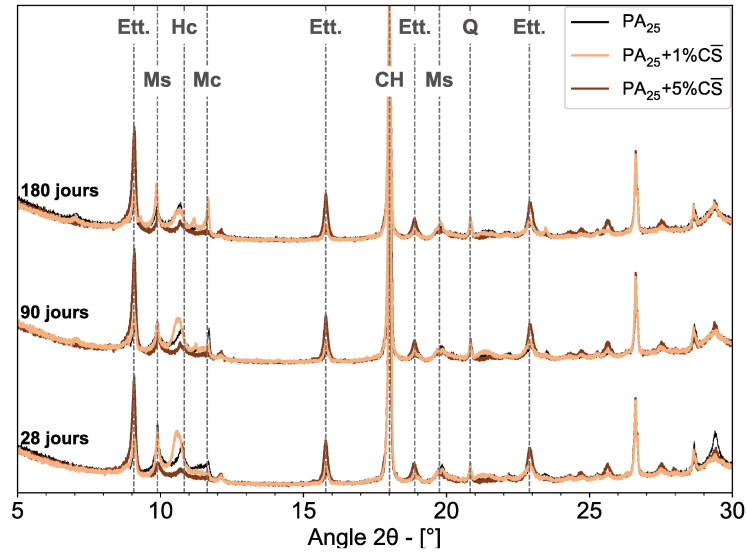


FIGURE II.22 – Résultats DRX en fonction de l’anhydrite ajoutée (long terme)

A plus long terme les écarts entre les trois liants se resserrent. Malgré la présence persistante et plus importante de l’ettringite ainsi que les traces d’anhydrite résiduelle dans le liant  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$ , l’assemblage des phases est équivalent.

Il apparaît également, dans l’étude d’Antoni et al. [48], que le degré d’hydratation du  $C_3S$  augmente dans le liant contenant 1,5% de gypse total. La figure II.23 illustre l’évolution du  $C_3S$  au cours de l’hydratation pour les trois systèmes étudiés ci-dessus.

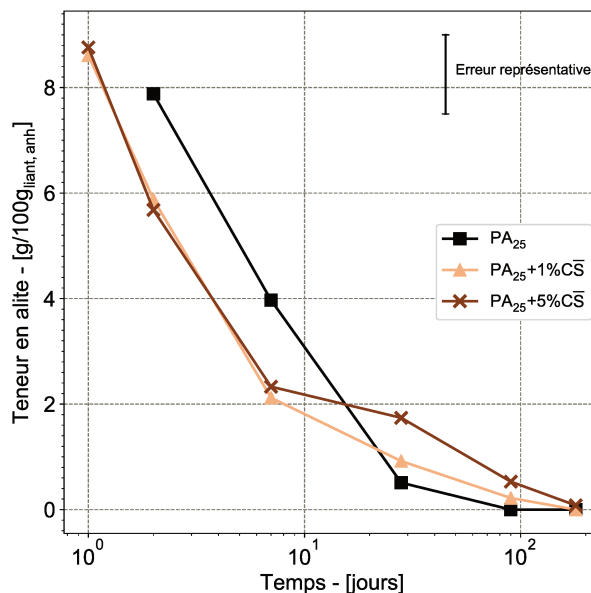


FIGURE II.23 – Evolution de l’alite au cours de l’hydratation dans des systèmes avec anhydrite ajoutée

Du fait de l’importante marge d’erreur, les résultats des trois liants présentés sur la figure II.23 doivent être interprétés avec précaution.

Au début de la réaction d’hydratation, et ce jusqu’à 7 jours, l’hydratation du  $C_3S$  est identique pour les deux mélanges  $PA_{25}+1\%C\bar{S}$  et  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$  qui se distinguent de  $PA_{25}$ .



Le graphe indique que l'hydratation du  $C_3S$  à court terme est accélérée dans les liants  $PA_{25}+1\%C\bar{S}$  et  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$  par rapport à  $PA_{25}$ . Cette accélération à court terme ne se traduit visiblement pas en un gain de résistances mécaniques, comme illustré par les graphiques de la figure II.19. Il est possible que dans ce cas l'effet de dilution l'emporte. Les résultats DRX de la figure II.22 montrent que la lente dissolution de l'anhydrite entraîne une formation plus tardive de l'ettringite dans les liants contenant des sulfates ajoutés. A partir de 7 jours, l'hydratation de l'alite dans le liant  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$  ralentit légèrement par rapport au liant  $PA_{25}+1\%C\bar{S}$ . Cette observation pourrait éventuellement être expliquée par la production d'ettringite plus importante dans  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$ , rendant ainsi l'eau moins disponible pour l'hydratation de l'alite. L'hydratation du  $C_3S$  dans le liant  $PA_{25}$  accélère pour rattraper le liant  $PA_{25}+1\%C\bar{S}$ .

### II.5.5.d Bilan intermédiaire

Comme expliqué dans différentes études auparavant, et confirmé dans ce travail, le sous-sulfatage a un impact sur l'hydratation des liants [118, 119]. Il est intéressant d'étudier comment chaque système réagit au sous-sulfatage et à l'ajustement des sulfates car certaines grandeurs sont fortement impactées. L'évolution du flux de chaleur par exemple est modifiée par la présence ou l'absence de sulfates dans le système. En fonction de la teneur en sulfates, la microstructure et les propriétés mécaniques sont plus ou moins impactées. Les résultats révèlent que lorsque l'ajustement en sulfates d'un système est trop élevé (+5% d'anhydrite en plus de celle présente dans le ciment) permettrait d'accélérer l'hydratation du  $C_3S$  à court terme sans que les propriétés mécaniques soient améliorées. Les résultats illustrent même une diminution des propriétés mécaniques à court terme dans ce liant. Cet effet pourrait être dû à un effet de dilution du  $C_3S$  (via la dilution du ciment) masquant l'augmentation de réactivité de l'alite dans les liants étudiés. Lorsque l'ajout de sulfates est trop important, la formation d'ettringite est plus forte (dans le cas du liant  $PA_{25}+5\%C\bar{S}$  par exemple), aux dépens de la conversion ettringite-monosulfate. La formation des produits d'hydratation responsables des propriétés mécaniques semble également retardée pour les liants contenant une teneur en sulfates trop importante.

Pour des plus faibles dosages d'ajustement des sulfates (par exemple 1 et 3% d'anhydrite en plus de celle présente dans le ciment) il apparaît que les modifications sur la microstructure ou les propriétés mécaniques sont faibles. De plus, sur les courbes de flux de chaleur, l'ajout d'anhydrite dans ces deux cas ne modifie pas la position relative du pic des aluminates par rapport à celui des silicates. En effet, la présence de sulfates en plus ne fait que décaler et atténuer le pic de la réaction des aluminates, sans changer l'ordre d'apparition par rapport à celui des silicates. Ces résultats amènent à se questionner sur la nécessité d'ajuster la teneur en sulfates dans tous les systèmes. L'étude d'Antoni et al. [48] insiste sur l'ajustement des sulfates dans le système si les réactions ne se déroulent pas dans le bon ordre, par exemple si le pic de la réaction des aluminates apparaît avant celui des silicates sur les courbes de flux de chaleur.

## II.6 Conclusion

Pour conclure, la comparaison des deux argiles calcinées d'origine différente dans les liants binaires et ternaires, permet de mieux comprendre l'influence de la composition de l'argile sur les mécanismes d'hydratation. Dans les liants binaires à court terme l'argile calcinée  $CC1$ , contenant le plus de métakaolinite, montre une réactivité plus importante que l'argile

calcinée A850, composée notamment de kaolinite et d'illite. Les hydrates se développent plus tard dans le cas de l'argile A850 mais la présence de celle-ci ne modifie pas le degré d'hydratation du clinker. A plus long terme, les phases hydratées développées dans les deux liants binaires étudiés sont similaires. La réaction pouzzolanique est plus importante dans le liant binaire contenant la métakaolinite que dans celui contenant l'argile calcinée composite (métakaolinite et métaillite). Le cas des liants ternaires est différent et les résultats encouragent l'utilisation des argiles calcinées issues de matériaux plus complexes dans ce type de liant. En effet, l'étude montre que la réaction pouzzolanique dans les liants ternaires est comparable quelle que soit l'argile calcinée utilisée. Il apparaît que la synergie entre le filler calcaire et l'argile calcinée composite est significative et permet de retrouver les performances obtenues avec l'argile purement métakaolinite. Les cortèges d'hydrates pour les deux liants ternaires sont très proches, justifiant l'utilisation équivalente d'une ou de l'autre argile calcinée dans les liants ternaires.

Les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude sont complémentaires. En ne regardant que les résultats de la calorimétrie isotherme par exemple, l'influence des argiles calcinées sur la cinétique d'hydratation peut sembler importante. La confrontation de ces résultats avec la quantification des phases par DRX permet de relativiser concernant l'influence des argiles calcinées. La compréhension des processus d'hydratation passe par la confrontation de différents résultats complémentaires fournis par des moyens de caractérisation avancés.

Dans ce travail, l'étude de l'hydratation des différents liants et de la durabilité des bétons (chapitre III) n'incluent pas l'ajustement des sulfates dans les formules. Ce choix est discutable car les effets, notamment au jeune âge, du sous-sulfatage sur les propriétés des liants hydrauliques sont bien connus. Toutefois, cet ajustement doit être propre à chaque système et dans le cas de cette étude les mesures de flux de chaleur indiquent que l'ajustement n'est pas prioritaire. Les divergences de résultats issus des différentes études illustrent la complexité de l'étude à cause de la forte influence de la nature des matériaux. L'ajustement de la teneur en sulfates et son influence sur les propriétés des liants sont propres à chaque situation et à chaque liant, les résultats dépendent aussi bien du type de ciment et de la source de sulfates que du type de l'ajout. Les travaux d'Antoni et al. [48] ou d'Avet et al. [34], et plus généralement les études sur les liants de type LC3 [25], raisonnent en proportions distinctes de clinker et gypse et utilisent du métakaolin pur. Dans la présente étude, les liants sont fabriqués à partir de ciment directement et l'argile utilisée est plus complexe que le métakaolin pur.



# Chapitre III

## Durabilité des bétons à base d'un liant ternaire : indicateurs généraux et carbonatation accélérée

### Sommaire

---

<b>III.1 Introduction</b> . . . . .	<b>100</b>
<b>III.2 Etat de l'art</b> . . . . .	<b>100</b>
III.2.1 Définitions et concepts . . . . .	100
III.2.2 Qualification des bétons . . . . .	102
III.2.3 La durabilité des liants binaires et ternaires à base d'argile calcinée	106
III.2.4 Bilan . . . . .	107
<b>III.3 Programme expérimental</b> . . . . .	<b>107</b>
III.3.1 Objectifs . . . . .	107
III.3.2 Matériaux, compositions et fabrication . . . . .	108
III.3.3 Principes de composition . . . . .	108
III.3.4 Méthode des compacités . . . . .	109
III.3.5 Paramètres de fabrication des bétons . . . . .	109
<b>III.4 Techniques expérimentales et analyse des données</b> . . . . .	<b>110</b>
III.4.1 Essais : échéances et corps d'épreuve . . . . .	110
III.4.2 Préparation des corps d'épreuve . . . . .	110
III.4.3 Résistance mécanique et coefficients d'activité . . . . .	111
III.4.4 Porosité accessible à l'eau . . . . .	113
III.4.5 Perméabilité au gaz . . . . .	114
III.4.6 Carbonatation accélérée . . . . .	116
<b>III.5 Résultats et discussion</b> . . . . .	<b>119</b>
III.5.1 Propriétés mécaniques des bétons . . . . .	119
III.5.2 Porosité et propriétés de transport . . . . .	127
III.5.3 Evolution de la microstructure au cours de la carbonatation . . .	135
III.5.4 Positionnement par rapport à des spécifications performantielles .	138
<b>III.6 Conclusion</b> . . . . .	<b>141</b>

---

## III.1 Introduction

Après avoir étudié les propriétés mécaniques et rhéologiques des ciments binaires et ternaires avec deux argiles calcinées de natures différentes (chapitre I), l'étude s'est concentrée dans le chapitre II sur les processus d'hydratation de ces liants. Les propriétés mécaniques des liants ternaires s'expliquent par la formation de nouveaux hydrates issus de la synergie entre l'argile calcinée et le filler calcaire. L'intérêt de l'utilisation de ces liants ternaires a été identifié dans les deux premiers chapitres de ce manuscrit. Dans la pratique, avant d'envisager la production d'un tel liant il est impératif de valider les propriétés mécaniques des bétons ainsi que d'étudier leur durabilité. Le chapitre III se concentre ainsi sur l'étude de la durabilité des bétons contenant un liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire.

Les propriétés mécaniques de plusieurs liants ternaires, contenant diverses proportions d'argile calcinée et de filler calcaire, ont été étudiées dans le chapitre I à travers des essais sur mortier. Les résultats ont confirmé la présence d'un optimum de résistances mécaniques en fonction de la teneur en ajouts dans le liant. Grâce à ces résultats, une composition optimale du liant a été retenue pour les bétons. Dans ce chapitre, les bétons étudiés seront tous constitués du même liant (contenant 30% en masse d'argile calcinée, 15% de filler calcaire et 55% de ciment Portland CEM I 52.5 R), seuls les paramètres de formulation tels que le rapport eau sur liant et la teneur en liant diffèrent. Afin d'évaluer la résistance des liants ternaires à base d'argile calcinée aux actions environnementales, plusieurs indicateurs de durabilité sont étudiés. La principale action étudiée dans ce chapitre est la carbonatation de l'enrobage.

Dans un premier temps, les propriétés mécaniques sont évaluées pour chacune des compositions. Dans un second temps l'étude de la durabilité est détaillée. La porosité accessible à l'eau est à la fois un indicateur de durabilité et un paramètre influant sur les propriétés mécaniques. Elle permet de relier les deux parties de ce chapitre. La durabilité est étudiée à travers les mesures de perméabilité au gaz et de profondeur de carbonatation, afin de comprendre l'influence des liants ternaires sur la microstructure des matériaux cimentaires.

## III.2 Etat de l'art

### III.2.1 Définitions et concepts

#### III.2.1.a Problématique générale

La durabilité des ouvrages en béton armé est une question majeure au cœur de la conception des structures de génie civil. En fonction de l'environnement auquel est exposé l'ouvrage, les dommages sur la structure sont différents et peuvent entraîner une dégradation plus ou moins rapide. Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la dégradation du matériau et de la structure.

La dégradation du béton armé commence par la dégradation de l'enrobage sous l'effet de la pénétration d'agents agressifs. Au moment où les agents extérieurs arrivent au niveau de l'armature, la corrosion est initiée, les armatures se corrodent et des fissures commencent à se propager dans le béton constituant l'enrobage. Un schéma explicatif (d'après un cours d'E. Rozière [120]) reprenant les étapes successives de la dégradation de l'enrobage est donné sur la figure III.1.

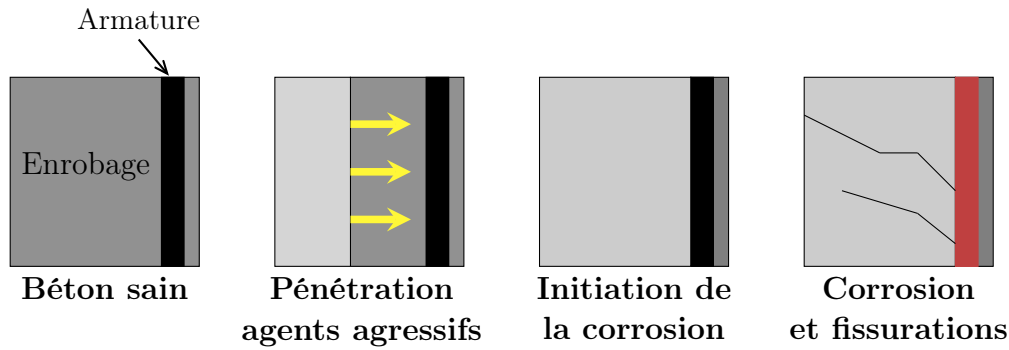


FIGURE III.1 – Schéma du mécanisme de dégradation des enrobages en béton [120]

La diffusion des agents agressifs dans l’enrobage dépend de la composition et des propriétés du béton utilisé. La résistance d’un matériau à un mécanisme de dégradation donné dépend de plusieurs facteurs : les propriétés de transport, la vulnérabilité chimique, l’influence des sollicitations physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles.

### III.2.1.b Le transport des agents agressifs

Le transport des agents agressifs à travers l’enrobage en béton jusqu’aux armatures dépend des propriétés du béton telles que la porosité, la diffusion ionique et la perméabilité au gaz. La porosité du béton est une caractéristique centrale puisqu’elle est reliée d’une part aux propriétés mécaniques et d’autre part aux indicateurs de durabilité. La porosité diminue au cours de l’hydratation grâce au remplissage des pores par la formation des hydrates. On distingue les pores capillaires des micropores (ou pores de gel). La porosité capillaire est liée au rapport eau sur liant, elle résulte des espaces intergranulaires de la pâte existant à l’état frais. Les micropores sont intrinsèques aux hydrates, ils dépendent peu du rapport eau sur ciment et sont essentiellement dus aux C-S-H. La porosité capillaire est essentielle pour l’hydratation.

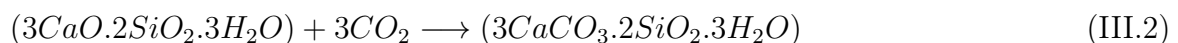
La perméabilité aux gaz des bétons correspond à la résistance du matériau face à la pénétration des agents agressifs gazeux. Sous l’effet d’un gradient de pression, la perméabilité peut être définie comme l’aptitude du béton à laisser un fluide le traverser. Les valeurs de perméabilité sont directement reliées à celles de la porosité, et inversement.

### III.2.1.c La carbonatation

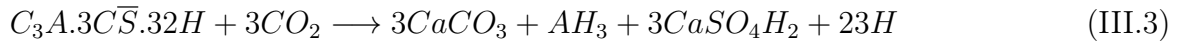
Le dioxyde de carbone gazeux diffuse dans le béton à travers les pores en suivant un gradient de concentration [121]. Dans la solution interstitielle, la dissolution de la portlandite amène la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces ions réagissent avec le dioxyde de carbone dissout selon l’équation III.1.



Les silicates de calcium hydratés font également partie des produits carbonatables lorsqu’ils sont en contact avec le  $\text{CO}_2$ . La carbonatation des C-S-H est décrite par l’équation III.2.



La décomposition de l'ettringite avec le dioxyde de carbone se déroule selon l'équation III.3.



### III.2.1.d La corrosion

Le processus de corrosion est une réaction chimique entre l'acier des armatures et les espèces présentes dans la solution interstitielle du béton. L'eau et l'oxygène se propagent dans le béton et réagissent avec les armatures. Une couche passive à la surface de l'armature se forme dans un béton sain (pH entre 12 et 13, milieu alcalin), protégeant les armatures contre la corrosion en empêchant l'eau et l'oxygène d'entrer en contact avec l'acier. Le phénomène de carbonatation induit la dépasseivation des armatures (abaissement du pH lors de la carbonatation), favorisant ainsi l'amorçage de la corrosion. Divers paramètres, propres à l'environnement extérieur ou à la composition du béton, peuvent influencer le processus de corrosion [122].

L'évolution du risque de corrosion fait apparaître deux phases principales : la phase d'initiation et la phase de propagation. D'après Tuutti [123], l'évolution de la corrosion peut être schématisée au cours du temps (figure III.2).

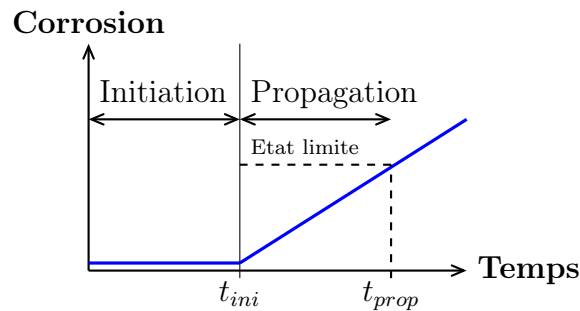


FIGURE III.2 – Diagramme de l'évolution de la corrosion (Tuutti [123])

L'étape d'initiation de la corrosion, caractérisée par le temps  $t_{ini}$ , peut être différente en fonction de la source de la corrosion (carbonatation, pénétration des ions chlorures, etc). Pour la carbonatation par exemple, cette phase correspond à la durée de carbonatation totale de l'enrobage. Dans de nombreux modèles, la durée d'initiation de la corrosion est considérée égale à la durée d'utilisation de l'ouvrage. Or, en fonction du type de béton et de l'exposition, la propagation peut être très lente et n'est pas forcément synonyme de dommages sur la structure.

## III.2.2 Qualification des bétons

La durabilité des ouvrages en béton est encadrée par la norme européenne NF EN 206/CN [74], laquelle présente deux approches possibles pour la qualification des bétons :

- l'approche prescriptive
- l'approche performantielle

L'approche prescriptive est la plus traditionnelle et couramment utilisée par les acteurs de la construction. L'approche performantielle est basée sur la mesure d'indicateurs de durabilité via des essais performantiels. Elle est moins utilisée dans la construction mais elle permet l'utilisation de solutions non prescrites par la norme.

### III.2.2.a L'approche prescriptive

Cette approche de qualification des bétons est la plus utilisée dans la conception et la construction des ouvrages en béton. Elle est décrite et encadrée par la norme européenne NF EN 206/CN (2004, [74]). En fonction de l'environnement auquel sera exposé l'ouvrage, des recommandations concernant la composition du béton sont indiquées. Ces prescriptions visent à garantir la durabilité de l'ouvrage pour une durée d'au moins 50 ans. Les exigences relatives à l'approche prescriptive, et renseignées dans la norme NF EN 206/CN, portent sur trois points :

- le rapport maximal eau sur ciment
- le dosage minimal en ciment
- les propriétés des constituants

Plusieurs additions peuvent être intégrées à la composition du béton. Comme précédemment décrit dans le chapitre I, l'utilisation d'ajouts dans le ciment est encadrée par la norme européenne NF EN 197-1 [23]. La teneur en liant équivalent,  $L_{eq}$ , définie dans la norme NF EN 206/CN [74], doit être calculée lorsqu'une addition est utilisée dans le béton et les prescriptions sont alors adaptées pour le liant équivalent.

$$L_{eq} = C + kA \quad (\text{III.4})$$

avec  $C$  la quantité de ciment,  $k$  le coefficient adapté à chaque addition et  $A$  la quantité d'addition.

Les différentes classes d'exposition ainsi que les valeurs applicables des paramètres de composition sont détaillées dans l'annexe E.

Les additions actuellement acceptées dans la norme NF EN 206/CN sont les additions inertes, celles à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent. L'utilisation des argiles calcinées (métakaolin pour la plupart) est encore très limitée à cause des restrictions imposées par la norme NF EN 197-1 [23] concernant la composition des liants. D'après les spécifications de la norme NF EN 206/CN, la quantité maximale d'addition autorisée dans le liant équivalent est régulée par le rapport  $A/(A+C)$ . Pour le métakaolin, la valeur maximale de ce rapport est égale à 0,15. La norme NF EN 197-1 est en pleine évolution, avec l'arrivée de nouvelles possibilités de liants comme expliqué dans le chapitre I. Pour le moment, les ciments de type CEM II/B-Q autorisent une proportion maximale de métakaolin égale à 35% en masse. Ces chiffres sont amenés à évoluer dans les prochaines années.

### III.2.2.b L'approche performantielle

L'approche performantielle, contrairement à l'approche prescriptive, permet d'établir des spécifications normatives pour la durabilité à travers différents indicateurs. Les valeurs de ces indicateurs renvoient à des essais normés, ou soumis à des recommandations strictes sur les protocoles expérimentaux. Ces essais permettent d'adapter les bétons et leur normalisation aux évolutions des besoins de la société. D'après Andrade et al. [124], l'étude de la durabilité des ouvrages en béton peut être résumée en quatre niveaux distincts.



TABLEAU III.1 – Les approches de la durabilité des ouvrages en béton [124]

<b>Obligation de moyens :</b>	
<b>Niveau I</b>	- valeurs limites de composition et type de ciment - résistance minimale - enrobage minimal
<b>Niveau II</b>	<b>1. Indicateurs de durabilité :</b> Porosité, perméabilité, coefficient de diffusion, résistivité. <b>2. Essais performantiels,</b> en fonction du mécanisme de dégradation considéré.
<b>Niveau III</b>	<b>Modèles : conception pour une durée de vie donnée</b>
<b>Niveau IV</b>	<b>Approches probabilistes</b>

Les différentes méthodologies utilisées dans l'approche performantielle peuvent être classées en deux catégories :

- les objectifs de performance
- les performances équivalentes

Les objectifs de performance ont été mis en place pour définir le cadre d'utilisation des performances équivalentes. Avant de comparer les bétons à des références il est nécessaire de poser les limites et les définitions. Dans un premier temps, la phase des objectifs de performances passe par la transcription des exigences prescriptives (composition des formules) en exigences performantielles (résultats des essais). Cette étape est primordiale pour la détermination des critères de durabilité propres à chaque environnement. Dans un second temps, les différents mécanismes de dégradation sont explicités et décrits pour la prédiction de l'évolution de la dégradation dans le but de fixer des critères sur les caractéristiques du matériau. La troisième étape consiste en l'application des performances équivalentes et l'élaboration des protocoles d'essais acceptables.

Le concept de performances équivalentes est une méthode permettant de comparer les performances d'un béton étudié avec celles d'une composition de référence, acceptables dans un environnement donné. Cette méthode requiert la détermination des indicateurs de durabilité via des essais communs et donc la mise en place de protocoles expérimentaux fiables pour toutes les conditions d'exposition. Il est également nécessaire que les spécifications prescriptives soient prises en compte afin d'évaluer le niveau de risque des compositions conformes étudiées. Depuis quelques années déjà, plusieurs auteurs utilisent cette approche et aident à la mise en place des modes opératoires communs [95, 122, 125, 126].

L'élaboration des protocoles expérimentaux s'appuie fortement sur les modes opératoires prescrits dans les différentes normes. En France, la mise au point d'un catalogue de modes opératoires et de spécifications performantielles sont les objectifs du projet de recherche national PerfDub (Approche Performantielle pour la Durabilité des ouvrages en Béton).

### III.2.2.c Le projet national PerfDub

L'objectif de ce projet est la définition d'une méthodologie nationale pour la qualification de la durabilité des bétons par l'approche performantielle. Cette méthodologie vise à être appliquée aux ouvrages de génie civil en accord avec le fascicule 65 du CCTG [127],

à certaines constructions complexes ou encore à des produits préfabriqués en usine. La composition des bétons étudiés doit respecter un des niveaux d'assurance prescrits par la norme pour un environnement donné.

Le projet national PerfDub s'articule autour de trois axes :

- la constitution d'une base de données,
- l'étude des ouvrages existants plus ou moins anciens,
- la modélisation de la durabilité.

La spécificité de chacun des axes est détaillée ci-après.

#### • Constitution d'une base de données

Afin d'appliquer l'approche comparative (concept de performances équivalentes), il est nécessaire d'avoir à disposition des compositions de référence dont les valeurs des indicateurs de durabilité sont jugées acceptables. La constitution de cette base de données passe par la réalisation des essais suivant les modes opératoires pour diverses compositions. Les compositions varient dans le type de liant utilisé mais aussi dans les valeurs des paramètres de formulation, tels que le rapport eau sur liant ou la teneur en liant ou en granulats. Les résultats obtenus sur les différentes compositions sont regroupés dans la base de données.

#### • Etude des ouvrages existants

L'étude des ouvrages existants, plus ou moins anciens, permet de relier les pathologies rencontrées ou le vieillissement observé aux indicateurs caractéristiques de la durabilité. Ces données servent ensuite à la conception de nouveaux matériaux en fonction des classes d'exposition et des retours d'expérience sur les ouvrages anciens.

#### • La modélisation

Les outils de modélisation utilisés dans le projet PerfDub ont pour objectif d'appuyer la justification de la durabilité des ouvrages en béton par l'approche performantielle. Les études de durabilité sont souvent longues, puisque leur but est de prévoir le comportement des bétons sur le long terme. La modélisation des indicateurs de durabilité en fonction de la composition permet d'exploiter les essais performantiels à court terme sur des durées beaucoup plus longues et pouvant atteindre 100 ans. L'intérêt de la modélisation est d'évaluer le comportement d'un nouveau matériau vis-à-vis de la durabilité, à partir de données connues et mesurées sur un échantillon.

