



HAL
open science

Effet de la calcination d'un sédiment sur sa capacité à se substituer partiellement au ciment Portland

Yeakleang Muy

► **To cite this version:**

Yeakleang Muy. Effet de la calcination d'un sédiment sur sa capacité à se substituer partiellement au ciment Portland. Génie civil. INSA de Rennes, 2022. Français. NNT : 2022ISAR0023 . tel-04496164

HAL Id: tel-04496164

<https://theses.hal.science/tel-04496164>

Submitted on 8 Mar 2024

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'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie Civil

Par

Yeakleang MUY

Effet de la calcination d'un sédiment sur sa capacité à se substituer partiellement au ciment Portland

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 24 février 2022

Unité de recherche : Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM)

Thèse N° : 22ISAR 03 / D22 - 03

Rapporteurs avant soutenance :

Mme. Véronique BAROGHEL-BOUNY
M. Mohamed BOUTOUIL

Dr-HDR, IFSTTAR
Dr-HDR-Directeur de recherche, ESITC Caen

Composition du Jury :

Président : M. Albert NOUMOWE

Professeur des universités, CY Cergy Paris Université

Rapporteurs : Mme. Véronique BAROGHEL-BOUNY
M. Mohamed BOUTOUIL

Dr-HDR, IFSTTAR
Dr-HDR-Directeur de recherche, ESITC Caen

Examineurs : M. Albert NOUMOWE
M. Gilles ESCADEILLAS
M. Hassane OUDADESSE

Professeur des universités, CY Cergy Paris Université
Professeur des universités, Université Toulouse III
Professeur des universités, Université Rennes 1

Dir. de thèse : Mme. Siham KAMALI-BERNARD

MCF-HDR, INSA Rennes

Invité

M. Dimitri DENELEE

Dr-HDR-Directeur de recherche, IFSTTAR

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire Génie Civil et Génie Mécanique (LGCGM) sur le site de l'Institut National des Sciences Appliqués à Rennes (INSA Rennes). Il est financé en partie par la Bourse du Gouvernement Français (BGF/Campus France) et par la bourse du Ministère de l'Education de la Jeunesse et du Sport (MEJS) du Cambodge.

Pendant les 4 années durant lesquelles j'ai effectué ma thèse au laboratoire LGCGM, mon expérience de recherche m'a permis de développer et maîtriser de nouvelles compétences expérimentales et d'analyses techniques ainsi que d'améliorer mes capacités de communication scientifique. Dans un premier temps, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame **Siham Kamali-Bernard**, Maître de conférences et HDR à l'INSA Rennes pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce thème de recherche. Je la remercie profondément de m'avoir encadré, conseillé, orienté et aidé tout au long de mon parcours de recherche.

Je tiens à remercier vivement Madame **Véronique Baroghel-Bouny**, Dr-HDR à l'IFSTTAR et Monsieur **Mohamed Boutouil**, Dr-HDR-Directeur de la Recherche à l'École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction (ESITC) à Caen pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteur de ma thèse et de participer au jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Albert Noumowé**, Professeur des Universités à CY Cergy Université et Monsieur **Gilles Escadeillas**, Professeur des Universités à l'Université Toulouse III pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier aussi Monsieur **Dimitri Deneele**, Dr-HDR-Directeur de Recherche à l'IFSTTAR qui a bien voulu assister à ma soutenance de thèse comme invité.

Ma gratitude va également à Monsieur **Jean-Yves Brossault**, Ingénieur chimiste du laboratoire LGCGM de l'INSA Rennes, qui m'a aidé et orienté pour les différentes analyses chimiques réalisées. Il m'a conseillé concernant l'utilisation des produits chimiques ainsi que la gestion des déchets chimiques après utilisation.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Christian Garand**, ingénieur et Responsable Mesure et Instrumentation au LGCGM, pour son aide sur l'installation et la mise en œuvre de certains appareils expérimentaux.

Je n'oublie pas de remercier tous les techniciens et les mécaniciens du LGCGM et de la plateforme technique (PFT), Monsieur **Jean Luc-Metayer**, Monsieur **Franck Pavoine** et

Monsieur **Raphaël Léon** qui m'ont aidé pour les besoins de matériels, pour le découpage des gros échantillons ainsi que d'autres problèmes techniques que j'ai pu rencontrer.

Je tiens à remercier aussi Monsieur **Christophe Lanos**, Professeur des Universités à l'IUT à l'université de Rennes 1 et Madame **Annabelle Phélipot-Mardelé**, Maître de conférences à l'IUT à l'Université Rennes 1 ainsi que les techniciens de l'IUT de Rennes pour leur aide sur la calcination au four flash du sédiment étudié.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Mathieu Pasturel**, HDR et chercheur CNRS à l'Université de Rennes 1, pour les analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) et son aide précieuse sur la quantification des minéraux dans le sédiment brut par la méthode Rietveld.

Je tiens à remercier également Monsieur **Loïc Joanny** et Monsieur **Francis Gouttefangeas**, Ingénieurs au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse (CMEBA) de l'Université Rennes 1, pour les analyses de Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

À mes amis au laboratoire LGCGM pendant les 4 ans, parmi eux plus particulièrement *Sounean, Jérôme, Katriny, Boyuan, Camille et Elodie*, je tiens à les assurer de mon amicale reconnaissance. Merci pour leur gentillesse et leur joie. Je remercie également mes compatriotes cambodgiens qui ont toujours été là pour m'encourager dans les moments difficiles.

Je tiens à dire un immense merci à mon copain, **Sokvisal Mom**, qui a partagé à mes côtés tous ces moments (des bons et des mauvais) et m'a encouragé tout au long de la durée de cette thèse.

En fin de cette liste de remerciement, mais avec une place privilégiée de mon cœur, je tiens à remercier tous les membres de ma famille, mes parents, **Muy Loeung** et **Seangpy Kong**, mes sœurs, **Rotha Eng, Pheaktra Eng et Yekheang Muy**, et finalement mon frère, **Menglay Muy**, pour leurs supports et encouragements infinis malgré la distance. Ils me donnent confiance en moi. Je n'aurais pas pu surmonter les obstacles de cette thèse sans leurs encouragements et soutiens.

RESUME

La fabrication du ciment Portland génère de fortes émissions de CO₂ et nécessite une utilisation de ressources naturelles non renouvelables (calcaire et argile). De plus, la température de cuisson élevée de 1450 °C nécessite des sources d'énergie importantes. Dans le but de réduire l'impact environnemental de la fabrication du ciment, des nouveaux ajouts en substitution partielle du ciment Portland sont de plus en plus utilisés. Parmi les plus connus, on peut citer la fumée de silice, les cendres volantes, le métakaolin ou encore le laitier de haut fourneau. Ces additions bien connues ne sont pas suffisantes pour répondre aux besoins mondiaux actuels du secteur de la construction. Le développement de nouveaux ajouts présente aujourd'hui des enjeux importants. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Elle a pour objectif d'étudier le potentiel d'utilisation d'un sédiment en substitution partielle du ciment Portland. En effet, le volume annuel des sédiments dragués continue de croître significativement de par le monde ; leur gestion est donc devenue une problématique environnementale et économique pour les gestionnaires des infrastructures portuaires et fluviales. La réutilisation du sédiment dans la fabrication du ciment ou du béton est ainsi une voie qui semble intéressante et qui a donné lieu à quelques recherches ces dernières années. Cette thèse porte sur le sédiment de l'estuaire de la Rance. L'analyse minéralogique du sédiment brut a montré la présence de quartz, de carbonates de calcium et de minéraux argileux, notamment de l'illite, de la muscovite et de la kaolinite. Afin d'activer cette fraction argileuse, deux modes de calcination à 700 °C, la calcination au four standard et la calcination au four flash sont étudiés. En particulier, les effets sur la distribution granululaire, la minéralogie, la microstructure et la réactivité du sédiment sont analysés. Les résultats ont montré que la calcination flash à 700 °C permet de modifier la distribution granululaire et d'augmenter la réactivité du sédiment tout en ne décomposant que partiellement les carbonates de calcium, réduisant ainsi les émissions de CO₂ en comparaison à la calcination statique. Ensuite, l'effet de la substitution de 30 % de ciment portland par du sédiment brut et calciné sur les propriétés mécaniques du mortier a été étudié. Pour un même rapport E/L, un affaissement identique et avec une adjuvantation appropriée, le mortier contenant du sédiment calciné au four flash peut atteindre des résistances mécaniques semblables à celles du mortier de référence et ceci dès 28 jours. Ce résultat montre ainsi le fort potentiel de réutilisation de ce type de sédiment après une calcination flash. Enfin, la durabilité des mortiers à base du sédiment brut et calciné est étudiée par l'intermédiaire de mesures de certains indicateurs de durabilité (porosité, résistivité, diffusion des chlorures, perméabilité au gaz) ainsi que des essais de carbonatation accélérée et naturelle.

ABSTRACT

The manufacture of Portland cement generates high CO₂ emissions and requires non-renewable resources (limestone and clay). In addition, heating at a temperature of 1450°C requires significant energy. In order to reduce the environmental impact of cement manufacturing, new additions as partial substitution of Portland cement are increasingly employed. Silica fume, fly ash, metakaolin, or even blast furnace slag are most mentioned among them. These well-known additions are not sufficient to respond to the current global needs of the construction industry. Nowadays, the development of new additions is very challenging. It is in the context of this PhD thesis. The main objective is to investigate the potential use of sediment as a partial substitution to Portland cement. Around the world, the volume of annually dredged sediments continues to amplify; its management has therefore become an environmental and economic issue for port and river administration. Recently, the reuse of sediment in cement or concrete manufacture has become very interesting and has caught the attention of many researchers. The sediment from the Rance river is used in this PhD thesis. Mineralogical analysis of the raw sediment showed the presence of quartz, calcium carbonates, and clay minerals, including illite, muscovite, and kaolinite. In order to activate the clay fraction, two calcination methods at 700°C, standard kiln calcination and flash kiln calcination, are adopted. In particular, their effects on particle size distribution, mineralogy, microstructure, and reactivity of the sediment are also discussed. The results have shown that the flash calcination at 700°C can modify the particle size distribution, increase the reactivity of the sediment, and decompose only a part of calcium carbonates resulting in less CO₂ emissions than static calcination. Then, the effects of the substitution of 30% of Portland cement with raw and calcined sediment on the mechanical properties of the mortar was analyzed. With the same W/B ratio, identical slump, and using an appropriate amount of superplasticizer, the mortar containing flash calcined sediment shows, starting from 28 days quite similar mechanical strengths to those observed for the reference mortar. This result shows the high potential of reusing this sediment after flash calcination. Finally, the durability of mortars with raw and calcined sediment is studied by measuring some durability indicators (porosity, resistivity, chloride diffusivity, gas permeability) and by testing the carbonation resistance of the mortars under accelerated and natural carbonation tests.

Table de matière

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xx
Contexte et objectifs de la thèse.....	1
Contexte de l'étude	1
Objectifs.....	3
Organisation du manuscrit	3
Chapitre 1: Synthèse bibliographique	5
1.1. Généralités sur les sédiments	5
1.1.1. Définition.....	5
1.1.2. Constituants des sédiments	5
1.2. Voies de valorisation des sédiments en Génie Civil.....	10
1.2.1. Réutilisation dans la construction routière.....	11
1.2.2. Réutilisation dans la production de briques.....	12
1.2.3. Réutilisation comme agrégats.....	13
1.2.4. Réutilisation comme matière première dans la fabrication du clinker	13
1.2.5. Réutilisation comme substituant partiel du ciment portland.....	14
1.3. Activation thermique des argiles.....	14
1.3.1. Généralités sur la structure des minéraux argileux.....	14
1.3.2. Températures optimales d'activation.....	17
1.3.3. Température de déshydroxylation des argiles et micas.....	19
1.3.4. Effet de la calcination sur les propriétés physiques et minéralogiques des argiles	23
1.3.5. Effet du broyage sur les propriétés physiques et minéralogiques de minéraux	25
1.3.6. Effet de la calcination et du taux de substitution sur les propriétés mécaniques	25
1.4. Réactivité et pouzzolanité des matériaux.....	27
1.4.1. Définition de la réactivité pouzzolanique	27
1.4.2. Tests de mesure de la réactivité	27

1.5.	Hydratation des matériaux cimentaires.....	28
1.5.1.	Hydratation du ciment portland	28
1.5.2.	Hydratation du composite sédiment-ciment	31
1.5.3.	Protocoles d'arrêt de l'hydratation.....	33
1.6.	Durabilité des matériaux cimentaires.....	34
1.6.1.	Porosité	34
1.6.2.	Perméabilité.....	37
1.6.3.	Coefficient de diffusion des chlorures.....	39
1.6.4.	Carbonatation	42
1.7.	Conclusion	47
Chapitre 2: Matériaux et Méthodes expérimentales.....		48
2.1.	Matériaux utilisés	48
2.1.1.	Présentation des sédiments de l'étude.....	48
2.1.2.	Préparation des sédiments	49
2.1.3.	Ciment	53
2.1.4.	Sable	53
2.1.5.	Fines siliceuses	54
2.1.6.	Plastifiants	54
2.2.	Méthodes expérimentales	54
2.2.1.	Méthodes expérimentales pour la caractérisation physico-chimique et minéralogique des sédiments bruts et calcinés	55
2.2.2.	Méthodes expérimentales pour l'étude de la réactivité.....	62
2.2.3.	Méthodes expérimentales pour l'étude du comportement à l'état frais et à l'état durci des mortiers.....	68
2.2.4.	Méthodes expérimentales pour l'étude de la durabilité.....	79
2.3.	Conclusion	87
Chapitre 3: Caractérisations physico-chimique et minéralogique des sédiments bruts et calcinés		88
3.1.	Introduction	88

3.2. Caractérisation préliminaire du sédiment brut et quantification des phases minérales	88
3.2.1. Propriétés physico-chimiques du sédiment brut	89
3.2.2. Propriétés minéralogiques du sédiment brut	93
3.2.3. Quantification des minéraux dans le sédiment brut	95
3.3. Caractérisation des sédiments calcinés	101
3.3.1. Effet de la calcination thermique sur les propriétés physiques des sédiments	101
3.3.2. Effet de la calcination thermique sur les propriétés chimiques des sédiments	109
3.3.3. Effet de la calcination thermique sur les propriétés minéralogiques des sédiments	114
3.4. Etude de sensibilité des essais thermogravimétriques	126
3.4.1. Effet de la masse	126
3.4.2. Effet de la mise sous couvercle	127
3.4.3. Effet du broyage	128
3.5. Conclusion	130
Chapitre 4: Etude de la réactivité des sédiments et de l'hydratation de pâtes de ciment à base de sédiments	131
4.1. Introduction	131
4.2. Résultats et discussions	131
4.2.1. Affaissement	131
4.2.2. Temps de prise	133
4.2.3. Effet de la calcination sur la réactivité du sédiment	134
4.2.4. Effet de l'incorporation du sédiment flash dans le mortier sur la chaleur d'hydratation	136
4.2.5. Effet du plastifiant sur l'hydratation du mortier	136
4.2.6. Hydratation de la pâte de ciment à base de sédiment	138
4.3. Conclusion	158
Chapitre 5: Influence de l'ajout de sédiments brut et calciné sur le comportement mécanique et les variations dimensionnelles du mortier durci	159

5.1.	Introduction	159
5.2.	Résultats et discussion.....	159
5.2.1.	Influence de l'incorporation du sédiment sur les résistances à la flexion et compression.....	159
5.2.2.	Résistance à la traction.....	168
5.2.3.	Module élastique dynamique	169
5.2.4.	Retrait.....	170
5.3.	Conclusion	177
Chapitre 6: Etude de la durabilité des mortiers à base de sédiments bruts et calcinés		178
6.1.	Introduction	178
6.2.	Résultats et discussion.....	178
6.2.1.	Porosité accessible à l'eau et masse volumique	178
6.2.2.	Porosité par adsorption et désorption.....	182
6.2.3.	Coefficient de diffusion effective (D_{eff})	186
6.2.4.	Perméabilité au gaz	188
6.2.5.	Carbonatation du mortier	190
6.3.	Conclusion	206
Conclusion générale et perspectives.....		207
A-	Caractérisation du sédiment brut et quantification des minéraux.....	207
B-	Caractérisation du sédiment calciné.....	208
C-	Réactivité	208
D-	Résistance mécanique et variations dimensionnelles.....	208
E-	Durabilité.....	209
REFERENCES.....		211
ANNEXE I		220
ANNEXE II		222
ANNEXE III		224
ANNEXE IV.....		226
ANNEXE V		235

Liste des figures

Figure 1- Evolution de la quantité de sédiments dragués chaque année en France de 2007 jusqu'à 2017 (graphe construit à partir des données des rapports annuels du CEREMA)	2
Figure 2- Les différentes catégories d'eau dans le sol (Hamouche, 2018; Marot, 1997)	6
Figure 3- Résistance en compression d'une pâte de ciment contenant différentes quantités de substance humique (a) et les flux thermiques mesurés par calorimètre isotherme (b) à E/L=0,5 (Beddaa et al., 2019)	8
Figure 4- Classification structurale du mélange « A, B et C » pour une application en couches routières (Kamali-Bernard et al., 2008).....	12
Figure 5- Résistance à la compression à 28 jours du mortier normalisé en fonction de la teneur en sédiment calciné et en filler calcaire (en substitution massique du ciment portland) (Dang et al., 2013).....	14
Figure 6- Représentation des couches tétraédriques et des couches octaédriques et structures des principaux minéraux argileux ; (Karam, 2019)	15
Figure 7- Structure de phyllosilicates dioctaédriques type 1:1 couche (a) et 2:1 couche (b) (Meunier, 2005).....	16
Figure 8- Image en microscopie électronique à balayage d'une kaolinite (Wilson, 2007)	16
Figure 9- Chaleur d'hydratation cumulée du mortier de référence (OPC), du mortier contenant 30 % de quartz (Qz30) et des mortiers contenant 30 % des argiles calcinées à 600 °C, 700 °C et 800 °C (MC600, MC700 et MC800), analysés par essai de calorimétrie isotherme TAM (a) et résistances en compression (b) (Du et al., 2020)	19
Figure 10- Courbes DTG du gypse (Lothenbach and Weerdt, 2018)	22
Figure 11- Courbes DSC du kaolin (Gridi-Bennadji, 2007a) (a) et courbes DTG d'un gypse hydraté (b) (Lothenbach and Weerdt, 2018) obtenues selon différentes vitesses de montée en température	22
Figure 12- Analyses thermiques (ATD et ATG) de Kaolins et positions des pics de déshydroxylation selon (Bich, 2005) (a) et (Konan et al., 2010) (b)	23
Figure 13- Distribution granulaire d'une kaolinite (Noir : non calciné, Vert : calcination statique et rouge : calcination flash) ainsi que les images au MEB de la kaolinite non calcinée (gauche) et après calcination flash (droite) (Claverie et al., 2015)	24
Figure 14- Distribution granulaire d'une argile à l'état brut et après calcination au four flash et au four statique (Antoni, 2013)	25
Figure 15- Cinétique d'hydratation des phases du clinker pur à température ambiante (Odler, 1998)	30

Figure 16- Cinétique de formation des hydrates d'une pâte de ciment portland à température ambiante (Odler, 1998).....	30
Figure 17- Flux de chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment portland. 1 : dissolution de K_2SO_4 , 2 : période de pré-induction, 3 : période d'induction (phase dormante), 4 : formation de C-S-H, 5 : formation de AFt, 6 : conversion de l'AFt en AFm (Odler, 1998)	31
Figure 18- Cinétique de dissolution de Si et Al des kaolinites calcinées à 500°C, 700°C et 900°C (Garg et Skibsted, 2019).....	32
Figure 19- Solubilité de Si et Al du métakaolin, métaillite et métamuscovite dans une solution alcaline (Scherb et al., 2018).....	32
Figure 20- Flux de chaleur d'hydratation du mélange méta-argiles/Portlandite en présence d'une solution alcaline (Scherb et al., 2018).....	33
Figure 21- Diffractogrammes des rayons X du mélange méta-argiles/Portlandite en présence d'une solution alcaline, métakaolin (A) et métaillite (B) (Scherb et al., 2018).....	33
Figure 22- Connectivité des pores dans le système (Hutin, 2020).....	35
Figure 23- Classification de physisorption isotherme (Thommes et al., 2015).....	36
Figure 24- Perméabilité intrinsèque des échantillons de différentes tailles en fonction du degré de saturation pour les bétons de CEM II 42,5 et CEM II 32,5 (Kameche et al., 2014)	39
Figure 25- Durée nécessaire pour atteindre le début du régime stationnaire en fonction du rapport E/C (a) et les concentrations des chlorures cumulées dans le compartiment aval (cathode) en fonction du temps d'essai (A :E/C= 0,55 ; B :E/C= 0,50 ; C :E/C= 0,45 ; D :E/C= 0,40 et E :E/C= 0,35) (Chen et al., 2021).....	41
Figure 26- Eprouvettes de béton (a) et de mortier (b) utilisées pour tester deux indicateurs colorés , solution de curcumin 0,5 % (jaune) et solution de phénolphthaléine 1,0 % (rose) (Chinchón-Payá et al., 2016).....	43
Figure 27- Comparaison des degrés de carbonatation en fonction de l'HR, issue de la synthèse réalisée par (Drouet, 2010). Le degré de carbonatation est égal au rapport de la profondeur carbonatée ou de la prise de masse rapportée à la valeur maximale	45
Figure 28- Carbonatation à 92 % HR et P_{CO_2} = 0,5 bars (a) pâte de ciment (e/c= 0,5) après 5 mois de carbonatation, (b) mortier (e/c= 0,6 ; S/C= 3) après 4 semaines de carbonatation (Huet, 2005).....	45
Figure 29- Coefficient de carbonatation des éprouvettes exposées dans des environnements à température de 27 °C et 45 °C, CO_2 = 3 % et HR= 60 % (Shah et Bishnoi, 2018).....	46
Figure 30- Photos des sédiments des lagunes du piège de Lyvet montrant les zones du deuxième et troisième prélèvements, S2-1 (a) et S2-2 (b)	48
Figure 31- Récapitulatif des étapes de préparation et calcination des sédiments.....	49
Figure 32- Stockage et séchage à 30 °C des sédiments, S2-1 (a) et S2-2(b)	50

Figure 33- Sédiment S2-2 après séchage (a) et après concassage (b).....	50
Figure 34- Appareil de broyage (a) et ses anneaux en acier (b).....	50
Figure 35- Four flash utilisé.....	51
Figure 36 - Four standard Nabertherm utilisé.....	52
Figure 37- Durée et paliers de la calcination au four suivi d'un refroidissement rapide (RR) ou refroidissement lent (RL).....	52
Figure 38- Sédiment brut (a), sédiment flash (b) et sédiment calciné au four (c).....	52
Figure 39- Distribution granulométrique cumulée du sable broyé en fonction de la durée du broyage comparée à celle du sédiment S2-1B	54
Figure 40- Ensemble de porosimètre Tristar II PLUS et le vacprep 061	55
Figure 41- Echantillons dans le bain à ultrasons	57
Figure 42- Eau + sédiment sous agitation (a) et mesure de pH de la solution filtrée (b)	58
Figure 43- Appareil de titrage potentiométrique utilisé pour le dosage des chlorures.....	59
Figure 44- Agitation dans un bain d'eau chaude à 80 °C	59
Figure 45- Trois configurations de thermobalance , cantilever (a), suspendu (b) et chargement vertical (c) (De Blasio, 2019).....	60
Figure 46- Appareil de mesure thermogravimétrique (a) et le porte échantillon utilisé pour la mesure TG-DSC (b)	61
Figure 47- Echantillons de sédiment bruts et calcinés pour l'analyse DRX, les sédiments bruts S2-1B et S2-2B (a) et les sédiments calcinés S2-1F, S2-2F, S2-1RR_1H, S2-1RR_5H, S2-2RR_1H et S2-2RR_5H (b)	61
Figure 48- Appareil de diffraction des rayons X (DRX) de l'université Rennes 1 utilisé	62
Figure 49- Illustration du MEB utilisé (CMEBA, 2017) de l'université Rennes 1	62
Figure 50- Echantillons de pâte R3 mis dans des petits flacons en verre.....	64
Figure 51- Procédure pour la mesure de la teneur en eau liée (phase II).....	65
Figure 52- Solution de poudre immergée dans une solution d'isopropanol (a), l'ensemble du dispositif de filtration (b) et étuvage de l'échantillon après filtration	67
Figure 53- Mesure de l'affaissement du mortier frais par le petit cône d'Abrams.....	70
Figure 54- Ensemble du dispositif d'essai de calorimétrie semi-adiabatique (NF EN 196-9, 2004).....	71
Figure 55- Moule utilisé pour l'essai de calorimétrie (a) et calorimètre utilisé (b).....	72
Figure 56- Dispositif CONTROLAB pour les essais de flexion et de compression.....	76
Figure 57- Dispositif Zwick 10 kN pour essai de traction par fendage	77
Figure 58- Appareil Pundit Lab pour la mesure ultrasonore (a) et une éprouvette représentant les zones de mesure (b)	78

Figure 59- Rétractomètre pour la mesure du retrait (a) et les éprouvettes de retrait endogène pendant la conservation (b)	79
Figure 60- L'ensemble du dispositif pour la saturation (a) et pour la mesure hydrostatique (b)	80
Figure 61- Dispositif de l'essai de migration des chlorures utilisé (XP P18-461, 2012)	81
Figure 62- Eprouvettes destinées à la mesure du coefficient de diffusion effectif des chlorures	82
Figure 63- Photos du dispositif utilisé pour l'essai de diffusion accélérée par champ électrique.....	83
Figure 64- Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la perméabilité au gaz	84
Figure 65- Photos de l'enceinte contrôlée à T= 20 °C et HR= 65±5 % (a) et l'enceinte de carbonatation (b)	85
Figure 66- Résumé des méthodes expérimentales utilisées dans chaque chapitre...	87
Figure 67- Démarche suivie pour la caractérisation du sédiment S2-1B et la quantification des minéraux.....	89
Figure 68- Granulométrie du sédiment brut S2-1B, avant (NB) et après broyage (B)	90
Figure 69- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut S2-1B, avant (NB) et après broyage (B).....	91
Figure 70- Granulométrie des sédiments bruts broyés S1-1B ; S2-1B et S2-2B en comparaison avec celle du ciment portland CEM I 52,5 utilisé	92
Figure 71- Distribution granulométrique cumulée des sédiments bruts broyés en comparaison avec celle du ciment portland CEM I 52,5 utilisé	92
Figure 72- Diffractogramme DRX de sédiment brut (S2-1B)	93
Figure 73- Analyse thermique TG-DTG du sédiment brut (S2-1B)	95
Figure 74- Analyse thermogravimétrique TG-DTG du sédiment brut (S2-1B) et pertes de masses correspondant à la déshydroxylation et décarbonatation des phases minérales.	98
Figure 75- Image MEB de la surface polie du sédiment brut (S2-1B) enrobé dans de la résine	99
Figure 76- Cartographies élémentaires de la surface polie du sédiment brut (S2-1B) enrobé dans de la résine	100
Figure 77- Image en électrons rétrodiffusés d'une surface polie du sédiment brut (S2-1B) (a), une cartographie multiphasiques (b) et une image présentant des grains de carbonate de calcium déterminée par <i>Image J</i> (c).....	101
Figure 78- Granulométrie du sédiment brut (S1-1B) et du sédiment flash (S1-1F) du premier prélèvement	104

Figure 79- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut (S1-1B) et du sédiment flash (S1-1F) du premier prélèvement.....	105
Figure 80- Granulométrie du sédiment brut (S2-1B) ; sédiment flash (S2-1F) et sédiments calcinés au four statique (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) du deuxième prélèvement zone 1	105
Figure 81- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut (S2-1B) ; sédiment flash (S2-1F) et sédiments calcinés au four statique (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) du deuxième prélèvement zone 1	106
Figure 82- Granulométrie du sédiment brut (S2-2B) ; sédiment flash (S2-2F) et sédiments calcinés au four statique (S2-2RR_1H ; S2-2RR_2H et S2-2RR_5H) du deuxième prélèvement zone 2	106
Figure 83- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut (S2-2B) ; sédiment flash (S2-2F) et sédiments calcinés au four statique (S2-2RR_1H ; S2-2RR_2H et S2-2RR_5H) du deuxième prélèvement zone 2	107
Figure 84- Solutions de 0,1M NaOH avec le sédiment brut (à gauche) et le sédiment flash (à droite) après 24h de décantation (a) et une semaine après décantation (b).....	109
Figure 85- pH du sédiment calciné au four classique (pendant 1 h) en fonction de la température.....	111
Figure 86- Courbes TG des sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H.....	115
Figure 87- Courbes DTG des sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H.....	116
Figure 88- Courbes DTG des fractions tamisées à 125 μm , 100 μm , 80 μm ; 63 μm ; 50 μm ; 40 μm et le fond de tamis (< 40 μm) du sédiment flash S2-1F	116
Figure 89- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2 θ entre 0°C-25°C.....	117
Figure 90- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2 θ entre 20°C-45°C.....	118
Figure 91- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2 θ entre 40°C-65°C.....	119
Figure 92- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2 θ entre 60°C-85°C.....	119

Figure 93- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2θ entre 80°C-100°C.....	120
Figure 94- Image MEB et analyse EDS du sédiment brut (S2-1B) (Analyse sur poudre).....	122
Figure 95- Image MEB et analyse EDS du sédiment flash (S2-1F) (Analyse sur poudre).....	122
Figure 96- Image MEB et analyse EDS du sédiment brut (S2-1B) à plus fort grossissement montrant la présence d'une diatomée (A) (Analyse sur poudre).....	122
Figure 97- Image MEB et analyse EDS du sédiment flash (S2-1F) à plus fort grossissement montrant la présence d'une diatomée (A), une plaquette de muscovite (B) et un grain d'anorthite (C).....	123
Figure 98- Image en électrons rétrodiffusés et analyse EDS d'une surface polie du sédiment brut (S2-1B) enrobé dans la résine	124
Figure 99- Image en électrons rétrodiffusés et analyse EDS d'une surface polie du sédiment flash (S2-1F) enrobé dans la résine	124
Figure 100- Image en électrons rétrodiffusés d'une surface polie du sédiment brut (S2-1B) et ses analyse EDS, un grain de quartz (A) et d'illite (B), des grains de carbonates de calcium (C) et (E), et un grain d'anorthite (D)	125
Figure 101- Image en électrons rétrodiffusés et analyses EDS du sédiment flash (S2-1F), analyse EDS des deux grains de muscovite (points A et B) et d'une diatomée (C)	126
Figure 102- Effet de la masse de l'échantillon sur la courbe thermogravimétrique du sédiment brut S2-1B à 10mg ; 20mg ; 30mg et 50mg.....	127
Figure 103- Effet de la mise sous couvercle sur la courbe thermogravimétrique du sédiment brut S2-1B à 45mg.....	128
Figure 104- Effet du broyage sur l'analyse thermogravimétrique du sédiment brut S2-1B	129
Figure 105- Essai pour l'étude de la réactivité des sédiments.....	131
Figure 106- Ressuage apparu sur la surface des éprouvettes M30_S2-1B_0,5_A=1,5% (a) ; M30_S2-1B_0,5_A=1,7% (b) ; M30_S2-1B_0,5_A=1,8% (c) et M30_S2-1B_0,5_A=2,0% (d) après le durcissement.....	132
Figure 107- Affaissement des mortiers pour les différentes formulations par rapport à la quantité de plastifiant ajoutée	133
Figure 108- Temps de début et fin de prise des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35.....	134
Figure 109- Teneur en eau liée du sable broyé, du sédiment brut (S2-1B), du sédiment flash (S2-1F), et d'une cendre volante (SFA-R)-test R3.....	134

Figure 110- Teneur en eau liée du sable broyé, des cendres volantes (SFA-R), du sédiment brut (S2-1B), du sédiment flash (S2-1F) et des sédiments calcinés au four classique 1H ; 2H et 5H (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H)_test R3	135
Figure 111- Chaleur d'hydratation cumulée des mortiers en [J/g]	136
Figure 112- Elévation de température des mortiers (a) et chaleur d'hydratation cumulée des mortiers (b) en fonction du temps	137
Figure 113- DTG des échantillons de la pâte de référence P0_0,5 (a) et la pâte avec 30% de sédiment flash P30_S2-1F_0,5 (b) à l'échéance de 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours	139
Figure 114-DTG des échantillons de la pâte de référence P0_0,4 à l'échéance 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours	140
Figure 115- Comparaison des courbes DTG relatives aux deux méthodes utilisées pour l'arrêt de l'hydratation, la pâte de référence (P0_0,5) analysée à 256 jours (a) et la pâte avec 30% de sédiment flash (P30_S2-1F_0,5) analysée à 277 jours (b)	142
Figure 116- Différence entre l'utilisation de 75 ml ou 100 ml d'isopropanol (différentielle de l'analyse TG de la pâte P30_S2-1B_0,4_C=0,7% à 24 heures (a) ; 3 jours (b) ; 7 jours (c) et 450 jours (d))	144
Figure 117- Différentielle de l'analyse TG de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2%	145
Figure 118- DTG des 3 échantillons appartenant à une même gâchée de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% fabriquée le 02/11/2020 à l'âge de 182 jours (a), un zoom sur la plage 0°C -200°C (b) et un zoom sur la plage 350°C-500°C (c)	147
Figure 119- DTG des 3 échantillons appartenant à une même gâchée de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% fabriquée le 10/11/2020 à l'âge de 182 jours (a), un zoom sur la plage 0°C -200°C (b) et un zoom sur la plage 350°C-500°C (c)	149
Figure 120- DTG des pâtes P30_S2-1F_0,4_A=1,2% appartenant à deux gâchées différentes, une fabriquée le 02/11/2020 et une autre fabriquée le 10/11/2020 à l'échéance de 182 jours	151
Figure 121- Différentielle de l'analyse TG des pâtes de liant à 24 heures (a) et à 28 jours (b)	152
Figure 122- Spectres DRX des pâtes à 28 jours	153
Figure 123- Evolution de la teneur en eau liée de la pâte de ciment à base de sédiments brut, flash et calciné de 24 heures à 182 jours (a), zoom sur la période 24 h - 28 jours (b)	155
Figure 124- Evolution de la teneur en portlandite de la pâte de ciment à base de sédiments brut, flash et calciné de 24 heures à 182 jours (a), zoom sur la période 24 h - 28 jours (b)	157
Figure 125- Corrélation entre la résistance à la compression des mortiers et la teneur en eau liée des pâtes	157

Figure 126- Essai pour l'étude du comportement mécanique et du retrait du mortier durci	159
Figure 127- Résistance en flexion des mortiers à base de sédiments comparés à celle du mortier de référence (E/L=0,5).....	160
Figure 128- Rapport de la résistance en flexion des mortiers sur celle du mortier de référence en fonction du temps	161
Figure 129- Evolution au cours du temps de la résistance à la compression des mortiers à base de sédiments en comparaison avec celle du mortier de référence (E/L=0,5)	162
Figure 130- Rapport de la résistance à la compression des mortiers sur celle du mortier de référence en fonction du temps	162
Figure 131- Résistance à la compression des mortiers à 28 jours en comparant aux classes de résistance du ciment 32,5N ; 42,5N et 52,5N.....	163
Figure 132- Résistance à la compression du mortier à 28 jours en fonction de l'affaiblissement selon la quantité de plastifiant ajouté (A et C)	164
Figure 133- Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge du mortier et de son rapport E/L.....	165
Figure 134- Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression relative du mortier de référence (M0).....	166
Figure 135- Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression relative du mortier à base de sédiment brut (M30_S2-1B)	166
Figure 136- Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression relative du mortier à base de sédiment flash (M30_S2-1F)	167
Figure 137- Corrélation linéaire entre les résistances à la compression et les masses volumiques des mortiers.....	167
Figure 138- Résistance à la traction par fendage (a) et la perte de masse des éprouvettes (b) en fonction de l'âge du mortier.....	169
Figure 139- Module de Young dynamique des mortiers	170
Figure 140- Retrait total des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (a) et les pertes de masse (b) au jeune âge	172
Figure 141- Retrait total des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (a) et les pertes de masse (b) à long terme	173
Figure 142- Retrait endogène des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% au jeune âge.....	174
Figure 143- Retrait endogène des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% à long terme	175

Figure 144- Déformation des mortiers M30_S2-1F_0,5_A=1,2% (a) et ses pertes de masse (b) sous l'effet de différent type de cure	176
Figure 145- Essais de durabilité menés sur les mortiers durcis.....	178
Figure 146- Porosité accessible à l'eau des éprouvettes 4x4x4 cm ³ (Séchage à 105°C)	179
Figure 147- Masse volumique des éprouvettes 4x4x4 cm ³ (Séchage à 105°C)	179
Figure 148- Porosité accessible à l'eau des éprouvettes $\phi= 4$ cm et h= 6 cm (Séchage à 45 °C).....	180
Figure 149- Porosité des mortiers obtenue avec un séchage à 45 °C (Eprouvettes $\phi= 4$ cm et h= 6 cm) et à 105 °C (Eprouvettes 4 x 4 x 4 cm ³)	181
Figure 150- Porosité des mortiers obtenue avec un séchage à 45 °C et à 105 °C (Eprouvettes $\phi= 11$ cm et h= 2 cm) à 28 jours de la cure.....	181
Figure 151- Corrélation linéaire entre les résistances à la compression et les porosités accessibles à l'eau des mortiers (les 3 points correspondent aux échéances d'essai 7 ; 28 et 56 jours)	182
Figure 152- Isothermes d'adsorption-désorption des pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à l'âge de 3 jours (a) et 182 jours (b) ; dégazées à 40 °C pendant 16 h	183
Figure 153- Volume cumulé des pores dans les pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à l'âge de 3 jours et 182 jours; dégazage à 40 °C pendant 16 h	184
Figure 154- Effet de la température de dégazage (40 °C et 105 °C) sur des volumes des pores cumulés des pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à 3 jours (a) et à 182 jours (b)	186
Figure 155- Evolution de la concentration en chlorures pour les mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	187
Figure 156- Coefficient de diffusion effective D_{eff} des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	187
Figure 157- Teneur en chlorures totaux, libres et liés des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	188
Figure 158- Perméabilité intrinsèque K_{int} et porosité accessible à l'eau ϵ (séchage à 45 °C) des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	189
Figure 159- Corrélation entre la perméabilité et la porosité accessible à l'eau des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%.....	189
Figure 160- Variation de masse due au pré-conditionnement des éprouvettes de mortiers pour la carbonatation initiale (0 jour).....	190
Figure 161- Perte de masse des éprouvettes de mortier due à l'étuvage pendant le pré-conditionnement.....	191