La plupart des modèles disponibles dans les études existantes sont basés sur l'approche prescriptive. Comme décrit dans les travaux de thèse d'El Farissi [122], il existe plusieurs modèles compatibles avec l'approche performantielle. Par exemple, la phase d'initiation de la corrosion peut être estimée avec l'utilisation du modèle de la *fib* (Model-code 2010) mais ces modèles ne sont pas complètement adaptés à l'approche performantielle. Les travaux de thèse d'El Farissi [122] présentent l'élaboration de nouveaux modèles permettant la prédiction des phases d'initiation et de propagation de la corrosion dans le béton à partir d'indicateurs de durabilité et d'essais performantiels, pour le cas des ouvrages soumis à la carbonatation et à la diffusion des ions chlorures. Ces nouveaux modèles, dont l'objectif est d'être utilisés à des fins d'ingénierie, sont compatibles avec l'approche performantielle.

### III.2.3 La durabilité des liants binaires et ternaires à base d'argile calcinée

Beaucoup d'études récentes se concentrent sur l'étude de l'hydratation des liants à base d'argile calcinée et de filler calcaire, comme vu dans le chapitre II, mais peu traitent de l'étude de la durabilité car les essais sont plus longs. Néanmoins, certains travaux mettent en avant les propriétés de vieillissement des bétons contenant ces liants ternaires à travers l'étude des indicateurs de durabilité tels que la porosité accessible à l'eau, la perméabilité au gaz ou encore le comportement face à la carbonatation.

#### III.2.3.a Propriétés de transport

Les propriétés de transport regroupent les différents paramètres en jeu dans l'acheminement des agents agressifs à travers le béton jusqu'à l'armature. La porosité est le principal paramètre régissant la diffusion des agents agressifs : plus la porosité ouverte est importante et plus les agents agressifs pénétreront facilement dans l'enrobage. La porosité d'un béton diminue plus ou moins au cours de l'hydratation, en fonction du type de liant utilisé. En présence de métakaolin, diverses études ont déjà montré le raffinement de la structure poreuse [63, 82, 128] ainsi que la diminution de la taille des pores [63]. En fonction de l'usage final du béton formulé, les travaux de San Nicolas [63] identifient des évolutions différentes de la porosité en présence de métakaolin. Pour les bétons utilisés dans la construction de bâtiments il apparaît que la porosité à l'eau des bétons contenant du métakaolin est équivalente à la porosité des bétons témoins. La teneur en métakaolin dans le système ne semble pas influencer sur les valeurs de la porosité accessible à l'eau, ce qui est contredit par les conclusions de Frias et al. [128].

La porosité renseigne sur la pénétration des agents agressifs sous différentes formes tandis que la perméabilité au gaz renseigne sur la connectivité des pores à travers la matrice cimentaire. Peu d'études à ce jour qualifient l'effet du métakaolin sur les valeurs de perméabilité au gaz. Les travaux de Kostuch et al. [129] montrent que la perméabilité au gaz dépend du taux de métakaolin dans le système cimentaire [63]. Dans le cas des bétons de bâtiments, en fonction de la classe de durabilité les valeurs de perméabilité au gaz sont différentes (San Nicolas [63]). A 28 jours, les bétons contenant du laitier tendent à avoir une perméabilité plus élevée que celle des bétons contenant du métakaolin. Ces résultats [63] sont principalement dus au fait que la réactivité du laitier est plus lente que celle du métakaolin entraînant un affinement plus tardif de la porosité dans les bétons avec le laitier. La comparaison des liants binaires et ternaires dans cette catégorie montre que ces liants ont des perméabilités équivalentes [63].

#### III.2.3.b Carbonatation

Comme indiqué précédemment, la carbonatation est le résultat de la réaction entre le  $\text{CO}_2$  et la matrice cimentaire. Dans le cas des bétons courants, la présence de métakaolin dans le liant entraîne l'accélération de la carbonatation et l'augmentation de la profondeur de carbonatation [63]. Les réactions de décomposition de la portlandite, des C-S-H et de l'ettringite décrites pour le cas des bétons contenant du ciment seul, sont identiques dans les bétons contenant du métakaolin. Les travaux de Bucher et al. [130] indiquent que la cinétique de carbonatation augmente en présence de métakaolin à cause de la réaction pouzzolanique, consommant la portlandite. Plus la teneur en portlandite est faible et plus

elle sera consommée rapidement par le dioxyde de carbone, accélérant ainsi l'avancée du front de carbonatation et accentuant les risques de dépassement des armatures.

Les études de Bucher et al. [130] ou de Scrivener et al. [25] montrent que les bétons contenant un liant binaire à base d'argile calcinée (ou de métakaolin) tendent à avoir des résultats similaires aux bétons contenant des liants avec d'autres additions minérales. D'après Bucher et al. [130], jusqu'à 25% de substitution, la présence de métakaolin dans le liant a des effets identiques à ceux du laitier de haut fourneau, du filler calcaire ou des cendres volantes. Ces travaux montrent également que la présence d'un liant ternaire (métakaolin + filler calcaire) dans le béton induit de très bons résultats vis-à-vis de la carbonatation, identiques à ceux d'un ciment Portland CEM I. La formation des hémicarboaluminates dans ces mélanges, réagissant avec le dioxyde de carbone (tout comme les C-S-H et la portlandite), ralentirait la diffusion du  $\text{CO}_2$  à travers la matrice cimentaire.

D'après les travaux de thèse de San Nicolas [63], tous les bétons contenant du métakaolin (dans un liant binaire) ont une profondeur de carbonatation supérieure à celle du béton de référence contenant uniquement du CEM I.

### III.2.4 Bilan

L'influence des argiles calcinées dans les liants ternaires sur la durabilité des bétons a été rapportée dans la littérature essentiellement à travers l'étude de la carbonatation. Bien que les paramètres de formulation soient régulés par les normes, il est possible de fabriquer une multitude de bétons différents dont le comportement face à une agression extérieure est différent également. L'évolution des indicateurs de durabilité est propre à chaque béton et dépend de plusieurs paramètres. Afin de pouvoir replacer les compositions étudiées dans le contexte normatif français, les bétons étudiés dans ce chapitre sont fabriqués selon les spécifications normatives. De plus, les mesures des indicateurs de durabilité de ce chapitre sont effectuées selon les protocoles et modes opératoires normatifs disponibles. Après des essais de résistance à la compression, ce chapitre inclut les mesures de porosité à l'eau, perméabilité au gaz et profondeur de carbonatation pour des bétons contenant un liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire.

## III.3 Programme expérimental

### III.3.1 Objectifs

Un des objectifs de ce chapitre est d'étudier les performances mécaniques et la durabilité de bétons produits à partir des liants ternaires sélectionnés dans le chapitre I et étudiés dans le chapitre II. Après avoir déterminé les propriétés mécaniques des mortiers ainsi que les processus d'hydratation des ces liants, on cherche à quantifier la réactivité d'un liant ternaire à une échelle supérieure, celle du béton. Ce chapitre se concentre donc sur l'étude de plusieurs compositions de béton, contenant le même liant composé de 55% de ciment Portland de type CEM I 52.5 R, de 30% d'argile calcinée A850 et de 15% de filler calcaire. Il s'agit d'étendre autant que possible le domaine de validité des résultats de l'étude des bétons avec des liants ternaires. Pour cela, et en accord avec la norme NF EN 206/CN encadrant la fabrication des bétons, un programme expérimental (centré sur le rapport eau sur liant et la teneur en liant) a été établi de manière à ce que les prescriptions relatives à

plusieurs classes d'exposition (cf. tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206/CN [74]) soient couvertes.

### III.3.2 Matériaux, compositions et fabrication

Plusieurs ciments sont utilisés dans ce chapitre. Pour les bétons contenant les liants ternaires on utilise du ciment de type CEM I 52.5 R combiné avec de l'argile calcinée A850 et du filler calcaire (cf chapitre I). Pour des raisons logistiques seuls les bétons B2 et B3 ont été fabriqués avec l'argile calcinée A850r. Les résultats du chapitre I indiquent toutefois que les caractéristiques des deux argiles A850 et A850r sont similaires.

Les liants utilisés dans les bétons contiennent donc les mêmes matériaux que les liants utilisés dans les mortiers ou les pâtes des chapitres I et II. Afin de comparer les bétons contenant le liant ternaire avec un béton représentatif de la production actuelle, un matériau avec des paramètres de formulation similaires et du ciment de type CEM II 42.5 R est fabriqué. Ce matériau sera pris pour référence tout au long de ce chapitre. Les granulats utilisés proviennent de la même carrière et sont répartis en trois coupures différentes : un sable 0/4 mm, des gravillons 4/11,2 mm et des gravillons 11,2/22,4 mm. Les informations techniques relatives aux ciments et aux granulats sont données en annexes F et G respectivement.

Dans les cas où cela est nécessaire, on utilise un superplastifiant commercial de type polycarboxylate (le même que dans le chapitre I), déjà très largement utilisé dans la fabrication des bétons.

### III.3.3 Principes de composition

L'application industrielle visée pour ces formulations est principalement le bâtiment. Les compositions des bétons étudiés dans ce chapitre sont données dans le tableau III.2.

TABLEAU III.2 – Compositions des bétons étudiés

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
<b>e/l</b>	0,57	0,50			0,57			0,65		
<b>C - [kg/m<sup>3</sup>]</b>	300	250	300	350	250	300	350	250	300	350
<b>A. calcinée - [%m]</b>	-	30								
<b>F. calcaire - [%m]</b>	-	15								
<b>Type ciment</b>	CEM II 42.5 R	CEM I 52.5 R								

où  $e/l$  est le rapport eau sur liant et  $C$  la teneur en liant. Dans tout le chapitre, le terme *liant* se réfère à la somme des masses de ciment, filler calcaire et argile calcinée.

Comme expliqué précédemment, afin de couvrir le plus de catégories possibles (décrites par les classes d'exposition) et d'étudier le comportement de ces bétons dans différents cas, les formules contenant le liant ternaire sont établies en faisant varier les paramètres eau sur liant et teneur en liant. Les valeurs maximales et minimales de ces deux paramètres sont déterminées en fonction des recommandations normatives. Avec ces formules, décrites dans le tableau III.2, la plupart des classes d'exposition de la norme (exceptée la catégorie des agressions chimiques) sont couvertes.

Le choix du ciment CEM II 42.5 R utilisé pour la composition de référence B1 est justifié par sa très large utilisation dans l'industrie du bâtiment aujourd'hui.

### III.3.4 Méthode des compacités

La méthode des compacités utilise directement les mesures de compacité granulaire, contrairement à des méthodes empiriques qui cherchent à maximiser la compacité sans en connaître la valeur exacte. Ces méthodes empiriques sont fondées sur l'utilisation de courbes granulométriques et ne considèrent donc pas la forme des granulats ni la compacité. Par opposition aux méthodes empiriques, les méthodes rationnelles fondées sur la compacité des mélanges granulaires ont notamment été développées par de Larrard [131] avec pour but d'optimiser le volume de pâte d'un béton pour un comportement rhéologique donné. Elles permettent également d'adapter la formulation des bétons aux nouvelles spécifications et compositions des ciments.

La méthode initialement développée (de Larrard [131]) a été adaptée pour cette étude afin de prendre en compte toutes les exigences dans la formulation. La formulation repose principalement sur :

- les mesures expérimentales de la compacité intrinsèque des granulats,
- l'estimation mathématique de l'évolution de la compacité en fonction des proportions de granulats,
- le calcul des volumes minimaux de pâte à associer à un squelette granulaire pour viser une consistance donnée,
- les proportions massiques de chaque coupure granulaire du squelette.

Les propriétés mécaniques ainsi que les indicateurs de durabilité sont intimement liés au squelette granulaire d'un béton. Chercher la compacité maximale de l'empilement granulaire permet d'augmenter le bon remplissage des vides du squelette. Le principe de la méthode de la compacité pour la formulation des bétons est donné en annexe H.

Dans ce travail, on cherche à comparer des bétons contenant un liant ternaire à base d'argile calcinée avec un béton dit de référence, contenant un ciment Portland classique. L'étude couvre la plupart des spécifications prescriptives associées aux classes d'exposition de la norme, allant de XC1-4 à XF1-3. Ces choix permettent d'explorer le comportement de ces liants dans les bétons.

### III.3.5 Paramètres de fabrication des bétons

Lors de la fabrication, les paramètres tels que la masse volumique ou l'affaissement changent d'une composition à l'autre. Pour chacune des fabrications une consistance comprise entre 180 et 220 mm est visée. L'affaissement au cône d'Abrams est mesuré et le dosage en superplastifiant (SP) est ajusté en conséquence. Chaque fabrication comprend 120 litres de béton, ce qui permet de fabriquer en une fois toutes les éprouvettes nécessaires aux divers essais. Le tableau III.3 ci-dessous reprend les valeurs de chacun des paramètres pour les 10 bétons fabriqués.

TABLEAU III.3 – Paramètres de fabrication des bétons

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
e/l	0,57		0,50			0,57			0,65	
C - [kg/m <sup>3</sup> ]	300	250	300	350	250	300	350	250	300	350
Mv - [kg/m <sup>3</sup> ]	2360	2390	2370	2360	2380	2340	2320	2360	2310	2290
Affaissement - [mm]	220	200	150	170	170	180	200	120	210	230
Air occlus - [%]	1,6	2,1	2,6	1,8	2,1	1,8	0,8	2,4	1,1	1,0
Dosage en SP - [%m <sub>liant</sub> ]	-	1,25	0,5	0,9	1,33	0,3	-	-	-	-

## III.4 Techniques expérimentales et analyse des données

### III.4.1 Essais : échéances et corps d'épreuve

Différents types d'essais sont réalisés sur tous les bétons étudiés dans ce chapitre. On cherche d'abord à caractériser le comportement mécanique des bétons à travers la mesure des résistances à la compression. Ces résultats permettront d'évaluer l'activité réelle des liants ternaires, en comparaison avec les caractérisations des pâtes et mortiers présentées dans les chapitres I et II. Dans un second temps les indicateurs de durabilité sont mesurés pour chaque béton. On s'intéresse particulièrement à la caractérisation du réseau poreux à travers les mesures de la porosité accessible à l'eau et des perméabilités au gaz (ici azote) apparente et intrinsèque. Enfin l'étude de la profondeur de carbonatation et de la diffusion du CO<sub>2</sub> dans le béton est également menée via un essai de carbonatation accélérée. Les échéances des divers essais ainsi que les dimensions des corps d'épreuve utilisés sont données dans le tableau III.4.

TABLEAU III.4 – Résumé des essais effectués sur les différentes compositions de béton

		Echéances [jours]	Dimensions [cm]
<b>Mécanique</b>	Résistance compression	2, 7, 28, 180	ø11-h22
	Porosité à l'eau	- <sup>1</sup>	ø11-h2
<b>Durabilité</b>	Perméabilité au gaz	28	ø11-h5
	Carbonatation accélérée	- <sup>2</sup>	ø11-h10

1. cf section III.4.4

2. cf section III.4.6

Les protocoles et techniques expérimentaux relatifs à chaque essai sont détaillés dans la section suivante.

### III.4.2 Préparation des corps d'épreuve

La méthode de préparation décrite dans cette section est appliquée pour les essais de porosité à l'eau et perméabilité au gaz uniquement.

Les corps d'épreuve utilisés pour la porosité à l'eau et les essais de perméabilité au gaz sont prélevés sur une même éprouvette de béton durci dont le diamètre est égal à 11 cm et la hauteur à 22 cm. A une échéance donnée l'éprouvette est tout d'abord tronçonnée

(suivant les lignes en pointillés sur le schéma III.3). A ce stade de la préparation, les corps d'épreuve utilisés pour la porosité à l'eau sont prêts pour l'essai. Si besoin ils sont conservés dans l'eau avant le début de l'essai (décrit dans la section III.4.4).

Le schéma de la figure III.3 illustre la méthode utilisée pour la préparation des échantillons. Les deux parties hachurées en rouge indiquent les parties non utilisées (les parties supérieure et inférieure de l'éprouvette sont retirées car elles correspondent souvent à des zones de moins bonne homogénéisation entre la pâte et le squelette granulaire).

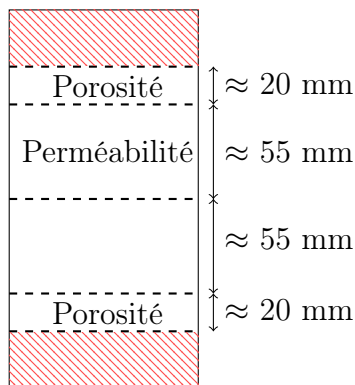


FIGURE III.3 – Schéma de la méthode de tronçonnage des éprouvettes

La surface latérale des corps d'épreuve pour les essais de perméabilité est recouverte de résine epoxy afin de la rendre imperméable. Les deux faces planes de chaque échantillon sont ensuite rectifiées jusqu'à ce que la hauteur du corps d'épreuve soit égale à 50 mm. Si l'essai ne débute pas directement après la préparation du corps d'épreuve, ces derniers sont gardés dans l'eau jusqu'au lancement de l'essai. Après la préparation, les corps d'épreuve sont soumis à un pré-conditionnement (saturation à vide pour garantir le même état de saturation dans chacun des échantillons). Pour chaque composition deux ou trois corps d'épreuve sont testés sur le même essai.

### III.4.3 Résistance mécanique et coefficients d'activité

A travers l'étude des coefficients d'activité de Bolomey, l'objectif est de comparer l'activité de l'argile calcinée dans une matrice béton avec celle développée dans la matrice mortier (chapitre I). Pour cela on cherche d'une part à comparer les résistances à la compression expérimentales déterminées sur béton avec les résistances à la compression calculées théoriquement à l'aide des coefficients d'activité  $\chi_B$  sur mortier. D'autre part, les coefficients d'activité de Bolomey  $\chi_B$  déterminés expérimentalement sur béton et mortier seront comparés.

Les résistances à la compression sont évaluées selon la norme française NF EN 12390-3 [132]. Après fabrication, les éprouvettes sont gardées 24 heures dans les moules en carton. Une fois décoffrées, elles sont conservées en chambre humide jusqu'à l'échéance de l'essai. Avant l'essai les deux faces latérales sont rectifiées pour garantir la planéité.

On cherche à comparer les résultats mécaniques mesurés sur les bétons à ceux mesurés sur les mortiers (cf chapitre I). Pour cela, la formule de Bolomey [13] est utilisée :

$$f_0 = K_B \left( \frac{C_0}{E_0 + V_0} - 0,5 \right) \quad (\text{III.5})$$



où  $f_0$  représente la résistance à la compression du béton de référence,  $K_B$  un coefficient caractérisant les granulats et du ciment,  $C_0$  la masse de ciment présent,  $E$  la masse d'eau et  $V$  représente la masse d'eau équivalente au volume occupé par l'air occlus.

La formule de Bolomey adaptée par Lawrence et Ringot [14] pour les liants contenant des additions est également utilisée :

$$f_p = K_B \left( \frac{C_p + \chi_B A}{E_p + V_p} - 0,5 \right) \quad (\text{III.6})$$

avec l'indice 0 correspondant au mélange dit de référence et l'indice  $p$  au liant contenant les additions (pour les autres notations se référer au chapitre I, équations I.5, I.6 et I.7).

Pour comparer les résultats sur béton à ceux sur mortier il faut d'abord déterminer la valeur du paramètre  $K_B$ . Le coefficient  $K_B$  est un coefficient caractérisant les granulats. Il dépend du temps et des propriétés des granulats utilisés et il est supposé indépendant du type de liant (Khokhar et al. [43]). Ce coefficient est donc constant pour tous les bétons étudiés mais varie entre le mortier et le béton. Il est calculé à l'aide de l'équation III.5 à partir des résultats expérimentaux de la formule B1 (qui peut être utilisée ici comme référence car elle ne contient ni argile calcinée ni filler calcaire).

Le coefficient d'activité de Bolomey,  $\chi_B$ , caractérise le liant. Il dépend également du temps ainsi que du type d'addition et du taux de substitution et est considéré comme indépendant du type de granulats. Ce coefficient devrait donc être constant en passant du mortier au béton tant que la composition du liant est la même. Le coefficient d'activité de Bolomey sur mortier et béton peut être calculé avec la formule III.7 :

$$\chi_B = 0,5(1 - i) \frac{E_p + V_p}{A} + i \frac{C_0(E_p + V_p)}{A(E_0 + V_0)} - \frac{C_p}{A} \quad (\text{III.7})$$

L'équation III.6 permet de déterminer des valeurs de résistance à la compression pour des bétons contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire. Pour cela les valeurs du coefficient  $K_B$  utilisées sont celles déterminées précédemment et les valeurs du coefficient d'activité de Bolomey  $\chi_B$  mesurées sur mortier (chapitre I). Il est important de noter que les coefficients d'activité dans le chapitre I n'ont pas été calculés avec la même référence que celle utilisée pour les bétons. En effet le mélange de référence dans le chapitre I était composé de ciment Portland CEM I 52.5 R tandis que dans ce chapitre la référence contient du ciment Portland CEM II 42.5 R A-LL. Afin de comparer des entités les plus proches possibles, les coefficients d'activité de Bolomey sur mortier sont recalculés avec une référence composée de ciment CEM II 42.5 R A-LL uniquement. Pour cela les valeurs des résistances à la compression indiquées sur la fiche technique du ciment sont utilisées.

Après avoir déterminé les valeurs théoriques des résistances à la compression du béton à l'aide du coefficient  $\chi_B$  mortier, on cherche à savoir si il existe un couple  $(K_B, \chi_B)$  optimal, commun à tous les bétons contenant le liant ternaire à base d'argile calcinée, qui satisfasse l'équation III.6. Pour cela on cherche à minimiser, à chaque échéance, la différence exprimée par l'équation III.8 :

$$\sum_i \left( K_B \left( \frac{C_i + \chi_B A_i}{E_i + V_i} \right) - f_{exp,i} \right)^2 \quad (\text{III.8})$$

où l'indice  $i$  représente chaque formule béton entre B2 et B10 et  $f_{exp}$  correspond à la mesure expérimentale de la résistance à la compression du béton considéré (en  $MPa$ ).

Une fois le couple  $(K_B, \chi_B)$  déterminé tous les résultats expérimentaux et théoriques seront comparés les uns aux autres. Les résultats déterminés à l'aide du coefficient d'activité sur mortier seront confrontés aux autres valeurs afin de savoir si la prédiction des résistances à la compression béton fonctionne avec les résultats mortier et de comparer les coefficients d'activité obtenus sur les mortiers et les bétons.

### III.4.4 Porosité accessible à l'eau

Les essais de porosité à l'eau sont réalisés en accord avec le mode opératoire du projet PerfDub et la norme NF P18-459 (2010).

Après sciage, les corps d'épreuve sont placés pendant 48 heures dans une cloche à vide : 4 heures de vide et 44 heures sous l'eau dans la cloche. A l'issu des 48 heures, une pesée hydrostatique est réalisée pour chaque échantillon où la masse dans l'eau est déterminée, notée  $M_{eau}$ , puis la masse dans l'air (échantillon saturé, surface sèche) notée  $M_{air}$ . Après la pesée hydrostatique, les corps d'épreuve sont placés dans une étuve à  $105^\circ\text{C}$  et pesés tous les jours jusqu'à masse constante (la différence entre deux pesées consécutives espacées de 24 heures ne doit pas dépasser 0,05%). La porosité à l'eau est calculée à partir des trois masses mesurées suivant la formule suivante :

$$\epsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

où  $M_{sec}$  est la masse de l'échantillon sec après séchage à  $105^\circ\text{C}$ .

Dans cette étude, pour des raisons pratiques et de disponibilité de la cloche à vide, les mesures de porosité à l'eau n'ont pas été réalisées à des échéances classiques. Afin de comparer les mesures de porosité à d'autres paramètres on effectue pour chaque composition une régression linéaire sur les valeurs de porosité au cours du temps (cf figure III.4) et on obtient les valeurs aux échéances plus classiques ; par exemple 28, 90 et 180 jours.

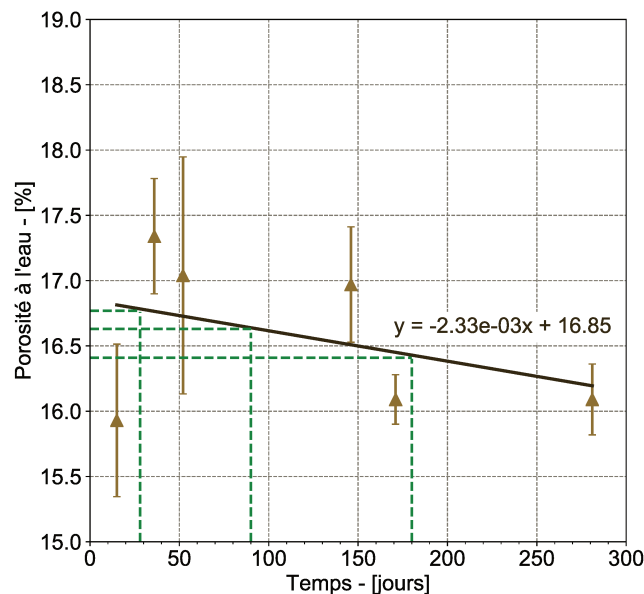


FIGURE III.4 – Régression linéaire sur les mesures de porosité (exemple sur B6)

Sur le graphique de la figure III.4, les points correspondent aux valeurs moyennes des mesures expérimentales et les barres d'erreur indiquent la dispersion des valeurs, les extrémités

correspondent donc aux valeurs minimale et maximale mesurées expérimentalement. Les valeurs à 28, 90 et 180 jours sont déterminées grâce à l'équation de la régression linéaire.

### III.4.5 Perméabilité au gaz

La mesure de la perméabilité au gaz est effectuée en accord avec le mode opératoire du projet national PerfDub et la norme XP P18-463 (2011). Les essais sont réalisés après 28 jours de cure des éprouvettes de béton durci dans l'eau.

Les corps d'épreuve sont tout d'abord soumis à une saturation à vide pendant 48h, afin de garantir un état de saturation identique. De la même manière que pour les échantillons de porosité à l'eau, la cloche est mise sous vide pendant 4 heures avant d'être remplie d'eau et laissée sous vide durant 44 heures. Au bout de 48 heures on effectue une pesée hydrostatique et les échantillons sont ensuite placés dans une étuve régulée à 80°C à l'instant considéré comme l'instant  $t_0$ . Le tableau III.5 indique les échéances des différents essais et la température de chaque étuve utilisée.

TABLEAU III.5 – Echéances et essais du protocole de la perméabilité au gaz

Protocole	Echéance (en jours)
- Pesée hydrostatique	0
- Etuve à 80°C	
- Sortie de l'étuve, pour retour à l'équilibre thermique avant essai	6
- Pesée et essai de perméabilité	7
- Etuve à 80°C	
- Sortie de l'étuve, pour retour à l'équilibre thermique avant essai	27
- Pesée et essai de perméabilité	28
- Etuve à 105°C	
- Séchage à 105°C jusqu'à masse constante	> 28
- Pesée masse sèche et mesure de perméabilité	

Le principe de cet essai est de faire circuler du gaz, ici de l'azote ( $N_2$ ), à travers un échantillon de béton durci. Le gaz est injecté par une face plane et se déplace verticalement dans le corps d'épreuve. Une plaque métallique creusée de sillons placée en entrée et en sortie permet à l'azote de se diffuser dans tout le volume de l'échantillon. La perméabilité apparente est calculée à l'aide de la mesure du débit volumique en sortie ( $Q_S$ ) de l'échantillon. Au cours de l'essai le débit volumique en entrée de l'échantillon ( $Q_E$ ) est également mesuré ainsi que la pression injectée en entrée,  $P_{inj}$ , (figure III.5).

Le *corps d'épreuve* spécifié sur la figure III.5 représente une enceinte métallique imperméable dans laquelle est positionné l'échantillon de béton durci. Pour étanchéifier le dispositif, l'échantillon est placé dans un moule en polyuréthane rigide (PU), lui-même entouré d'une chambre à air gonflable (figure III.6). Le gaz circule du haut vers le bas de l'échantillon.

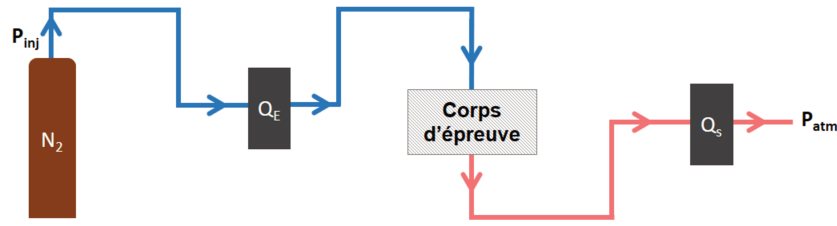


FIGURE III.5 – Schéma simplifié du montage complet de perméabilité

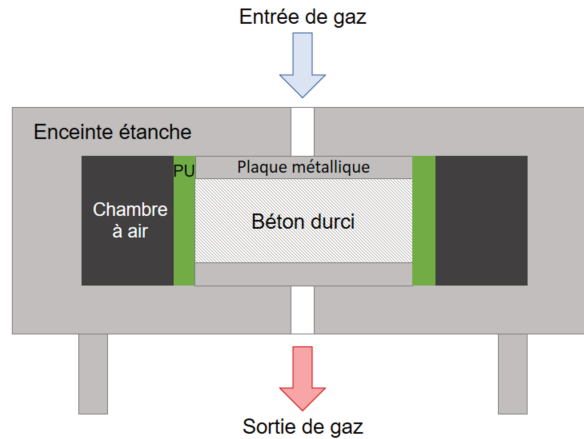


FIGURE III.6 – Zoom sur le corps d'épreuve - coupe et vue de côté

Au début de l'essai l'échantillon est positionné dans l'enceinte métallique qui est ensuite fermée hermétiquement. La chambre à air est gonflée à 6 bars. Les valeurs des débits volumiques en entrée et en sortie sont enregistrées tout au long de l'essai.

La pression moyenne d'injection (en  $Pa$ ) est définie par la formule suivante :

$$P_{moy} = \frac{P_{inj} + P_{atm}}{2} \quad (\text{III.10})$$

avec  $P_{atm}$  la pression atmosphérique ( $101325 Pa$ ).

Sous l'hypothèse d'un régime d'écoulement laminaire à faible nombre de Reynolds, la perméabilité apparente  $K_a$  associée à une pression d'injection est calculée pour chaque échéance avec la formule suivante :

$$K_a = \frac{2 \cdot \mu \cdot Q_S \cdot L \cdot P_{atm}}{A(P_{moy}^2 - P_{atm}^2)} \quad (\text{III.11})$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique du gaz utilisé à  $20^\circ C$  ( $1,76 \times 10^{-5} Pa.s$ ),  $Q_S$  le débit volumique en sortie (en  $m^3/s$ ),  $L$  l'épaisseur de l'échantillon (en  $m$ ),  $A$  la section de l'échantillon (en  $m^2$ ) disponible pour le gaz.

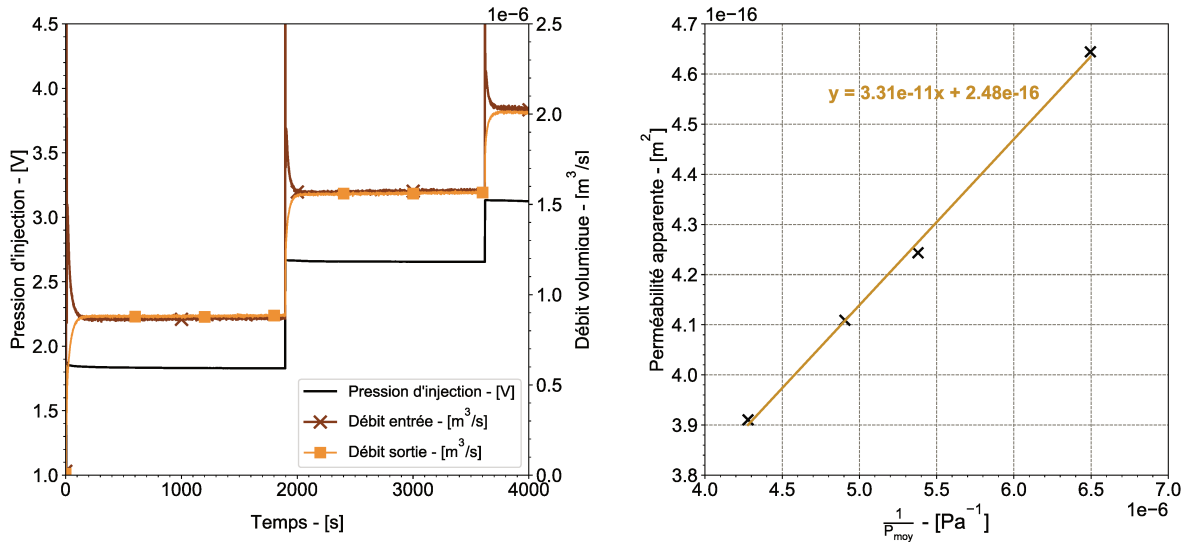
Pour déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau, c'est-à-dire la perméabilité indépendante de la pression en entrée, il est nécessaire de faire plusieurs essais à différentes pressions d'injection. Quatre pressions d'injection entre 1 et 3 bars sont choisies ici et sont appliquées à l'échantillon de la plus faible à la plus forte. Pour chaque pression choisie, on attend la stabilisation des débits d'entrée et de sortie avant de passer à la pression suivante. La perméabilité intrinsèque  $K_{int}$ , caractéristique du réseau poreux, est déterminée à partir

de la méthode de Klinkenberg [133] basée sur la formule III.12 :

$$K_a = K_{int} \left( 1 + \frac{\beta}{P_{moy}} \right) \quad (\text{III.12})$$

où  $\beta$ , la constante de Klinkenberg, caractérise à la fois le matériau et le fluide.

Un exemple du suivi des mesures de la pression d'injection et des débits volumiques au cours de l'essai est donné sur la figure III.7a. La perméabilité intrinsèque est déterminée grâce à la courbe donnant l'évolution de la perméabilité apparente  $K_a$  en fonction de  $\frac{1}{P_{moy}}$ .



(a) Pression d'injection et débits volumiques au cours de l'essai

(b) Perméabilité apparente en fonction de la pression moyenne

FIGURE III.7 – Suivi de la pression et des débits volumiques et méthode de détermination de la perméabilité intrinsèque - exemples sur B6 à l'état sec

La perméabilité intrinsèque est définie comme l'ordonnée à l'origine de la droite de la figure III.7b. Ces valeurs seront exploitées pour tous les bétons. La constante  $\beta$ , multipliée à la perméabilité intrinsèque, forme le coefficient directeur de la droite de la figure III.7b. D'après les travaux de Klinkenberg [133], l'entité  $\beta$  est inversement proportionnelle au rayon des capillaires. Plus l'échantillon étudié est perméable, plus  $\beta$  devrait être faible et inversement.

### III.4.6 Carbonatation accélérée

Les essais de carbonatation accélérée ont été réalisés en suivant la version 2 du mode opératoire du projet national PerfDub, lui-même adapté du projet de norme européenne prCEN/TS 12390-12 [134] (Turcry et al. [135]). L'évolution de l'épaisseur de béton carbonaté est suivie au cours du temps. Après un pré-conditionnement, les éprouvettes de béton sont conservées dans une enceinte dont l'atmosphère est contrôlée et riche en dioxyde de carbone.

Après 90 jours de cure dans l'eau, les éprouvettes cylindriques (diamètre 11 cm, hauteur 22 cm) de béton sont tronçonnées à mi-hauteur. Afin que la carbonatation progresse de manière unidirectionnelle, de l'adhésif aluminium est positionné sur les deux faces planes

de l'éprouvette pour les rendre imperméables. Pendant 14 jours les éprouvettes sont conservées dans une étuve régulée à 45°C puis elles passent ensuite 7 jours dans une enceinte climatique dont la température est fixée à 20°C et le taux d'humidité relative à 65%. A l'issue de ce pré-conditionnement, permettant aux éprouvettes d'atteindre un état hydrique favorable à la carbonatation, un corps d'épreuve est mis de côté pour la mesure de profondeur initiale tandis que les autres sont placés dans une enceinte climatique aux conditions atmosphériques contrôlées :

- température : 20°C,
- humidité relative : 65%,
- teneur en dioxyde de carbone : 3%.

Après 28, 56 et 70 jours dans l'enceinte de carbonatation, 3 éprouvettes sont retirées et la mesure de la profondeur carbonatée est réalisée sur chacune des 3 éprouvettes.

Les mesures de profondeur de carbonatation s'effectuent toujours de la même façon : l'éprouvette est fendue dans le sens de la longueur, un indicateur pH (phénolphtaléine) est vaporisé sur chacun des faciès de rupture distinguant, par différence de teinte, la zone saine de la zone carbonatée. Sur chaque faciès de rupture, 2 fronts de carbonatation sont présents ; 5 mesures de la profondeur de carbonatation (en mm) sont relevées sur chaque front. La profondeur de carbonatation d'un béton est la moyenne des valeurs relevées sur les 3 éprouvettes testées à chaque échéance.

### III.4.6.a Cinétique de carbonatation

La cinétique de carbonatation est définie comme la pente de la courbe  $x_c = f(\sqrt{t})$ , où  $x_c$  représente la profondeur de carbonatation et  $t$  l'échéance de l'essai. Un exemple est donné sur la figure III.8. Une régression linéaire est effectuée sur les valeurs de profondeur de carbonatation et la cinétique est ainsi calculée.

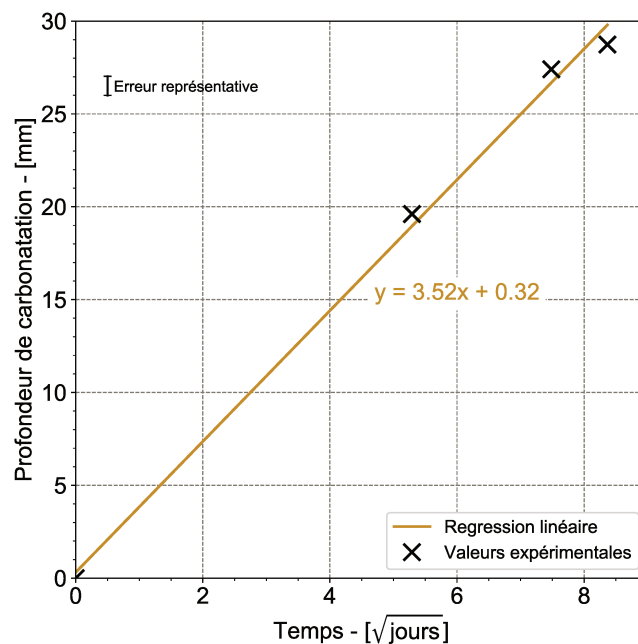


FIGURE III.8 – Détermination de la cinétique de carbonatation pour le béton B1

### III.4.6.b Coefficient de diffusion du dioxyde de carbone

Lorsque le béton est en contact avec du dioxyde de carbone (que ce soit dans l'air ambiant ou dans une enceinte climatique), le gaz se diffuse dans la matrice cimentaire à travers son réseau poreux puis se dissout dans la solution interstitielle [123, 136]. Le phénomène de diffusion du  $CO_2$  dans le béton est décrit à l'aide de la première loi de Fick, précisant que le gradient de concentration suivant lequel la diffusion opère est proportionnel au flux de matière.

$$J_{CO_2} = -D_{CO_2} \nabla c \quad (\text{III.13})$$

avec  $J_{CO_2}$  le flux de matière (en  $mol/(m^2.s)$ ),  $D_{CO_2}$  le coefficient de diffusion du gaz (en  $m^2/s$ ) et  $c$  la concentration en  $CO_2$  (en  $mol/m^3$ ).

Afin de calculer le coefficient de diffusion  $D_{CO_2}$  dans le béton, trois modèles différents sont utilisés. On sait que la profondeur de carbonatation est directement proportionnelle à la racine carrée du temps. Les travaux de Papadakis et al. [137, 121] ont permis de relier la profondeur de carbonatation mesurée sur les échantillons au coefficient de diffusion du  $CO_2$  dans le béton (équations III.14).

$$x_c = A\sqrt{t} \text{ avec } A = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2]_0}{[CaO]_0}} \quad (\text{III.14})$$

avec  $x_c$  la profondeur de carbonatation mesurée expérimentalement (en  $m$ ),  $[CO_2]_0$  la teneur en dioxyde de carbone dans l'enceinte climatique (en  $mol.m^{-3}$ ),  $[CaO]_0$  la teneur en CaO dans le liant à l'état anhydre (en  $mol.m^{-3}$ ) et  $t$  l'âge du béton (en  $s$ ).

Premièrement, cette relation est utilisée pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion du  $CO_2$  dans les bétons à partir des mesures de la profondeur de carbonatation relevées au cours des essais. Ensuite, le coefficient de diffusion du  $CO_2$  théorique est calculé à l'aide des deux équations III.15 et III.16. Ces formules empiriques, proposées par Papadakis et al. [121, 137] permettent d'estimer le coefficient de diffusion à l'aide de la résistance à la compression et de la porosité de la pâte de ciment. On note ces deux modèles 1 et 2, ils sont détaillés ci-dessous.

Modèle 1 :

$$D_{CO_2} = 10^{-7} \times 10^{-0,025f_c} \quad (\text{III.15})$$

où  $f_c$  représente la résistance à la compression caractéristique à l'échance considérée (en  $MPa$ ).

Modèle 2 :

$$D_{CO_2} = 1,64.10^{-6} \times \epsilon_p^{1,8} \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{2,2} \quad (\text{III.16})$$

avec  $\epsilon_p$  la porosité de la pâte (en %) et  $RH$  l'humidité relative (en %).

L'objectif de l'utilisation de ces modèles est de comparer les valeurs du coefficient de diffusion du  $CO_2$  mesuré expérimentalement aux valeurs des modèles empiriques dont l'intérêt est d'utiliser des données d'entrée relativement accessibles. Une fois les coefficients calculés à l'aide des modèles 1 et 2 les valeurs théoriques de la profondeur de carbonatation pourront être calculées (en reprenant l'équation III.14).

### III.4.6.c Etude de la microstructure

Une courte étude préliminaire portant sur la relation entre modification de la microstructure et durabilité des bétons est présentée dans ce chapitre. L'objectif étant de déterminer l'effet d'une exposition au dioxyde de carbone sur la microstructure des liants ternaires.

Un échantillon de pâte âgé de 90 jours (cure sous eau) et composé de 55% de ciment Portland (CEM I 52.5 R), 30% d'argile calcinée A850 et 15% de filler calcaire a été soumis aux mêmes conditions climatiques que les échantillons de béton utilisés pour les essais de carbonatation accélérée. Durant 3 mois, l'échantillon de pâte est exposé à 3% de CO<sub>2</sub> (température et taux d'humidité constants : 20°C et 65%). A l'issue des trois mois d'exposition au dioxyde de carbone, une analyse DRX est réalisée sur l'échantillon. L'analyse DRX et le dépouillement avec la méthode de Rietveld et du standard externe sont effectués de la même manière que les analyses des chapitres I et II.

## III.5 Résultats et discussion

### III.5.1 Propriétés mécaniques des bétons

Les résistances à la compression expérimentales de tous les bétons ainsi que les paramètres de fabrication sont rapportés en annexe I. Dans cette section on cherche d'abord à prédire les résistances à la compression des bétons en fonction des résultats obtenus sur mortier dans le chapitre I. L'objectif étant de vérifier si les résultats des propriétés mécaniques obtenus sur mortier sont transposables aux bétons. La première partie consiste à déterminer le coefficient  $K_B$  dépendant des granulats et calculer les résistances à la compression des bétons avec le coefficient d'activité de Bolomey obtenu sur les mortiers et corrigé ici avec un nouveau ciment de référence (pour que celui-ci soit identique à la référence utilisée expérimentalement pour les bétons). Dans un second temps, on cherche à trouver un couple ( $K_{B_{opt}}$ ,  $\chi_{B_{opt}}$ ) optimal pour la détermination des résistances mécaniques à la compression sur béton. Les résistances calculées seront ensuite confrontées aux résultats expérimentaux.

#### III.5.1.a Comparaison entre le béton et le mortier

Pour chaque échéance, la valeur du coefficient  $K_B$  est déterminée grâce aux résultats expérimentaux des résistances à la compression sur le béton B1 (composition sans argile calcinée ni filler calcaire et prise comme référence dans ce chapitre). Ce coefficient est calculé à l'aide de l'équation de Bolomey (équation III.5). Le coefficient  $K_B$  dépendant des granulats, et comme tous les bétons ont le même squelette granulaire, sa valeur sera supposée constante d'une composition à l'autre. Les valeurs moyennes du coefficient  $K_B$  pour chaque échéance sont données dans le tableau III.6. Les valeurs *min* et *max* correspondent aux valeurs minimales et maximales du coefficient calculées avec la dispersion des valeurs de résistance à la compression.



TABLEAU III.6 – Valeurs du coefficient caractérisant les granulats  $K_B$ 

	$K_B$	<i>min</i>	<i>max</i>
<b>2 jours</b>	16,6	-	-
<b>7 jours</b>	28,1	27,6	28,4
<b>28 jours</b>	36,8	36,2	37,5
<b>180 jours</b>	40,4	39,3	42,4

A l'aide de ces valeurs et du coefficient d'activité de Bolomey déterminé sur mortier (chapitre I), les résistances à la compression théoriques des bétons contenant le liant ternaire sont calculées. Le calcul est basé sur l'équation de Bolomey adaptée aux liants composés (élaborée par Lawrence et Ringot [14]). Le coefficient d'activité de Bolomey du mortier PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> est d'abord recalculé ici avec une nouvelle référence. Dans le chapitre I les valeurs de  $\chi_B$  étaient déterminées par rapport à une référence contenant du ciment CEM I 52.5 R. Or, dans les bétons, le ciment de référence utilisé est un ciment de type CEM II 42.5 R. Le tableau III.7 indique les valeurs des coefficients d'activité de Bolomey sur mortier avec les deux ciments de référence.

TABLEAU III.7 – Coefficient d'activité de Bolomey du liant PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> sur mortier

	<b>CEM I 52.5 R</b>	<b>CEM II 42.5 R</b>
<b>2 jours</b>	0,05	<b>0,22</b>
<b>7 jours</b>	0,36	<b>0,50</b>
<b>28 jours</b>	0,54	<b>0,73</b>

Le type de ciment indiqué dans l'en-tête du tableau III.7 est celui utilisé pour la référence. Le ciment utilisé dans les bétons avec de l'argile calcinée et du filler calcaire est toujours le CEM I 52.5 R, seul le ciment contenu dans le béton de référence est du CEM II 42.5 R. Les résultats du tableau III.7 illustrent qu'en fonction de la référence prise le coefficient d'activité de Bolomey est modifié.

Les valeurs en **bleu** dans le tableau sont donc utilisées pour calculer les valeurs théoriques de la résistance à la compression des bétons. On rappelle que ce calcul se fait sous l'hypothèse de l'invariabilité du coefficient d'activité de Bolomey pour un même liant et de son indépendance au squelette granulaire. Les résultats des résistances à la compression théoriques  $f_{c,th}$  (calculées avec un coefficient  $\chi_B$  constant entre mortier et béton) sont renseignées dans le tableau III.8.

TABLEAU III.8 – Résistances à la compression théoriques sur béton calculées à l'aide du  $\chi_B$  mortier

	$f_{c,th}[MPa]$			Ecart [%]			
	e/1	2 j	7 j	28 j	2 j	7 j	28 j
<b>B2</b>		7,9	18,7	30,2	4,2	0,6	22,8
<b>B3</b>	0,50	8,3	19,5	31,1	4,8	10,3	10,1
<b>B4</b>		9,6	22,1	35,2	20,1	0,8	6,5
<b>B5</b>		6,4	15,7	25,7	22,1	2,9	8,9
<b>B6</b>	0,57	7,3	17,5	28,3	25,3	8,4	12,8
<b>B7</b>		8,5	19,9	31,9	21,1	4,4	3,5
<b>B8</b>		4,8	12,5	20,9	31,2	9,8	17,5
<b>B9</b>	0,65	6,1	15,2	24,9	20,5	1,3	1,8
<b>B10</b>		6,6	16,0	26,1	13,7	9,9	3,2

Les écarts en pourcentage dans le tableau III.8 correspondent aux écarts calculés entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales mesurées sur les bétons. Les valeurs expérimentales des résistances à la compression à 2 jours des bétons de B4 à B10 inclus ont été déterminées par interpolation logarithmique entre 1 et 7 jours car les données à 2 jours manquaient. Les écarts observés entre les valeurs théoriques et expérimentales sont relativement faibles. Les valeurs du coefficient  $K_B$ , calculées à l'aide des résultats expérimentaux sur B1, peuvent être à l'origine des écarts observés entre les valeurs théoriques et expérimentales. Il semble qu'à court terme les écarts soient plus importants que pour les autres échéances. Cette observation est confirmée par le fait qu'un même écart absolu se traduit par un écart relatif plus important pour les faibles résistances. La prédiction et l'approche utilisées dans ces calculs ne sont pas tout à fait exactes puisqu'elles ne prennent pas en compte la présence d'additions dans la détermination du coefficient  $K_B$ . La détermination d'un couple  $(K_B, \chi_B)$  optimal devrait permettre de réduire l'écart entre les valeurs et de prendre en compte la présence d'additions dans les calculs. L'optimisation se fait entre les valeurs expérimentales de la résistance à la compression sur béton et les valeurs données par l'équation de Bolomey ajustée aux liants avec des additions (équation III.6).

### III.5.1.b Optimisation des paramètres $K_B$ et $\chi_B$ pour le béton

Afin de vérifier les valeurs des coefficients  $K_B$  et  $\chi_B$  utilisés dans les calculs précédents, on suppose qu'il existe un couple  $(K_{B_{opt}}, \chi_{B_{opt}})$  optimal, identique à tous les bétons contenant le liant ternaire, et qui satisfasse pour tous les bétons les équations de Bolomey. Ce couple est déterminé à l'aide de la méthode des moindres carrés. Les résultats de la minimisation sont donnés dans le tableau III.9 en fonction du temps. La méthode des moindres carrés utilisée ne converge pas pour l'échéance 180 jours et aucune valeur des paramètres  $K_{B_{opt}}$  et  $\chi_{B_{opt}}$  réaliste n'a pu être déterminée, seules les valeurs à 2, 7 et 28 jours sont considérées.

TABLEAU III.9 – Valeurs du jeu de données ( $K_{B_{opt}}$ ,  $\chi_{B_{opt}}$ ) minimisant l'écart avec les mesures expérimentales

	$K_{B_{opt}}$	$\chi_{B_{opt}}$
<b>2 jours</b>	10,6	0,82
<b>7 jours</b>	21,9	0,78
<b>28 jours</b>	34,6	0,92

Les résultats de la minimisation donnent des valeurs différentes du coefficient  $K_B$  par rapport à celles renseignées dans le tableau III.6. Il apparaît que plus l'échéance augmente et plus la différence entre le  $K_B$  calculé sur B1 (tableau III.6) et le  $K_{B_{opt}}$  diminue. Pour les faibles résistances la méthode de détermination du coefficient  $K_B$  est plus sensible et semble moins précise que pour les plus grandes valeurs de résistance. On note également que les valeurs des coefficients optimisés sont inférieures à celles déterminées avec B1 dans le tableau III.6. De plus, les écarts calculés entre les valeurs théoriques et expérimentales des résistances à la compression dans le tableau III.8 peuvent être expliqués en partie par les valeurs du coefficient  $K_B$  non optimisées. A l'aide des résultats expérimentaux des résistances à la compression et de l'équation III.7, le coefficient d'activité de Bolomey propre aux bétons est calculé (moyenne des 9 bétons contenant le liant ternaire). Les résultats sont comparés directement aux valeurs des coefficients d'activité de Bolomey des mortiers (tableau III.7).

La dispersion n'est pas calculable sur les résultats du  $\chi_B$  mortier car les valeurs de la résistance à la compression de la référence sont prises sur la fiche technique qui indique uniquement la valeur moyenne, la dispersion des valeurs expérimentales pour la référence n'est pas connue.

TABLEAU III.10 – Coefficient d'activité de Bolomey du liant PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> (sur mortier et béton)

	Mortier		Béton	
	$\chi_{B_{exp}}$	$\chi_{B_{exp}}$	<i>min</i>	<i>max</i>
<b>2 jours</b>	0,22	0,36	0,19	0,46
<b>7 jours</b>	0,50	0,51	0,41	0,59
<b>28 jours</b>	0,73	0,84	0,69	1,09

La dispersion des résultats du coefficient d'activité de Bolomey calculé sur les bétons peut être considérée comme très étendue à 2 et 28 jours. Cette observation pose des questions concernant l'hypothèse faite sur le coefficient  $\chi_B$ , à savoir son invariabilité avec le liant. En effet, les valeurs renseignées dans le tableau III.10 correspondent à la moyenne des coefficients des bétons de B2 à B10.

La comparaison des coefficients  $\chi_B$  sur mortier et sur béton indique que l'activité du liant ternaire utilisé est légèrement plus élevée dans une matrice béton que dans un mortier. En effet, bien que tous les coefficients soient mesurés de la même manière et avec les mêmes références, les valeurs issues des bétons sont supérieures à celles issues des mortiers et ce à toutes les échéances. Ces différences peuvent toutefois provenir de la différence d'échelles

entre la mise en place du mortier et du béton. Le type de malaxage est différent entre les deux matériaux. Cela implique que le taux de cisaillement est supérieur lors de la fabrication des bétons, induisant des différences dans la dispersion des particules pouvant se répercuter sur les propriétés mécaniques.

### III.5.1.c Bilan

Pour conclure, l'utilisation des résultats des résistances à la compression sur mortier dans le cas de cette étude aurait aidé à prédire les résistances à la compression des bétons en les sous-estimant légèrement. Sur le graphique de la figure III.9, les valeurs de la résistance à la compression expérimentales sont représentées en fonction des valeurs théoriques calculées d'une part avec les valeurs du coefficient d'activité de Bolomey mortier et d'autre part avec les valeurs du couple  $(K_{B_{opt}}, \chi_{B_{opt}})$  issues de l'optimisation pour les échéances 2, 7 et 28 jours. La prédiction et l'approximation réalisées à partir des valeurs du coefficient d'activité de Bolomey du mortier ne sont pas très éloignées de la droite  $y = x$ .

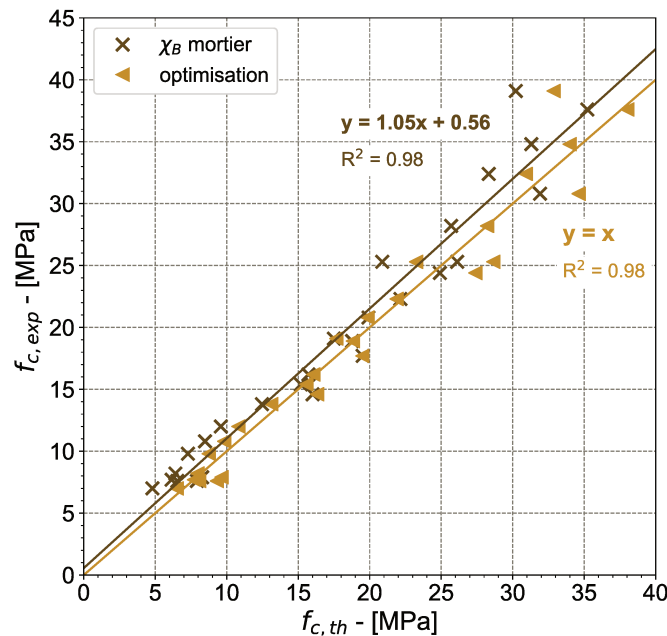


FIGURE III.9 – Comparaison entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de la résistance à la compression

En ce qui concerne les résultats de la prédiction issue de l'optimisation, étant donné que l'erreur entre les valeurs expérimentales et théoriques a été minimisée pour chaque résultat, la droite  $y = x$  caractérise le nuage de points. Les résultats issus du calcul à l'aide des coefficients d'activité de Bolomey mortier sont approximés par une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont supérieures à celles de la droite  $y = x$ . Ces résultats indiquent que les calculs des résistances théoriques déterminées à l'aide du coefficient d'activité de Bolomey sous-estiment la valeur réelle de la résistance à la compression des mélanges étudiés.

Actuellement dans l'industrie de nombreux ajouts, matériaux de substitution au clinker, sont utilisés. L'activité des liants à base d'argile calcinée et de filler calcaire est comparée à celle de liants déjà utilisés industriellement.

Le graphique de la figure III.10 permet de situer les coefficients d'activité de Bolomey des ajouts étudiés par rapport au laitier de haut fourneau et aux cendres volantes. Dans l'étude de Khokhar et al. [43], les coefficients d'activité de Bolomey pour ces deux additions sont indiqués à différents taux de substitution. Les coefficients d'activité de Bolomey moyens des bétons (tableau III.10) pour des liants dont le taux de substitution du ciment est de 45% sont comparés avec ceux des mélanges contenant 50% de laitier ou 50% de cendres volantes [43].