Figure 162- Gain de masse des éprouvettes de mortier dû à la conservation à $T= 20 \pm 2$ °C et $HR= 65 \pm 5$ % pendant le pré-conditionnement	191
Figure 163- Gain de masse pendant la carbonatation.....	192
Figure 164- Evolution de la résistance à la compression en fonction de la durée de carbonatation	193
Figure 165- Les surfaces mesurées, surface supérieure (H), surface inférieure (B) et surfaces latérales (C)*	193
Figure 166- Epaisseur de carbonatation accélérée des différentes surfaces exposées à 7 jours, 28 jours et 56 jours pour les mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (H : surface supérieure, B : surface inférieure et C : surfaces latérales).....	195
Figure 167- Cinétique de carbonatation accélérée des mortiers selon les surfaces exposées : surface supérieure (H), surface inférieure (B) et surfaces latérales (C) en fonction de la racine carrée du temps	196
Figure 168- Evolution de la profondeur carbonatée moyenne des mortiers en fonction de la racine carrée du temps et coefficient de carbonatation (carbonatation accélérée)	197
Figure 169- Photos de surfaces fracturées des éprouvettes après la carbonatation accélérée et après pulvérisation de la solution de phénolphthaléine	198
Figure 170- Epaisseur de carbonatation naturelle des différentes surfaces exposées 162 jours pour le mortier M0_0,5 et 151 jours pour les mortiers M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (H : surface supérieure, B : surface inférieure et C : surfaces latérales).....	199
Figure 171- Photos de surfaces fracturées des éprouvettes du mortier M0_0,5 après la carbonatation naturelle et après pulvérisation de la solution de phénolphthaléine	199
Figure 172- Photos de surfaces fracturées des éprouvettes des mortiers M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% après la carbonatation naturelle et après pulvérisation de la solution de phénolphthaléine	200
Figure 173- Evolution de l'épaisseur de carbonatation naturelle des mortiers selon les surfaces exposées : surface supérieure (H), surface inférieure (B) et surfaces latérales (C) en fonction de la racine carrée du temps.....	201
Figure 174- Evolution de la profondeur carbonatée moyenne des mortiers en fonction de la racine carrée du temps et coefficient de carbonatation (carbonatation naturelle).....	202
Figure 175- Corrélation entre la vitesse de carbonatation accélérée et celle de la carbonatation naturelle en fonction des surfaces exposées (H : Haut, B : Base et C : Côtés)	203
Figure 176- Corrélation entre la vitesse de carbonatation accélérée et la vitesse de carbonatation naturelle (Valeurs moyennes)	204

Figure 177- Régressions linéaires de l'évolution de la profondeur de carbonatation naturelle des mortiers sans cure (valeur moyenne des 4 surfaces exposées)	205
Figure 178- Ensemble de l'agitateur (a) et palette en hélice (b) utilisés pour la fabrication de la pâte	222
Figure 179- Malaxeur (a) et la table à choc (b) utilisés pour la fabrication et la mise en place du mortier.....	223
Figure 180- Perméabilité apparente des mortiers de référence M0_0,5 à 7 ; 28 ; 56 et 91 jours	224
Figure 181- Perméabilité apparente des mortiers M0_S2-1F_0,5_A=1,2% à 7 ; 28 ; 56 et 91 jours	225
Figure 182- Différentielle de l'analyse TG de la pâte de référence P0_0,5 en utilisant le premier protocole d'arrêt hydratation à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours	226
Figure 183- Différentielle de l'analyse TG de la pâte en utilisant le premier protocole d'arrêt hydratation : P10_S2-1B_0,5 (a) ; P20_S2-1B_0,5 (b); P30_S2-1B_0,5 (c); P10_S2-1F_0,5 (d); P20_S2-1F_0,5 (e) et P30_S2-1F_0,5 (f) à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours.....	227
Figure 184- Différentielle de l'analyse TG de la pâte en utilisant le premier protocole d'arrêt hydratation : P10_S2-2B_0,5 (a) ; P20_S2-2B_0,5 (b); P30_S2-2B_0,5 (c); P10_S2-2F_0,5 (d); P20_S2-2F_0,5 (e) et P30_S2-2F_0,5 (f) à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours.....	228
Figure 185- Différentielle de l'analyse TG de la pâte de référence P0_0,4 en utilisant le deuxième protocole d'arrêt hydratation à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours	229
Figure 186- Différentielle de l'analyse TG de la pâte en utilisant le deuxième protocole d'arrêt hydratation : P30_S2-1B_0,4 (a) ; P30_S2-1B_0,4_C=0,7% (b); P30_S2-1F_0,4 (c); P30_S2-1F_0,4_C=0,35% (d); P30_S2-1F_0,4_A=1,2% (e) à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours	230
Figure 187- Observation sur l'évolution d'hydrates sur des variétés de pâtes en utilisant le deuxième protocole d'arrêt hydratation à 24 heures ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours	234
Figure 188- Variation de masse des mortiers due au pré-conditionnement des éprouvettes de la carbonatation accélérée	236

Liste des tableaux

Tableau 1- Synthèse des méthodes pour la caractérisation des matières organiques MO (Hamouche, 2018)	7
Tableau 2- Sédiments de différentes origines et leurs principaux minéraux	9
Tableau 3- Seuils limites des éléments traces (en mg/ kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)	10
Tableau 4- Effet des métaux lourds dans la fabrication du clinker (Dalton et al., 2004)	10
Tableau 5- Composition du mélange utilisé (Kamali-Bernard et al., 2008)	11
Tableau 6- Récapitulatif de la littérature des températures et des durées de calcination optimales pour l'activation des argiles	18
Tableau 7- Récapitulatif de la littérature des températures de déshydroxylation de la kaolinite, de la muscovite et de l'illite	21
Tableau 8- Modifications physiques de l'illite en fonction de la température de calcination (Grim et Bradley, 1940)	24
Tableau 9- Synthèse des résistances en compression relatives à 28 jours de matériaux cimentaires avec une substitution partielle du ciment par du sédiment (brut ou calciné).....	27
Tableau 10- Exemple de composition minéralogique d'un clinker portland (Taylor, 2003).....	29
Tableau 11- Volume molaire de la calcite, de l'aragonite, de la vaterite et de la portlandite (Houst et Wittmann, 1989) et le système cristallographique correspondant (Taylor, 2003).....	44
Tableau 12- Notation des sédiments bruts et calcinés	53
Tableau 13- Composition minéralogique du ciment portland CEM I 52,5 utilisé	53
Tableau 14- Formulation de la pâte d'essai R3-eau liée du groupe RILEM TC-TRM (Phase I)	63
Tableau 15- Formulation de la pâte d'essai R3-eau liée de groupe RILEM TC-TRM (Phase II).....	63
Tableau 16- Résumé des différences entre la phase I et la phase II pour le test eau liée R3	64
Tableau 17- Formulation des pâtes de ciment avec et sans sédiment pour l'étude de la réactivité.....	66
Tableau 18- Formulations des mortiers.....	69
Tableau 19- Récapitulatif des formulations, les échéances d'essai et les dimensions des échantillons pour les essais sur mortier frais.....	70
Tableau 20- Récapitulatif des formulations, les types de cure, des échéances d'essai et des dimensions des éprouvettes pour les essais mécaniques et les essais de durabilité ..	74

Tableau 21- Les conditions environnementales pendant la période de pré-conditionnement et de carbonatation.....	85
Tableau 22- Propriétés physico-chimiques du sédiment brut S2-1B	89
Tableau 23- Formules chimiques et fichiers JCPDS correspondant aux minéraux présents dans le sédiment brut (S2-1B)	94
Tableau 24- Résultat quantitatif des teneurs en minéraux dans le sédiment brut (S2-1B)	101
Tableau 25- D10, D50 et D90 du ciment, sédiments bruts et calcinés	103
Tableau 26- Types de distribution granulométrie et classification de populations des particules de sédiments S1-1, S2-1 et S2-2.....	104
Tableau 27- Résultats de surfaces spécifiques, volume d'adsorption cumulé et diamètre moyen des pores mesurés sur les sédiments bruts et calcinés.....	108
Tableau 28- Masses volumiques absolues du ciment et des sédiments utilisés.....	108
Tableau 29- Teneur en eau et teneur en MO des sédiments	109
Tableau 30- Teneur en calcite mesurée par calcimétrie de BERNARD.....	110
Tableau 31- pH et teneur en chlorures libres, liés et totaux dans les sédiments bruts et calcinés	110
Tableau 32- Teneur maximale en chlorures du béton (NF EN 206, 2014).....	111
Tableau 33- Teneurs maximales de sédiment pouvant être utilisées en fonction de l'application de béton.....	113
Tableau 34- Constituants chimiques des sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H	114
Tableau 35- Quantité massique [%] des éléments chimiques de sédiment brut (S2-1B) et sédiment flash (S2-1F) par analyse XRF et MEB-EDS	121
Tableau 36- Affaissement du mortier de référence à base de ciment CEM I et des mortiers à base de sédiments.....	132
Tableau 37- Temps de début de prise et fin de prise des mortiers	133
Tableau 38- Résultats de test chapelle modifié de sédiments brut (S2-1B), flash (S2-1F) et calciné au four 1H, 2H et 5H (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H ; S2-1RR_5H) exprimés en quantité de Ca(OH) ₂ fixée en [mg] par 1g de sédiment.....	136
Tableau 39- Chaleur d'hydratation cumulée des mortiers à 1J ; 3J et 7J ainsi que la température maximale atteinte pour chaque gâchée et le temps correspondant	138
Tableau 40- Teneur en eau liée de la pâte de ciment à base de sédiments entre 40 - 350 °C (la teneur en eau dans le sédiment brut est prise en compte).....	154
Tableau 41- Teneur en portlandite de la pâte de référence et de la pâte à base de sédiments (valeurs mesurées).....	154
Tableau 42- Résistance à la compression des mortiers à E/L=0,55 en [MPa].....	164
Tableau 43- Résistance à la compression des mortiers à E/L=0,6 en [MPa].....	165

Tableau 44- Rapport entre la résistance à la compression du mortier à E/L (0,55 et 0,6) et la résistance à la compression du mortier à E/L=0,5 pour les mortiers M0 ; M30_S2-1B et M30_S2-1F	166
Tableau 45- Âge des éprouvettes de mortiers au début du gain de masse	171
Tableau 46- Coefficient de carbonatation accélérée en fonction de la surface exposée et coefficient de carbonatation accélérée moyen	197
Tableau 47- Coefficient de carbonatation naturelle en fonction de la surface exposée et coefficient moyen de carbonatation naturelle.....	202
Tableau 48- Cinétique de carbonatation naturelle pour les éprouvettes avec cure ($K_{naturelle (cure)}$) et pour les éprouvettes sans cure ($K_{naturelle (sans cure)}$).....	205
Tableau 49- Produits chimiques utilisés dans le cas du test eau liée (test R3) du groupe RILEM TC-TRM.....	220

Contexte et objectifs de la thèse

Contexte et objectifs de la thèse

Contexte de l'étude

➤ **Impact environnemental de la fabrication du clinker portland**

Le béton est un matériau essentiel dans le domaine de la construction. Son importance a été renforcée avec l'augmentation de la population mondiale et l'adaptation d'un nouveau mode de vie après la dernière période industrielle. Avec la consommation croissante, l'homme s'est lancé à la recherche de nouvelles sources de matériaux au lieu de la roche naturelle ce qui est considérée comme une ressource noble non-renouvelable. Le béton, matériau artificiel est devenu le matériau le plus utilisé dans la construction. Un de ces principaux constituants est le ciment. Les ciments les plus largement utilisés dans le monde contiennent essentiellement du clinker portland.

La fabrication du clinker portland nécessite l'extraction et l'utilisation de matières premières de carrières non renouvelables (argile et calcaire) suivi d'une cuisson à très haute température (1450 °C). Ce procédé industriel consomme ainsi une quantité importante de minéraux naturels et de ressources énergétiques (énergie fossile, etc...). De plus, la décarbonatation du calcaire pendant la cuisson à 1450 °C entraîne un fort rejet de gaz carbonique CO₂ dans l'atmosphère. La fabrication d'une tonne de clinker (composant majoritaire du ciment portland, teneur massique > 95 %) entraîne un peu moins d'une tonne d'équivalent CO₂. D'après les données de DATA LAB, 2020, les émissions mondiales de CO₂ ont atteint en 2017 37,1 milliards de tonnes en provenance de la combustion de charbon (39 %), du pétrole (31 %), du gaz naturel (18 %) et le reste provenant de la combustion d'énergie dans la fabrication de ciment (12 %) (DATA LAB, 2020).

Dans le but de réduire l'impact environnemental de la fabrication du clinker portland, des nouveaux ajouts en substitution partielle du clinker dans le ciment sont de plus en plus utilisés. Parmi les plus connus, on peut citer la fumée de silice, les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, les pouzzolanes naturelles ou encore le métakaolin. Ces additions bien connues ne sont pas disponibles en quantités suffisantes pour répondre aux besoins actuels de la construction. D'autres ressources sont ainsi recherchées, étudiées et testées. En effet, le développement de nouveaux ajouts présente aujourd'hui des enjeux importants. Le cas d'ajout de type sédiment de dragage (marines et fluviaux) en est un exemple et c'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

➤ **Problématique de la gestion des sédiments**

Afin de maintenir les activités portuaires, des opérations de dragage de sédiments sont nécessaires. En France, chaque année, environ 30 millions de tonnes de sédiments sont

dragués pour maintenir des activités dans les ports. Approximativement, 90 % des sédiments dragués peuvent être de retour à la mer lorsqu'ils ne présentent pas un taux de pollution supérieur à celui défini par la réglementation Européenne et Nationale. Par contre, les 10 % restants, qui représentent à peu près 3 millions de tonnes, sont considérés comme des déchets et doivent être traités ou stockés. Or le volume annuel des sédiments à draguer continue de croître significativement et leur gestion devient de plus en plus problématique d'un point de vue à la fois environnemental et économique pour les gestionnaires des infrastructures portuaires et fluviales. En 2008, le volume de sédiments dragués en France métropolitaine était de 23,2 millions de tonnes ce qui était en légère diminution de 3,6 % par rapport au volume enregistré en 2007 (Leguyader and Colin, 2012). Le volume de sédiments dragués en 2017 était de 30,49 millions de tonnes. Une synthèse de l'évolution des sédiments de dragage peut être faite à partir des données fournies dans les rapports annuels du CEREMA (Cerema, 2020a, 2020b, 2019, 2018, 2017a, 2017b; El Fadili et Messenger, 2015; Leguyader, 2013; Leguyader et Colin, 2012). La Figure 1 présente l'évolution massive de sédiments dragués en France entre 2008 et 2017. Devant les réglementations de plus en plus exigeantes quant au stockage et au traitement des sédiments de dragage, des voies de valorisation sont de plus en plus recherchées.

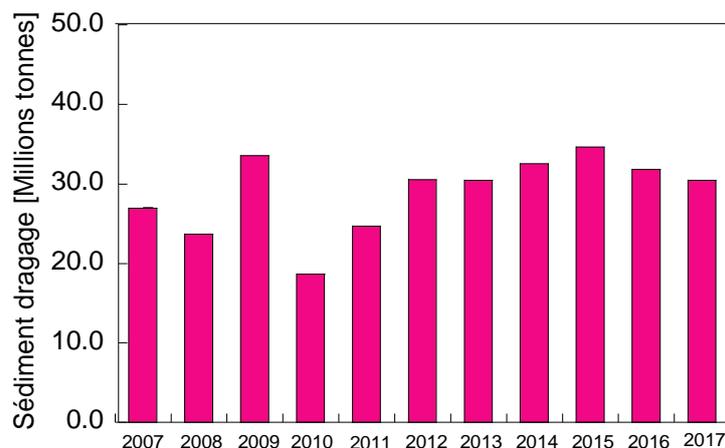


Figure 1- Evolution de la quantité de sédiments dragués chaque année en France de 2007 jusqu'à 2017 (graphe construit à partir des données des rapports annuels du CEREMA)

La région Bretagne, possédant un nombre important de ports maritimes et fluviaux et d'un barrage, est confrontée également à la problématique de la gestion de ses sédiments, notamment ceux de l'estuaire de la Rance. En effet, la mise en service en 1967 du barrage et de l'usine marémotrice de la Rance situés à l'embouchure de l'estuaire de la Rance, entre Saint-Malo et Dinard (région Bretagne), ont provoqué une aggravation assez sensible du phénomène naturel de sédimentation affectant partiellement la navigation et l'accès aux mouillages et à la baignade dans des zones envasées (Caude et al., 2017).

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'inscrit.

Objectifs

Cette thèse s'inscrit dans les deux contextes présentés auparavant et a pour principal objectif d'étudier le potentiel de l'utilisation du sédiment de la Rance, considéré comme déchet, dans la production d'un liant à plus faible impact environnemental que le ciment portland. Une étude antérieure sur ce même sédiment nous a montré que celui-ci n'est pas réactif à l'état brut et qu'une calcination statique à 650 °C permettait d'améliorer sa réactivité dans une certaine mesure (Dang, 2011; Dang et al., 2013). Avec une calcination à 850 °C les résultats en termes de résistance à la compression sur mortier n'étaient pas satisfaisants. Dans cette thèse, on recherche à améliorer la réactivité du sédiment tout en limitant son impact environnemental notamment en termes d'émission de CO₂. Ainsi et contrairement aux températures de calcination généralement utilisées dans littérature (supérieures à 800 °C), nous limiterons la température de cuisson à 700 °C. Aussi, nous explorerons deux modes de calcination, la calcination statique très largement étudiée dans la littérature et la calcination flash qui est très rarement étudiée. Dès lors, plusieurs questions se posent :

- Quel est l'impact du mode de calcination (statique et flash) sur les propriétés physiques et minéralogiques du sédiment étudié ?
- Le sédiment est-il compatible avec la matrice cimentaire à base de ciment portland ?
- Quel est l'effet de la calcination et du mode de calcination sur la réactivité du sédiment ?
- Quel est l'impact de la calcination du sédiment sur le développement des propriétés mécaniques ?
- Quel effet sur la durabilité du matériau cimentaire ?

Organisation du manuscrit

Le manuscrit de thèse est structuré en 6 chapitres :

- Le chapitre 1 est composé d'une synthèse bibliographique permettant au lecteur d'avoir les éléments nécessaires à la compréhension du manuscrit. Elle permet de situer le travail de thèse par rapport à l'état de l'art actuel relatif à l'utilisation des sédiments comme matériaux de construction.
- Le chapitre 2 décrit les sédiments étudiés, leur origine, leur prétraitement et détaille les deux modes de cuisson adoptés (statique et flash). Les autres matériaux utilisés pour l'étude de la réactivité, du développement des propriétés mécaniques ainsi que de la durabilité sont également présentés. Les méthodes expérimentales sont ainsi présentées en détails.
- Le chapitre 3 est consacré aux résultats des analyses de caractérisation physico-chimique et minéralogique du sédiment. La composition minéralogique

du sédiment brut est déterminée en combinant plusieurs techniques (ATG, DRX, et analyses de cartographies MEB). L'effet du mode de calcination sur les propriétés physico-chimiques telles que la distribution granulométrique et la surface spécifique BET est discuté. L'effet de la calcination sur la minéralogie et sur la déhydroxylation du sédiment est également analysé.