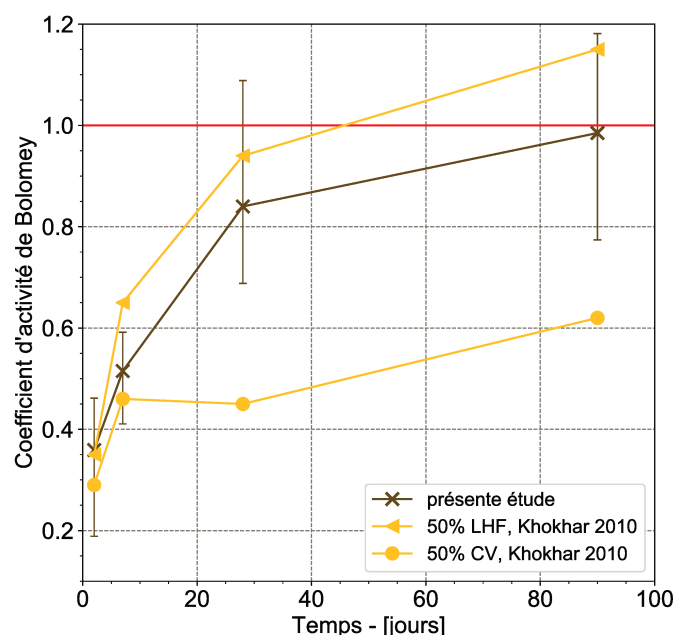


FIGURE III.10 – Coefficients d'activité de Bolomey pour différents liants  
LHF - laitier de haut fourneau, CV - cendres volantes

Quelle que soit l'échéance, les coefficients d'activité de Bolomey du liant contenant 50% de cendres volantes sont toujours inférieurs aux deux autres mélanges tandis que ceux du liant contenant 50% de laitier de haut fourneau sont toujours supérieurs. A court terme les résultats de cette étude semblent être similaires à ceux du liant contenant le laitier de haut fourneau. A plus long terme, bien que les valeurs du liant contenant le laitier soient supérieures, la dispersion des mesures expérimentales sur les résultats de cette étude laissent à penser que l'activité du liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire peut être équivalente à celle d'un liant contenant du laitier de haut fourneau. Les résultats de la figure III.10 montrent donc qu'un liant contenant 55% de ciment Portland combiné avec du filler calcaire et de l'argile calcinée métakaolin/illite calcinée a des propriétés mécaniques rapportées au taux de substitution similaires à celles d'un liant avec du laitier pour un taux de substitution presque identique.

Afin de situer les bétons étudiés par rapport à la norme française NF EN 206/CN [74], les résistances à la compression à 28 jours sur des cylindres de diamètre 15 cm et de hauteur 30 cm sont renseignées. Les valeurs indiquées sur le graphe de la figure III.11 correspondent aux résistances caractéristiques à 28 jours, définies dans l'Eurocode 2 [138] par  $f_{ck} = f_{cm} - 8$  MPa où  $f_{cm}$  représente la résistance moyenne. A chaque classe d'exposition correspond une valeur minimale de résistance à la compression à respecter (figure III.11).

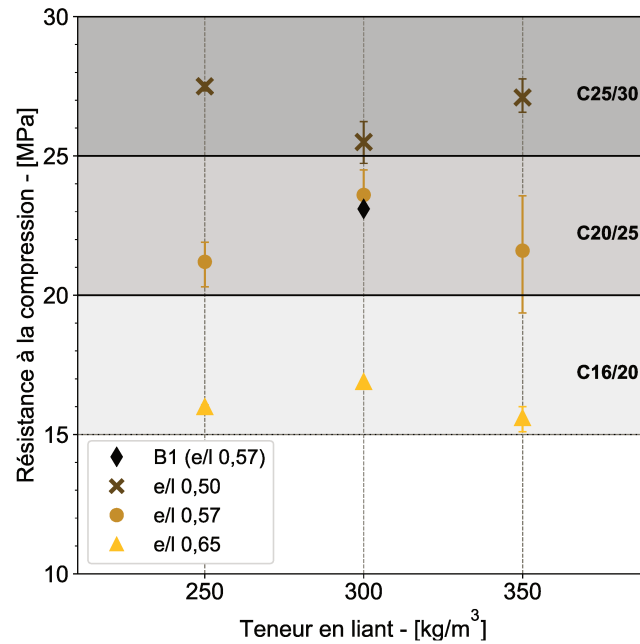


FIGURE III.11 – Résistances caractéristiques à 28 jours sur des cylindres  $\phi 15-h30$  cm

Le graphique de la figure III.11 confirme tout d’abord le fait que la résistance à la compression ne dépend presque pas de la teneur en liant dans le béton. Pourtant, d’après les études de De Larrard [131] sur l’influence du volume de pâte sur les propriétés mécaniques, la résistance à la compression devrait diminuer légèrement avec la teneur en liant. La teneur en liant a un impact sur le remplissage du squelette granulaire, puisqu’elle vient augmenter le volume de pâte, mais à rapport eau sur liant égal les résistances à la compression seront équivalentes. Ces informations sont intéressantes concernant l’empreinte carbone du béton. Si pour obtenir des résistances à la compression équivalentes on peut utiliser moins de ciment et/ou moins d’eau dans le béton alors c’est intéressant d’un point de vue économique autant que d’un point de vue écologique.

D’un point de vue normatif, les résultats des résistances à la compression et les paramètres de formulation (teneur en liant et rapport  $e/l$ ) permettent de déterminer les environnements auxquels les bétons peuvent être exposés. Pour chacune des compositions étudiées ici, le tableau III.11 renseigne les classes d’exposition pour lesquelles les trois critères limites sont respectés. Les critères limites utilisés dans la norme NF EN 206/CN sont :

- le rapport eau sur liant maximal,
- la teneur en liant équivalent minimale,
- la résistance à la compression minimale.

La description des différentes classes d’exposition et de l’environnement associé est donnée dans l’annexe E. Les prescriptions supplémentaires concernant la nature du ciment ou du liant pour les classes d’exposition XS et XA n’ont pas été prises en compte dans les résultats du tableau III.11 (voir pour cela le tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206/CN [74] ainsi que les normes NF P 15-317 [139] et P 18-011 [140]). Les résultats du tableau III.11 prennent en compte les valeurs de liant équivalent, calculées à l’aide de la norme NF EN 206/CN [74].

TABLEAU III.11 – Classes d'exposition de la norme NF EN 206/CN [74] dont les critères sont respectés

	e/l	C - [kg/m <sup>3</sup> ]	Classes d'exposition
<b>B1</b>	0,57	300	XC1-4, XD1, XF1
<b>B2</b>		250	XC1-4, XS1, XD1-2, XF1, XA1
<b>B3</b>	0,50	300	XC1-4, XS1-2, XD1-2, XF1, XA1
<b>B4</b>		350	toutes <sup>1</sup>
<b>B5</b>		250	XC1-4, XD1, XF1
<b>B6</b>	0,57	300	XC1-4, XS1-2, XD1-2, XF1, XA1
<b>B7</b>		350	XC1-4, XD1, XF1
<b>B8</b>		250	XC1-2
<b>B9</b>	0,65	300	XC1-2
<b>B10</b>		350	XC1-2

1. XC1-4, XS1-3, XD1-3, XF1, XA1-2

Les bétons dont les paramètres respectent le moins de classes d'exposition sont ceux dont le rapport eau sur liant est le plus important.

A paramètres de formulation égaux (rapport eau sur liant et teneur en liant), les résultats sont meilleurs pour B6 que pour B1, car B6 satisfait les critères de plus de classes d'exposition. Cela indique que le liant ternaire n'a pas d'impact néfaste sur les exigences requises par la norme. Ce liant se comporte, du point de vue des critères normatifs et pour ces paramètres de formulation, comme le ciment CEM II 42.5 R A-LL, déjà très largement utilisé dans l'industrie du bâtiment. Bien que préliminaire, ce résultat est déjà prometteur dans l'utilisation des liants ternaires dans les bétons. De même qu'en augmentant légèrement la teneur en liant mais à rapport eau sur liant égal, les mêmes résultats que la référence peuvent être atteints avec un liant ternaire (résultats de B7). Ces résultats tiennent compte des prescriptions normatives fixant des valeurs seuil et limites sur les paramètres de formulation ainsi que sur les résistances à la compression à 28 jours.

Enfin, dans le cas du béton B4 où le dosage en liant est augmenté et le rapport  $e/l$  diminué par rapport à B1, toutes les classes d'exposition et exigences de la norme sont satisfaites avec un béton contenant un liant ternaire.

L'approche prescriptive, adoptée traditionnellement et détaillée par la norme NF EN 206/CN [74], permet d'encadrer la conception des bétons avec des spécifications sur la composition dépendant de l'environnement auquel le béton sera soumis. Ces recommandations sont établies pour une durée de vie de 50 ans. Bien que très utile à la formulation des bétons, cette approche possède quelques limites. Les spécifications renseignées pour chaque classe d'exposition reposent sur les valeurs des résistances mécaniques et en fonction de ces valeurs une composition de béton est suggérée. Or il apparaît que la résistance mécanique n'est pas un indicateur de durabilité suffisant. La composition d'un béton utilisé pour un ouvrage ne doit pas reposer uniquement sur ses résistances mécaniques. L'absence d'indicateur spécifique au mécanisme de dégradation de chacune des classes d'exposition limite l'utilisation de l'approche prescriptive. En proposant des indicateurs de durabilité spécifiques à chaque environnement, l'approche performantielle élargit les conditions de conception des bétons. Les résultats de durabilité renseignés dans les sections suivantes ont été déterminés suivant les modes opératoires des essais d'une approche performantielle.

## III.5.2 Porosité et propriétés de transport

### III.5.2.a Porosité accessible à l'eau

L'étude de la porosité des bétons est intéressante car elle est à la fois liée aux propriétés mécaniques (diminution des résistances à la compression avec l'augmentation de la porosité) mais aussi aux indicateurs de durabilité. Elle peut elle-même être considérée comme un indicateur général de durabilité (d'après le fascicule n°65 et le guide AFGC de 2004 [127, 141]).

A partir des résultats analysés (avec l'hypothèse d'une variation linéaire de la porosité au cours du temps), les valeurs de la porosité à l'eau pour chacun des bétons et pour des échéances spécifiques, sont données dans le tableau III.12.

TABLEAU III.12 – Extrapolation de la porosité à l'eau pour diverses échéances

%	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
e/l	0,57		0,50			0,57			0,65	
<b>28 jours</b>	14,7	13,1	14,9	16,1	14,3	16,8	18,5	15,7	17,9	20,5
<b>90 jours</b>	15,1	13,2	15,0	16,4	14,5	16,6	18,5	15,9	18,0	20,4
<b>180 jours</b>	15,7	13,2	15,3	16,9	14,8	16,4	18,6	16,1	18,1	20,3

Une légère augmentation des valeurs de porosité à l'eau au cours du temps est observée pour la plupart des bétons. Cette évolution ne se dirige pas dans le sens a priori attendu car avec l'hydratation du liant au cours du temps, les valeurs de la porosité accessible à l'eau devraient diminuer car le volume molaire des produits d'hydratation formés varie au cours du temps. Cette évolution des résultats, également observée pour le béton de référence B1, peut s'expliquer d'une part par la méthode employée pour l'analyse des résultats et qui consiste à faire une approximation linéaire des valeurs de la porosité au cours du temps. D'autre part, si on reprend le graphe de la figure III.4 dans la section III.4.4 qui indique l'évolution de la porosité à l'eau en fonction du temps pour la composition B6, on remarque que pour certains points la plage de dispersion des mesures est très étalée, les résultats extrapolés pourraient se trouver dans cet intervalle de mesure. Bien que cette observation n'était pas attendue, il semble que les écarts entre les valeurs de la porosité à l'eau à 28 et 180 jours de cure ne soient pas très importants (tableau III.12), ce qui permet tout de même l'analyse de ces résultats.

Une représentation des résultats en 3 dimensions permet de rendre compte visuellement de l'influence de chaque paramètre de formulation. La figure III.12 donne l'évolution des résultats de la porosité accessible à l'eau après 28 jours de cure en fonction du rapport eau sur liant et de la teneur en liant dans le béton.

Il est aisément repérable d'après la figure III.12 que les valeurs de porosité augmentent avec le rapport eau sur liant ainsi qu'avec la teneur en liant. Les valeurs extrémales observées sur le graphique de la figure III.12 correspondent aux deux bétons opposés. Au-delà des questions que peut poser l'évolution temporelle de la porosité à l'eau, la répartition de ces valeurs est cohérente avec l'évolution du rapport eau sur liant et de la teneur en liant.



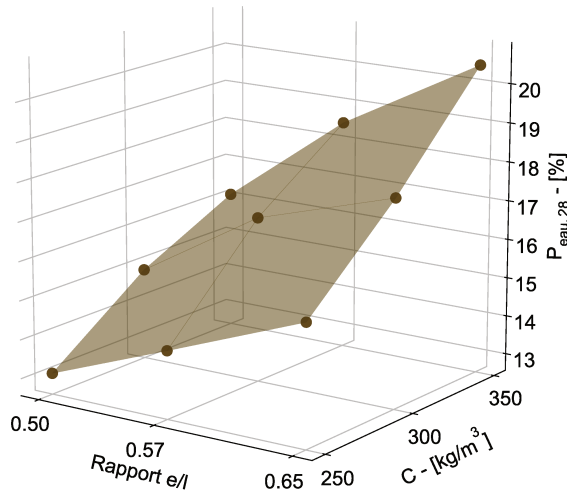


FIGURE III.12 – Porosité à l'eau à 28 jours en fonction des paramètres de formulation

Pour une teneur en liant constante, les valeurs de la porosité accessible à l'eau augmentent avec le rapport eau sur liant. Ces résultats sont cohérents car plus le mélange contient d'eau et plus la porosité sera élevée. L'augmentation de la porosité avec la teneur en liant totale pour un même e/l est également cohérente. Si le volume total de pâte augmente, ce qui est le cas quand la teneur en liant ou le rapport eau sur liant augmente, alors la porosité accessible à l'eau augmente aussi. En comparant la référence B1 avec les résultats du béton B6 (rapport e/l et teneur en liant identiques pour les deux bétons) on remarque que la porosité accessible à l'eau du béton B1 est inférieure à celle du béton B6. Le volume poreux d'un béton contenant uniquement du ciment Portland est plus faible que celui d'un béton contenant un liant à base d'argile calcinée (binaire ou ternaire avec du filler calcaire), comme l'indique l'étude de Medjigbodo et al. [81] sur des mortiers.

Afin d'estimer la qualité du remplissage du squelette granulaire par la pâte, la porosité de la pâte de ciment est calculée. Le graphique de la figure III.13 illustre l'évolution de la porosité à 28 jours rapportée au volume de pâte en fonction de la teneur en liant dans le mélange. La porosité de la pâte devrait être constante pour un rapport eau/liant donné.

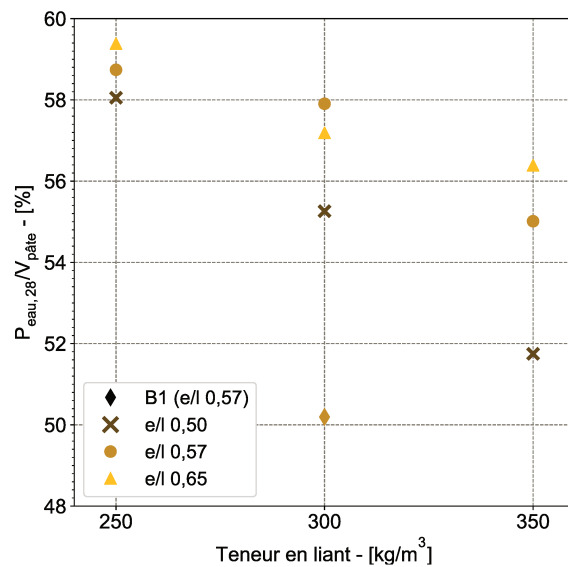


FIGURE III.13 – Porosité à l'eau à 28 jours normalisée par le volume de pâte

Ces résultats montrent que lorsque le volume de pâte et le rapport eau sur liant sont faibles, la porosité de la pâte est plus élevée que lorsque le volume de pâte est plus grand. Ces valeurs plus élevées de la porosité de la pâte indiquent que pour un même squelette granulaire, la pâte utilisée dans ces conditions ne remplit pas totalement les vides entre les granulats et laisse des espaces libres. Ce résultat peut avoir des répercussions sur les propriétés mécaniques des bétons ainsi que sur les résultats de la durabilité. Par exemple, en regardant les résultats de la figure III.11 représentant les résistances à la compression à 28 jours sur des éprouvettes cylindriques  $\phi 15-h30$  cm en fonction de la teneur en liant, ou encore les résultats présentés dans l'annexe I, on remarque que les résistances les plus élevées correspondent aux bétons ayant la porosité et le volume de pâte les plus faibles. Dans des conditions de fabrication identiques (mêmes rapport eau sur liant, teneur en liant et consistance) la porosité de la pâte du béton B1 est largement inférieure à la porosité de la pâte des liants contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire. Ce résultat traduit un volume poreux plus faible (à 28 jours) pour un béton contenant uniquement du ciment Portland ainsi qu'un meilleur remplissage des vides du squelette granulaire.

### III.5.2.b Perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz peut être analysée de plusieurs façons : à travers la perméabilité apparente, mesurée à une pression donnée, ou à travers la perméabilité intrinsèque au matériau, calculée à l'aide de la formule de Klinkenberg (équation III.12). Les résultats de perméabilité intrinsèque sont indiqués en fonction de l'état de saturation du matériau (figure III.14).

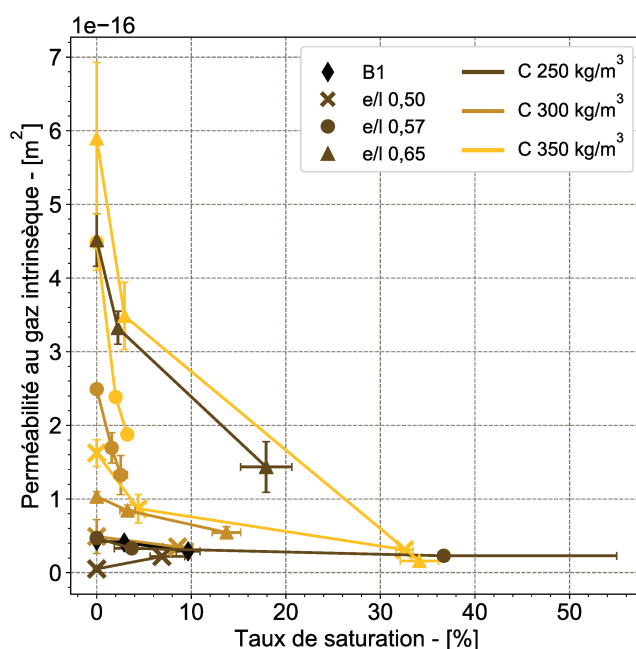


FIGURE III.14 – Perméabilité intrinsèque au gaz en fonction du taux de saturation

Les résultats de la perméabilité au gaz sont en accord avec les résultats de la porosité accessible à l'eau. Les bétons les plus perméables à l'azote sont ceux qui ont le plus grand volume de pâte et le rapport e/l le plus élevé. Les bétons contenant du liant ternaire, mais avec la teneur en liant et le rapport e/l les plus faibles, obtiennent des résultats identiques à B1 contenant du ciment seul. Pour des paramètres de formulation égaux, en comparant

les bétons B1 et B6 ( $e/l = 0,57$  et  $C = 300\text{kg}/\text{m}^3$ ), la présence de liant ternaire semble accroître la perméabilité intrinsèque, quelque ce soit le taux de saturation de l'échantillon au moment de l'essai.

L'analyse de la droite représentant la perméabilité apparente en fonction de la pression moyenne permet de déterminer la perméabilité intrinsèque ainsi que le coefficient  $\beta$ , constante caractéristique du matériau et du fluide. Les données de la perméabilité intrinsèque et du coefficient  $\beta$  calculés à l'état sec sont renseignées dans le tableau III.13.

TABLEAU III.13 – Perméabilité intrinsèque (méthode de Klinkenberg [133]) à l'état sec

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>	<b>B7</b>	<b>B8</b>	<b>B9</b>	<b>B10</b>
$e/l$	0,57		0,50			0,57			0,65	
$K_{int} - [\times 10^{-16} \text{ m}^2]$	0,43	0,051	0,49	1,62	0,47	2,49	4,49	4,51	1,03	5,90
$\beta - [\times 10^5 \text{ Pa}]$	3,98	1,51	4,42	2,14	2,21	1,87	1,68	1,50	1,92	1,00

L'évolution des coefficients confirme que la perméabilité d'un échantillon augmente avec la teneur en liant ou le rapport entre l'eau et le liant. Certains résultats, comme ceux de B3 ou B9 par exemple, ne justifient pas cette tendance. Le fait que la présence d'argile calcinée et de filler calcaire dans le liant augmente la perméabilité de l'échantillon est retrouvé ici à travers les valeurs à l'état sec. Les capillaires des bétons contenant l'argile calcinée sont, de manière générale, plus grands que ceux du béton B1 puisque le coefficient  $\beta$  est plus petit. A paramètres de formulation identiques, pour B1 et B6, la présence d'additions minérales dans le liant du béton diminue par 2 la valeur de la constante  $\beta$ . La perméabilité intrinsèque est tout autant affectée, multipliée par 6 pour le béton B6 par rapport à la valeur de B1. Ces résultats suggèrent une plus faible résistance des bétons contenant le liant ternaire face à la carbonatation. Les valeurs importantes de perméabilité signifient que le  $\text{CO}_2$  pourra diffuser plus facilement dans le réseau poreux de ces bétons et faciliter la carbonatation des liants à base d'argile calcinée et de filler calcaire. L'étude de la carbonatation accélérée de ces matériaux est présentée dans la section III.5.2.c.

### III.5.2.c Carbonatation accélérée

#### • Profondeur et vitesse de carbonatation

L'étude des mesures de profondeur de carbonatation permet de déterminer la cinétique de carbonatation au cours du temps (figure III.15).

Des différences mineures apparaissent entre les 10 compositions étudiées mais l'écart entre la valeur maximale et la valeur minimale après 70 jours passés dans l'enceinte de carbonatation est de 10 mm. Cet écart est relativement faible.

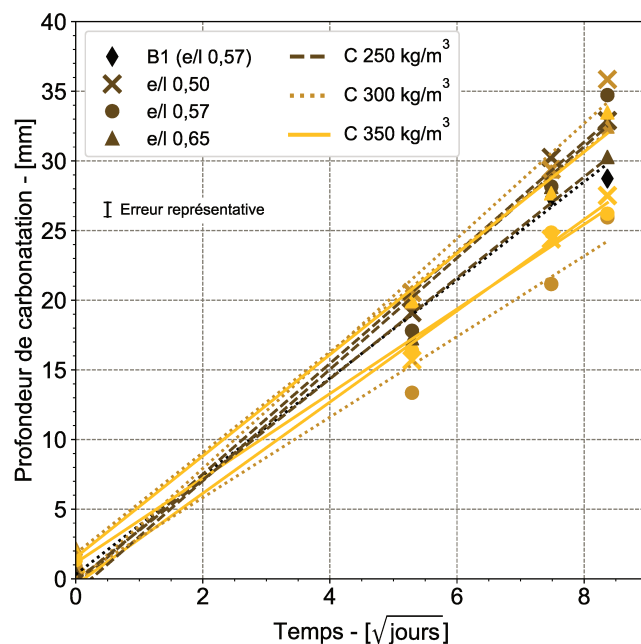


FIGURE III.15 – Profondeur de carbonatation au cours du temps

Il est difficile de comparer ces bétons avec d'autres formules de la littérature car la moindre modification des paramètres de formulation entraîne des modifications pouvant être importantes dans les indicateurs de durabilité. Toutefois, il apparaît que la présence de CEM I ou de CEM III/A dans un béton contribuerait à la diminution de la carbonatation des éprouvettes ainsi que de la cinétique de carbonatation. Les bétons contenant le liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire se carbonatent généralement plus rapidement.

La pente des courbes présentées sur la figure III.15 donne l'information de la vitesse à laquelle le matériau se carbonate. Les valeurs pour chacun des bétons étudiés sont données dans le tableau III.14.

TABLEAU III.14 – Cinétique de carbonatation

$mm.j^{-1/2}$	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
e/l	0,57		0,50			0,57			0,65	
<b>Cinétique</b>	3,52	3,97	4,13	3,28	4,00	2,89	3,04	3,63	3,62	3,64
<b>R<sup>2</sup></b>	0,998	0,998	0,996	0,998	0,991	0,989	0,998	0,996	0,999	0,996

Du fait de la plus faible teneur en matière carbonatable dans les liants ternaires (ou composés en général), la vitesse de carbonatation est augmentée. La faible teneur en CaO provient de la substitution du clinker par les additions mais aussi de la réaction pouzzolanique consommant la portlandite. De manière générale dans un béton contenant du CEM I (95% de clinker minimum) la diffusion du CO<sub>2</sub> dans la matrice est ralentie par la réaction entre le CO<sub>2</sub> et la portlandite ([122]).

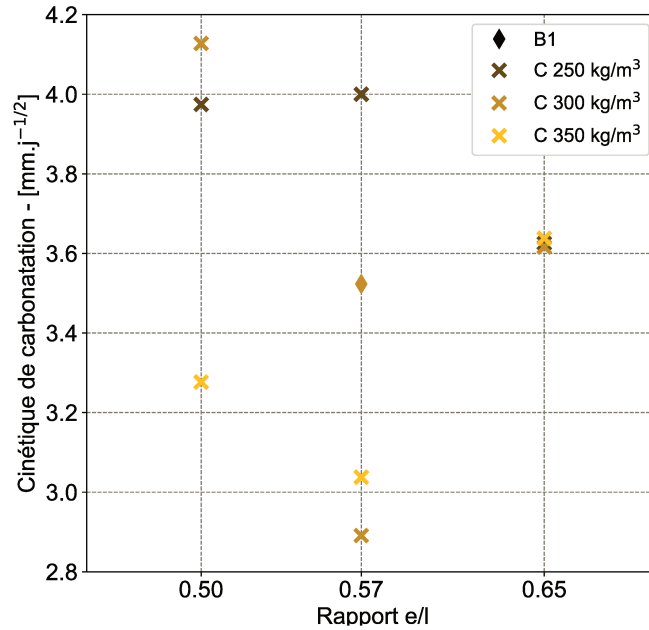


FIGURE III.16 – Cinétique de carbonatation en fonction du rapport e/l

Dans plusieurs études ([48, 130, 142]) l'augmentation de la cinétique et de la profondeur de carbonatation est rapportée, quelles que soient les conditions de l'essai, à la substitution du ciment. Ces résultats sont observés pour la majorité des ciments composés avec les différentes additions usuelles. Concernant les liants ternaires, et particulièrement ceux composés d'argile calcinée et de filler calcaire, certaines études (Antoni et al. [48]) observent que la formation d'hémicarboaluminates (résultant de la synergie entre l'argile calcinée et le filler calcaire) permettrait de ralentir la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans le béton. La réaction entre les hémicarboaluminates et le  $\text{CO}_2$  est à l'origine de ce ralentissement. Cela pourrait expliquer les différences de comportement observées entre les bétons B1 et B6. Tous les paramètres étant égaux par ailleurs, les bétons B1 et B6 diffèrent par la composition de leur liant. La présence d'argile calcinée et de filler calcaire dans B6 ralentirait la diffusion du  $\text{CO}_2$  par rapport à un béton ne contenant que du ciment Portland. Ces résultats devront être confirmés par le calcul et l'analyse du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$ .

#### • Coefficient de diffusion du $\text{CO}_2$

Le calcul du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  permet de distinguer l'évolution de la microstructure de la variation de quantité de matière carbonatable, pour expliquer les évolutions des cinétiques de carbonatation. Ce coefficient est déterminé dans cette étude de trois façons différentes. On rappelle ici brièvement les caractéristiques des trois méthodes de calcul du coefficient  $D_{\text{CO}_2}$  :

- le modèle 1 correspond à celui développé par Papadakis et al. [137] et permet de calculer  $D_{\text{CO}_2}$  à l'aide de la résistance à la compression,
- le deuxième, également développé par Papadakis et al. [137], utilise la valeur de la porosité à l'eau de la pâte de ciment pour déterminer  $D_{\text{CO}_2}$ ,
- dans le troisième cas,  $D_{\text{CO}_2}$  est calculé à partir des valeurs expérimentales de la profondeur de carbonatation [121, 122].