- Le chapitre 4 traite de la réactivité du sédiment et de l'effet de la calcination et du mode de calcination sur cette réactivité. Cette dernière est d'abord étudiée vis-à-vis d'essais normalisés existants basés sur la mesure de la consommation de la chaux hydratée : essai Chapelle modifié et essai de réactivité R3-eau liée. La réactivité dans la matrice cimentaire est ensuite étudiée sur des pâtes de ciment et des mortiers.
- Le chapitre 5 étudie l'effet de l'ajout du sédiment sur le comportement à l'état frais et ensuite à l'état durci de mortiers. Un pourcentage de substitution du ciment CEM I 52,5 par 30 % de sédiment est retenu. L'influence de la calcination sur le comportement mécanique (en compression et en traction) ainsi que sur les variations dimensionnelles est étudié.
- Le chapitre 6 est consacré à l'étude de l'effet de l'ajout du sédiment ainsi que l'effet de la calcination flash sur la durabilité du mortier. Plusieurs indicateurs de durabilité (porosité, coefficient de migration et perméabilité) sont considérés. Enfin, l'effet de la carbonatation accélérée à 3 % de CO₂ sur les mortiers à base de sédiments bruts et calcinés est étudié. Les résultats sont comparés au cas d'une carbonatation naturelle.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

Chapitre 1: Synthèse bibliographique

Dans cette synthèse bibliographique, les informations nécessaires à la compréhension de base sur les sédiments, leur origine et leurs caractéristiques physiques et minéralogiques sont fournies. Une attention particulière est donnée aux argiles présentes dans les sédiments et à leur activation en fonction de leur minéralogie. Les voies de valorisation des sédiments en Génie Civil étudiées dans la littérature sont également présentées. Ensuite, des généralités sur l'hydratation du ciment portland et son interaction avec le sédiment sont fournies. Une dernière section est consacrée au volet durabilité et particulièrement à certains indicateurs de durabilité et au phénomène de carbonatation qui seront étudiés dans la thèse.

1.1.Généralités sur les sédiments

1.1.1.Définition

Le sédiment est le résultat d'une sédimentation des particules issue de l'érosion ou l'altération du sol et de la roche et transportées par le courant d'eau ou la pluie. Les caractéristiques du sédiment dépendent du courant d'eau, de la taille des grains, du taux de sédimentation, et de la profondeur de milieu où il se trouve ; par exemple une mer ou une rivière. On peut distinguer les sédiments marins des sédiments fluviaux. Le sédiment marin contient en plus une forte teneur en sel. Des réactions chimiques telles que la dissolution, l'oxydo-réduction, l'hydrolyse, l'hydratation et la décarbonatation peuvent avoir lieu sous l'effet d'altération par l'eau (Beauchamp, 2005), ce qui peut former de nouveaux minéraux.

1.1.2.Constituants des sédiments

1.1.2.1. L'eau dans les sédiments

La teneur en eau d'un sédiment est très variable et dépend de ses conditions de dragage ainsi que de ses conditions de stockage. D'après Marot (1997), l'eau du sédiment est divisée en 4 catégories : l'eau capillaire, l'eau libre, l'eau liée, et l'eau de constitution (Hamouche, 2018) comme le montre la Figure 2.

- **Eau libre** : c'est l'eau qui circule librement dans les macroporosités de sédiment et elle peut être écartée par une décantation simple (Marot, 1997). Dans le cas de sédiments marins, la décantation est recommandée pour éliminer les chlorures libres pour une application dans la construction et notamment en béton armé (Dang et al., 2013).
- **Eau capillaire** : c'est l'eau qui se situe dans l'espace inter-granulaire. L'eau capillaire du sédiment circule dans les microporosités du milieu.

- **Eau liée** : c'est l'eau qui est fixée à la surface des grains du sédiment grâce aux forces intermoléculaires. Elle correspond aux deux catégories de l'eau, hygroscopique et pelliculaire (Marot, 1997).
- **Eau de constitution** : c'est l'eau chimiquement liée qui entre dans la composition chimique du matériau. Cette eau n'est accessible que par des procédés thermiques poussés (Marot, 1997).

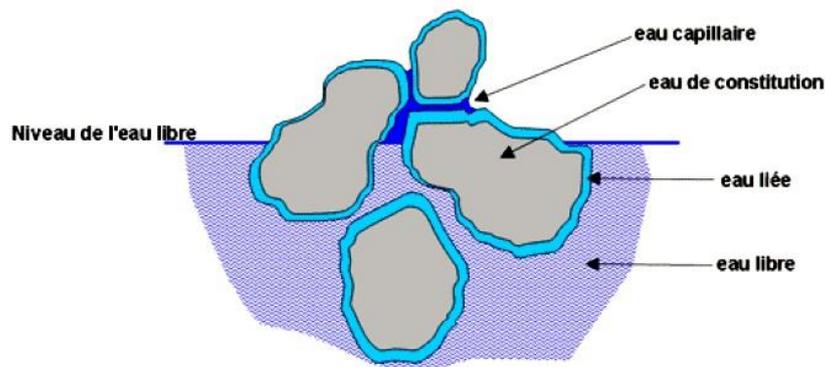


Figure 2- Les différentes catégories d'eau dans le sol (Hamouche, 2018; Marot, 1997)

1.1.2.2. La matière organique dans les sédiments (MO)

Dans le sédiment, il existe une fraction de matière organique (ou matière sèche) qui est normalement un constituant ubiquiste des roches sédimentaires ; au même titre que les minéraux ou les débris de végétations, d'organismes et de coquillages. En général, la matière organique peut être divisée en deux catégories (Colin, 2003) :

- **La substance non humique** : représente les éléments avec une structure simple connue dans la biochimie ou la chimie classique. Elles sont composées d'enzymes, de protéines, d'acides organiques, de glucides, de polysaccharides, de lignines, de lipides, de pigments, de résines et de tannins.
- **La substance humique** : représente généralement entre 85% et 90% de la matière organique totale. Sa structure est très hétérogène et complexe composée d'un assemblage complexe de groupes fonctionnels organiques, considérés comme ayant un squelette aromatique avec de nombreux substituants aliphatiques.

La matière organique peut être caractérisée par des méthodes thermiques ou chimiques. Le Tableau 1 résume les méthodes, les normes, et les protocoles utilisés pour la caractériser (Hamouche, 2018).

Méthode	Norme/protocole	But
Thermique	XP P94-047	Détermination de la teneur pondérale des MO par calcination

	NF EN 15169	Détermination de la perte au feu des déchets, des boues et des sédiments
	ASTM D2974	Détermination de la teneur pondérale des MO par perte au feu des déchets et sols organiques
	NF EN 15936	Détermination de la teneur en carbone organique total (COT) par combustion sèche
	NF ISO 10694	Dosage en carbone organique et du carbone total après combustion sèche
Chimique	NF P94-055	Méthode de détermination de la teneur en MO
	NF EN 13137	Dosage du carbone organique total dans les déchets, les boues et les sédiments
	NBN 589-207-3	Oxydation chimique des MO avec l'eau oxygénée
	NF EN 1744-1+A1	Détermination qualitative de la teneur en acide fulvique
	NF ISO 14235	Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique
	Méthode Walkley-Black	Mesure du carbone organique

Tableau 1- Synthèse des méthodes pour la caractérisation des matières organiques MO (Hamouche, 2018)

Plusieurs études ont soulignées l'influence de la teneur en matière organique sur le temps de prise des matériaux cimentaires, généralement un retard est noté, mais également sur le développement des propriétés mécaniques (Beddaa et al., 2019; Cabane, 2004; Levacher et al., 2006).

Levacher et al. (2006) ont travaillé sur des sédiments marins, qui sont peu ou pas pollués, pour une valorisation en technique routière. Une baisse de résistance mécanique est observée lorsque la fraction de MO contenue dans le mortier augmente. Beddaa et al. (2019) ont également confirmé la baisse de la résistance mécanique lorsque la teneur en substance humique dans la formulation du matériau cimentaire augmente (Figure 3(a)). Avec un pourcentage maximal en substance humique (30 %), la résistance en compression vaut 0 MPa à 7 jours dû à un retard de prise très conséquent.

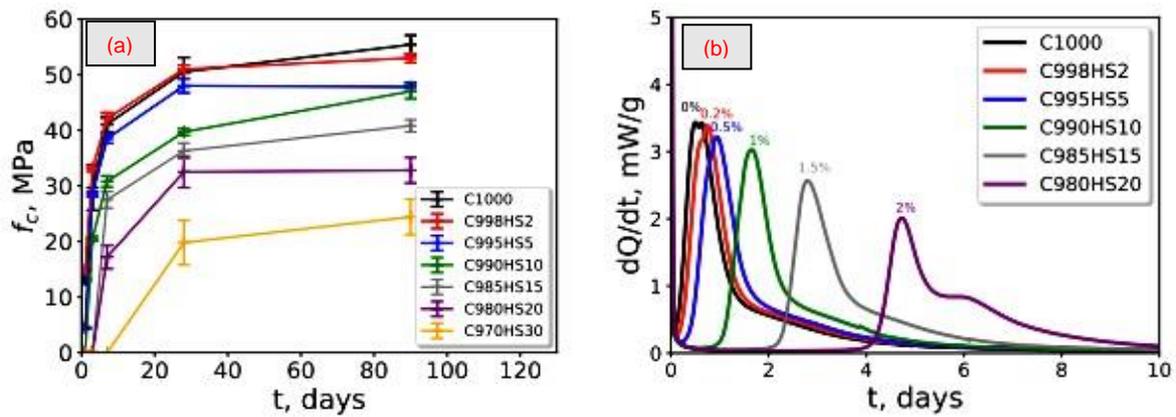


Figure 3- Résistance en compression d'une pâte de ciment contenant différentes quantités de substance humique (a) et les flux thermiques mesurés par calorimètre isotherme (b) à E/L=0,5 (Beddaa et al., 2019)

1.1.2.3. Les principaux minéraux dans les sédiments

Le sédiment est généralement constitué de nombreux et divers minéraux tels que des micas (muscovite ; biotite), des argiles (kaolinite ; illite ou montmorillonite ainsi que des minéraux de la famille des chlorites), du quartz, ainsi que des carbonates de calcium (calcite, aragonite ou vaterite). Le Tableau 2 synthétise des études récentes sur les constituants des sédiments de différentes origines. La composition d'un sédiment d'une même origine peut être variable si le prélèvement est effectué en différents endroits ou en différentes périodes. Le Tableau 2 illustre ce constat et montre la variabilité du sédiment du port de Dunkerque d'après une première étude en 2008 (Kamali-Bernard et al., 2008) et une seconde en 2017 (Amar et al., 2017a).

Origine	Pays	Minéraux	Auteurs
Sédiment dragué du Port de Dunkerque	France	Aragonite Calcite Chlorite Halite Illite Phillipsite Quartz Rutile	(Kamali-Bernard et al., 2008)
Sédiment du réservoir Shihmen	Taiwan	Chlorite Feldspath Illite Quartz	(Tang et al., 2011)
Sédiment dragué du Port d'Anvers	Belgique	Calcite Illite Kaolinite Quartz	(Snellings et al., 2016)

Sédiment dragué du réservoir Klusov (SK) et Ruzin (SR)	Slovaquie de l'est	Albite Clinochlore Muscovite Nontronite Quartz	(Junakova et Junak, 2017)
Sédiment dragué du Port de Dunkerque	France	Chaux Calcite Halite Hemihydrate Kaolinite Muscovite Quartz	(Amar et al., 2017a)
Sédiment du Port de Safi	Maroc	Calcite Dolomite Quartz	(Loudini et al., 2020)

Tableau 2- Sédiments de différentes origines et leurs principaux minéraux

1.1.2.4. *Polluants organiques*

Les sédiments peuvent contenir différents polluants organiques généralement dus aux activités industrielles et humaines, tels que les PCB (polychlorobiphényles), les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et les TBT (tributylétains) (Dang, 2011).

1.1.2.5. *Métaux lourds*

Les seuils limites en métaux lourds dans les sédiments sont définis dans l'arrêt du 14 juin 2000, mis à jour le 09 août 2006 et puis le 30 juin 2020 (LEGISFRANCE, 2006). Il distingue deux niveaux de contamination N1 et N2. Le niveau N1 correspond au seuil autorisé (en mg/kg) de métaux lourds au-dessous duquel aucun impact environnemental n'est détecté pour le sédiment dragué, utilisé, et rejeté dans la mer. Lorsque le seuil dépasse le niveau N2, le rejet du sédiment dans la mer est interdit, le sédiment doit dans ce cas être stocké ou valorisé.

Les principaux métaux lourds retrouvés dans les sédiments sont le plomb, le chrome, le zinc, le cuivre, l'arsenic, le cadmium et le mercure (Dang, 2011). Ils sont principalement dus aux activités industrielles locales. Des essais de lixiviation permettent de déterminer si le sédiment est peu ou très pollué.

La présence de certains métaux lourds peut affecter l'hydratation du matériau cimentaire. Lorsque le sédiment est utilisé comme matière première dans la fabrication du clinker, la présence de métaux lourds peut avoir des effets sur le procédé industriel et sur les propriétés du clinker. Dalton et al. (2004) ont synthétisé ces effets comme le montre le Tableau 4. Notons par exemple l'effet de la présence d'une teneur élevée en CdO dans le clinker qui entrainerait un retard de l'hydratation mais qui n'a en revanche pas d'effet sur la résistance

mécanique. La présence du chrome réduirait la viscosité du clinker fondu et s'incorporerait dans les phases du clinker, ce qui a pour conséquence une accélération de l'hydratation de la pâte de ciment et en même temps une amélioration de sa résistance au jeune âge.

Eléments traces	Niveau N1	Niveau N2
Arsenic	25	50
Cadmium	1,2	2,4
Chrome	90	180
Cuivre	45	90
Mercure	0,4	0,8
Nickel	37	74
Plomb	100	200
Zinc	276	552

Tableau 3- Seuils limites des éléments traces (en mg/ kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

Elément chimique	Son effet sur les propriétés du ciment
Cd	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration de Cd dans le clinker est décroissante avec l'augmentation de Cl dans le four durant la fabrication. • Une teneur élevée de CdO dans le clinker entraîne un retard de l'hydratation mais aucun effet sur la résistance
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Réduit la viscosité du clinker fondu et s'incorpore dans les phases du clinker, accélère l'hydratation de la pâte de ciment et en même temps améliore la résistance au jeune âge (pour le ciment à haute résistance).
Cu	<ul style="list-style-type: none"> • Son effet varie, dépend de sa forme (Oxyde, sel ou sulfite), accumulé dans la poussière de clinker.
Pb	<ul style="list-style-type: none"> • Volatile, sorti comme des fines et peut être cumulé dans le clinker avec aucun effet négatif si < 70 ppm.
Zn	<ul style="list-style-type: none"> • 80-90 % de ZnO est dans le clinker, le reste est cumulé sous forme de poussière dans le four.

Tableau 4- Effet des métaux lourds dans la fabrication du clinker (Dalton et al., 2004)

1.2.Voies de valorisation des sédiments en Génie Civil

Diverses études ont été réalisées ces dernières années afin de caractériser et valoriser les sédiments naturels. Plusieurs voies de valorisation comme matériau de construction ont

été étudiées. Ces études concernent la réutilisation du sédiment comme matériau alternatif dans la construction routière (Kamali-Bernard et al., 2008; Loudini et al., 2020; Wang et al., 2016), dans la production de la brique (Hamer et Karius, 2002; Lafhaj et al., 2008; Samara et al., 2009), dans la fabrication d'agrégats légers (Chen et al., 2012), et du clinker portland (Aouad et al. 2012, et Faure 2017) et enfin comme addition minérale au ciment et notamment le ciment portland (Beckstrom et al., 2014; Dang et al., 2013; Juenger et al., 2019; Skibsted et Snellings, 2019; Snellings et al., 2017, 2016).

1.2.1. Réutilisation dans la construction routière

Une chaussée routière est composée de 4 couches : une couche de forme, une couche de fondation, une couche de base et une couche de surface (Cimbéton T50, 2000).

Kamali-Bernard et al. (2008) ont étudié le sédiment non-contaminé du port de Dunkerque pour une utilisation dans la couche de fondation et la couche de base des chaussées routières. Premièrement, le sédiment a été caractérisé d'un point de vue physique et minéralogique. La problématique d'une grande teneur en eau a été discutée. Un protocole de drainage en quatre étapes pour éliminer l'eau ainsi que le sel du sédiment a été proposé. Après le drainage, trois formulations (A, B et C) avec un pourcentage de sédiment de 27 % ont été identifiés. La composition de ces formulations est résumée dans le Tableau 5. La teneur en eau optimum pour le compactage (essai Proctor) et les propriétés mécaniques (Résistance à la traction directe et module d'élasticité) ont été aussi déterminées. Les valeurs de traction directe et de module élastique ont permis de déterminer l'application possible de chaque formulation proposée en fonction de la classification structurale. Le résultat de la Figure 4 montre la possibilité d'utiliser le mélange « B » pour les deux couches mais le mélange « C » est uniquement valable pour une utilisation dans une couche de fondation.

	Teneur en masse sèche [%]		
	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Sédiment	27	27	27
Sable dragué	37	39	39
Sable de Boulogne	28	28	28
CEM I	8	6	-
CEM II	-	-	6
W _{op} [%]	11%	9,9%	11,5%

Tableau 5- Composition du mélange utilisé (Kamali-Bernard et al., 2008)

Wang et al. (2016) ont aussi travaillé sur le sédiment de dragage du port de Dunkerque. Ils ont montré qu'avec une quantité appropriée de liant hydraulique (ROLAC®695 ou cendre volante), le sédiment était utilisable dans la couche de fondation ou la couche de base

confirmant ainsi les travaux de (Kamali-Bernard et al., 2008). En outre, dans cette étude, une certaine quantité d'eau de mer est introduite dans le mélange pour améliorer sa fluidité. Deux méthodes de compactage, statique et dynamique, ont été adoptées dans ce travail et le résultat prouve que la compaction en mode statique est mieux que celle en mode dynamique en termes de développement de la résistance mécanique.

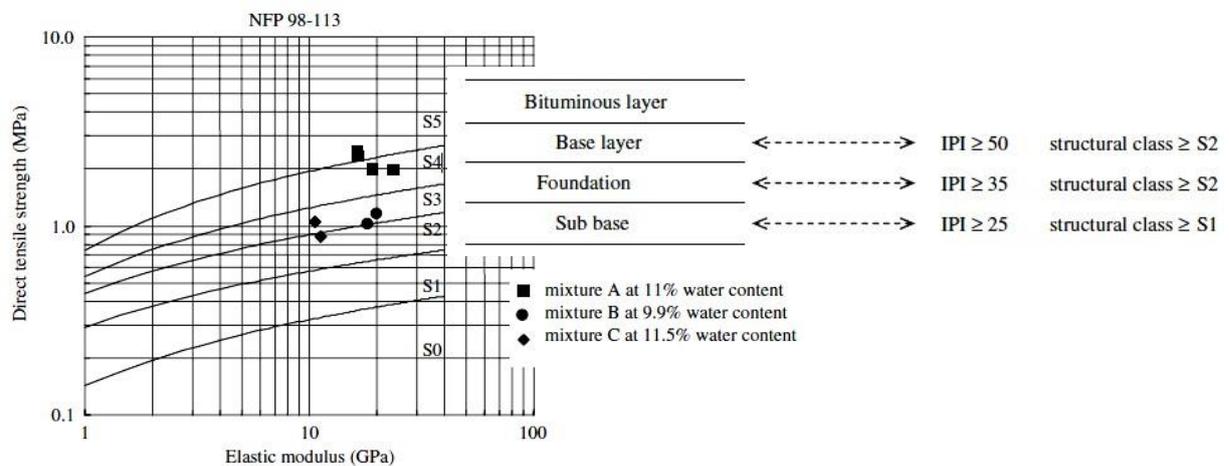


Figure 4- Classification structurale du mélange « A, B et C » pour une application en couches routières (Kamali-Bernard et al., 2008)

Loudini et al. (2020) ont étudié le potentiel de valorisation des sédiments du port de Safi au Maroc comme matériau de construction routière. Le liant hydraulique (CEM II) a été ajouté (7 %) dans le mélange pour améliorer l'agglomération des particules. Les résultats expérimentaux ont montré aussi la possibilité d'incorporer 39 % de sédiment fin avec 61 % de sédiment sableux dans le mélange pour une utilisation en couche de fondation ou en couche de base.