Ces trois méthodes sont détaillées dans la section III.4.6.b à travers les équations III.14, III.15 et III.16. Les résultats indiqués dans le tableau III.15 sont les résultats à 180 jours.

Les valeurs expérimentales de la profondeur de carbonatation  $x_c$  sont celles mesurées après un séjour de 70 jours dans l'enceinte climatique. Après une cure de 90 jours à laquelle on ajoute les 21 jours de pré-conditionnement et 70 jours dans l'enceinte, on considère que l'âge des bétons à ce moment est de 180 jours. Les deux modèles utilisant la résistance à la compression et la porosité de la pâte sont donc évalués à l'aide des valeurs à 180 jours également.

TABLEAU III.15 – Valeurs du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans le béton

	$\times 10^{-8} m^2/s - mm$	<b>Modèle 1</b>		<b>Modèle 2</b>		<b>Expérimental</b>	
	e/l	$D_{\text{CO}_2}$	$x_{c,\text{th}}$	$D_{\text{CO}_2}$	$x_{c,\text{th}}$	$D_{\text{CO}_2}$	$x_{c,\text{exp}}$
<b>B1</b>	0,57	1,2	12,0	5,3	24,9	7,1	28,7
<b>B2</b>		0,84	14,4	6,2	38,9	4,4	32,9
<b>B3</b>	0,50	1,3	16,2	5,9	34,6	6,3	35,9
<b>B4</b>		0,84	12,1	5,4	30,8	4,3	27,5
<b>B5</b>		1,0	15,9	6,7	40,3	4,9	34,7
<b>B6</b>	0,57	1,0	14,4	5,9	34,6	3,3	26,0
<b>B7</b>		1,1	13,7	5,7	31,4	3,9	26,2
<b>B8</b>		1,6	19,6	6,7	40,6	3,7	30,3
<b>B9</b>	0,65	1,5	17,6	6,0	35,1	5,2	32,5
<b>B10</b>		1,5	15,9	5,7	31,6	6,4	33,5

Les modèles de Papadakis et al. [121, 137] utilisés donnent des résultats différents concernant le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans le béton. Les valeurs de  $D_{\text{CO}_2}$  calculées avec le modèle 2 se rapprochent le plus de celles calculées avec les mesures expérimentales de la profondeur de carbonatation. La tendance et l'évolution du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans le béton sont également différentes d'un modèle à l'autre.

En regardant les résultats obtenus avec les mesures expérimentales de la profondeur de carbonatation on se rend compte que le mélange ayant le coefficient de diffusion le plus grand est le béton B1 contenant uniquement du ciment CEM II 42.5 R. Dans les bétons contenant le liant ternaire la diffusivité du  $\text{CO}_2$  au sein du béton est plus faible. Ces résultats, observés par Medjigbodo et al. [81] peuvent provenir du fait que la réaction pouzzolanique induit un raffinement de la porosité et donc ralentit la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les bétons contenant de l'argile calcinée. Dans notre cas, la modification de la porosité entre les bétons contenant le liant ternaire et le béton B1 n'est pas aussi significative que la réduction du coefficient de diffusion  $D_{\text{CO}_2}$  observée ici. La réaction pouzzolanique pourrait être à l'origine de la réduction de la diffusivité du  $\text{CO}_2$  mais la porosité ne permet pas de le justifier ici. La valeur du coefficient de diffusion est largement dominée par la mesure expérimentale de la profondeur de carbonatation mais aussi par la teneur en produit carbonatable dans la composition (illustrée par la teneur en CaO à l'état anhydre). Bien que la profondeur de carbonatation dans le béton B1 soit inférieure à la plupart des mesures de profondeur de carbonatation réalisées dans les autres bétons, la teneur en calcium plus importante dans B1 l'emporte sur les résultats du coefficient de diffusion. La teneur en CaO utilisée dans la formule du calcul de  $D_{\text{CO}_2}$  est celle du mélange anhydre. La diminution de la teneur en CaO au cours de l'hydratation due à la consommation de la portlandite par la réaction

pouzzolanique dans les liants ternaires est compensée par la carbonatation des produits d'hydratation (C-A-S-H) formés. De manière générale, et d'après les travaux d'El Farissi [122], le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  devrait augmenter avec le rapport eau sur liant. Cette évolution n'est pas bien marquée dans cette étude. Le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  à travers le béton peut être réduit et impacté par différents paramètres et phénomènes.

En regardant à présent les résultats obtenus par les deux modèles développés par Papadakis et al. [121, 137], la diminution du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  entre B1 et les autres bétons est inexistante ou peu significative. On rappelle que les valeurs extraites du modèle 2 sont déterminées à l'aide des mesures de porosité à l'eau extrapolées des résultats expérimentaux. On note que pour les deux modèles, l'écart entre la plus petite et la plus grande valeur est très faible alors que pour les résultats expérimentaux les variations entre les différentes compositions de béton sont plus importantes.

Le modèle 2 utilisant les valeurs de la porosité à l'eau de la pâte permet d'obtenir des valeurs de la profondeur de carbonatation calculée plus proches des valeurs expérimentales que le modèle 1. Etant donné que les modèles de Papadakis et al. [121, 137] ne semblent pas adaptés pour décrire le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  en fonction de la porosité à l'eau de la pâte ou encore de la résistance à la compression, on peut se demander si la détermination d'autres formules empiriques est possible. Les graphes de la figure III.17 montrent l'évolution du coefficient  $D_{\text{CO}_2}$  calculé expérimentalement (à l'aide des mesures de profondeur de carbonatation) en fonction de la résistance à la compression ou de la porosité accessible à l'eau. Les évolutions théoriques des deux modèles décrits par Papadakis et al. [121, 137] sont également tracées sur les graphiques.

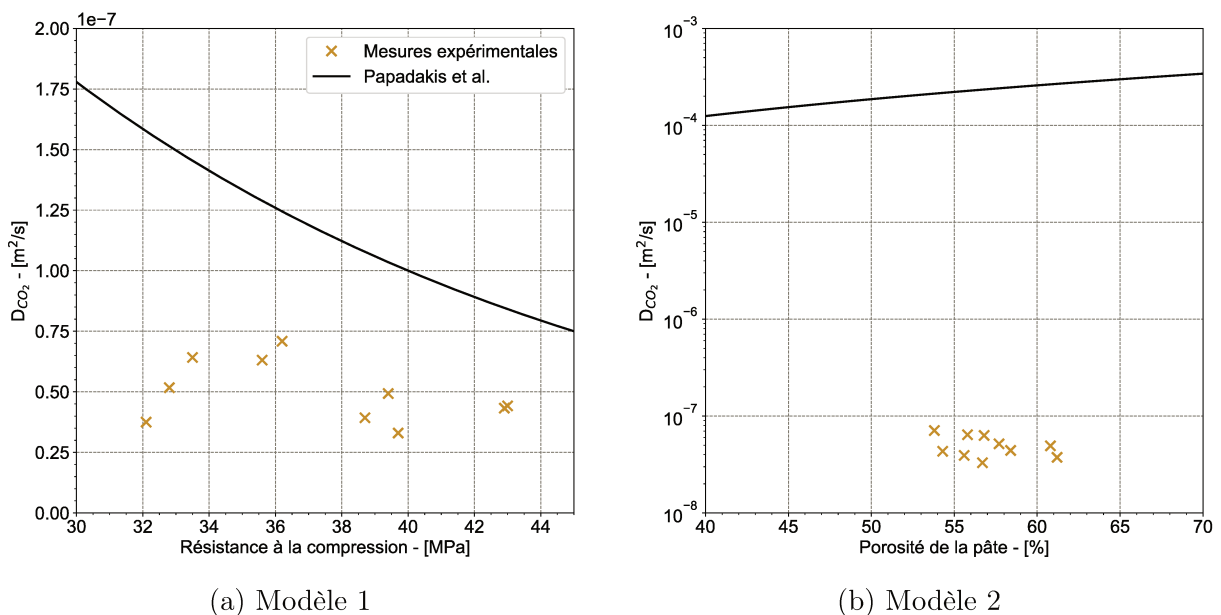


FIGURE III.17 – Comparaison entre les valeurs expérimentales de  $D_{\text{CO}_2}$  et les modèles empiriques (Papadakis et al. [137])

Les graphiques montrent que les résultats expérimentaux déterminés à l'aide des mesures de la profondeur de carbonatation sont très éloignés des deux modèles empiriques déterminés par Papadakis et al. [121, 137]. Sur la figure III.17b, qui donne l'évolution du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  en fonction de la porosité de la pâte, les ordres de grandeur sont même complètement différents entre les mesures expérimentales et le modèle. Les différences



importantes constatées entre l'expérimental et les modèles sur les grandeurs calculées dans le tableau III.15 montrent que les modèles empiriques utilisés ici ne sont pas adaptés. Ces différences peuvent s'expliquer par la présence d'additions minérales dans les bétons de cette étude, ce que les travaux de Papadakis et al. ne prennent pas en compte. De plus, le volume de pâte n'était pas considéré dans l'élaboration de ces modèles empiriques et des modifications devraient être apportées en conséquence. La détermination d'une formule empirique à partir des données expérimentales de cette étude, ou bien le recalibrage des paramètres des équations de Papadakis et al. (équations III.15 et III.16), sont ici compliqués compte tenu de la faible quantité de données.

### III.5.3 Evolution de la microstructure au cours de la carbonatation

Afin de mettre en évidence les potentiels liens entre la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans le béton et les propriétés de transport (telles que la perméabilité au gaz), le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone est représenté en fonction de la perméabilité intrinsèque à l'état sec pour tous les bétons (figure III.18).

Les résultats indiquent nettement qu'aucune corrélation n'est visible entre ces deux paramètres. La perméabilité au gaz mettant en jeu uniquement des transports physiques, ces résultats montrent qu'un effet chimique est bien à prendre en compte dans la diffusion du dioxyde de carbone dans le béton.

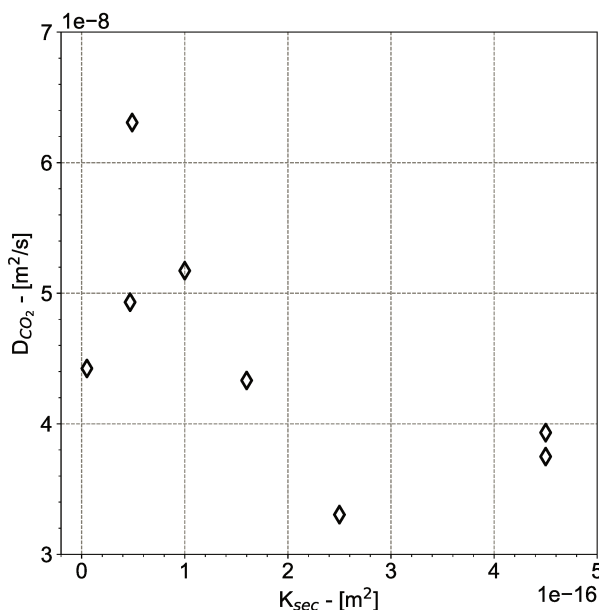


FIGURE III.18 – Coefficient  $D_{\text{CO}_2}$  en fonction de la perméabilité à l'état sec

On peut s'attendre à une forte modification de la microstructure sous l'effet de la diffusion du  $\text{CO}_2$  dans les éprouvettes de béton. Les analyses DRX et MAS-RMN réalisées sur des échantillons de pâte carbonatée permettent d'étudier l'effet de la diffusion du dioxyde de carbone dans la matrice cimentaire sur la microstructure.

Après exposition au dioxyde de carbone pendant 3 mois (dans des conditions identiques à celles des bétons), une analyse DRX a été faite sur une pâte de liant ternaire contenant 30% en masse d'argile calcinée et 15% en masse de filler calcaire (avec un rapport eau



sur liant de 0,5). Sur la figure III.19 les résultats pour le mélange *sain* (c.à.d n'ayant subi aucune exposition au CO<sub>2</sub>) après 90 et 180 jours d'hydratation ainsi que les résultats pour l'échantillon de pâte après exposition au dioxyde de carbone sont représentés.

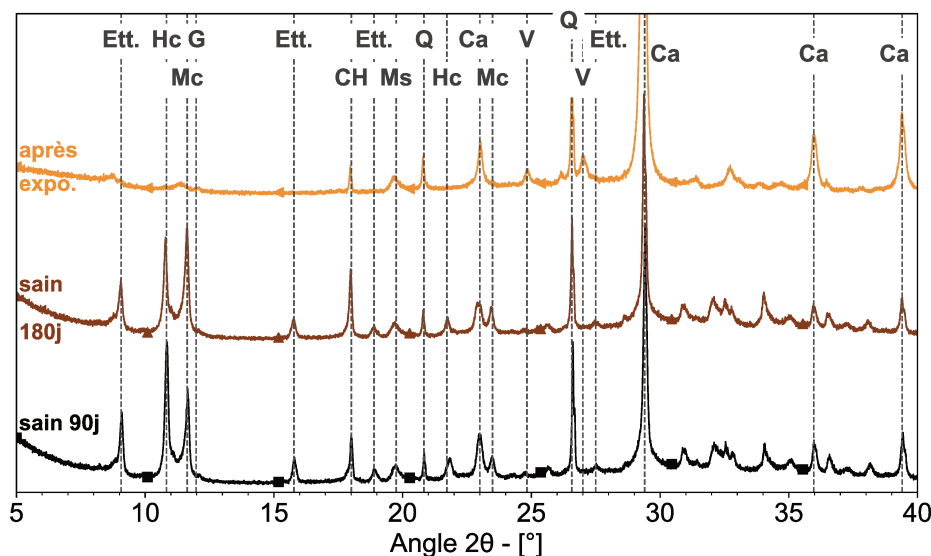


FIGURE III.19 – Comparaison de pâtes ternaires saines et après exposition au CO<sub>2</sub>  
 Ett. - ettringite, Hc - hémicarboaluminate, Mc - monocarboaluminate, G - gypse, CH - portlandite, Ms - monosulfate, Q - quartz, Ca - calcite, V - vatérite

Les résultats DRX illustrent la diminution de la portlandite et la disparition de l'ettringite et des carboaluminates au profit de la calcite et des carbonates de calcium (principalement calcite et vatérite) dans la pâte ayant été exposée au CO<sub>2</sub>, par rapport aux deux pâtes saines. La réaction entre le CO<sub>2</sub> et la portlandite (équation III.1) produit de la calcite, et en fonction des conditions physico-chimiques (température, composition de la solution interstitielle, etc) d'autres carbonates de calcium tels que la vatérite et l'aragonite. La formation d'aragonite n'est pas détectée alors qu'elle devrait être favorisée par le plus faible rapport Ca/Si des C-A-S-H dans les liants ternaires [143, 144]. Certaines études toutefois, comme les travaux de Black et al. [145], indiquent que l'aragonite se formerait après la totale carbonatation des C-(A-)S-H. De plus, d'après les résultats d'Antoni [26], la formation d'aragonite dépend de la profondeur de carbonatation. Les analyses DRX présentées sur la figure III.19 ne tiennent pas compte de la profondeur.

Après exposition au dioxyde de carbone, les résultats mettent aussi en évidence la disparition de l'ettringite et des carboaluminates (hémi- et mono-). L'ettringite est très sensible à la carbonatation. Au contact du CO<sub>2</sub> elle peut se décomposer en gypse, carbonate de calcium, gel d'alumine et eau. La formation de gypse n'est pas observée sur la figure III.19 mais elle dépend également de la profondeur de carbonatation calculée à partir de la surface. Sur les échantillons de pâtes cette profondeur n'a pas été mesurée et la valeur est donc inconnue pour les échantillons étudiés ici.

Sur les mêmes échantillons étudiés en DRX, des analyses MAS-RMN <sup>29</sup>Si ont été réalisées. Les spectres sont indiqués sur la figure III.20. Pour faciliter la comparaison, les résultats MAS-RMN d'une pâte saine après 180 jours de cure sont renseignés sur la même figure.

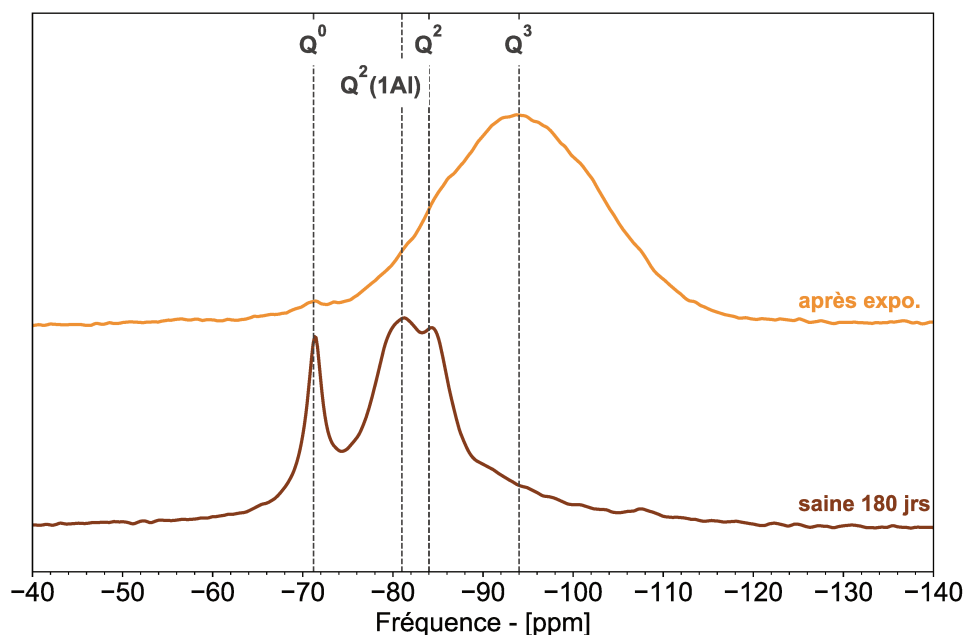


FIGURE III.20 – Comparaison des spectres MAS-RMN  $^{29}\text{Si}$  de pâtes ternaires saine et après exposition au  $\text{CO}_2$

Sur la figure III.20, la disparition totale des pics  $Q^0$ ,  $Q^2(1Al)$  et  $Q^2$  sur le spectre de la pâte après exposition au  $\text{CO}_2$  indique que les phases anhydres du clinker et les produits d'hydratation C-(A-)S-H ont disparu sous l'effet de la carbonatation de l'échantillon. D'après l'étude de Goto et al. [146], la carbonatation des phases anhydres du clinker (alite et bélite) produit majoritairement de la calcite et en moindre quantité des carbonates de calcium (vatérite, aragonite). La carbonatation des C-(A-)S-H produit également des carbonates de calcium. Contrairement à l'ettringite, la décomposition des C-S-H sous l'effet de la carbonatation n'a pas d'influence néfaste sur les propriétés mécaniques des bétons. Les travaux de thèse d'Hyvert [147] ont montré notamment que la carbonatation des C-S-H dépendait de la pression appliquée à l'échantillon. Dans une enceinte climatique où la fraction volumique de  $\text{CO}_2$  est de 3% la pression subie est supérieure à celle de l'environnement extérieur où la concentration en  $\text{CO}_2$  est de 400 ppm. Cette différence de pression induit des modifications de la cinétique de carbonatation des hydrates [147].

L'apparition du pic  $Q^3$  sur la figure III.20 pour la pâte ayant été soumise au dioxyde de carbone illustre la formation de gel de silice dans l'échantillon. Dans les travaux de Castellote et al. [148], après 100 jours dans 3% de  $\text{CO}_2$ , les pâtes de ciment seul présentent encore des traces des pics  $Q^0$  et  $Q^2$  tandis que les pics  $Q^3$  et  $Q^4$  commencent à apparaître. L'augmentation du taux volumique de dioxyde de carbone dans l'enceinte accroît la disparition de la bélite et des C-S-H ( $Q^0$  et  $Q^2$ ) ainsi que l'apparition par polymérisation du gel de silice pur (illustré par les pics  $Q^3$  et  $Q^4$ ). Ces phénomènes observés sur la figure III.20 semblent donc favorisés pour les liants ternaires à base d'argile calcinée et de filler calcaire, par rapport à un ciment seul. La présence de gel de silice pur dans l'échantillon carbonaté est due à la décomposition des C-(A-)S-H sous l'effet du dioxyde de carbone.

Les résultats des analyses MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  sont indiqués sur la figure III.21 pour la pâte saine à 180 jours et celle ayant été exposée au dioxyde de carbone.

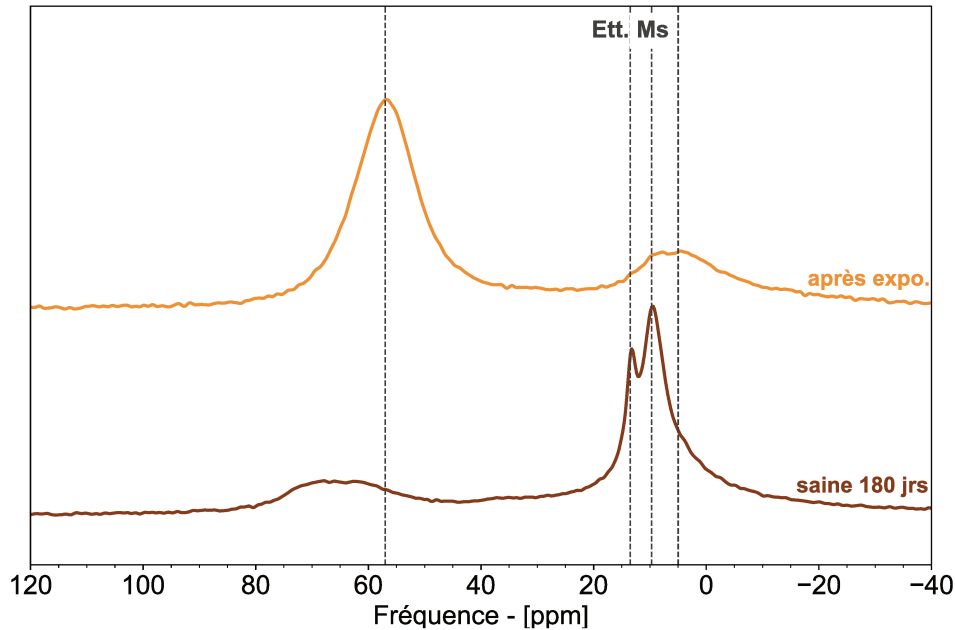


FIGURE III.21 – Comparaison des spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  de pâtes ternaires saine et après exposition au  $\text{CO}_2$

Les résultats indiquent, en plus de la disparition des phases ettringite et monosulfate, la formation d'une phase à environ 57 ppm, dans l'échantillon ayant été exposé au dioxyde de carbone. La présence de cette phase est peu commentée dans la littérature mais il apparaîtrait alors que la phase  $\text{Q}^3$  identifiée sur la figure III.20 soit un gel alumino-silicaté. Des analyses complémentaires permettraient de confirmer la composition de cette phase.

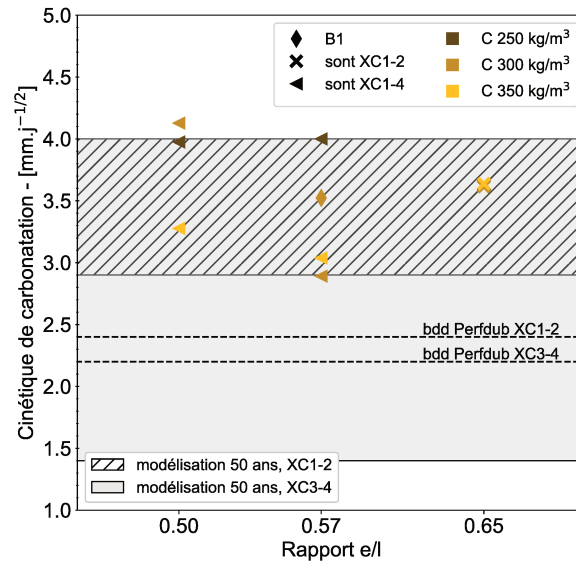
### III.5.4 Positionnement par rapport à des spécifications performantielles

Dans le cadre d'une approche performantielle de l'étude de la durabilité des bétons, les modes opératoires du projet national PerfDub ont été suivis dans ce travail. Il est donc possible de positionner les différents résultats obtenus par rapport à ces spécifications. Le contexte normatif permet d'avoir recours à une approche performantielle de la durabilité pour justifier la durabilité de matériaux présentant un intérêt technique et/ou environnemental mais non conformes aux spécifications prescriptives. Le projet national PerfDub (2015-2021) a pour objectif de fournir des spécifications performantielles. Il s'articule autour de trois axes :

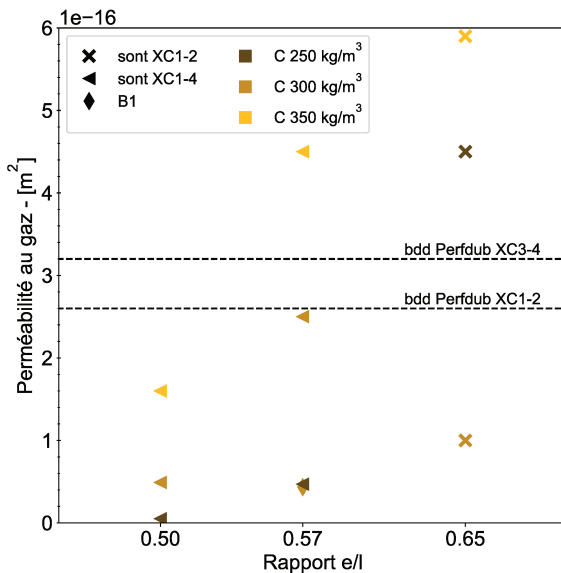
- la constitution d'une base de données, avec la mesure des indicateurs sur différents bétons,
- la mesure des mêmes indicateurs sur des ouvrages anciens,
- la modélisation, à 50 ou 100 ans, pour permettre un choix et une conception des matériaux en cohérence avec la durée de vie souhaitée.

Cette étude transversale permet de définir, selon les classes d'exposition de la norme NF EN 206/CN [74], des critères de performance généraux avec des valeurs limites à respecter. A partir des résultats obtenus sur l'analyse de la base de données, et pour chaque classe d'exposition, une valeur seuil est définie de manière à ce que 90% des échantillons testés la

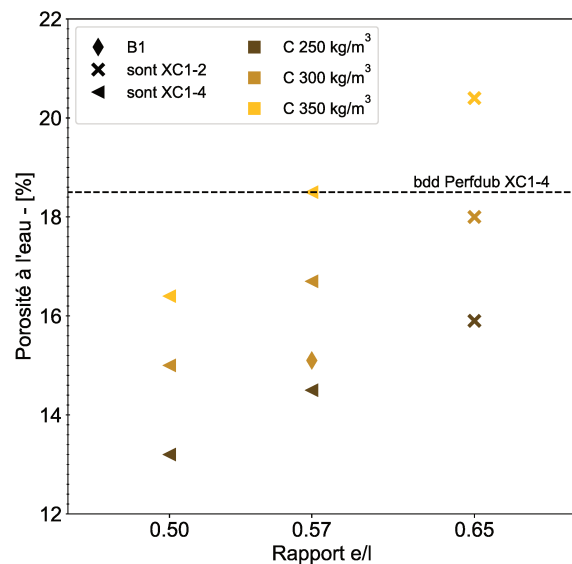
respectent. En considérant un coefficient de variation propre à chaque essai (et déterminé grâce à des retours d'expérience sur des ouvrages et des études statistiques), les valeurs limites et seuil de chaque indicateur de durabilité sont déterminées. Les liants ternaires n'étant pas encore validés du point de vue de l'approche normative classique, l'étude des indicateurs de durabilité de ces bétons à travers l'approche performantielle permet de fournir des résultats concrets sur ces liants. La comparaison entre les résultats des essais et les recommandations issues du projet national PerfDub est représentée sur les figures III.22a, III.22b et III.22c.



(a) Cinétique de carbonatation



(b) Perméabilité intrinsèque à l'état sec



(c) Porosité accessible à l'eau

FIGURE III.22 – Comparaison des indicateurs de durabilité avec les recommandations PerfDub

Les ciments et bétons contenant des argiles calcinées et du filler calcaire, sont destinés à des usages concrets et les industriels doivent pouvoir se positionner par rapport à la norme française et aux objectifs en termes de durée de vie. Le principe du projet PerfDub

est d'établir des intervalles de valeurs constitués en fonction de valeurs réelles issues de la base de données. Sur le graphique de la figure III.22a, plusieurs valeurs de seuils sont indiquées. Les premières valeurs limites indiquées sur ce graphe sont celles déterminées à l'aide de l'exploitation de la base de données composée de divers bétons. Il est possible de positionner les bétons étudiés dans ce chapitre par rapport aux résultats issus de cette base de données (*bdd* sur le graphique). Les deux valeurs limites indiquées sur chacun des graphes sont calculées en prenant en compte la dispersion des valeurs moyennes.

Les deux zones grisées sur le graphique de la figure III.22a représentent les intervalles de cinétique de carbonatation recommandée. Ces valeurs sont déterminées à l'aide de la modélisation de la carbonatation pour une durée de vie de 50 ans. Les valeurs seuil recommandées peuvent être modifiées en fonction de la résistivité du béton. Plus la résistivité mesurée est grande et plus la cinétique de carbonatation acceptée sera élevée. Les zones en gris renseignent donc sur l'intervalle de mesures recommandées pour les classes d'exposition XC1-2 et XC3-4. Cet intervalle dépend lui-même de la résistivité du matériau sur la durée de propagation de la corrosion.

On souhaite que les bétons étudiés respectent les spécifications des classes d'exposition XC. Pour cela il faut que les valeurs des indicateurs de durabilité (ici cinétique de carbonatation, perméabilité au gaz et porosité accessible à l'eau) ne dépassent pas les valeurs seuil conseillées par l'approche performantielle (figure III.22).

Les trois graphiques de la figure III.22 donnent les résultats des indicateurs de durabilité étudiés dans ce chapitre en fonction du rapport eau sur liant de chacun des bétons. Les valeurs recommandées par le projet PerfDub sont également notées pour chaque indicateur. Ces valeurs sont déterminées grâce à l'exploitation de la base de données des résultats de tous les bétons étudiés dans le projet. La durée de vie prévue est de 50 ans et seuls les bétons respectant les classes d'exposition XC1, XC2, XC3 et XC4 sont considérés.

Sur le graphique de la figure III.22a sont représentées les cinétiques de carbonatation. Bien que respectant toutes les spécifications prescriptives des classes XC1 à XC2 ou XC4, les bétons contenant le liant ternaire ont une cinétique de carbonatation supérieure aux recommandations des critères de performance du projet PerfDub. Il apparaît sur ce graphe que plus la teneur en liant dans le béton augmente et plus la cinétique de carbonatation diminue. Ces résultats sont ceux qui se rapprochent le plus des valeurs limites définies par l'étude de la base de données des bétons PerfDub. La carbonatation des liants ternaires est plus importante que celle des bétons contenant d'autres types de ciment. Bien que le processus de carbonatation soit relativement rapide dans les bétons contenant du liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire, cela ne veut pas forcément impliquer que la corrosion des armatures sera beaucoup plus rapide et néfaste. Il serait pertinent de mesurer la résistivité de ces bétons pour évaluer la propagation de la corrosion et conclure sur la durée de vie obtenue avec ces liants.

Les résultats de la perméabilité intrinsèque à l'état sec (figure III.22b) montrent que toutes les compositions ne respectent pas les critères établis par la base de données des bétons PerfDub. Pour les bétons avec le plus faible rapport  $e/l$ , les valeurs de perméabilité intrinsèque au gaz sont toutes inférieures aux valeurs seuil recommandées. Dans le cas des compositions avec le plus fort rapport  $e/l$ , seul un béton respecte les valeurs limites. Pour le troisième cas,  $e/l = 0,57$ , la composition avec la plus faible teneur en liant atteint des résultats similaires à ceux du béton de référence B1, constitué uniquement de CEM II 42.5 R. Dans des conditions de formulation précises, certains bétons contenant le liant ternaire

à base d'argile calcinée et de filler calcaire respectent les recommandations de l'approche performantielle.

Les résultats de la porosité accessible à l'eau (figure III.22c) montrent uniquement la valeur seuil recommandée pour les bétons respectant les critères des classes d'exposition XC1 à XC4. Tous les bétons présentés dans cette étude qui respectent ces critères de l'approche prescriptive, respectent également le critère imposé par le projet PerfDub à travers l'approche performantielle. La valeur limite calculée en fonction de la base de données est toujours supérieure aux valeurs déterminées par les essais de porosité à l'eau dans ce chapitre. Concernant les trois bétons ne respectant que les classes XC1 et XC2, les valeurs sont positionnées de part et d'autre de la valeur seuil PerfDub. Si cette valeur était identique pour ces classes d'exposition alors seul un béton ne respecterait pas le critère de l'approche performantielle.

La confrontation des indicateurs de durabilité expérimentaux aux valeurs recommandées par le projet PerfDub donne des renseignements intéressants et permet de positionner en première approche les bétons étudiés dans un cadre normatif. Toutefois, il est nécessaire de garder à l'esprit que les valeurs expérimentales doivent être complétées par d'autres essais sur d'autres compositions avant de conclure précisément sur la durabilité des bétons à base de liant ternaire. L'utilisation d'autres additions minérales (par exemple d'une argile calcinée de nature différente) pourrait venir modifier les comportements des bétons et changer les conclusions de ces comparaisons présentées sur les figures III.22.

## III.6 Conclusion

L'étude des indicateurs de durabilité renseigne sur l'influence du liant ternaire (55% CEM I 52.5 R, 30% argile calcinée, 15% filler calcaire) sur le comportement des bétons. Il est montré dans cette étude que la détermination des résistances à la compression des bétons à l'aide des coefficients d'activité déterminés sur mortier est faisable. Même si les résultats sont légèrement sous-estimés, les écarts sont relativement faibles. Par rapport à d'autres additions couramment utilisées dans l'industrie, un liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire permet d'obtenir de bons coefficients d'activité. Il apparaît que l'activité d'un tel liant se développe au cours de l'hydratation. A paramètres de formulation égaux, les résistances à la compression (sur des éprouvettes cylindriques  $\phi 11-h22$  cm) d'un béton contenant le liant ternaire sont inférieures à celles d'un béton contenant un ciment de type CEM II 42.5 R à court terme (jusqu'à 28 jours). A plus long terme, les résistances à la compression du béton contenant le liant ternaire rattrapent et dépassent celles de la référence. Les effets de la réaction pouzzolanique se poursuivent sur plusieurs mois, après 180 jours l'écart entre les résistances à la compression du béton de référence à base de ciment CEM II 42.5 et de celui contenant le liant ternaire atteint presque 10% (en faveur du béton contenant le liant ternaire). Ces résultats sont encourageants dans l'utilisation des argiles calcinées complexes dans les bétons.

La porosité du béton est directement liée à l'hydratation du liant et a des effets sur les propriétés mécaniques du matériau ainsi que sur son comportement face aux agents agressifs. L'étude de la porosité accessible à l'eau permet de faire le lien entre performances mécaniques et indicateurs de durabilité. A paramètres de formulation égaux, la présence du liant ternaire dans le béton a tendance à augmenter la porosité à l'eau par rapport au béton contenant le ciment CEM II 42.5 R. Les valeurs de la porosité à l'eau sont largement influencées par les paramètres de formulation tels que la teneur en liant et le rapport eau

sur liant. Les indicateurs de durabilité permettent d'évaluer la cinétique de dégradation du matériau au cours du temps. Dans ce travail, la profondeur de carbonatation et la perméabilité au gaz ont été étudiées.

La perméabilité au gaz est une mesure de pénétration des gaz au sein de la matrice cimentaire, sous un gradient de pression. Elle permet de caractériser le réseau poreux indépendamment des interactions chimiques entre l'espèce diffusante (chlorures ou  $\text{CO}_2$  notamment) et la matrice cimentaire. A paramètres de formulation égaux, le béton contenant le liant ternaire a une perméabilité intrinsèque supérieure à celle du béton de référence (contenant le ciment CEM II 42.5 R). Ces résultats sont en accord avec ceux de la porosité accessible à l'eau. Les mesures de profondeur de carbonatation réalisées confirment également le fait que le liant ternaire se carbonate rapidement. L'effet de la carbonatation accélérée (3% de  $\text{CO}_2$ ) sur tous les bétons étudiés est similaire pour les compositions étudiées, peu de différences sont dans ce cas visibles entre le béton contenant le liant ternaire et celui contenant le ciment CEM II 42.5 R. Au niveau de la microstructure, la présence de  $\text{CO}_2$  dans le béton modifie le cortège d'hydrates. On observe notamment la disparition totale de l'ettringite et des carboaluminates ainsi que la carbonatation des C-(A-)S-H. Ces modifications peuvent avoir un impact sur la porosité du matériau et par conséquent sur les propriétés mécaniques.

Bien qu'il manque certaines données pour compléter l'estimation du risque de corrosion, le positionnement des bétons analysés dans ce chapitre par rapport aux exigences normatives est possible. Le projet national PerfDub donne des recommandations, sous forme de valeurs limites propres à chaque indicateur, pour situer les bétons par rapport aux ouvrages existants et aux performances des bétons actuels. La cinétique de carbonatation des bétons contenant le liant ternaire est sans surprise largement au-dessus des spécifications et recommandations. Plusieurs bétons se situent toutefois en-dessous des valeurs de porosité à l'eau et de perméabilité au gaz indiquées par PerfDub.

Tous ces résultats sont très encourageants pour l'utilisation des liants ternaires à base d'argile calcinée et de filler calcaire dans les bétons. La présence d'une argile calcinée issue d'un matériau composé de kaolinite et d'illite ne semble pas affecter les indicateurs de durabilité, par rapport aux études utilisant du métakaolin. A chaque type de béton correspond un usage bien spécifique et l'étude des performances mécaniques ainsi que des indicateurs de durabilité est importante et propre à chaque situation.

# Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans une démarche industrielle de réduction des émissions de dioxyde de carbone liées à la production du ciment. Les deux principales sources de ces émissions sont la combustion pour la calcination des matériaux bruts à 1450°C et la décarbonatation du calcaire à cette température. La substitution du clinker par des ajouts permet de diminuer son utilisation dans les bétons, et donc participe à la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> liées à la production du clinker. Plusieurs matériaux de substitution sont déjà utilisés dans l'industrie avec notamment des ciments contenant, en plus du clinker, du laitier de haut fourneau, des cendres volantes ou encore de la fumée de silice. Depuis quelques années, les études s'intéressent aux argiles calcinées, et en particulier au métakaolin (issu de la calcination de la kaolinite), en tant que matériau de substitution du clinker.

L'utilisation d'argiles calcinées comme matériau de substitution au clinker s'est avérée intéressante dans le cas d'une argile brute kaolinite. Les résultats disponibles dans la littérature ont démontré la présence d'un optimum de résistances mécaniques en fonction de la température de calcination et du taux de substitution du ciment par l'argile calcinée. Les liants ternaires, à base de métakaolin et de filler calcaire ont également été considérés comme prometteurs. En revanche, l'utilisation d'argiles calcinées moins pures, composées de plusieurs minéraux argileux, est moins étudiée. Dans le but de vérifier le potentiel pouzzolanique d'une argile calcinée spécifique, contenant à la fois de la métakaolinite et de la métaillite, plusieurs études expérimentales ont été menées dans ce travail de thèse. Une analyse approfondie des matériaux, basée sur des techniques de caractérisation avancées, a considéré les trois échelles des matériaux cimentaires, à savoir : les matériaux anhydres et la pâte de ciment, le mortier et le béton.

Dans un premier temps, à l'échelle du mortier, l'optimum de résistances à la compression est bien observé en fonction de la température de calcination du matériau argileux et du taux de substitution du ciment. Dans un liant binaire, composé de ciment et d'argile calcinée, il apparaît que l'argile contenant de la métakaolinite et de la métaillite est moins réactive qu'un matériau purement métakaolinite. Le métakaolin seul développe une plus forte activité pouzzolanique que lorsqu'il est mélangé à de l'illite calcinée. L'étude des résistances à la compression des liants ternaires (ciment, argile calcinée, filler calcaire) montre également qu'à taux de substitution égal, le liant contenant le métakaolin affiche de meilleurs résultats que le liant contenant l'argile calcinée composée de plusieurs minéraux. Toutefois, les écarts importants observés entre les résistances à la compression des liants binaires se resserrent dans le cas des liants ternaires.

A l'échelle de la pâte de ciment il est possible d'étudier les modifications microstructurales apparaissant au cours de l'hydratation et ainsi observer l'influence des matériaux argileux sur les processus d'hydratation. Les résultats de travail indiquent que le comportement des deux argiles (métakaolin et métakaolin/métaillite) calcinées tend à être similaire, surtout dans un liant ternaire. Grâce aux mesures thermogravimétriques il est possible d'évaluer



l'évolution de la portlandite dans un liant et ainsi visualiser l'activité pouzzolanique de l'argile calcinée. Dans un liant binaire, l'activité pouzzolanique de l'argile calcinée composite est plus faible que celle de l'argile purement métakaolinite. Les mêmes analyses sur les liants ternaires montrent toutefois que les activités pouzzolaniques des deux liants (différents par la nature de l'argile calcinée utilisée) sont similaires. L'étude plus approfondie du cortège d'hydrates par analyse DRX indique que les deux liants ternaires développent des produits d'hydratation semblables au cours du temps et que l'utilisation de l'argile composite n'affecte pas l'hydratation du liant. Ces résultats encouragent l'utilisation d'une argile moins pure dans les matériaux cimentaires.

Enfin, un liant n'est pas souvent utilisé seul mais principalement dans un béton. Les bétons utilisés dans le BTP doivent répondre à des spécifications normatives, et en fonction de leur usage montrer de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne résistance aux agents agressifs pour garantir des dégradations minimales au cours de leur durée de vie. Plusieurs essais ont été réalisés sur des bétons contenant un liant ternaire à base de filler calcaire et d'argile calcinée composite (contenant à la fois de la métakaolinite et de la métaillite). Par rapport à un ciment déjà largement utilisé dans le bâtiment, les bétons avec le liant ternaire montrent de bonnes propriétés mécaniques. Les résistances à la compression sont comparables à celle du béton de référence (contenant un ciment CEM II 42.5 R).

Les essais de durabilité confirment la plupart des résultats observés dans la littérature. La présence d'argile calcinée dans un liant au sein d'un béton détériore la résistance du béton face à la carbonatation. Les valeurs des indicateurs généraux, tels que la porosité à l'eau et la perméabilité aux gaz, sont en effet supérieures pour les bétons contenant le liant ternaire, facilitant ainsi la diffusion et la pénétration des agents agressifs à travers la matrice cimentaire. Toutefois, chaque béton est différent et ses paramètres de formulation (rapport eau sur liant, teneur en liant) sont déterminés en fonction de son usage final. Les propriétés du matériau sont directement reliées à ces paramètres et changent d'une formule à l'autre. Les liants ternaires à base d'argile calcinée et de filler calcaire peuvent être utilisés dans les bétons à condition que la formulation soit en amont adaptée à l'usage et que les indicateurs de durabilité et leur évolution soient connus pour chaque situation.

Cette étude expérimentale à travers les trois échelles des matériaux cimentaires permet de corréler les mécanismes microscopiques aux performances mécaniques macroscopiques. Les résultats indiquent que l'utilisation des argiles calcinées dans les liants hydrauliques est bénéfique, surtout lorsqu'elles sont combinées avec du filler calcaire. Chaque matériau argileux est différent, en fonction de l'usage souhaité et de la formulation il est nécessaire de vérifier le comportement du matériau avant son utilisation industrielle.

Aujourd'hui, les spécifications normatives françaises ne permettent pas de substituer le ciment par une argile calcinée et du filler calcaire aux taux étudiés dans ce travail. Toutefois, les nombreuses recherches sur ces liants ternaires affichant des résultats encourageants et positifs permettent de faire évoluer la norme en faveur de ces matériaux. L'utilisation des liants ternaires à base d'argile calcinée et de filler calcaire dans les matériaux cimentaires permettrait de réduire les émissions de dioxyde de carbone liées à la production du ciment.

# Perspectives

Bien que l'étude expérimentale développée dans ce travail permette d'analyser le comportement des liants ternaires sous différents aspects, elle pourrait être complétée par quelques caractérisations et interprétations.

Un des sujets importants des matériaux cimentaires est la teneur en sulfates. Les sulfates sont importants car ils permettent de réguler la prise du ciment lorsqu'il entre en contact avec l'eau. Les travaux présentés ici mentionnent le problème du sous-sulfatage, créé à cause de la substitution du ciment par les additions minérales, sans donner de réponse spécifique. L'ajustement des sulfates dans un liant dépend de plusieurs paramètres et doit être réalisé pour chaque situation si besoin. En fonction des caractéristiques et de l'origine du clinker utilisé, la source de sulfates est différente et les besoins d'ajustement également, même si la substitution reste identique. Des essais pour déterminer un optimum de l'ajustement des sulfates devraient être menés pour chaque liant composé et chaque procédé de fabrication du ciment.

La formation de C-A-S-H au cours de l'hydratation des liants étudiés est visible dans ce travail à travers les analyses RMN. Toutefois, dans le cas de cette étude cette technique ne permet pas de quantifier et d'interpréter la composition exacte des C-A-S-H. Il est observé dans plusieurs études que le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil intéressant pour l'étude des produits d'hydratation. L'observation du cortège d'hydrates au MEB, couplée à la caractérisation chimique (sonde EDX), pourrait être envisagée afin d'identifier les phases associées aux C-A-S-H et quantifier leur composition.

L'étude présentée dans ce travail à propos des bétons pourrait être qualifiée de préliminaire. En effet, l'objectif était d'observer le comportement des liants ternaires au sein d'un béton, en termes de propriétés mécaniques et durabilité. Dans l'industrie, l'usage des bétons peut être divisé en deux grands groupes : les bétons d'ouvrage d'art (ou génie civil) et les bétons du bâtiment. Ces deux groupes ont des spécifications et contraintes de formulation différentes. Initialement, ce travail devait également inclure une étude sur les bétons d'ouvrage d'art contenant un liant ternaire à base d'argile calcinée et de filler calcaire, mais la situation sanitaire nous a contraints à revoir le plan d'expérience et le travail s'est concentré sur les bétons pour le bâtiment. Toutefois l'étude du comportement des bétons d'ouvrage d'art est intéressante à continuer afin de comparer l'activité du liant ternaire dans les deux types de bétons.

Au même moment que ce travail de thèse, le projet national PerfDub développait un modèle de corrosion pour comprendre le comportement des bétons et la durabilité de l'enrobage. Dans ce modèle, dévoilé en 2020 par les travaux de thèse d'El Farissi [122], une distinction est faite entre la phase d'initiation et la phase de propagation de la corrosion. Il apparaît que la résistivité du béton d'enrobage peut jouer un rôle important lors de la phase de propagation. Il se peut que pour certains bétons la corrosion débute rapidement

(phase d'initiation courte) mais se développe lentement (phase de propagation) au sein de l'enrobage si la résistivité est élevée. Par exemple, les bétons contenant un liant ternaire, comme étudiés ici, ont un comportement critique face à la carbonatation environnementale. Des mesures de résistivité sur ces bétons pourraient éventuellement permettre d'évaluer la résistance de l'enrobage face au phénomène de corrosion. Ces valeurs aideraient également à raffiner le positionnement des bétons contenant un liant ternaire par rapport aux spécifications PerfDub.

La future potentielle industrialisation des bétons contenant des argiles calcinées repose principalement sur les performances mécaniques de ces matériaux, et notamment au jeune âge. Des questionnements peuvent être émis concernant les résultats mécaniques à court terme et ceci doit être pris en compte dans le processus d'industrialisation de ces bétons.

Cette étude, fortement ancrée dans un contexte industriel, a permis de situer les liants ternaires par rapport aux autres liants déjà utilisés dans l'industrie. Des projets d'industrialisation de ces liants pourraient voir le jour dans les prochaines années en France.

# Bibliographie

- [1] H. F. W. Taylor. *Cement chemistry*. Oxford University Press, thomas tel edition, 1997.
- [2] P. Hewlett. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete - Fourth edition*. Elsevier Science & Technology Books, 2004.
- [3] E. M. Gartner, J. F. Young, D. A. Damidot, and I. Jawed. Hydration of Portland cement. In J. Bensted and P. Barnes, editors, *Structure and Performance of Cements - 2nd edition*, chapter 3, pages 57–113. Taylor and Francis Group, 2002.
- [4] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12) :1208–1223, 2011.
- [5] D. Jansen, F. Goetz-neunhoeffer, B. Lothenbach, and J. Neubauer. Cement and Concrete Research The early hydration of Ordinary Portland Cement ( OPC ) : An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cement and Concrete Research*, 42(1) :134–138, 2012.
- [6] W. Lerch. The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes. *American Society for Testing Materials*, 46, 1946.
- [7] A. Bentur. Effect of gypsum on the hydration and strength of C3S pastes. *Journal of American Ceramic Society*, 59 :210–213, 1975.
- [8] S. A. Gunay. *Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates : conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2012.
- [9] M. Cyr, P. Lawrence, and E. Ringot. Efficiency of mineral admixtures in mortars : Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36 :264–277, 2006.
- [10] P. Lawrence, M. Cyr, and E. Ringot. Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 33 :1939–1947, 2003.
- [11] M. Cyr, P. Lawrence, and E. Ringot. Mineral admixtures in mortars Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 35 :719–730, 2005.
- [12] P. Lawrence, M. Cyr, and E. Ringot. Mineral admixtures in mortars effect of type , amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 35 :1092–1105, 2005.
- [13] J. Bolomey. Granulation et prévision de la résistance probable des bétons. *Bulletin technique de la Suisse romande*, 19(30) :228–232, 1935.

- [14] P. Lawrence and E. Ringot. Prise en compte des additions minérales dans le calcul des résistances de mortiers. *Revue Française de Génie Civil*, 4(4) :525–542, 2000.
- [15] Mhamed Adjoudj. *Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton*. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise (France), Université Hassiba Benbouali de Chlef (Algérie), 2016.
- [16] P. F. G. Banfill. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. *Construction and Building Materials*, 8(1) :43–50, 1994.
- [17] H. Soualhi, E. H. Kadri, T. Ngo, A. Bouvet, F. Cussigh, and S. Kenai. A Vane Rheometer for Fresh Mortar : Development and Validation. *Applied Rheology*, 24 :1–7, 2013.
- [18] D. P. Bentz, C. F. Ferraris, M. A. Galler, A. S. Hansen, and J. M. Guynn. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement – fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(2) :404–409, 2012.
- [19] F. de Larrard and T. Sedran. Mixture-proportioning of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 32 :1699–1704, 2002.
- [20] C. F. Ferraris, K. H. Obla, and R. Hill. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 31 :245–255, 2001.
- [21] AFNOR. Essais pour béton frais - Partie 2 : Essai d’affaissement. *NF EN 12350-2*, page 13, 2012.
- [22] N. Roussel. Correlation between yield stress and slump : Comparison between numerical simulations and concrete rheometers results. *Materials and Structures*, 39 :501–509, 2006.
- [23] AFNOR. Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants. *NF EN 197-1*, 2012.
- [24] SFIC. Les nouveaux ciments bas carbone, 2019.
- [25] K. L. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, and S. Maity. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*, 114(August) :49–56, 2018.
- [26] M. Antoni. *Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013.
- [27] N. Charles, S. Colin, T. Gutierrez, and G. Lefebvre. Kaolin et argiles kaoliniques - Mémento. Technical report, BRGM - Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 2018.
- [28] G. Millot. *Géologie des argiles : Altérations, sédimentologie, géochimie*. Masson et Cie, Paris, 1964.
- [29] H. H. Murray. *Applied Clay Mineralogy : Occurences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common clays*. Elsevier Science, 2006.
- [30] G. W. Brindley and M. Nakahira. The Kaolinite-Mullite Reaction series : II, Meta-kaolin. *Journal of American Ceramic Society*, 42(7) :314–318, 1959.
- [31] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, and S. Aza. Aluminum-27 and Silicon-29 Magic- Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study. *Journal of American Ceramic Society*, 421(October) :418–421, 1988.

- [32] J. Rocha and J. Klinowski.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(2) :179–186, 1990.
- [33] A. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, and G. E. Shter. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 33(3) :405–416, 2003.
- [34] F. Avet. *Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2017.
- [35] K. L. Konan, C. Peyratout, A. Smith, J. P. Bonnet, S. Rossignol, and S. Oyetola. Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1) :103–109, 2009.
- [36] A. F. Gualtieri and S. Ferrari. Kinetics of illite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(7) :490–501, 2006.
- [37] C. He, E. Makovicky, and B. Osbæk. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite. *Applied Clay Science*, 9(3-4) :337–354, 1995.
- [38] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K. L. Scrivener, and F. Martirena. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays : Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 108 :94–101, 2015.
- [39] R. Fernandez, F. Martirena, and K. L. Scrivener. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals : A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 41(1) :113–122, 2011.
- [40] E. Coudert, M. Paris, D. Deneele, G. Russo, and A. Tarantino. Use of alkali activated high-calcium fly ash binder for kaolin clay soil stabilisation : Physicochemical evolution. *Construction and Building Materials*, 201 :539–552, 2019.
- [41] T. Danner, G. Norden, and H. Justnes. The Effect of calcite in the raw clay on the pozzolanic activity of calcined illite and smectite. In Shashank Bishnoi, editor, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, pages 121–129. Springer, 2019.
- [42] F. Zunino, E. Boehm-Courjault, and K. L. Scrivener. The impact of calcite impurities in clays containing kaolinite on their reactivity in cement after calcination. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 53(2) :1–15, 2020.
- [43] M. I. A. Khokhar, E. Roziere, P. Turcry, F. Grondin, and A. Loukili. Mix design of concrete with high content of mineral additions : Optimisation to improve early age strength. *Cement and Concrete Composites*, 32(5) :377–385, 2010.
- [44] R. Fernandez. *Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- [45] F. Avet and K. L. Scrivener. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 107(August 2017) :124–135, 2018.
- [46] J. Ambroise, S. Maximilien, and J. Pera. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cementitious Based Materials*, 6(2) :201–222, 1994.

- [47] F. Cassagnabère, M. Mouret, G. Escadeillas, P. Broilliard, and A. Bertrand. Metakaolin, a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete : Mechanical aspects. *Construction and Building Materials*, 24(7) :1109–1118, 2010.
- [48] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, and K. Scrivener. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, 42(12) :1579–1589, 2012.
- [49] S. Ferreiro, M. M. C. Canut, J. Lund, and D. Herfort. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. *Applied Clay Science*, 169(July 2018) :81–90, 2019.
- [50] N. S. Msinjili, G. J. G. Gluth, P. Sturm, N. Vogler, and H. C. Kühne. Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 52(5), 2019.
- [51] D. G. Snelson, S. Wild, and M. O’Farrell. Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends. *Cement and Concrete Research*, 38(6) :832–840, 2008.
- [52] K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, and B. Lothenbach. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41(3) :279–291, 2011.
- [53] M. Boháč, M. Palou, R. Novotný, J. Másilko, D. Všianský, and T. Staněk. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag-metakaolin blends. *Construction and Building Materials*, 64 :333–341, 2014.
- [54] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoffer, and J. Neubauer. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes : Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research*, 41(1) :123–128, 2011.
- [55] S. Ferreiro, D. Herfort, and J. S. Damtoft. Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 101(June) :1–12, 2017.
- [56] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and F. R. S. Walters. *An Introduction to Rheology*, volume 7. Elsevier Science Publishers, 1989.
- [57] P. F. G. Banfill. Rheology of Fresh Cement and Concrete. *Rheology Reviews*, pages 61–130, 2006.
- [58] F. Cassagnabère, P. Diederich, M. Mouret, G. Escadeillas, and M. Lachemi. Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state. *Cement and Concrete Composites*, 37(1) :95–107, 2013.
- [59] K. Vance, A. Kumar, G. Sant, and N. Neithalath. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. *Cement and Concrete Research*, 52 :196–207, 2013.
- [60] T. R. Muzenda, P. Hou, S. Kawashima, and T. Sui. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. *Cement and Concrete Composites*, 107(May 2019) :103516, 2020.
- [61] CEMBUREAU. Cement production, <https://cembureau.eu/about-our-industry/cement/>, 2020.