1.2.2. Réutilisation dans la production de briques

Dans la production de briques, la matière première est composée en grande partie d'argile. Cette argile doit posséder des propriétés spécifiques, par exemple une plasticité suffisante pour la mise en forme. La pâte de mélange ne doit être ni trop pâteuse ni trop sèche pour maintenir la forme de brique après la mise en forme. Ensuite, la brique est coupée, séchée et cuite dans un four. La présence d'espèces argileuses dans le sédiment encourage les chercheurs d'étudier la possible utilisation de ce matériau dans la filière des briques.

Hamer et Karius (2002) ont étudié la production à base de sédiments de dragage du port de Brême à une échelle industrielle. Le comportement à la lixiviation de l'arsenic a été étudié et les résultats ont montré que l'utilisation du sédiment de Brême permet d'immobiliser les métaux lourds et permet notamment la stabilisation de l'arsenic ce qui sera confirmé ensuite dans les travaux de Lafhaj et al. (2008) sur un autre sédiment. En effet, ces derniers ont travaillé sur la valorisation de sédiments pollués du Nord de la France. Le sédiment a été

soumis à un traitement thermique au-delà de 650 °C afin de décomposer la matière organique. Le résultat montre que la procédure de traitement peut stabiliser majoritairement des métaux lourds dans la matrice de sédiment. En prenant un taux de substitution par le sédiment traité entre 0 % à 45 %, la résistance en compression d'une brique diminue considérablement avec le taux de substitution mais ces valeurs restent comparables à celles de la brique standard. En se basant sur les résultats physico-chimiques et mécaniques, le taux de substitution de 35 % par du sédiment est considéré comme le taux le plus efficace dans la production de la brique. Une autre étude semblable a été effectuée par Samara et al. (2009) qui ont étudié un sédiment Belge. L'observation de la microstructure comme la porosité et la perméabilité a été aussi considérée dans ses études. Avec un taux de substitution de 15 % de sable par le sédiment traité, la microstructure de brique paraît plus dense grâce à l'effet de filler apporté par le sédiment induisant une augmentation de la résistance en compression.

1.2.3.Réutilisation comme agrégats

Deux études sur la production des agrégats légers à partir de sédiments de réservoir Shihmen au Taiwan ont été réalisées (Chen et al., 2012; Tang et al., 2011). Le sédiment a été calciné dans un four rotatif à température élevée (1200°C). Les résultats ont montré qu'en se basant sur la densité volumique, les agrégats obtenus sont conformes à la norme ASTM C330 et dépassent la valeur admissible (880 kg/m³). De plus, les résistances mécaniques du béton à base de ces granulats respectent la limite indiquée dans la norme ACI 318.

1.2.4.Réutilisation comme matière première dans la fabrication du clinker

Aouad et al. (2012) ont montré que le clinker de ciment Portland peut être synthétisé en utilisant jusqu'à 39 % d'un sédiment fluvial. Les résistances à la compression développées par ce ciment à base de sédiments étaient équivalentes à celles obtenues avec le clinker de référence étudié, voire 20 % plus élevées à long terme.

Faure (2017) a démontré que les sédiments fins de barrage peuvent être utilisés en quantité significative dans la fabrication de clinker et qu'il est possible de maîtriser la formulation des crus pour ne pas induire de spécificités.

Anger et al. (2017) ont étudié le potentiel d'incorporer le sédiment de dragage de trois réservoirs en France (RHI, ISE et GAR) dans la production du ciment portland. Le potentiel d'incorporation du sédiment variait entre 20,6 % à 31,1 % afin de rapprocher la composition chimique théorique du mélange à celui du clinker traditionnel. Le meilleur clinker obtenu est composé de 29,4 % de sédiment RHI et il est composé d'une grande proportion de C₃S (65 %), une faible proportion de C₃A (8 %) et une faible proportion de chaux vive (0,76 %).

1.2.5. Réutilisation comme substituant partiel du ciment portland

Dang et al. (2013) ont testé plusieurs formulations de mortiers dont le ciment portland a été partiellement substitué par 8, 16 et 33 % de sédiment calciné à 650 °C et 850 °C ainsi que de filler calcaire. Concernant la résistance mécanique sur mortier normalisé (NF EN 197-1, 2012), ils ont montré que le sédiment calciné à 650 °C peut se substituer partiellement au ciment portland de classe de résistance 52,5. Un taux de substitution allant jusqu'à 35 % permet d'obtenir une classe de résistance de 42,5 alors que le sédiment calciné à 850 °C ne le peut que pour un taux inférieur à 22 %. Avec 8 % de taux de substitution, la calcination à 650 °C comme à 850 °C permet de maintenir une classe de résistance de 52,5 (Figure 5).

Snellings et al. (2017) ont aussi étudié la possibilité de remplacer 20, 30 et 40 % de ciment portland par du sédiment calciné à 865 °C. La calcination adoptée est une calcination flash. Les auteurs ont montré que le développement de la résistance mécanique est relativement faible avec le taux de substitution. Néanmoins, les indices de réactivité obtenue sur mortier sont respectivement 99, 89 et 74 % pour une substitution de 20, 30 et 40 % (à 182 jours) ce qui a été expliqué par la présence d'une activité pouzzolanique du sédiment calciné.

Pour résumer, en substituant partiellement du ciment par du sédiment, deux effets sur l'hydratation et le développement de la microstructure ont lieu : l'hydratation du clinker est améliorée par l'effet filler du sédiment (plus de points de nucléation) et par la formation de nouveaux hydrates par réaction pouzzolanique.

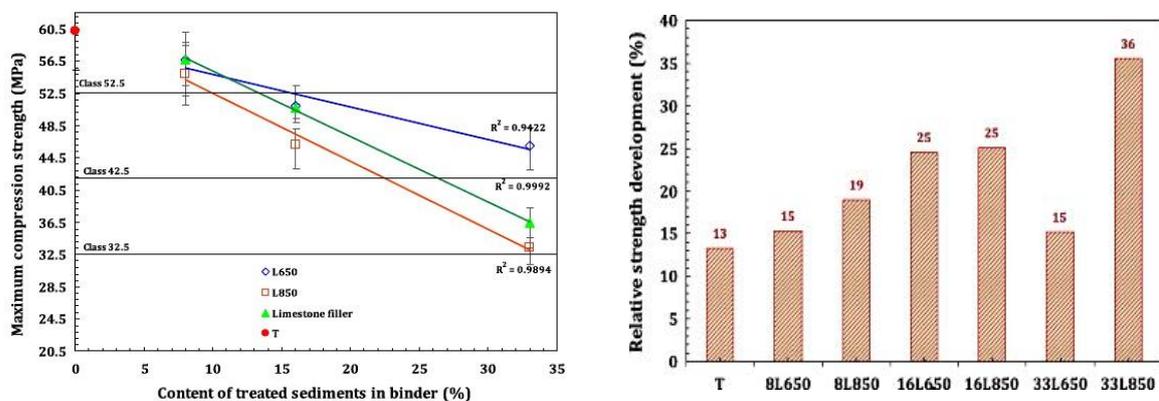


Figure 5- Résistance à la compression à 28 jours du mortier normalisé en fonction de la teneur en sédiment calciné et en filler calcaire (en substitution massique du ciment portland) (Dang et al., 2013)

1.3. Activation thermique des argiles

1.3.1. Généralités sur la structure des minéraux argileux

La structure atomique des minéraux argileux est caractérisée par une structure en feuillets. Ces feuillets sont constitués de couches tétraédriques SiO_4 notées « T » (Figure 7(a)) et de couches octaédriques d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ notées « O » (Figure 7(b)). Un tétraèdre est composé

d'un atome de silicium au milieu à équidistance de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres sont reliés entre eux en partageant des atomes d'oxygène. La couche octaédrique est un assemblage d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des groupements hydroxyles ou des atomes d'oxygène. Un octaèdre est composé d'un atome d'aluminium ou de magnésium au centre entouré de six groupements hydroxyles (ou atome d'oxygène). Les cations Al^{3+} et Mg^{2+} dans la couche octaédrique peuvent être remplacés par d'autres cations tels que du Fe^{2+} et du Zn^{2+} .

Les couches tétraédriques et octaédriques se rejoignent en partageant les oxygènes ou hydroxyles pour former ensuite le minéral argileux de type 1 :1 (**TO**) ou 2 :1 (**TOT**), ou encore 2 :1 :1 (**TOT : O**), comme le montre la Figure 6.

La Figure 6 illustre la structure atomique des principaux minéraux argileux qu'on peut trouver dans les sédiments et notamment : la kaolinite, l'illite, la famille des smectites et des chlorites.

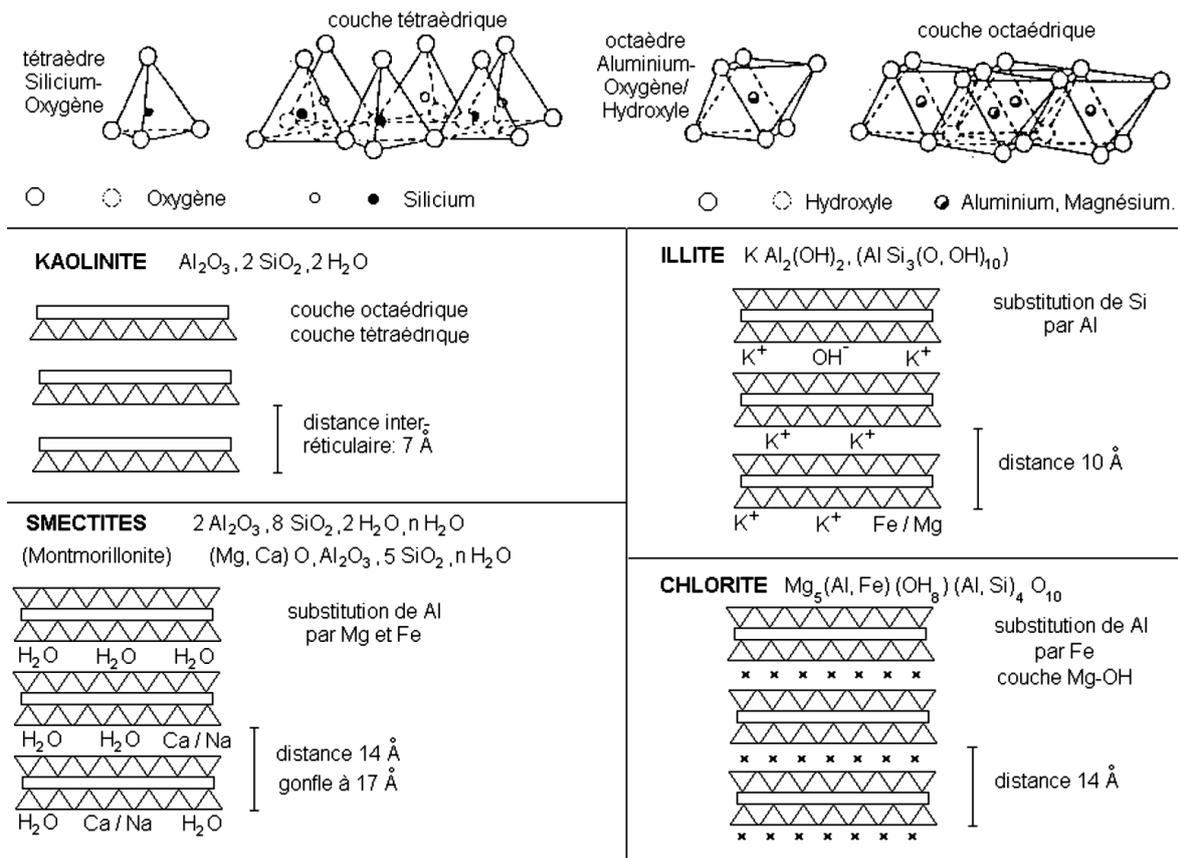


Figure 6- Représentation des couches tétraédriques et des couches octaédriques et structures des principaux minéraux argileux ; (Karam, 2019)

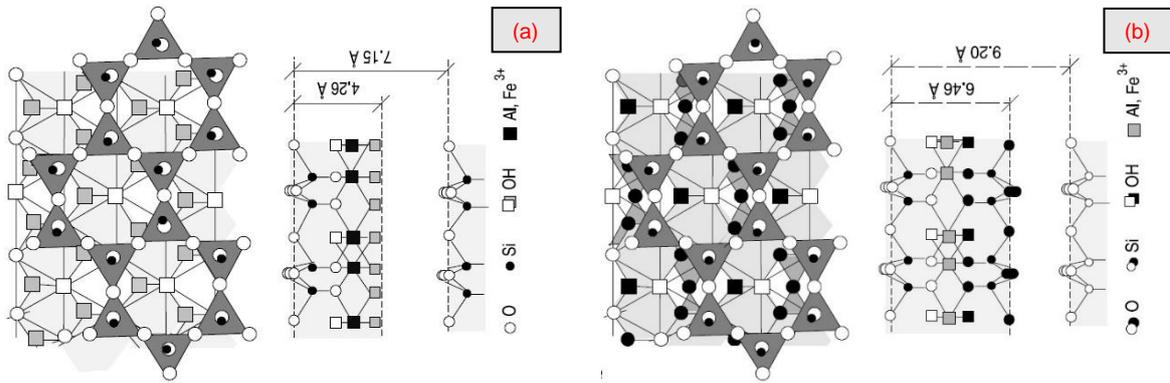


Figure 7- Structure de phyllosilicates dioctaédriques type 1:1 couche (a) et 2:1 couche (b) (Meunier, 2005)

La kaolinite est une argile de type 1:1 avec une structure TO constituée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La formule chimique de la kaolinite est $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ avec une composition chimique théorique de $\text{SiO}_2= 46,54 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3= 39,50 \%$ et $\text{H}_2\text{O}= 13,96 \%$ (Wilson, 2007). Au microscope électronique à balayage, la kaolinite paraît sous forme d'un empilement de plaques pseudo-hexagonales comme le montre la Figure 8.

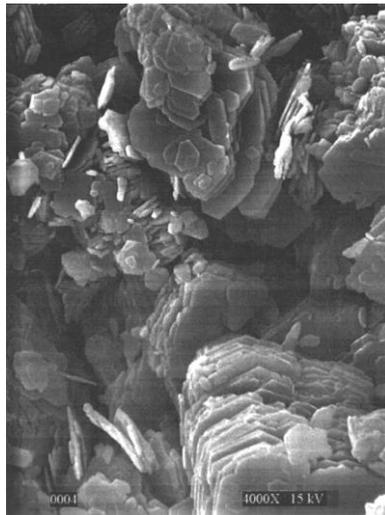
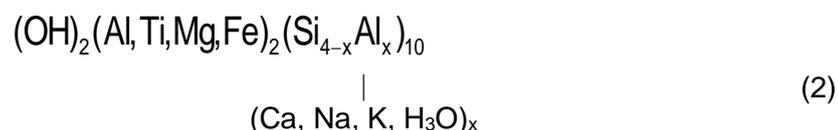


Figure 8- Image en microscopie électronique à balayage d'une kaolinite (Wilson, 2007)

L'illite est une argile de type 2:1 avec la structure TOT. Elle est constituée de deux couches tétraédriques entre lesquelles se trouve une couche octaédrique. Sa formule chimique est complexe, il est ainsi difficile de la déterminer à partir des résultats d'analyses chimiques (Brown et Norrish, 1952). La formule d'une illite avec un désordre de structure est présentée dans l'équation (1), (Millot, 1970) et sa structure la plus générale a été établie par Brown et Norrish (1952) selon la formule (2).





1.3.2. Températures optimales d'activation

Dans la littérature, la calcination est une méthode très efficace pour activer la réactivité pouzzolanique de certains matériaux, et notamment certaines argiles (Amar et al., 2017b; Dang et al., 2013; Snellings et al., 2016). En se basant sur les analyses thermiques du sédiment du piège de Lyvet, Dang et al. (2013) ont étudié les effets de la calcination à 650 et 850 °C. Les résultats ont porté sur les propriétés mécaniques du mortier en remplaçant une partie du ciment portland par du sédiment calciné. Moodi et al. (2011) ont étudié 3 différents kaolins à des températures de calcination entre 650-900 °C et ils ont démontré que la température optimale pour activer ces kaolins est comprise entre 750-850 °C. Cependant, une durée de calcination d'une heure s'est révélée insuffisante pour activer ces argiles. Par ailleurs, le mode de calcination est aussi un paramètre important, Murat et Comel (1983) ont montré que l'utilisation d'un four fixe offre de meilleurs résultats qu'un four rotatif en termes de réactivité ainsi que des propriétés mécaniques.

La température optimale de l'activation des argiles est très dépendante de la nature des minéraux présents. Le Tableau 6 regroupe les résultats de différentes études de la littérature relatives à la température optimale et la durée de calcination pour l'activation des argiles.

Auteurs	Argile	T(°C) de calcination	Durée de calcination	Optimum de température et de durée de calcination
(Ambroise et al., 1985)	Kaolinite	750	5h	750 °C
	Montmorillonite			
	Illite			
	Sol latéritique			
(Martin-Calle, 1989)	Kaolin	600, 650, 700, 750, 800, 850	2h, 5h, 24h	700 °C, 24h
	(Illite/Kaolin) pour la fabrication de brique	700, 750, 800	2h, 5h, 24h	700 °C, 24h
(He et al., 1995a)	Kaolinite	550, 650, 800, 950	100 min	650 °C
	Na-Monmorillonite	740, 830, 920		830 °C
	Ca-Monmorillonite	740, 830, 920		830 °C

	Illite	650, 790, 930		930 °C
	Sépiolite	370, 570, 830		830 °C
	Couche mixte de Mica-Smectite	560, 760, 960		960 °C
(Chakchouk-Mtibaa et al., 2006)	Kaolinite	500, 600, 700	5h	700 - 800 °C
	Illite/Monmorillonite	500, 700, 800	5h	-
(Fernandez et al., 2011)	Kaolinite	600 800	1h	600 °C
	Illite			
	Monmorillonite			
(Lemma et al., 2015)	Illite-Chlorite-Kaolinite-Muscovite	300 600 950	0,5h	950 °C
(Mohammed et al., 2016)	Illite-Chlorite-Muscovite	500	2h 3h 5h	700 °C, 5h
		600		
		700		
		800 1000		
(Trezza et al., 2018)	Kaolinite-Pyrophyllite-Illite	550, 650, 750 et 1150	90min	550-650 °C
(Du et al., 2020)	Argile marine	600, 700, 800	1h	700 °C

Tableau 6- Récapitulatif de la littérature des températures et des durées de calcination optimales pour l'activation des argiles

La calcination des argiles de type kaolinite de structure (TO) ainsi que Na-Montmorillonite, Ca-Montmorillonite, illite, sépiolite, et la couche mixte de Mica-Smectite de structure (TOT) a été étudiée par He et al. (1995a). La température d'activation des argiles de structure TOT est généralement plus élevée que celles de structure TO. Une étude récente a été réalisée sur la calcination au four d'une argile marine à 600, 700 et 800 °C avec une vitesse de 10 °C/min (Du et al., 2020). Cette argile contient 19,6 % de kaolinite. Les résultats ont montré que la calcination à 700 °C donne la meilleure hydratation et la meilleure résistance en compression (Figure 9).

En général, la température de 700 °C semble la plus adéquate pour activer les argiles.