- [62] Infociments. Les nouveaux ciments bas carbone.
- [63] R. San Nicolas. *Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash*. PhD thesis, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- [64] Y. C. Diaz, S. S. Berriel, U. Heierli, A. R. Favier, I. R. Sánchez Machado, K. L. Scrivener, F. J. Hernández Martirena, and G. Habert. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. *Development Engineering*, 2 :82–91, 2017.
- [65] AFNOR. Méthodes d’essai des ciments - Détermination de la finesse. *NF EN 196-6*, 2012.
- [66] P. Domone and C. Hsi-Wen. Testing of binders for high performance concrete. *Department of Civil and Environmental Engineering University College London*, 27(8) :1141–1147, 1997.
- [67] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2) :65–71, 1969.
- [68] R. A. Young. *The Rietveld method*. Oxford University Press, International Union of Crystallography, Oxford, 1993.
- [69] R. A. Young, P. E. Mackie, and R. B. von Dreele. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 10(4) :262–269, 1977.
- [70] AFNOR. Méthodes d’essais des ciments - Détermination des résistances mécaniques. *NF EN 196-1*, 33(1), 1995.
- [71] A. Schwartzentruber and C. Catherine. La méthode du mortier de béton équivalent ( MBE ) - Un nouvel outil d’aide à la formulation des bétons adjuvantés. *Materials and Structures*, 33(October) :475–482, 2000.
- [72] V. S. Ramachandran. Superplasticizers. In V. S. Ramachandran, editor, *Concrete Admixtures Handbook*, chapter 7, page 1180. Noyes Publication, 1997.
- [73] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, and M. Matsuhisa. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30 :197–207, 2000.
- [74] AFNOR. Béton partie 1 : Spécification, performances, production et conformité. *NF EN 206/CN*, 2004.
- [75] T. Lenormand. *Cendres volantes d’électrofiltres d’incinérateur d’ordures ménagères : traitement et incorporation dans des matériaux cimentaires*. PhD thesis, Ecole Centrale de Nantes, Université Libre de Bruxelles, 2013.
- [76] A. Maia, R. Simões, R. de Freitas Neves, H. Pöllmann, C. Straub, and K. Saalwächter. Applied Clay Science Use of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. *Applied Clay Science*, 87 :189–196, 2014.
- [77] T. H. Phan, M. Chaouche, and M. Moranville. Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 36 :1807–1813, 2006.
- [78] K. Vance, M. Aguayo, T. Oey, G. Sant, and N. Neithalath. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. *Cement and Concrete Composites*, 39 :93–103, 2013.



- [79] M. Zajac, J. Skocek, S. Adu-Amankwah, L. Black, and M. Ben Haha. Impact of microstructure on the performance of composite cements : Why higher total porosity can result in higher strength. *Cement and Concrete Composites*, 90(March) :178–192, 2018.
- [80] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, and E. F. Irassar. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, 37 :319–327, 2013.
- [81] G. Medjigbodo, E. Rozière, K. Charrier, L. Izoret, and A. Loukili. Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin. *Construction and Building Materials*, 183 :114–126, 2018.
- [82] J. M. Khatib and S. Wild. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, 26 :1545–1553, 1996.
- [83] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, and C. Cau-dit Coumes. Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples - Part I : Long-range order investigated by Rietveld analyses. *Journal of Solid State Chemistry*, 182 :3312–3319, 2009.
- [84] Z. Dai, T. T. Tran, and J. Skibsted. Aluminum Incorporation in the C–S–H Phase of White Portland Cement – Metakaolin Blends Studied by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 2671 :2662–2671, 2014.
- [85] F. Avet, E. Boehm-Courjault, and K. L. Scrivener. Investigation of C-A-S-H composition , morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 115(October 2018) :70–79, 2019.
- [86] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 37 :551–558, 2007.
- [87] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. L. Scrivener. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38 :848–860, 2008.
- [88] V. L. Bonavetti, V. F. Rahhal, and E. F. Irassar. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*, 31 :853–859, 2001.
- [89] S. Tsivilis, E. Chaniotakis, E. Badogiannis, G. Pahoulasa, and A. Ilias. A study on the parameters affecting the properties limestone cements of Portland. *Cement and Concrete Composites*, 21 :107–116, 1999.
- [90] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, and B. Lothenbach. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Composites*, 46 :99–108, 2014.
- [91] S. Krishnan, G. R. Dhoopadahalli, and S. Bishnoi. Why low-grade calcined clays are ideal for the production of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). In *3rd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, 2019.
- [92] S. E. Schulze and J. Rickert. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, 95(May 2017) :92–97, 2019.
- [93] A. Dixit, H. Du, and S. D. Pang. Performance of mortar incorporating calcined marine clays with varying kaolinite content. *Journal of Cleaner Production*, page 124513, 2020.

- [94] K. L. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach. Sample preparation. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, chapter I. Taylor and Francis, 2016.
- [95] E. Schmitt. *Approche performantielle et microstructurale de la durabilité de bétons à base de ciments sulfoalumineux-bélitiques ferriques*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2014.
- [96] G. Cardinaud, E. Rozière, O. Martinage, A. Loukili, L. Barnes-Davin, M. Paris, and D. Deneele. Calcined clay – Limestone cements : Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays. *Construction and Building Materials*, 277 :122271, 2021.
- [97] J. J. Beaudoin, P. Gu, J. Marchand, B. Tamtsia, R. E. Myers, and Z. Liu. Solvent Replacement Studies of Hydrated Portland Cement Systems : The Role of Calcium Hydroxide. *Advanced Cementitious Based Materials*, 7355(98), 1998.
- [98] B. Lothenbach, P. Durdzinski, and K. De Weerd. Thermogravimetric analysis. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, pages 177–211. 2016.
- [99] B. K. Marsh and R. L. Day. Pozzolan and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 18 :301–310, 1988.
- [100] V. Kocaba. *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. PhD thesis, Ecole Fédérale Polytechnique de Lausanne, 2009.
- [101] G. Engelhardt. Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 8(9) :343–347, 1989.
- [102] I. G. Richardson. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(July) :1131–1147, 1999.
- [103] I. G. Richardson. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22(March 1998) :97–113, 2000.
- [104] E. Lippmaa, M. Mägi, M. Tarmak, W. Wieker, and A. R. Grimmer. A High Resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR study of the Hydration of Tricalciumsilicate. *Cement and Concrete Research*, 12 :597–602, 1982.
- [105] K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, R. H. Meinhold, and M. E. Bowden. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state Nuclear Magnetic Resonance : I, Metakaolinite. *Journal of American Ceramic Society*, 97 :5, 1985.
- [106] W. Kunther, Z. Dai, and J. Skibsted. Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement-metakaolin-limestone blends utilizing hydration kinetics from  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 86 :29–41, 2016.
- [107] C. A. Love, I. G. Richardson, and A. R. Brough. Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C. *Cement and Concrete Research*, 37(2) :109–117, 2007.
- [108] J. Skibsted and M. D. Andersen. The Effect of Alkali Ions on the Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C – S – H) Phase Resulting from Portland Cement Hydration Studied by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. *Journal of American Ceramic Society*, 656 :651–656, 2013.

- [109] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, and J. Skibsted. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements : A High-Field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Investigation. *Inorganic Chemistry*, 42(7) :2280–2287, 2003.
- [110] I. G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves, and C. M. Dobsont. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) gels as determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS. *Journal of American Ceramic Society*, 1993.
- [111] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphee. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels . Study in the ternary diagram  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Cement and Concrete Research*, 41 :923–931, 2011.
- [112] M. Cyr, M. Trinh, B. Husson, and G. Casaux-Ginestet. Effect of cement type on metakaolin efficiency. *Cement and Concrete Research*, 64 :63–72, 2014.
- [113] S. Krishnan, A. C. Emmanuel, and S. Bishnoi. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone. *Construction and Building Materials*, 222 :64–72, 2019.
- [114] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Ben Haha, M. Zajac, and H.-M. Ludwig. Cement and Concrete Research Early hydration of SCM-blended Portland cements : A pore solution and isothermal calorimetry study. *Cement and Concrete Research*, 93 :71–82, 2017.
- [115] F. Zunino and K. L. Scrivener. Increasing the kaolinite content of raw clays using particle classification techniques for use as supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 244 :118335, 2020.
- [116] F. Zunino and K. L. Scrivener. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 140 :106307, 2021.
- [117] E. Gruyaert, N. Robeyst, and N. De Belie. Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. *Journal*, 2 :941–951, 2010.
- [118] V. Rahhal and R. Talero. Calorimetry of Portland cement with metakaolins, quartz and gypsum additions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 :825–834, 2008.
- [119] F. Zunino and K. L. Scrivener. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 126(September) :105918, 2019.
- [120] E. Rozière. Approche performantielle de la durabilité des bétons. 2019.
- [121] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis. Fundamental Modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *American Concrete Institute Materials Journal*, 88 :11, 1991.
- [122] A. El Farissi. *Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure*. PhD thesis, La Rochelle Université, 2020.
- [123] K. Tuutti. *Corrosion of steel in concrete*. 1982.

- [124] C. Andrade. Multilevel (four) methodology for durability design. In *International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability*, 2006.
- [125] V. Baroghel-Bouny. Durability indicators : Relevant tools for performance-based evaluation and multi-level prediction of RC durability. In *International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability*, page 28, 2006.
- [126] E. Rozière. *Etude de la durabilité des bétons par approche performantielle*. PhD thesis, Ecole Centrale de Nantes et Université de Nantes, 2007.
- [127] E. Ollinger. Fascicule n°65 - Exécution des ouvrages de génie civil en béton. 2017.
- [128] M. Frías, M. I. S. De Rojas, and J. Cabrera. Effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 30(2) :209–216, 2000.
- [129] J. A. Kostuch, G. V. Walters, and T. R. Jones. High performance concrete incorporating metakaolin : a review. *Concrete 2000, University of Dundee*, pages 1799–1811, 1993.
- [130] R. Bucher, P. Diederich, G. Escadeillas, and M. Cyr. Service life of metakaolin-based concrete exposed to carbonation : Comparison with blended cement containing fly ash, blast furnace slag and limestone filler. *Cement and Concrete Research*, 99(April) :18–29, 2017.
- [131] F. de Larrard. *Structures granulaires et formulation des bétons*. 1999.
- [132] AFNOR. Essai pour béton durci - Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes. *NF EN 12390-3*, (0) :17, 2003.
- [133] L. J. Klinkenberg. The permeability of porous media to liquids and gases. *American Petroleum Institute*, pages 200–213, 1941.
- [134] CEN/TC 51/WG12. Testing hardened concrete - Part 12 : Determination of the carbonation resistance of concrete. Accelerated carbonation method. *Working draft*, N 391, 2017.
- [135] P. Turcry, J. Mai-Nhu, E. Rozière, B. Thauvin, and F. Cussigh. French project "PerfDub" on performance-based approach : from Round-Robin tests to new test procedures for durability indicators and accelerated carbonation. In *The fib Symposium*, pages 505–512, 2019.
- [136] D. W. S. Ho and R. K. Lewis. Carbonation of concrete and its prediction. *Cement and Concrete Research*, 17 :489–504, 1987.
- [137] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *American Concrete Institute Materials Journal*, 88 :11, 1991.
- [138] S. Multon. Béton armé - Généralités et principe des vérifications. *Eurocode 2*, page 154, 2012.
- [139] AFNOR. Liants hydrauliques : Ciments pour travaux à la mer. *NF P 15-317*, page 5, 1995.
- [140] AFNOR. Béton : Définition et classification des environnements chimiquement agressifs - Recommandations pour la formulation des bétons. *FD P 18-011*, page 18, 2009.

- [141] V. Baroghel-Bouny. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages - Indicateurs de durabilité. *Association Française de Génie Civil*, 2004.
- [142] R. Bucher, M. Cyr, and G. Escadeillas. Carbonation of Blended Binders Containing Metakaolin. *RILEM Bookseries*, (January), 2015.
- [143] K. Kobayashi and Y. Uno. Mechanism of Carbonation of Concrete. *Concrete Library of JSCE*, 16 :13, 1990.
- [144] P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, and R. E. Streatfield. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research*, 40(2) :284–292, 2010.
- [145] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, and B. Gasharova. Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II : Carbonated phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3) :908–917, 2007.
- [146] S. Goto, K. Suenaga, T. Kado, and M. Fukuhara. Calcium Silicate Carbonation Products. *Journal of American Ceramic Society*, 78 :6, 1995.
- [147] N. Hyvert. *Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009.
- [148] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, and C. Alonso. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations. *Materials and Structures*, 42 :515–525, 2009.
- [149] F. de Larrard, F. Bosc, C. Catherine, and F. Deflorenne. The AFREM method for the mix-design of high performance concrete. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 30(September) :439–446, 1997.

# Annexes

## Sommaire

---

<b>A</b>	<b>Le dosage à saturation . . . . .</b>	<b>158</b>
<b>B</b>	<b>Analyses DRX - quantification Rietveld . . . . .</b>	<b>160</b>
<b>C</b>	<b>Résistances à la compression avec le liant ternaire . . . . .</b>	<b>162</b>
<b>D</b>	<b>Influence du fer sur les analyses RMN . . . . .</b>	<b>163</b>
D.1	Méthode . . . . .	163
D.2	Analyses MAS RMN $^{29}\text{Si}$ . . . . .	163
D.3	Analyses MAS RMN $^{27}\text{Al}$ . . . . .	164
<b>E</b>	<b>Les classes d'exposition de la norme NF EN 206/CN . . . . .</b>	<b>166</b>
<b>F</b>	<b>Informations techniques sur les ciments . . . . .</b>	<b>168</b>
<b>G</b>	<b>Informations techniques sur les granulats . . . . .</b>	<b>169</b>
<b>H</b>	<b>Méthode de la compacité . . . . .</b>	<b>171</b>
<b>I</b>	<b>Résistances à la compression sur béton . . . . .</b>	<b>172</b>

---

## A Le dosage à saturation

Le dosage à saturation représente le dosage optimal de superplastifiant (SP) à ajouter à un mélange. Le SP a pour objectif d'améliorer la fluidité d'un mélange sans en augmenter le rapport eau sur ciment. Le superplastifiant ajouté à un liant vient se fixer sur les grains de ciment et comme les molécules de SP possèdent une charge électrostatique négative en plus de l'effet stérique, les grains de ciment vont se repousser les uns les autres. Lorsque tous les grains de ciment ont fixé du SP, les molécules de SP en excès ne pourront se fixer et la fluidité du mélange n'évoluera plus. Ce comportement est observé lorsque le SP utilisé est compatible avec le ciment. Le dosage à saturation est défini comme le dosage limite de SP à ajouter avant que la fluidité du mélange n'évolue plus. La méthode utilisée dans cette étude est celle décrite par De Larrard et al. [149] et l'illustration théorique de la détermination du dosage à saturation est donnée sur la figure A.1.

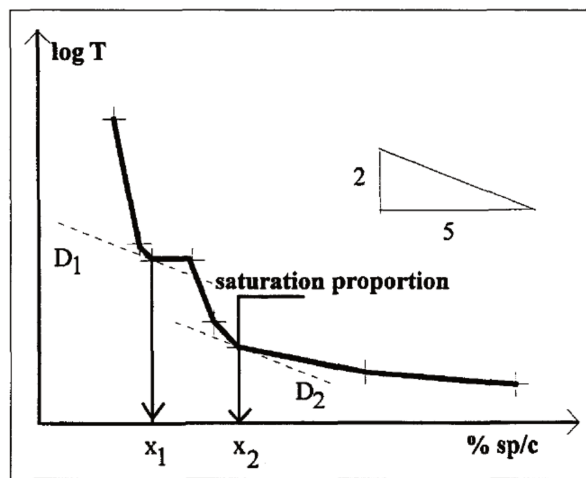


FIGURE A.1 – Détermination théorique du dosage à saturation - évolution du temps d'écoulement en fonction du dosage en SP [149]

Le principe de la méthode est de mesurer le temps d'écoulement d'un coulis en fonction du dosage en SP dans le mélange. Une courbe expérimentale est donnée sur la figure A.2.

Les résultats obtenus pour les mélanges (en % de la masse de liant total) de cette étude sont donnés dans le tableau ci-dessous A.1).

TABLEAU A.1 – Teneurs en SP utilisées pour les études rhéologiques

Dosage à saturation	
PA850r <sub>25</sub>	0,3
PCC1 <sub>25</sub>	0,8
PA <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>	0,8

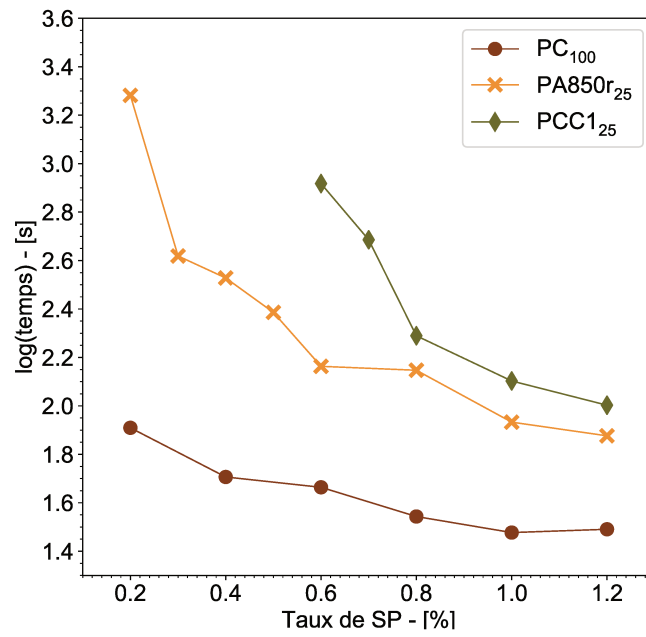


FIGURE A.2 – Courbes expérimentales du dosage à saturation pour trois liants



## B Analyses DRX - quantification Rietveld

Les analyses DRX sur les matériaux anhydres et sur les échantillons hydratés ont été réalisées sur le même appareil et suivant le même programme décrit dans la section I.3.4.f. La quantification des phases est possible à l'aide de la méthode du raffinement Rietveld couplée à l'utilisation d'un standard externe pour la détermination de la phase amorphe (section I.3.4.g). La quantification absolue des phases cristallines et amorphes est possible avec la méthode de Rietveld mais il est important de connaître les limites du modèle. En effet, les différentes phases sont approchées par des structures cristallines issues de différentes bases de données difficiles à ajuster correctement à la phase correspondante. La strätlingite par exemple est une des phases cristallines difficiles à modéliser. De plus, les résultats des analyses dépendent largement de la méthode de préparation des pastilles. La compression de l'échantillon avant la mise en place dans l'appareil peut favoriser des orientations préférentielles de certains cristaux et ainsi biaiser les résultats. Dans ce travail, toutes les analyses DRX ont été préparées par le même opérateur et suivant la même procédure. Certains résultats d'approche Rietveld sont donnés ci-après.

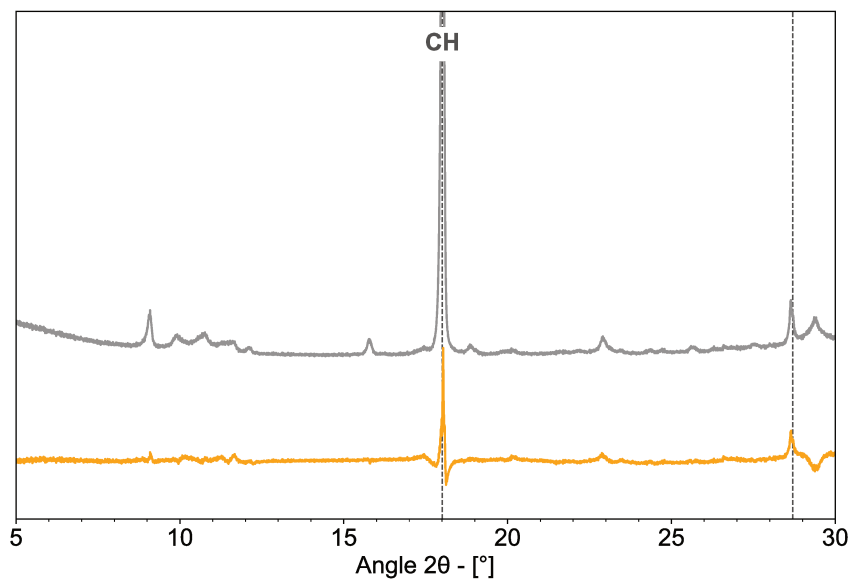


FIGURE B.1 – Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour le mélange  $PC_{100}$  à 28 jours

Sur les trois figures B.1, B.2 et B.3, sont indiqués à la fois le spectre expérimental, obtenu à l'issue de l'analyse DRX (en gris sur les figures), ainsi que la différence calculée entre le spectre expérimental et le spectre modélisé à l'aide de l'approche de Rietveld (en orange sur les figures). Les résultats sont représentés à 28 jours pour trois mélanges différents. Les phases qui semblent les plus impactées par la modélisation Rietveld (celles pour lesquelles la différence entre les deux spectres est la plus grande) sont la portlandite (notée  $CH$ ), la strätlingite (notée  $Str$ ) et les carboaluminates (notés  $Mc$ ).

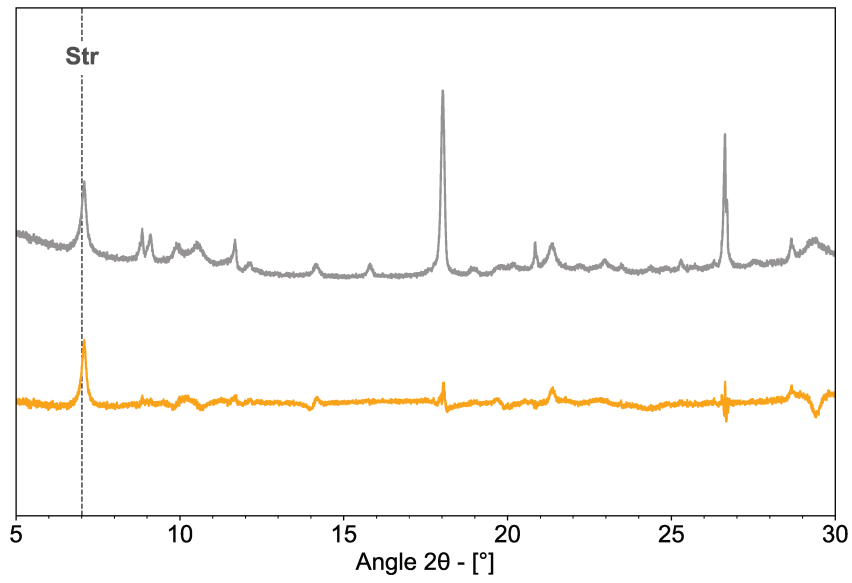


FIGURE B.2 – Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour le mélange PCC<sub>125</sub> à 28 jours

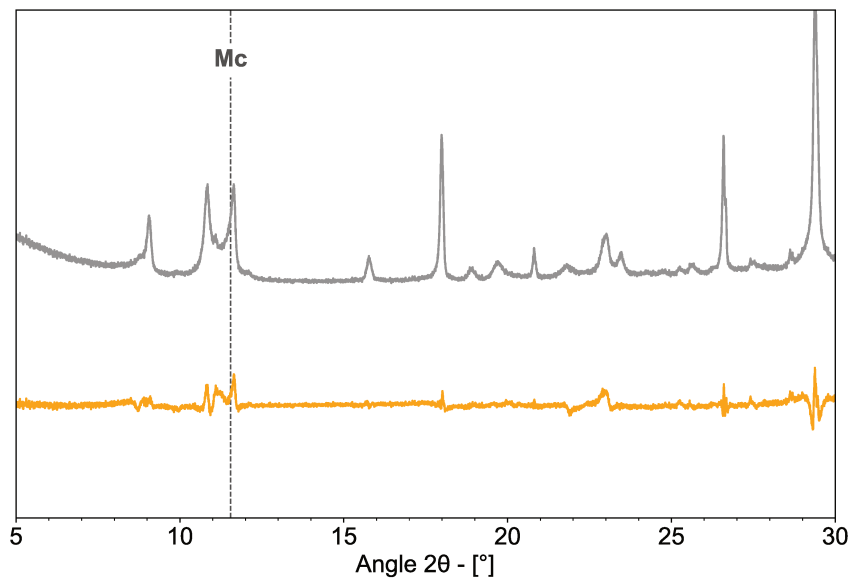


FIGURE B.3 – Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour le mélange PA<sub>30</sub>FC<sub>15</sub> à 28 jours

## C Résistances à la compression avec le liant ternaire

L'étude de l'optimisation mécanique des liants ternaires s'est effectuée sur mortier normalisé. Les résultats donnés dans ce document (section I.6.3) renseignent sur les valeurs du coefficient d'activité de Bolomey en fonction de la teneur en argile calcinée et filler calcaire dans le liant. Les valeurs brutes des résistances à la compression qui ont permis de calculer les coefficients d'activité de Bolomey sont indiquées ci-dessous pour les trois taux de substitution du ciment.

TABLEAU C.1 – Résistances à la compression : substitution totale du ciment 15%

[MPa]	PA <sub>15</sub> FC <sub>0</sub>	PA <sub>10</sub> FC <sub>5</sub>	PA <sub>7,5</sub> FC <sub>7,5</sub>	PA <sub>5</sub> FC <sub>10</sub>	PA <sub>0</sub> FC <sub>15</sub>
<b>2 jours</b>	28,3	28,2	28,4	28,0	20,5
<b>7 jours</b>	43,4	46,5	46,1	46,0	34,1
<b>28 jours</b>	59,9	61,8	61,1	59,7	46,8
<b>90 jours</b>	59,8	63,3	62,7	60,5	55,2

TABLEAU C.2 – Résistances à la compression : substitution totale du ciment 30%

[MPa]	PA <sub>30</sub> FC <sub>0</sub>	PA <sub>22,5</sub> FC <sub>7,5</sub>	PA <sub>15</sub> FC <sub>15</sub>	PA <sub>7,5</sub> FC <sub>22,5</sub>	PA <sub>0</sub> FC <sub>30</sub>
<b>2 jours</b>	20,9	21,6	20,6	20,6	19,1
<b>7 jours</b>	36,3	39,8	36,9	34,7	35,2
<b>28 jours</b>	55,1	59,4	55,8	49,1	43,6
<b>90 jours</b>	58,4	62,0	58,4	57,8	49,7

TABLEAU C.3 – Résistances à la compression : substitution totale du ciment 45%

[MPa]	PA <sub>45</sub> FC <sub>0</sub>	PA <sub>37,5</sub> FC <sub>7,5</sub>	PA <sub>30</sub> FC <sub>15</sub>	PA <sub>22,5</sub> FC <sub>22,5</sub>	PA <sub>15</sub> FC <sub>30</sub>	PA <sub>7,5</sub> FC <sub>37,5</sub>	PA <sub>0</sub> FC <sub>45</sub>
<b>2 jours</b>	15,1	14,9	14,2	13,8	12,8	12,5	11,3
<b>7 jours</b>	29,2	34,1	31,8	29,1	25,9	23,2	20,5
<b>28 jours</b>	42,9	46,0	48,3	46,2	41,5	35,2	28,2
<b>90 jours</b>	54,7	57,4	56,9	54,5	48,8	42,9	32,8

## D Influence du fer sur les analyses RMN

La présence de fer dans le ciment gris, mais également dans l'argile calcinée A850, influence largement la résolution des résultats RMN. Une courte étude avec du ciment blanc a été réalisée pour vérifier l'influence de la teneur en fer dans les échantillons. Dans le cas de ce travail, les analyses RMN ne peuvent pas être utilisées pour une quantification absolue des espèces présentes lors de l'hydratation mais leur présence est caractérisée en relatif.

### D.1 Méthode

Afin de mettre en lumière l'influence du fer sur la résolution des spectres MAS RMN plusieurs mélanges hydratés sont étudiés à différentes échéances. Du ciment blanc (*WPC*) est utilisé dans cette étude afin de limiter la teneur en fer provenant du ciment. La composition des trois liants mis en parallèle est donnée dans le tableau D.1.

TABLEAU D.1 – Notation et composition (en % de masse) des différents liants

	PC	WPC	A850	CC1
<b>PA<sub>25</sub></b>	75	-	25	-
<b>PCC1<sub>25</sub></b>	75	-	-	25
<b>WPCC1<sub>25</sub></b>	-	75	-	25

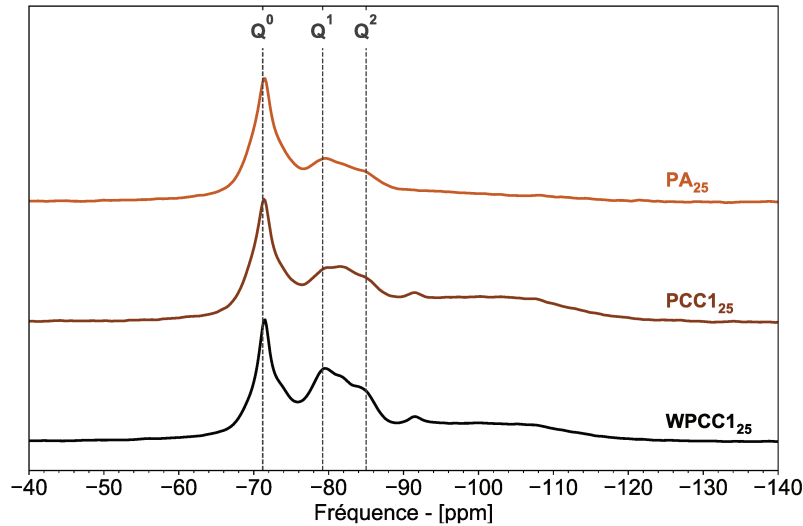
L'utilisation des argiles calcinées A850 et CC1 permet également de modifier la teneur totale en oxyde de fer dans les mélanges (cf tableau I.8). Les analyses MAS RMN du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{27}\text{Al}$  sont réalisées sur des échantillons après 2 et 28 jours d'hydratation, dans les mêmes conditions que celles décrites dans la section I.3.4.h.