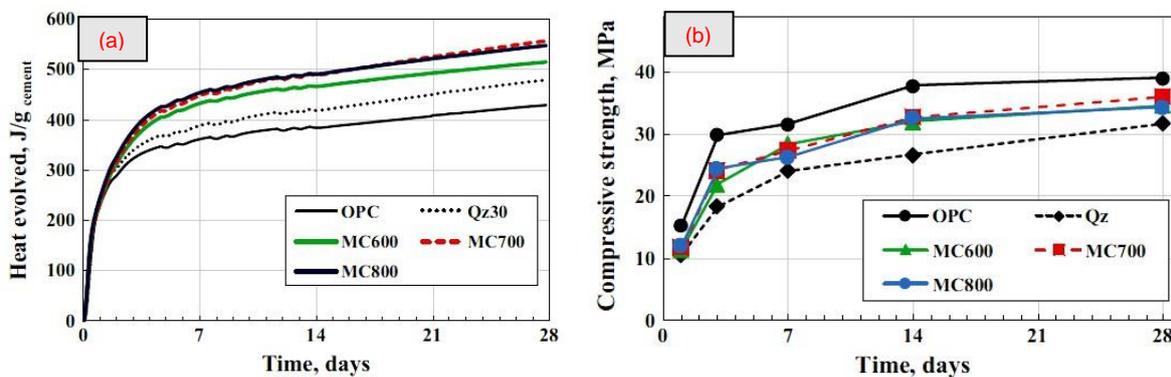


Figure 9- Chaleur d'hydratation cumulée du mortier de référence (OPC), du mortier contenant 30 % de quartz (Qz30) et des mortiers contenant 30 % des argiles calcinées à 600 °C, 700 °C et 800 °C (MC600, MC700 et MC800), analysés par essai de calorimétrie isotherme TAM (a) et résistances en compression (b) (Du et al., 2020)

1.3.3. Température de déshydroxylation des argiles et micas

La déshydroxylation est le processus de perte des groupements hydroxyle (OH) dans la structure du minéral. Des analyses thermiques ou thermogravimétriques sont souvent réalisées pour la suivre et identifier la plage de température où la déshydroxylation a lieu. Ici, les températures de déshydroxylation de diverses argiles et micas comme la kaolinite, l'illite, et la muscovite sont synthétisées et regroupées dans le Tableau 7.

Des études sur deux argiles d'Afrique du sud et de la Tanzanie ont été menées par Leo et Alexander (2020). Les résultats de l'ATG montrent que la température de déshydroxylation de la kaolinite est comprise entre 400 et 600 °C avec un pic endothermique à 498 °C pour la première kaolinite et 506 °C pour la seconde. La déshydroxylation de l'illite est également observée en considérant la perte de masse au-dessus de 600 °C. Cette hypothèse a été adoptée auparavant par Fernandez et al. (2011).

Une étude sur l'effet de deux modes différents de calcination statique à 700 °C a été faite par Konan et al. (2010). Le premier mode correspond à une calcination à 700 °C pendant un palier d'1 heure et le deuxième est sans palier. Les auteurs ont démontré que le kaolin calciné sans palier produit 64 % du métakaolin déshydroxylé alors que celui avec palier donne jusqu'à 88 % du métakaolin déshydroxylé. Ce résultat confirme que les paramètres de calcination et notamment la durée sont importants.

La température de déshydroxylation de la muscovite est plus élevée que celle de l'illite et commence à 600 °C. D'après Vedder et Wilkins, la muscovite libère 70 % de ses hydroxyles après une calcination à 600 °C pendant 760 heures (Vedder et Wilkins, 1969). De plus, la taille des grains influence aussi la température de déshydroxylation (Schomburg et Zwahr, 1997). Ces auteurs ont confirmé que la plage de température de déshydroxylation de la muscovite

avec une taille de grains normale est comprise entre 840 et 890 °C alors que pour de gros grains elle se situe à 900 °C.

En résumé, les argiles se décomposent ou se déshydroxylent à des températures différentes. Par exemple:

- La kaolinite: se déshydroxyle dans une gamme de température se situant entre 400 et 680 °C dont la position de pic varie selon le type et l'origine du minéral.
- L'illite: se déshydroxyle dans une gamme de température plus élevée, se situant entre 450-780 °C et un pic de déshydroxylation plutôt entre 600 et 700 °C.
- La muscovite: se déshydroxyle à une température beaucoup plus élevée que la kaolinite et l'illite et sur une plage de température plus large, entre 475 et 950 °C.

La position du pic de transformation dépend de plusieurs paramètres notamment du minéral lui-même mais aussi des conditions de mesures expérimentales qui seront discutées dans la partie suivante. Le tableau 7 présente une synthèse de quelques données de la littérature relatives aux températures de déshydroxylation de certains minéraux.

Minérale	Dispositif de mesure	Rampe	T [°C] de déshydroxylation	Auteurs
Kaolinite	ATG	100 °C/min	450-550	(Meinhold et al., 1994)
	ATD	10 °C/min	650	(He et al., 1995a)
	ATD	-	589	(Bich, 2005)
			610	
			590	
	ATG	10 °C/min	450-650	(Gualtieri et Ferrari, 2006)
	ATG	10 °C/min	450-650	(Gridi-Bennadji, 2007a)
	ATD/ATG	5 °C/min	450-680	(Konan et al., 2010)
			400-580	
	ATG	10 °C/min	< 600	(Fernandez et al., 2011)
ATG	5 °C/min	450-550	(Benamara et al., 2015)	
ATG	-	550-600	(Trezza et al., 2018)	
ATG	10 °C/min	400-600	(Leo et Alexander, 2020)	
Illite	ATD	5 °C/min	> 600	(Murat et Gielly, 1969)
	ATD	-	650	(He et al., 1995a)
	ATD	-	550-600	(Schomburg et Zwahr, 1997)

	Fe57 Maubausseur spectra	-	470-580	(Araujo et al., 2004)
	ATG ATD	10 °C/min	600-700	(Gualtieri et Ferrari, 2006)
	ATG ATD	5 °C/min	≈ 600 et ≈ 700	(Húlan et al., 2015)
	ATG ATD	5 °C/min	≈ 600 et ≈ 700	(Antal et al., 2017)
	ATD	10 °C/min	≈ 600	(Lemma et al., 2018)
	ATD	-	770	(Scherb et al., 2018)
	ATG	5 °C/min	450-780	(Húlan et al., 2017)
Muscovite	-	-	600	(Vedder et Wilkins, 1969)
	ATG	-	475-950	(Guggenheim et al., 1987)
	ATD		840-890	(Schomburg et Zwahr, 1997)
	ATG	10 °C/min	700-1000 Pic à 880	(Mazzucato et al., 1999)
	ATG	10 °C/min	475-950	(Gridi-Bennadji, 2007a)
	ATD	-	800	(Scherb et al., 2018)

Tableau 7- Récapitulatif de la littérature des températures de déshydroxylation de la kaolinite, de la muscovite et de l'illite

1.3.3.1. Paramètres influençant le pic de déshydroxylation par ATG ou ATD

a) Effet de la masse d'échantillon

La masse de l'échantillon peut avoir une influence sur la position du pic lors des mesures ATG ou ATD. La Figure 10 présente les résultats de DTG du gypse avec une vitesse de montée en température de 20 °C/min (Lothenbach and Weerd, 2018) où les masses d'échantillons testées sont variables. Plus la masse testée est élevée plus les pics correspondants aux pertes de masses sont décalés vers les températures plus élevées.

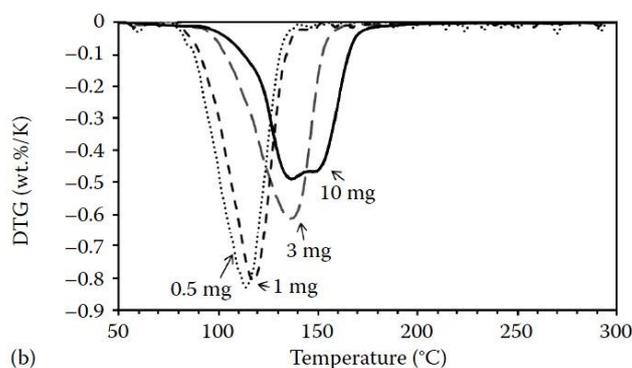


Figure 10- Courbes DTG du gypse (Lothenbach and Weerdt, 2018)

b) Effet de la vitesse de chauffe et de la mise d'un couvercle

La vitesse de montée en température utilisée a aussi un impact sur le décalage de la position des pics de décomposition (déshydratation ou déshydroxylation). Des mesures DSC du gypse ont été menées avec différentes vitesses de chauffe 3, 5 et 8 °C/min par Gridi-Bennadji (2007a). Les résultats ont montré un décalage du pic quand la vitesse de chauffe est plus élevée (Figure 11(a)).

Le fait d'utiliser un couvercle sur le porte échantillon d'analyse entraîne également un décalage du pic de température de décomposition. Il est décalé vers une température plus élevée en présence d'un couvercle (Figure 11(b)). De plus, en mettant un couvercle, les pics de décomposition sont plus étroits et plus faciles à distinguer (Lothenbach and Weerdt, 2018).

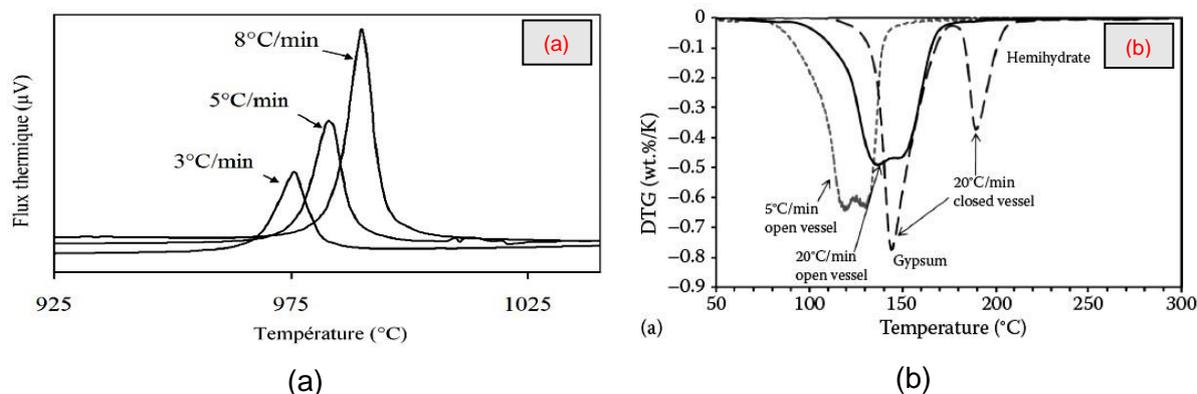


Figure 11- Courbes DSC du kaolin (Gridi-Bennadji, 2007a) (a) et courbes DTG d'un gypse hydraté (b) (Lothenbach and Weerdt, 2018) obtenues selon différentes vitesses de montée en température

c) Effet de la composition minéralogique

La composition minéralogique a aussi une influence sur le décalage du pic de la décomposition.

Trois kaolins (KIta, KSia et Klpi) avec différentes teneurs en kaolin ont été étudiés par Bich (2005). Le résultat de l'analyse thermique montre que les positions des pics de déshydroxylation des kaolins ne sont pas à la même température et sont respectivement à 589, 610 et 590 °C (Figure 12(a)).

Ce décalage a été également confirmé par Konan et al. (2010). Deux kaolins, KF et Kga-2 avec une teneur en kaolinite respectivement de 83 et 97 %, présentent une température de déshydroxylation respectivement de 569 et 533 °C comme le montre la Figure 12(b).

D'une façon générale, quand un matériau est composé de deux ou plusieurs phases, la position du pic de déshydroxylation est décalée.

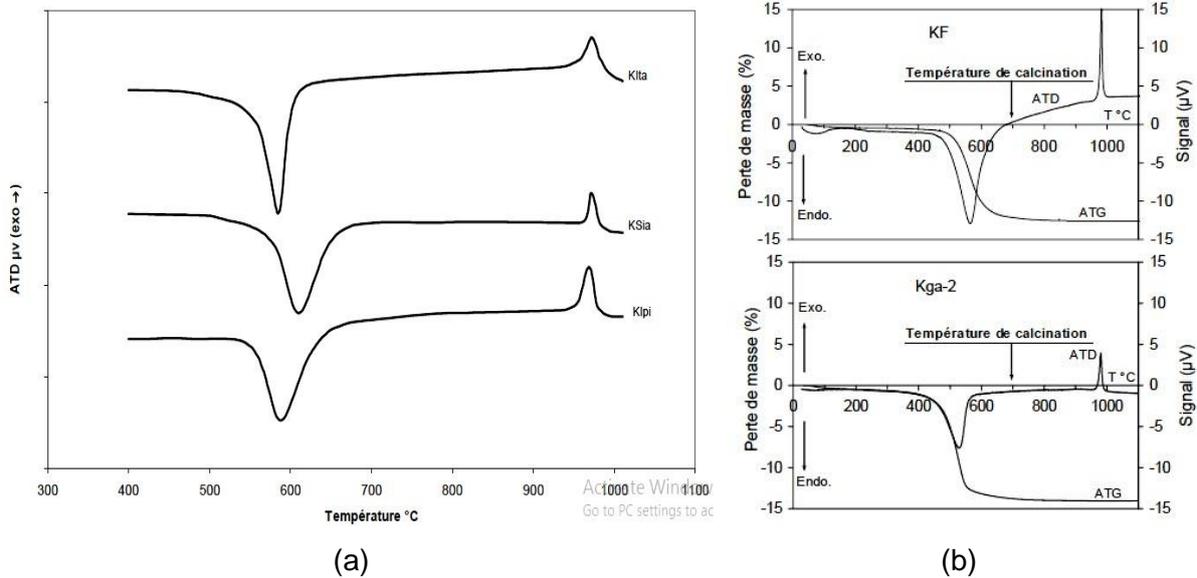


Figure 12- Analyses thermiques (ATD et ATG) de Kaolins et positions des pics de déshydroxylation selon (Bich, 2005) (a) et (Konan et al., 2010) (b)

1.3.4. Effet de la calcination sur les propriétés physiques et minéralogiques des argiles

Les grains de sédiment deviennent plus gros après calcination à cause du frittage des grains. C'est un phénomène qui implique des adhérences des grains sous l'effet de la chaleur (Amar et al., 2017b; Ramarosan, 2008; Snellings et al., 2016). Snellings et al. (2016) ont observé que la surface spécifique des grains mesurée par BET diminue avec la température de calcination, ce qui est en accord avec les observations au MEB qui montrent une réduction de la rugosité de la surface des grains.

L'effet de la température sur l'illite et la montmorillonite a aussi été étudié par Grim et Bradley (1940). Des changements des propriétés physiques (couleur et taille) de l'illite ont été constatés et résumés dans le Tableau 8 en fonction de la température de calcination.

Etat	T [°C] de calcination	Couleur	Configuration
Origine	-	Gris léger	Poudre
Calciné	250	jaune-roux léger	Poudre
	Jusqu'à 900	jaune-roux moyen	Poudre
	900	Rouge-marron	Transformation poudre-agrégat
	950	Rouge-marron	Agrégat
	1400	Marron	Agrégat dense et légèrement gonflé

Tableau 8- Modifications physiques de l'illite en fonction de la température de calcination (Grim et Bradley, 1940)

Un changement des propriétés physiques a aussi été observé lors d'une calcination flash et d'une calcination statique par Claverie et al. (2015). La calcination flash a été réalisée à 1100 °C pendant quelques dixièmes de seconde et la calcination au four standard a été réalisée à 700 °C pendant 5 h. L'observation au MEB de la calcination flash donne des particules sphériques avec une taille d'environ 10 µm (Figure 13). D'après les auteurs, ces particules proviennent de l'agglomération des grains d'une taille inférieure à 1micron et la maniabilité du mortier à base de ce liant est améliorée. Par contre, cette agglomération des particules n'est pas observée dans le cas de la calcination au four statique. En revanche, ces deux méthodes de calcination produisent des métakaolins avec des propriétés chimiques et minéralogiques similaires.

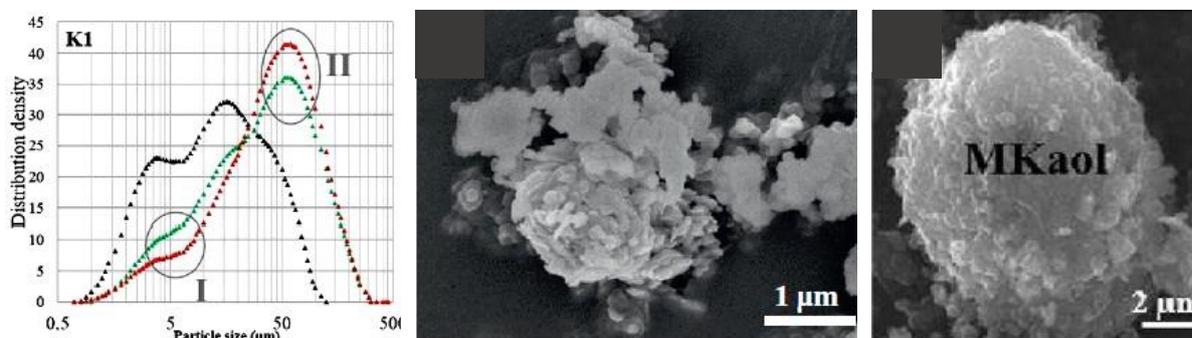


Figure 13- Distribution granulométrique d'une kaolinite (Noir : non calciné, Vert : calcination statique et rouge : calcination flash) ainsi que les images au MEB de la kaolinite non calcinée (gauche) et après calcination flash (droite) (Claverie et al., 2015)

Antoni a étudié l'effet de la calcination flash à différentes températures : 630 ; 660 ; 690 ; 725 et 750 °C ainsi qu'une calcination au four statique à une température de 800 °C (Antoni, 2013). Il a confirmé également l'effet de la calcination sur le grossissement des grains mais il n'a pas observé de différences majeures dans les distributions granulométriques à l'issue des deux types de calcinations (four flash ou four statique) comme le montre dans la Figure 14.

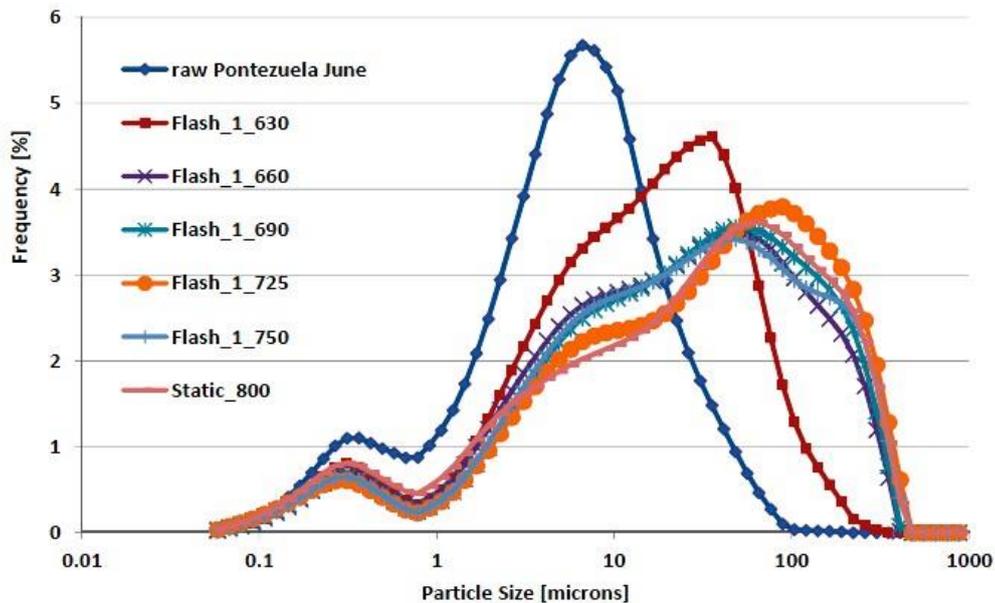


Figure 14- Distribution granulaire d'une argile à l'état brut et après calcination au four flash et au four statique (Antoni, 2013)

1.3.5. Effet du broyage sur les propriétés physiques et minéralogiques de minéraux

Lors du broyage, les propriétés physico-chimiques de l'argile changent, mais également sa minéralogie. La modification de la structure des cristaux due au broyage a retenu l'intérêt de plusieurs chercheurs.

L'effet de broyage sur le matériau quartz (du sable) a été étudié par Ray et Travers (1923). Le quartz a été broyé pendant 15 heures dans un mortier mécanique et, après broyage, sa masse volumique a diminué de 2,64 à 2,53 tonne/m³. De plus, la transformation du matériau d'une structure cristalline à vitreuse a également été observée. Un autre chercheur a montré que la réactivité chimique de la kaolinite augmente grâce au broyage et ceci peut être expliqué par la capacité d'échange cationique de l'aluminium (Murphy, 1939).

La modification des propriétés de certains minéraux (quartz et calcite) après utilisation de deux méthodes de broyage prolongé (humide et sec) a été étudiée dans le travail de Lin et Somasundaran (1972). Dans le cas du quartz, le broyage à sec donne des minéraux amorphes, en revanche, le broyage humide conduit plutôt à des minéraux cristallisés.

1.3.6. Effet de la calcination et du taux de substitution sur les propriétés mécaniques

La résistance mécanique d'un matériau cimentaire est influencée par sa microstructure. Cette microstructure dépend de plusieurs paramètres comme : le rapport E/C, la cure ou le type de plastifiant utilisé. Le Tableau 9 synthétise les résultats de résistance mécanique obtenue par plusieurs auteurs ayant travaillé sur les sédiments. Ils montrent que

généralement lors de la substitution du ciment par du sédiment, la résistance mécanique diminue quand le taux de substitution augmente. Ils montrent aussi l'importance du choix de la température de calcination.

Dans le cas de la calcination au four, la résistance mécanique est plus élevée pour les mortiers à base de sédiments calcinés à 650 °C que pour les mortiers à base de sédiments calcinés à 850 °C pour un même taux de substitution (Dang et al., 2013).

Avec un taux de substitution à 25 %, Amar et al ont trouvé que la résistance à la compression du mortier à base du sédiment flash est plus élevée que celle à base du sédiment calciné au four (Amar et al., 2017a).

Ces résultats mettent en évidence l'importance du choix de la température optimale pour la calcination ainsi que le choix du mode de calcination pour maximiser la résistance à la compression des matériaux cimentaires.

Références	Sédiment	% de substitution	Traitement	Type de ciment	Nature d'éprouvette	Rapport R_i/R_0 à 28j [%]
(Dang et al., 2013)	Sédiment de dragage, Estuaire de la Rance, France	8 % 16 % 33 %	650 et 850 °C	CEM I	Mortier	94,3 et 91,5 85,2 et 76,8 76,6 et 56,0
(Ouhba et al., 2014)	Sédiment du barrage de Gargar, Algérie	30 % 50 % 70 %	750 °C, 5h, (5 °C/min)	CEM I	Pâte	76,5 67,4 85,0
(Amar et al., 2017a)	Sédiment de dragage, port de Dunkerque France	25 %	Sédiment flash et calciné au four	CEM I	Mortier	95,6 (flash) 89,8 (four)
(Snellings et al., 2017)	Sédiment du port d'Anvers, Belgique	20 % 30 % 40 %	Sédiment flash à 865°C	CEM I	Mortier	83,8 72,8 58,4

(Zhao et al., 2018)	Sédiment de dragage, port de Dunkerque, France	10 %	Séchage 40°C	CEM I	Mortier	97,4
		20 %				83,9
		30 %				69,7

Tableau 9- Synthèse des résistances en compression relatives à 28 jours de matériaux cimentaires avec une substitution partielle du ciment par du sédiment (brut ou calciné)

1.4.Réactivité et pouzzolanicité des matériaux

1.4.1.Définition de la réactivité pouzzolanique

La réactivité pouzzolanique traduit la capacité de la silice et de l'alumine réactives d'un matériau à réagir avec l'hydroxyde de calcium dissous pour former des hydrates. Les hydrates formés sont de diverses natures et peuvent être des C-S-H, de la strätlingite, de l'hydrogrenat, du C_4AH_x (Taylor, 2003). Par exemple, la strätlingite est produite par la réaction entre la portlandite et le métakaolin. Les équations des réactions chimiques pouzzolaniques peuvent être écrites comme suit :



Pour l'argile, sa réactivité peut être thermiquement ou chimiquement modifiée. La méthode thermique (calcination) est une méthode très connue qui permet d'éliminer la matière organique ainsi que la déshydroxylation des espèces argileuses. Cette méthode est largement utilisée dans la littérature (Antal et al., 2017; Elimbi et al., 2011; Snellings et al., 2016; Tironi et al., 2014). Pour la méthode chimique, le but n'est pas seulement, d'éliminer la matière organique (attaque par acide par exemple), mais aussi d'activer les argiles par des composants chimiques (He et al., 2019) ou des solutions alcalines (Abdulkareem et al., 2018). Certains auteurs se sont intéressés aussi à combiner ces deux méthodes, par exemple Agostini (2006) a étudié la valorisation d'un sédiment par attaque acide suivi d'une calcination à 650 °C.

1.4.2.Tests de mesure de la réactivité

Plusieurs méthodes ont été développées et utilisées pour évaluer la réactivité pouzzolanique d'un matériau. Parmi lesquelles on peut trouver des méthodes normalisées comme l'essai Frattini (NF EN 196-5, 2013) et l'essai Chapelle (NF P18-513, 2012) qui consistent à mettre le matériau directement au contact de la chaux hydratée et de suivre sa

consommation de chaux avec le temps. Un autre test appelé test de chaux saturée proche du test Frattini existe également mais il n'est pas normalisé.

Un nouveau protocole appelé R3 a été normalisé dernièrement (ASTM C1897-20, 2020). La réactivité est mesurée en se basant sur la teneur en eau libre ou sur la chaleur d'hydratation d'un mélange spécifique à base du matériau à tester.

La réactivité peut être suivie également en se basant sur l'évolution de la portlandite dans des pâtes de ciments et ceci par ATG ou par DRX quantitative. Enfin, la réactivité peut être suivie également en se basant sur la mesure de la résistance en compression, ce qui est une méthode indirecte qui ne prend pas en compte l'effet du matériau sur la rhéologie du mélange, un test normalisé existe et consiste à déterminer l'indice d'activité.

1.5.Hydratation des matériaux cimentaires

1.5.1.Hydratation du ciment portland

1.5.1.1. Généralités sur le ciment portland

Le clinker portland est le produit de la calcination d'un mélange, principalement de calcaire et d'argile, à une température d'environ 1450 °C. Le matériau obtenu est ensuite refroidi de manière rapide et ensuite mélangé avec le gypse puis broyé afin d'obtenir du ciment portland. Le clinker est composé de 4 phases principales : l'alite, la bélite, l'aluminate et la ferrite (Taylor, 1990) comme le montre le Tableau 10.

La composition chimique du ciment portland est souvent exprimée sous forme d'oxydes. Une notation abrégée d'oxydes est souvent utilisée, les abréviations principales sont données ci-dessous :

- C= CaO
- S=SiO₂
- A=Al₂O₃
- F=Fe₂O₃
- \bar{S} =SO₃
- N=Na₂O
- H=H₂O
- \bar{C} =CO₂

Par exemple, le silicate tricalcique (Ca₃SiO₅) est donc simplement écrit C₃S.

Composants	Notation	Description	Pourcentage constitué [%]
Alite	C ₃ S	Silicate tricalcique Ca ₃ SiO ₅	50-70 %
Bélite	C ₂ S	Silicate bicalcique Ca ₂ SiO ₄	15-30 %
Aluminate	C ₃ A	Aluminate tricalcique Ca ₃ Al ₂ O ₆	5-10 %
Ferrite	C ₄ AF	Aluminoferrite Tétracalcique Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	5-15 %

Tableau 10- Exemple de composition minéralogique d'un clinker portland (Taylor, 2003)

1.5.1.2. Hydratation

L'hydratation du ciment portland peut être observée dès le contact du ciment avec l'eau.

Les silicates de calcium réagissent avec l'eau et produisent de la Portlandite (Ca(OH)₂) et des silicates de calcium hydratés (C-S-H). La structure du C-S-H est complexe et variable, c'est la phase principale qui contrôle la résistance mécanique. L'alite est la phase principale qui s'hydrate au début, cette réaction est relativement rapide et favorise la résistance mécanique au jeune âge. La bélite réagit moins et plus lentement, sa réaction contribue à augmenter la résistance mécanique plus tard. Les équations (5) à (8) présentent les réactions chimiques du clinker avec de l'eau (Taylor, 1990):



Quand les phases aluminates (C₃A et C₄AF) sont en contact avec l'eau, les produits d'hydratation obtenus sont des aluminates de calcium hydratés. L'hydratation de C₃A est connue comme une réaction rapide qui nécessite la présence du gypse pour la réguler. La Figure 15 illustre la cinétique d'hydratation de chacune des phases minérales du clinker Portland à température ambiante (Odler, 1998).

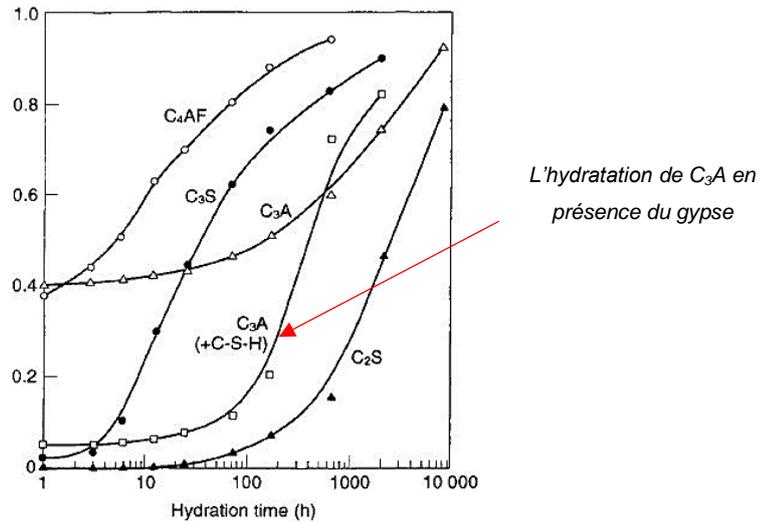


Figure 15- Cinétique d'hydratation des phases du clinker pur à température ambiante (Odler, 1998)

La présence du gypse permet de retarder l'hydratation des phases aluminates. Il intervient ainsi pour la formation de l'ettringite (AFt) et du monosulfoaluminate (AFm) selon les équations (9) et (10). La Figure 16 présente la formation des différents hydrates en fonction du temps (Antoni, 2013; Odler, 1998).

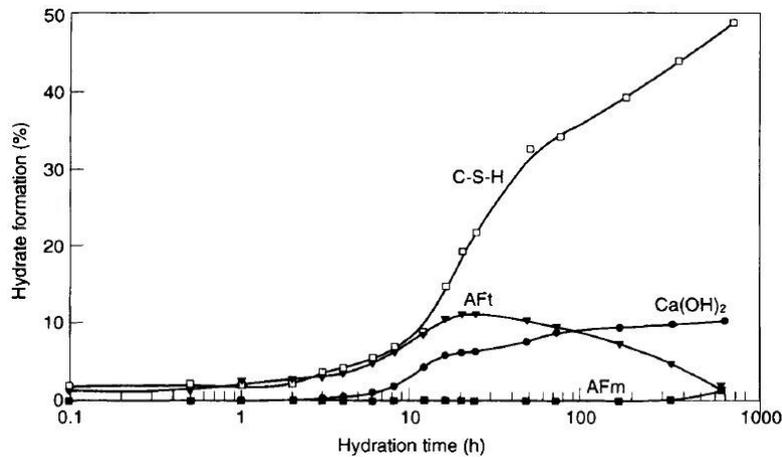
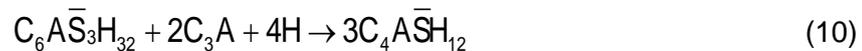
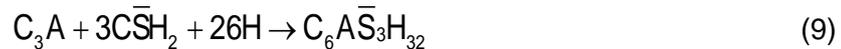


Figure 16- Cinétique de formation des hydrates d'une pâte de ciment portland à température ambiante (Odler, 1998)

L'hydratation du ciment portland est un processus exothermique. La chaleur dégagée peut être aussi observée dès le contact du ciment avec l'eau. La Figure 17 montre le flux de chaleur d'hydratation de la pâte de ciment portland d'après (Odler, 1998). Elle commence par la dissolution de K_2SO_4 (1^{er} pic), suivie par une période de pré-induction (2^{ème} pic), et une

période dormante (3^{ème} pic) (quelques heures après le contact avec l'eau). Ensuite, il y a la formation des C-S-H et de la portlandite qui correspond à la période d'accélération avec une chaleur dégagée importante vers 12 heures (4^{ème} pic). Le 5^{ème} pic correspond à la formation de l'AFt et le 6^{ème} pic est la conversion de l'AFt en AFm.

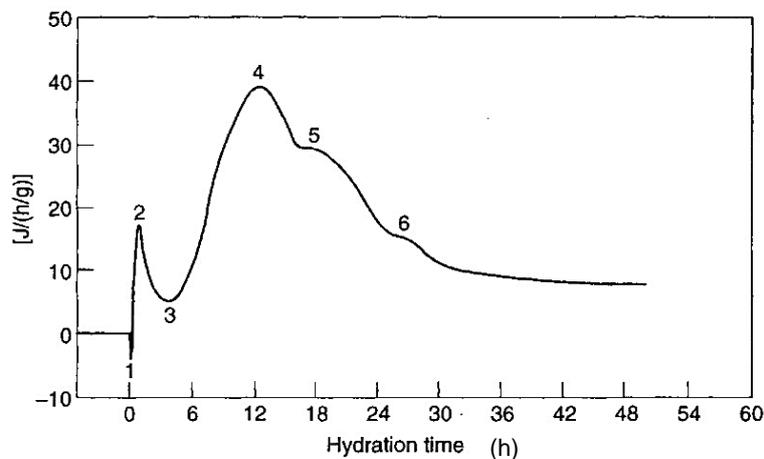
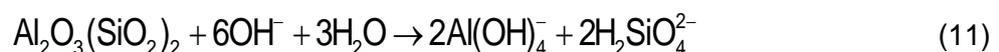


Figure 17- Flux de chaleur d'hydratation d'une pâte de ciment portland. 1 : dissolution de K₂SO₄, 2 : période de pré-induction, 3 : période d'induction (phase dormante), 4 : formation de C-S-H, 5 : formation de AFt, 6 : conversion de l'AFt en AFm (Odler, 1998)

1.5.2. Hydratation du composite sédiment-ciment

L'hydratation du composite sédiment-ciment est complexe et très dépendant de la composition du sédiment, c'est-à-dire des argiles ou des phases non cristallines présentes qui peuvent réagir avec le ciment en présence d'eau.

Pour une pâte à base de métakaolin, le métakaolin se dissout dans la solution du réseau poreux en capturant les ions hydroxyles comme le montre l'équation (11) (Antoni, 2013).



La dissolution du métakaolin est plus prononcée dans un milieu où l'alcalinité de la solution est élevée. Cela dépend aussi de la composition du métakaolin. Garg et Skibsted (2019) ont étudié des kaolins calcinés au four à 500, 700 et 900 °C pendant 2 h (refroidissement rapide) et ont montré que le métakaolin issu de la calcination à 700 °C fournit la cinétique de dissolution la plus élevée comme le montre la Figure 18.

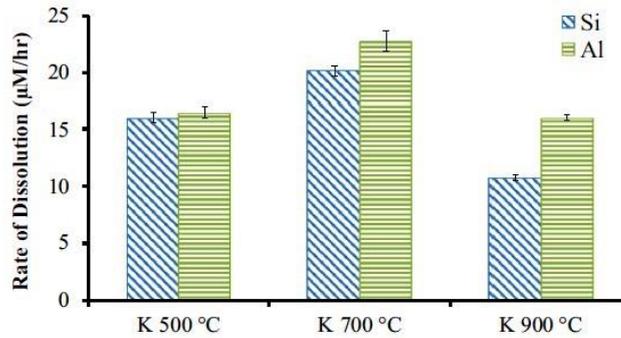


Figure 18- Cinétique de dissolution de Si et Al des kaolinites calcinées à 500°C, 700°C et 900°C (Garg et Skibsted, 2019)

La Figure 19 compare la solubilité de Si et Al du métakaolin à celle de la métallite, et de la métamuscovite dans une solution alcaline (Scherb et al., 2018). Cette solubilité est décroissante dans l'ordre suivant: métakaolin > métallite > métamuscovite. Cette étude souligne aussi que la température de calcination à 770 °C favorise une meilleure solubilité du silicium et de l'aluminium de l'illite.

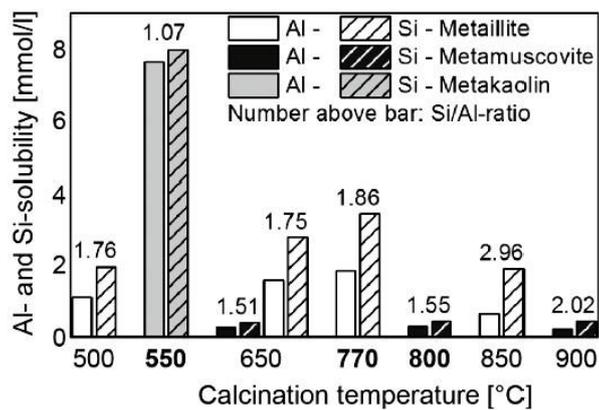


Figure 19- Solubilité de Si et Al du métakaolin, métallite et métamuscovite dans une solution alcaline (Scherb et al., 2018)

L'hydratation de la métallite et de la métamuscovite est moins importante que celle du métakaolin (Scherb et al., 2018). La Figure 20 présente le flux de chaleur d'hydratation du mélange entre méta-argile/Portlandite en présence de solution alcaline. Le flux de chaleur est mesuré par calorimétrie isotherme (A-sans présence d'anhydrite et B- avec présence d'anhydrite). Les résultats ont montré qu'il y a formation d'hydrates de type hémicarboaluminate (AFm-Hc) et monocarboaluminate (AFm-Mc), par consommation de Portlandite (Figure 21).