### D.2 Analyses MAS RMN $^{29}\text{Si}$

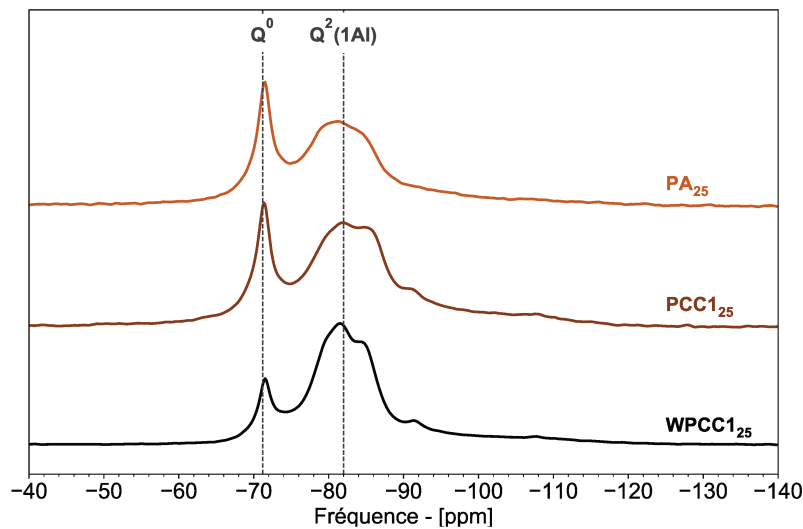
Les résultats des analyses MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  sont représentés sur la figure D.1.

Dès 2 jours d'hydratation de légères différences apparaissent entre les mélanges contenant du ciment gris et celui contenant du ciment blanc. Les pics caractérisant les C-S-H, principalement  $Q^1$ , est plus prononcé pour le liant WPCC1<sub>25</sub> que pour PCC1<sub>25</sub> qui est composé de la même argile calcinée. La teneur en fer dans le ciment gris semble donc légèrement impacter la résolution des spectres RMN.

Après 28 jours d'hydratation, les écarts se renforcent entre les spectres avec notamment l'hydratation plus rapide de la bélite (caractérisée par le pic  $Q^0$ ) pour le mélange WPCC1<sub>25</sub>. On remarque également une apparition plus nette et prononcée du pic  $Q^2(1Al)$  caractérisant l'incorporation des atomes d'aluminium dans les chaînes silicatées (Dai et al. [84]) des C-S-H. L'observation de l'intensité des pics pour les trois liants sur la figure D.1b, permet également d'avancer que les C-(A)-S-H semblent se développer plus rapidement dans le liant WPCC1<sub>25</sub> que dans les deux autres. L'utilisation du ciment blanc ne permet pas de quantifier précisément les formations et disparitions de phases mais améliore la résolution des résultats pour l'étude de la phase amorphe des échantillons, se développant au cours de l'hydratation.



(a) 2 jours



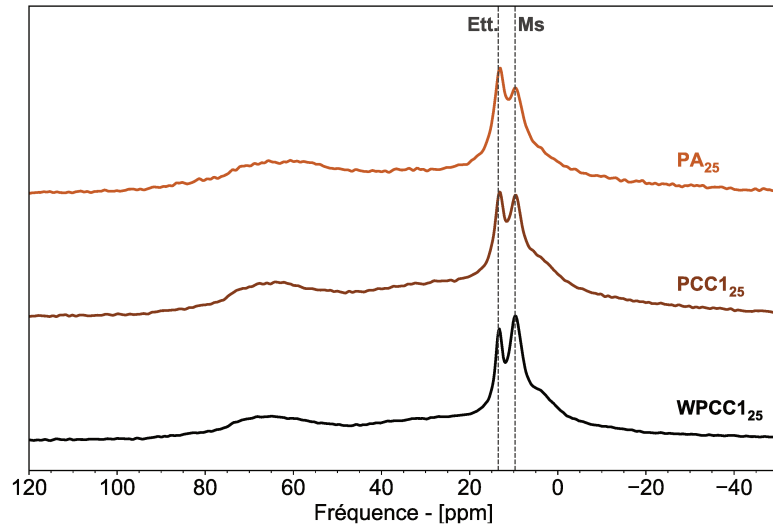
(b) 28 jours

FIGURE D.1 – Spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  après 2 et 28 jours d'hydratation

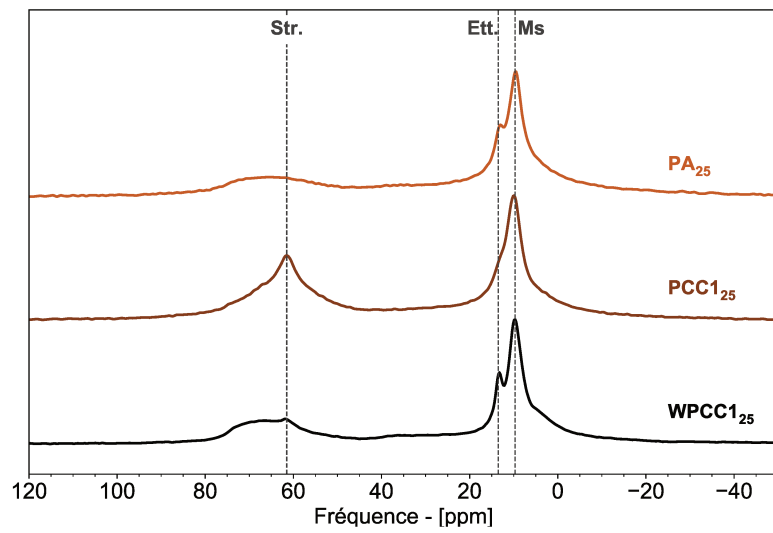
### D.3 Analyses MAS RMN $^{27}\text{Al}$

Les observations faites sur les résultats des analyses MAS RMN  $^{29}\text{Si}$  sont également visibles sur les résultats des analyses MAS RMN  $^{27}\text{Al}$ . Après 2 jours d'hydratation les différences apparaissent essentiellement entre les mélanges ne contenant pas la même argile calcinée. Les deux liants WPCC<sub>125</sub> et PCC<sub>125</sub> ont des résultats très similaires.

Après 28 jours d'hydratation les deux liants contenant l'argile calcinée CC1 montrent des différences. La transformation de l'ettringite en monosulfate semble plus rapide pour le liant PCC<sub>125</sub>, de même que la formation de strätlingite.



(a) 2 jours



(b) 28 jours

FIGURE D.2 – Spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  après 2 et 28 jours d'hydratation

Str. - strätlingite, Ett. - ettringite, Ms - monosulfate

## E Les classes d'exposition de la norme NF EN 206/CN

On précise que d'autres critères spécifiés par la norme NF EN 206/CN [74] entrent en jeu dans la formulation de bétons et doivent impérativement être pris en compte. On s'intéresse ici uniquement au cas des classes d'exposition.

La norme NF EN 206/CN spécifie les paramètres et recommandations à respecter pour la formulation et la fabrication du béton. On s'intéresse ici particulièrement aux classes d'exposition décrivant l'environnement auquel le béton formulé est destiné. Les diverses classes d'exposition sont renseignées dans le tableau E.1.

TABLEAU E.1 – Classes d'exposition des bétons décrites par la norme NF EN 206/CN [74]

Désignation	Environnement associé
<b>1. Aucun risque de corrosion ni d'attaque</b>	
X0	Béton non armé et sans pièces métalliques noyées <sup>1</sup> Pour le béton armé ou avec des pièces métalliques noyées : très sec
<b>2. Corrosion induite par carbonatation</b>	
XC1	Sec ou humide en permanence
XC2	Humide, rarement sec
XC3	Humidité modérée
XC4	Alternance d'humidité et de séchage
<b>3. Corrosion induite par les chlorures<sup>2</sup></b>	
XD1	Humidité modérée
XD2	Humide, rarement sec
XD3	Alternance d'humidité et de séchage
<b>4. Corrosion induite par les chlorures de l'eau de mer</b>	
XS1	Exposé à l'air véhiculant du sel marin mais pas directement en contact avec l'eau de mer
XS2	Immergé en permanence
XS3	Zones de marnage, zones soumises à des projections ou à des embruns
<b>5. Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage</b>	
XF1	Saturation modérée en eau sans agent de déverglaçage
XF2	Saturation modérée en eau avec agents de déverglaçage
XF3	Forte saturation en eau, sans agent de déverglaçage
XF4	Forte saturation en eau, avec agents de déverglaçage ou eau de mer
<b>6. Attaques chimiques</b>	
XA1	Environnement à faible agressivité chimique <sup>3</sup>
XA2	Environnement d'agressivité chimique modérée <sup>3</sup>
XA3	Environnement à forte agressivité chimique <sup>3</sup>

1. Toutes les expositions sauf en cas de gel/dégel, d'abrasion et d'attaques chimiques

2. Ayant une origine autre que marine

3. Selon le tableau 2 de la norme NF EN 206/CN [74], p22

La formulation des bétons courants s'appuie largement sur les spécifications indiquées en fonction de l'usage final du matériau. Pour chaque classe d'exposition, la norme fournit des recommandations concernant les limites des différents paramètres de composition du béton. Ces recommandations sont principalement indiquées dans l'annexe F du document normatif. On reprend ici les paramètres qui nous intéressent particulièrement dans le chapitre III, pour les classes d'exposition concernées uniquement. Cette liste n'est donc pas exhaustive et doit être complétée par les valeurs du tableau normatif.

TABLEAU E.2 – Valeurs limites applicables à la composition des bétons ([74])

	Aucun risque	Carbonatation				Corrosion due aux chlorures						Attaque gel/dégel	Attaques chimiques	
		XC1	XC2	XC3	XC4	Eau de mer			Autres sources				XA1	XA2
Rapport $E_{eff}/L_{eq}^1$ maximal	X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3	XF1	XA1	XA2
Classe de résistance minimale	-	0,65	0,65	0,60	0,60	0,55	0,55	0,50	0,60	0,55	0,50	0,60	0,55	0,50
Teneur en liant minimale kg/m <sup>3</sup>	-	C20/25	C20/25	C25/30	C25/30	C30/37	C30/37	C35/45	C25/30	C30/37	C35/45	C25/30	C30/37	C35/45
	150	260	260	280	280	330	330	350	280	330	350	280	330	350

1. Rapport entre la quantité d'eau efficace et la teneur en liant équivalent

Ces recommandations permettent d'encadrer les possibilités de formulation des bétons et leur fabrication. La teneur en liant minimale recommandée est indiquée dans le tableau E.2 pour un diamètre maximal de granulats égal à 20 mm. Ces valeurs sont modifiées dans le cas où le diamètre maximal des granulats utilisés est supérieur à 20 mm, tant qu'il reste tout de même inférieur à 32 mm. Dans cette étude le diamètre maximal des granulats est de 22,4 mm il faut donc retirer à la teneur en liant indiquée 2,5% de cette même valeur.



## F Informations techniques sur les ciments

Caractéristiques physiques et mécaniques											
	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
								1j	2j	7j	28j
Moyenne	3,17	4460 / 10,5	62,0	28,3	140	1,0	350	22	35	50	64
Ecart type	*	170/ 0,8	*	0,5	30	0,5	25	1,5	1,5	1,8	1,9
Limites	CE	*	*	*	≥ 40	≤ 10	*	*	≥ 28	*	≥ 50
	NF	*	*	*	≥ 60	≤ 10	*	*	≥ 28	*	≥ 50

Caractéristiques chimiques					Composition hors gypse et caractéristiques des constituants					
(%)	Moyenne	Ecart type	Limites		Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
			CE	NF			C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Alcalins eq. actifs (Na <sub>2</sub> O eq. actifs)	0,76	0,04	*	*	Clinker	97	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Perte au feu 950°C	1,00	*	≤ 5,0	≤ 5,0			55,2	18,3	9,4	9,9
SO <sub>3</sub>	3,75	*	≤ 4,5	≤ 4,5	Calcaire	*	*	*	*	*
Cl <sup>-</sup>	0,06	*	≤ 0,10	≤ 0,10	Laitier	*	*	*	*	*
S <sup>2-</sup>	0,00	*	*	≤ 0,2	Constituants Secondaires	3	*	*	*	*
Résidu insoluble	0,26	*	≤ 5,0	≤ 5,0			*	*	*	*

FIGURE F.1 – Fiche technique CEM I 52.5R

Caractéristiques physiques et mécaniques											
	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
								1j	2j	7j	28j
Moyenne	3,10	4300 / 11,5	62,8	28,3	200	1,0	300	13	26	43	54
Ecart type	*	190 / 0,8	*	0,6	25	0,5	20	1,7	1,7	1,8	2,0
Limites	CE	*	*	*	≥ 50	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 40
	NF	*	*	*	≥ 60	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 40

Caractéristiques chimiques					Composition hors gypse et caractéristiques des constituants					
(%)	Moyenne	Ecart type	Limites		Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
			CE	NF			C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Alcalins eq. actifs (Na <sub>2</sub> O eq. actifs)	0,72	0,06	*	*	Clinker	84	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
SO <sub>3</sub>	3,45	*	≤ 4,5	≤ 4,5			56,0	17,5	9,1	10,3
Cl <sup>-</sup>	0,07	*	≤ 0,10	≤ 0,10	Calcaire	15	*	*	*	*
					Laitier	*	*	*	*	*
					Constituants Secondaires	1	*	*	*	*

FIGURE F.2 – Fiche technique CEM II A-LL 42.5R

## G Informations techniques sur les granulats

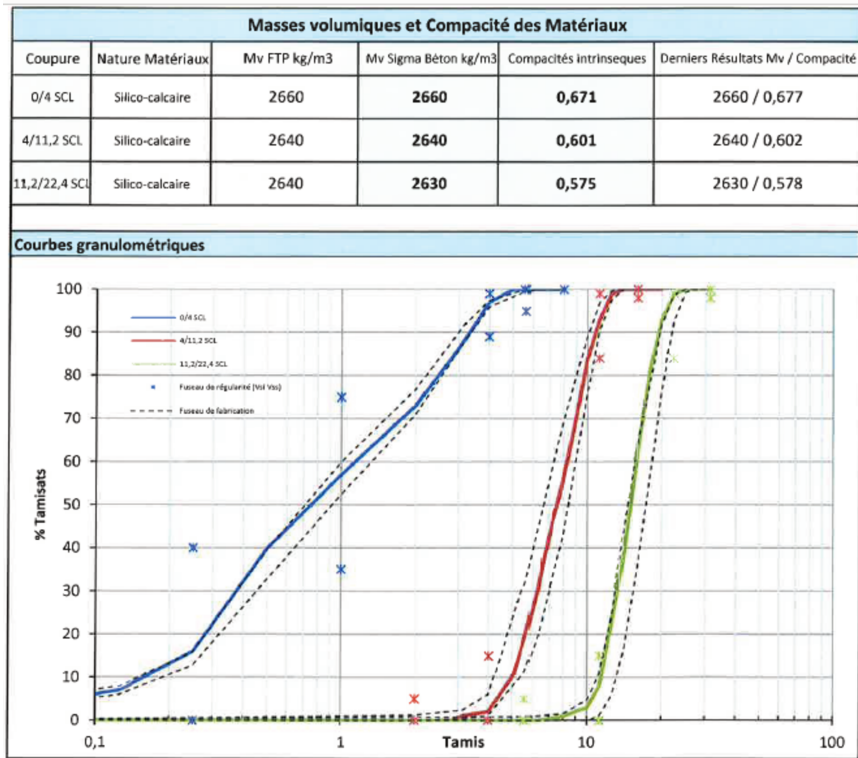


FIGURE G.1 – Fiche technique des granulats utilisés

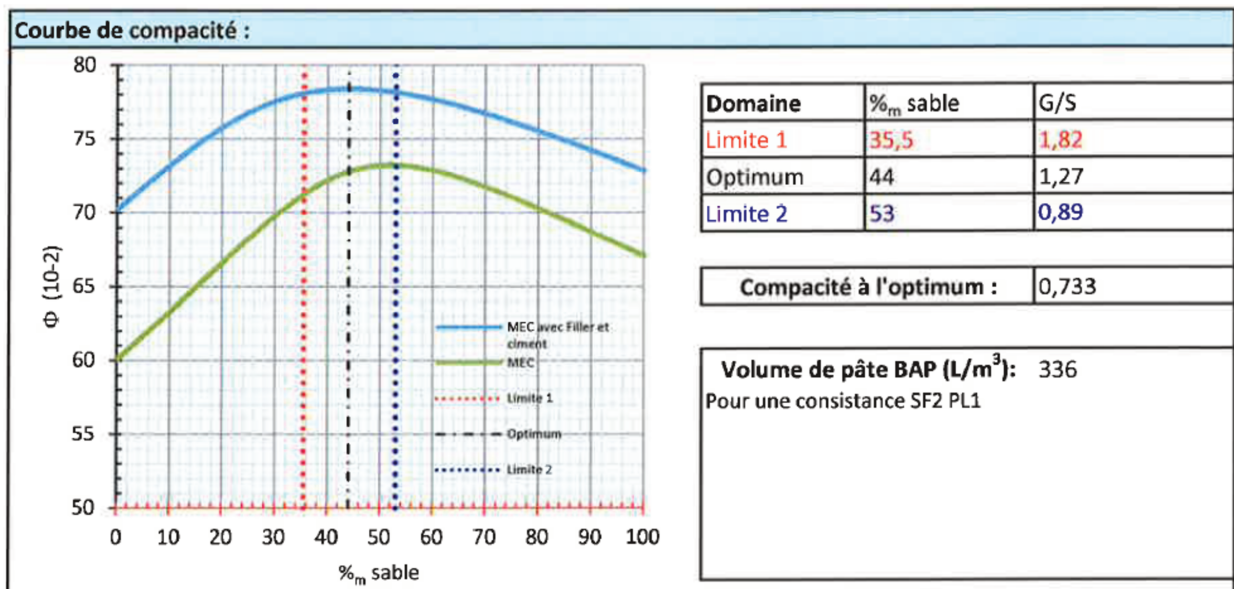


FIGURE G.2 – Courbe de compacité des granulats utilisés

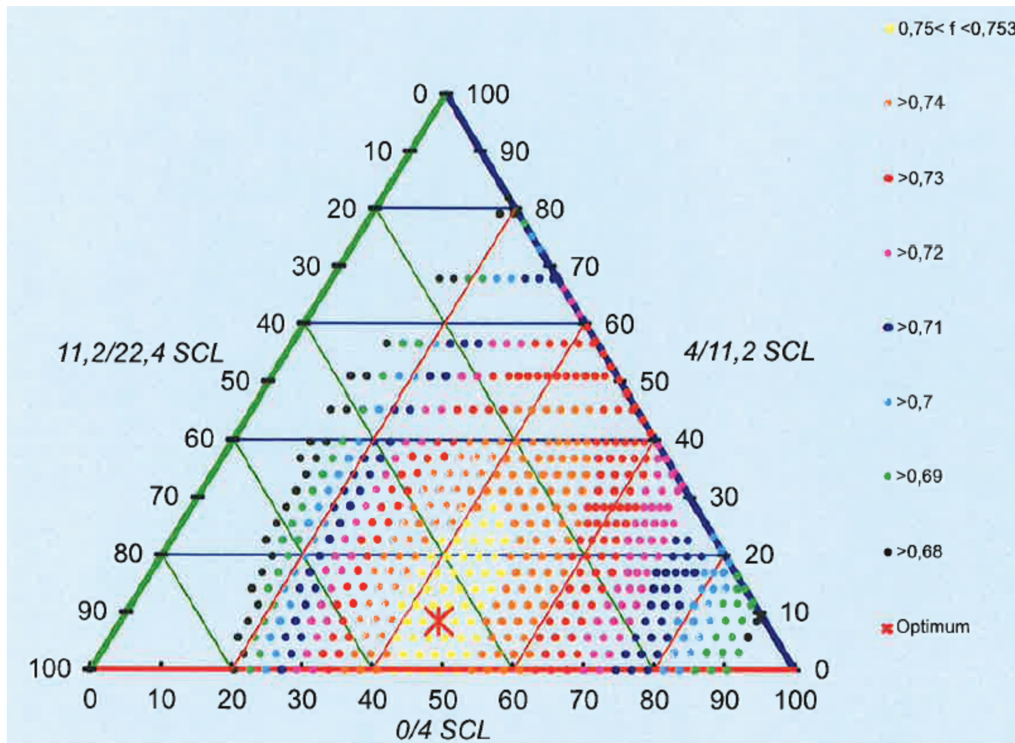


FIGURE G.3 – Optimum de compacité des granulats utilisés

## H Méthode de la compacité

La méthode de la compacité repose sur l'empilement granulaire et le remplissage des vides du squelette granulaire par la pâte de ciment. Sur la figure H.1 la différence entre un empilement granulaire optimal et non-optimal est montré (schéma librement reproduit, issu de la formation "Formulation des bétons" par Florian Chalencou).

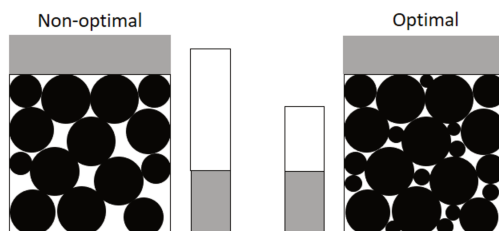


FIGURE H.1 – Empilement granulaire optimal

Sur la figure H.1, le noir représente le squelette granulaire (composés des granulats et du sable), en gris le volume de pâte nécessaire pour écarter les granulats entre eux et en blanc le volume de pâte pour combler les vides de l'empilement granulaire.

On remarque que dans le cas où l'empilement granulaire est optimal, le volume de pâte nécessaire pour combler les vides est moins important que dans l'autre cas. En plus de garantir de meilleures propriétés mécaniques, la méthode de maximisation de la compacité des granulats permet d'utiliser moins de pâte (et d'être donc plus économique).

La démarche qui conduit à l'élaboration des formules béton est identique pour la méthode de la compacité que pour les méthodes graphiques. La formulation doit avant tout être basée sur la norme encadrant la fabrication des bétons (NF EN 206/CN [74]). La norme indique, en fonction de la classe d'exposition à laquelle le béton utilisé sera soumise, des valeurs limites à respecter concernant le rapport eau sur liant ou encore la teneur en liant dans le béton. Il faut donc ensuite choisir la classe d'exposition, la classe de résistance visée ainsi que la consistance souhaitée en fonction du type d'application prévu pour le béton. Tous ces paramètres permettront de déterminer le volume de pâte minimal et la formule complète pour le béton.

# I Résistances à la compression sur béton

Les résistances à la compression sur les formules béton ont été évaluées sur les éprouvettes cylindriques  $\phi 11-h22$  cm après 1, 7, 28 et 180 jours de cure. Les résultats sont indiqués dans le tableau I.1. Pour B2 et B3, les essais à 24h n'ont pas pu être réalisés à cause de la fragilité des éprouvettes et du décoffrage impossible. Les valeurs en **bleu** correspondent aux valeurs mesurée à 2 jours. Toutes les valeurs de résistance correspondent à la moyenne de 3 éprouvettes.

TABLEAU I.1 – Résistances à la compression sur les éprouvettes  $\phi 11-h22$  cm

		<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>	<b>B7</b>	<b>B8</b>	<b>B9</b>	<b>B10</b>
<b>C</b> - [ $kg/m^3$ ]		300	250	300	350	250	300	350	250	300	350
	e/l	0,57		0,50			0,57			0,65	
<b>A. calcinée</b> - [%m]		-							30		
<b>F. calcaire</b> - [%m]		-							15		
<b>RC</b> - [ $MPa$ ] $\phi 11-h22$ cm	<b>1 jr</b>	9,1	<b>7,6</b>	<b>7,9</b>	6,3	3,8	4,6	5,2	3,2	3,5	3,7
	<b>7 jrs</b>	25,2	18,9	17,7	22,3	16,2	19,1	20,8	13,8	15,4	14,6
	<b>28 jrs</b>	33,0	39,1	34,8	37,6	28,2	32,4	30,8	25,3	24,4	25,3
	<b>180 jrs</b>	36,2	43,0	35,6	42,9	39,4	39,7	38,7	32,1	32,8	33,5

Pour des aspects normatifs des essais de résistance à la compression ont également été réalisés sur des éprouvettes cylindriques de dimensions  $\phi 15-h30$  cm à 28 jours. Les résultats sont renseignés dans le tableau I.2.

TABLEAU I.2 – Résistances à la compression sur les éprouvettes  $\phi 15-h30$  cm

		<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>	<b>B7</b>	<b>B8</b>	<b>B9</b>	<b>B10</b>
<b>C</b> - [ $kg/m^3$ ]		300	250	300	350	250	300	350	250	300	350
	e/l	0,57		0,50			0,57			0,65	
<b>A. calcinée</b> - [%m]		-							30		
<b>F. calcaire</b> - [%m]		-							15		
<b>RC</b> - [ $MPa$ ] $\phi 15-h30$ cm	<b>28 jrs</b>	31,1	35,5	31,8	35,1	29,2	31,6	29,6	24,0	24,9	23,6



---

**Titre :** Liants ternaires à base d'argile calcinée – étude des mécanismes de structuration, optimisation mécanique et durabilité

**Mots clés :** argiles calcinées, liants ternaires, filler calcaire, hydratation, illite, métakaolin, propriétés mécaniques, durabilité

**Résumé :** La réduction des émissions de dioxyde de carbone liées à la production du ciment est un enjeu majeur pour l'industrie cimentière aujourd'hui. Environ 60% de ces émissions sont d'origine chimique et sont émis au cours d'une étape cruciale dans la fabrication du ciment : la *clinkérisation*. Une des solutions pour engager la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'utilisation du béton est la substitution du clinker par d'autres matériaux. Depuis quelques dizaines d'années, la communauté scientifique s'intéresse particulièrement à l'utilisation des argiles calcinées, et plus spécifiquement de la métakaolinite, comme matériaux de substitution au clinker. La combinaison de ces matériaux avec du filler calcaire affiche des résultats très prometteurs en termes de performances mécaniques.

Cette étude tend à démontrer que les résultats obtenus avec une argile composée avant calcination d'illite et de kaolinite sont équivalents à ceux obtenus avec une argile majoritairement kaolinitique. A travers une étude multi-échelle, ce travail montre que l'utilisation d'une argile pure n'est pas forcément nécessaire. Dans le cas des liants ternaires, les cortèges d'hydrates développés sont semblables avec l'un ou l'autre matériau argileux. L'approche performantielle adoptée pour l'évaluation de la durabilité des bétons contenant un liant ternaire montre que la carbonatation de ces bétons demande une attention particulière. De manière globale les résultats obtenus dans cette étude sont encourageants et positifs quant à l'utilisation industrielle d'argiles calcinées composites dans les ciments.

---

**Title:** Ternary binder with calcined clay and limestone filler – hydration mechanisms, mechanical optimization and durability

**Keywords:** calcined clay, ternary binder, limestone filler, hydration, illite, metakaolinite, durability

**Abstract:** The reduction of carbon dioxide emissions related to cement production is a key point for industry today. About 60% of these emissions are chemical and issued from a crucial step in cement production: *clinkerization*. One of the solutions to reduce carbon dioxide emissions associated with concrete is the substitution of clinker by other materials. Since some decades, scientific community is particularly interested to the use of calcined clays (and specifically metakaolin) as supplementary cementitious materials (SCM). The combination of such materials with limestone filler is very promising in terms of mechanical properties.

This study aims at demonstrate that the results obtained with a clay composed of illite and kaolinite before calcination are equivalent to those observed with a clay containing only kaolinite. Through a multi-scale approach, this work shows that the use of a pure clay is not necessary. In the case of ternary binders, hydrate assemblage is similar with one or the other clay. Performance-based approach is adopted for the qualification of durability indicators for concrete containing such binders and carbonation of these concretes must be given attention. Results in this study are encouraging and promising for the industrial use of composite calcined clays in cements.