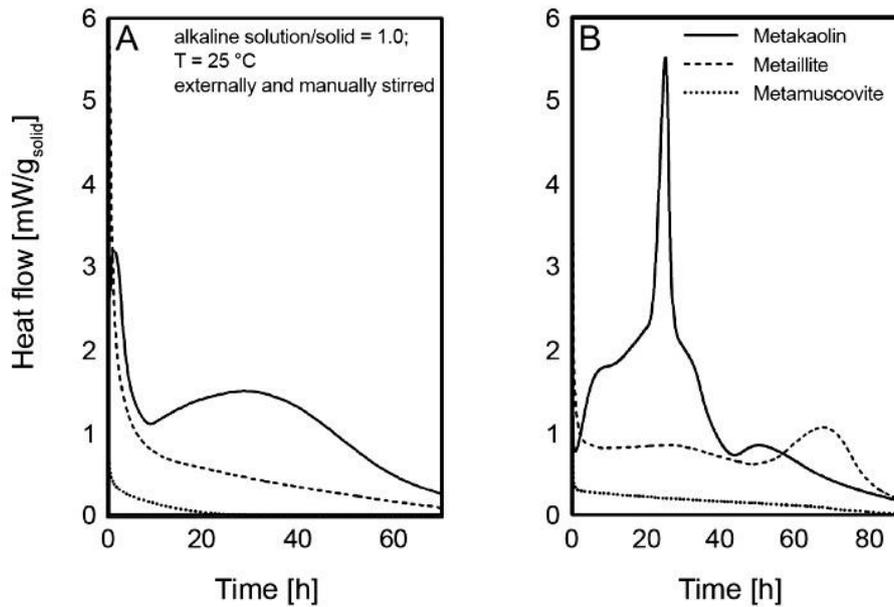
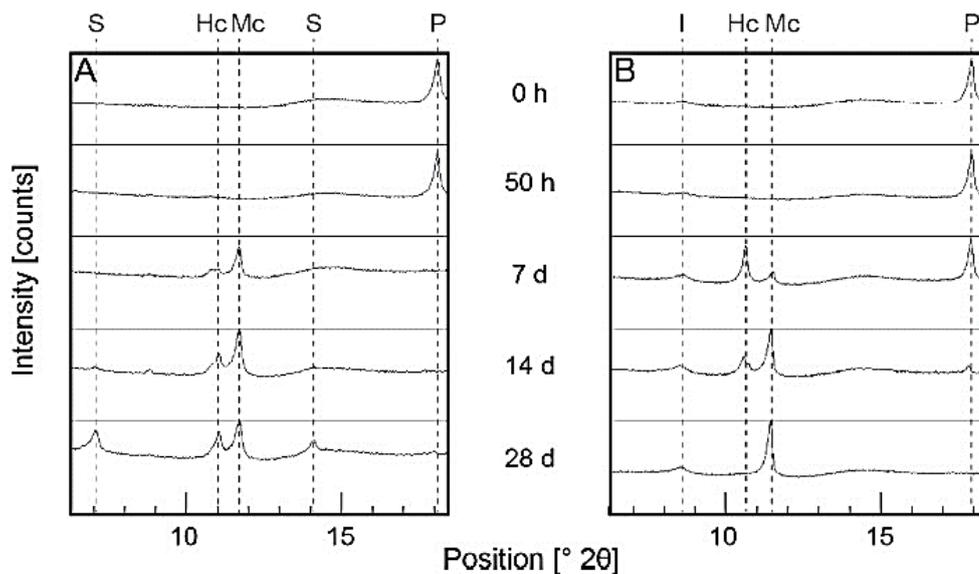


Figure 20- Flux de chaleur d'hydratation du mélange méta-argiles/Portlandite en présence d'une solution alcaline (Scherb et al., 2018)



S = Strätlingite, Hc = Hemicarboaluminate, P = Portlandite, I = Illite, Mc = Monocarboaluminate

Figure 21- Diffractogrammes des rayons X du mélange méta-argiles/Portlandite en présence d'une solution alcaline, métakaolin (A) et métaillite (B) (Scherb et al., 2018)

1.5.3. Protocoles d'arrêt de l'hydratation

L'hydratation d'une pâte de ciment par l'eau est un phénomène continu qui peut durer de nombreuses années. Le choix du mode d'arrêt d'hydratation à retenir pour quantifier des hydrates d'une pâte de ciment est un problème majeur et peut influencer les résultats obtenus et leurs interprétations. Afin de caractériser l'état d'hydratation et/ou quantifier certaines phases anhydres ou hydrates à un moment donné, il est important que la mesure effectuée soit représentative de cet état. Il est important d'arrêter l'hydratation de pâte avant de procéder

à analyser. Zhang et Scherer (2011) ont synthétisé et comparé plusieurs modes de préparation qu'on peut classer en 2 groupes :

- **Mode par séchage direct** : le séchage par micro-ondes, le séchage D (séchage par glace carbonique (Powers et Brownyard, 1946)), le séchage P (séchage par perchlorate de magnésium hydraté (Copeland et Hayes, 1970)), le séchage sous vide, le séchage par lyophilisation, et le séchage supercritique.
- **Mode par échange ionique grâce à l'utilisation d'un solvant**

L'influence du prétraitement de l'échantillon sur les résultats des analyses ATG a été discuté dans (Lothenbach and Weerd, 2018). Dans ce travail, la préparation est centrée sur les solvants. Les solvants les plus utilisés pour arrêter l'hydratation du ciment sont le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone. Par conséquent, le fait d'utiliser ces solvants promeut une sorption sur hydrates qui résulte en une perte de masse plus élevée. Trois étapes de préparation ont été identifiées par Deschner et al. (2012) et Schöler et al. (2015):

- Etape 1 : Un échange par l'isopropanol
- Etape 2 : Un rinçage par le diéthyl éther
- Etape 3 : Un séchage rapide à 40 °C pour éliminer le diéthyl éther dans le réseau poreux

Plus récemment, un protocole pour la préparation des échantillons a été élaboré par le groupe RILEM TC 238-SCM (Snellings et al., 2018). Ce protocole comprend aussi les 3 étapes qui sont indiquées ci-dessus mais donne plus de précisions sur chaque étape et des recommandations pour la conservation.

1.6.Durabilité des matériaux cimentaires

Dans cette section, on s'intéressera aux indicateurs de durabilité d'une part et au phénomène de carbonatation d'autre part.

1.6.1.Porosité

Dans un milieu poreux, il y a les pores ouverts et les pores fermés. Les pores ouverts sont les pores qui correspondent aux pores accessibles au fluide. Par contre, c'est le contraire pour les pores fermés.

Le volume des pores apporté au volume total (la porosité) d'un matériau cimentaire a un effet direct sur la résistance mécanique ainsi que sur ses propriétés de transport (perméabilité, coefficient de diffusion). La perméabilité élevée peut être due à une porosité élevée mais pas l'inverse car la perméabilité dépend de la connectivité des pores. La connectivité d'un système poreux est présentée dans la Figure 22 (Hutin, 2020).

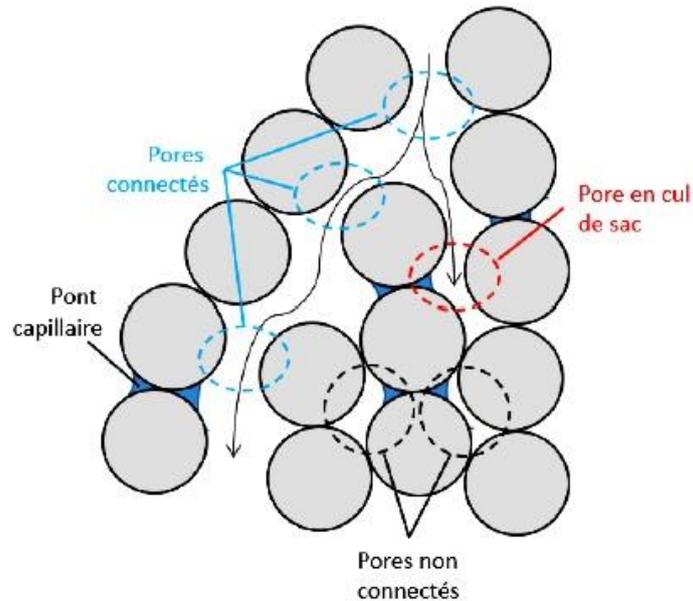


Figure 22- Connectivité des pores dans le système (Hutin, 2020)

1.6.1.1. Classification des pores

Les pores dans un matériau sont classés par rapport à leurs tailles (Burwell, 1977; Thommes et al., 2015):

- **Macropores:** les tailles de pores supérieures à 50 nm ($0,05 \mu\text{m}$ ou 500\AA)
- **Micropores:** les tailles de pores n'excèdent pas 2 nm ($0,002 \mu\text{m}$ ou 20\AA)
- **Mésopores:** les tailles de pores sont à l'intermédiaire des deux grandeurs indiquées ci-dessus.

1.6.1.2. Isotherme de physisorption

La classification de physisorption isotherme est distinguée par 6 catégories comme le montre la Figure 23 :

- **Type I :** correspond à la physisorption d'un solide microporeux. Le type I(a) se trouve dans les matériaux microporeux avec la taille de pores $< \sim 1$ nm. Le type I(b) se trouve dans les matériaux microporeux dont les pores possèdent un diamètre légèrement plus large soit $< \sim 2,5$ nm.
- **Type II et III :** correspondent à la physisorption d'un solide non-poreux ou macroporeux. Le type II avec le point B signifie l'adsorption complète sur la monocouche de la surface. La formation de monocouche n'est pas identifiée dans le cas de l'isotherme type III due à la faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- **Type IV :** correspond à la physisorption d'un solide méso-poreux. Le type IV(a) est trouvé dans les mésopores avec une taille de pores $> \sim 4$ nm dont la condensation capillaire est accompagnée par une hystérésis. Le type IV(b)

réversible complet est trouvé quand les adsorbants ont des mésopores plus petits.

- **Type V** : correspond à la physisorption d'un solide microporeux hydrophobe et méso-poreux adsorbant. **Type VI** : correspond à la physisorption d'un solide non-poreux. Ce type d'isotherme représente l'adsorption multicouche, l'une après l'autre sur une surface non-poreuse et uniforme.

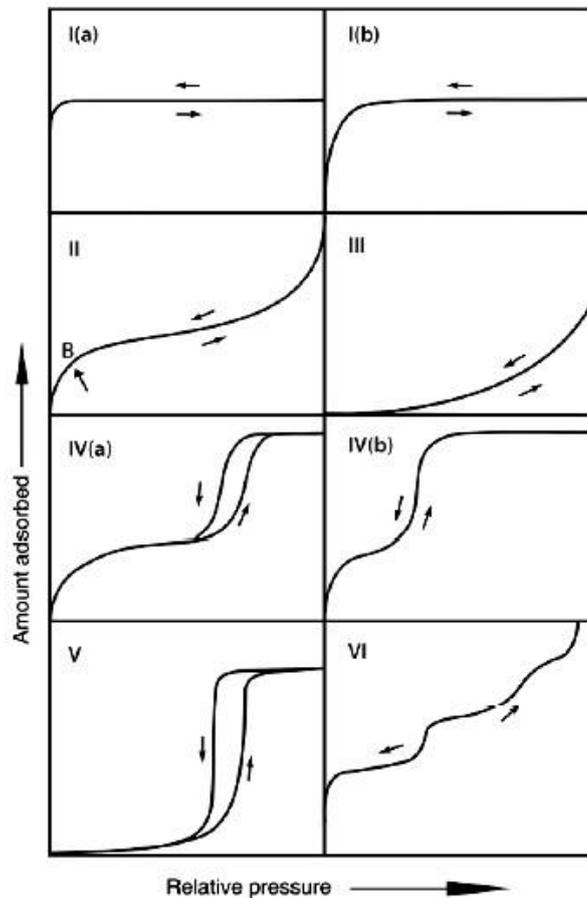


Figure 23- Classification de physisorption isotherme (Thommes et al., 2015)

1.6.1.3. Effet de la température de séchage sur les pores ouverts

Le protocole de mesure de la porosité accessible à l'eau nécessite de sécher les corps d'épreuves après les avoir saturés dans l'eau, jusqu'à ce que la masse soit constante. Le choix de la température de séchage est important pour éviter l'endommagement de la matrice. Elle dépend également des types de corps épreuves (le béton, le mortier ou la pâte). La température de séchage de 105 °C est recommandée dans la norme française (NF P18-459, 2010) pour assurer le séchage complet de l'eau libre du corps d'épreuve en béton. Cependant, d'autres auteurs ont aussi étudié l'effet du séchage à 60, 80, et 105 °C sur la microstructure de mortier (la porosité et la perméabilité) à base du sable recyclé et ils ont recommandé un séchage à 60 °C afin d'éviter les microfissures (Yacoub et al., 2019). À cette température, Lion et al. (2005) ont également clarifié l'homogénéité du mortier après le séchage. De plus, la destruction de la microstructure a été observée dans l'étude de la pâte de ciment par (Caré,

2008). Trois pâtes de ciment avec trois rapports E/C= 0,35 ; 0,45 ; et 0,60 ont été soumises à différentes températures de séchage, soient à 45, 80 et 105 °C. Le séchage a été effectué 6 mois après la cure endogène afin de ne pas trop endommager l'eau présente dans le gel de C-S-H. Le résultat montre que le séchage à la température élevée peut générer de la macro fissure.

1.6.2.Perméabilité

La perméabilité d'un corps d'épreuve est caractérisée par sa capacité d'être traversé par des fluides sous un gradient de pression. Elle dépend des caractéristiques du réseau poreux. On distingue généralement la perméabilité apparente (K_a), qui dépend de la pression, de la perméabilité intrinsèque (K_v) qui est intrinsèque au matériau.

A partir de la loi de Darcy et de l'équation de conservation de la masse, la perméabilité apparente (K_a) peut être déduite dans le cas d'un écoulement laminaire. La perméabilité apparente est donc obtenue par l'équation (12) :

$$K_a = \frac{2QP_{atm}\mu L}{S(P_i^2 - P_{atm}^2)} \quad (12)$$

Avec :

- K_a : Perméabilité apparente du corps d'épreuve [m^2]
- Q_s : Débit volumique en sortie à l'aval [m^3/s]
- P_{atm} : Pression atmosphérique de sortie [Pa]
- L : Epaisseur du corps d'épreuve [m]
- S : Section du corps d'épreuve [m^2]
- μ : Viscosité dynamique du gaz [Pa.s]
- P_i : Pression de percolation appliquée ou pression d'injection [Pa]

À partir des mesures de perméabilité apparente, 3 approches peuvent être utilisées pour calculer la perméabilité intrinsèque : l'approche de Klinkenberg, l'approche de Carman, et la mesure à forts débits d'écoulement (Perraton et al., 1999).

Dans le cas de l'approche de Klinkenberg, celui-ci avait constaté que l'écart entre la perméabilité au liquide et au gaz devient de plus en plus faible quand la pression appliquée augmente. Ainsi, la perméabilité intrinsèque correspondrait à la perméabilité quand la pression moyenne appliquée au gaz tend vers l'infini. Afin de déterminer la perméabilité intrinsèque, plusieurs mesures de perméabilité apparente sous différents gradients de pression sont nécessaires. Ensuite, ces valeurs sont tracées en fonction de l'inverse de la pression moyenne (P_m). Une régression linéaire entre ces points permet de déterminer la perméabilité intrinsèque selon l'équation (13).

$$K_a = K_v \times \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) ; P_m = \frac{P_i + P_{atm}}{2} \quad (13)$$

Avec :

- P_m : Pression moyenne entre la pression atmosphérique et la pression d'injection [Pa]
- K_v : Perméabilité intrinsèque [m²]
- β : Coefficient de Klinkenberg
- $\beta \times K_v$: Pente de la droite de Klinkenberg

1.6.2.1. Facteurs influençant la perméabilité

La perméabilité au gaz d'un milieu dépend de la nature du gaz, du niveau de pression moyen d'écoulement, des caractéristiques chimiques et physiques du milieu, et notamment de la microstructure (Perraton et al., 1999).

Pei et al (2017) ont étudié la perméabilité et la porosité du mortier à base de ciment CEM II. Ils ont été mise en évidence que la température de séchage des éprouvettes après avoir soumis la saturation a un effet important sur la perméabilité. Le mortier est étudié après séchage (à 105 °C) jusqu'à masse constante et ensuite séché dans le four à 400, 500 et 600 °C pendant 1 h pour éliminer totalement certains hydrates. Les perméabilités du mortier à 400, 500 et 600 °C trouvées sont plus élevées que celle à 105 °C avec 2 à 3 ordres de grandeur, cette augmentation provient de l'augmentation significative de la taille des pores.

La taille des éprouvettes influence aussi les résultats de la perméabilité. Kameche et al. (2014) ont travaillé sur la perméabilité des éprouvettes cylindriques du béton ordinaire (CEM II 42,5 et CEM II 32,5) avec 3 différents diamètres : 15 cm, 11 cm, et 5 cm. La perméabilité intrinsèque est plus faible quand le diamètre d'éprouvette est plus grand pour les deux types de ciments utilisés (Figure 24). Ils ont également montré que la perméabilité est influencée par le degré de saturation de l'éprouvette ainsi que le type de ciment utilisé.

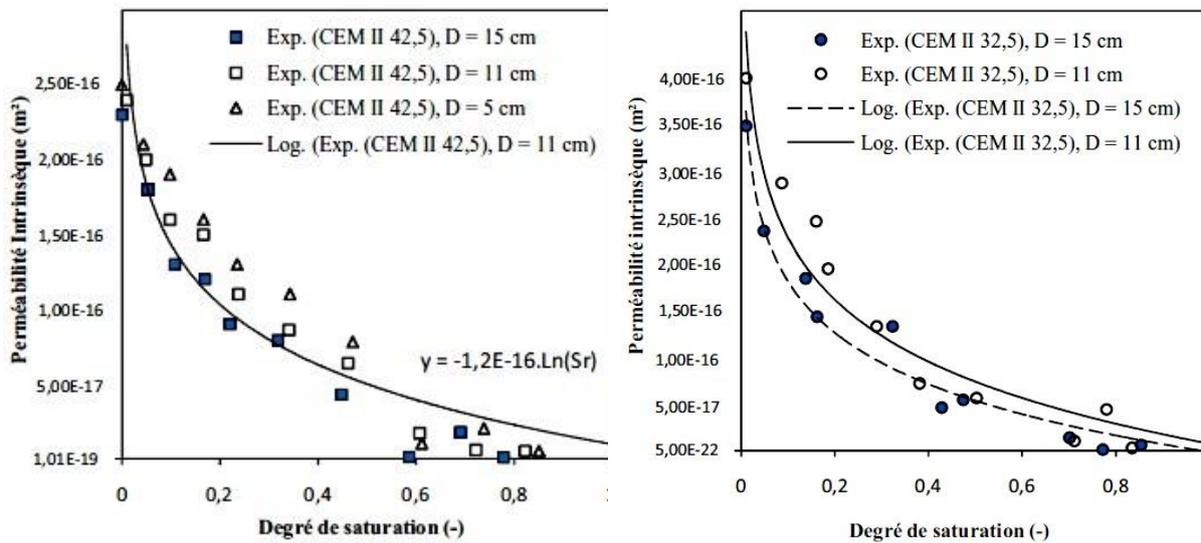


Figure 24- Perméabilité intrinsèque des échantillons de différentes tailles en fonction du degré de saturation pour les bétons de CEM II 42,5 et CEM II 32,5 (Kameche et al., 2014)

1.6.3. Coefficient de diffusion des chlorures

La diffusion est un processus qui consiste à rendre uniforme une substance dans un milieu. Quand il y a des différences de concentration entre deux points, la direction de la diffusion d'un constituant sera orientée de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La diffusion peut se produire sous deux phases : liquide ou gaz.

Le coefficient de diffusion des chlorures est un des principaux indicateurs de durabilité des matériaux cimentaires exposés aux chlorures. Dans le cas d'un matériau saturé en eau, les chlorures pénètrent par diffusion. Dans le cas non saturé, exemple des matériaux soumis aux cycles humidification-séchage, la pénétration des chlorures se fait par absorption capillaire, convection et par diffusion dans la zone saturée. Les chlorures qui pénètrent dans le matériau cimentaire se retrouvent soit libres soit liés à la matrice :

- **Les chlorures libres** : sont présents dans la solution des pores sous forme ionique. Les chlorures libres sont solubles dans l'eau et peuvent facilement être extraits et dosés.
- **Les chlorures liés** : correspondent à la fraction des chlorures fixés chimiquement en formant de nouvelles phases (Chloroaluminates de calcium hydraté-sel de Friedel) ou physiquement par adsorption sur les parois du solide de la matrice et notamment les C-S-H. Les chlorures liés sont généralement déduits de la mesure de teneur en chlorures totaux. Les teneurs en chlorures libres et totaux sont généralement déterminés en France selon le mode opératoire recommandé par l'AFPC-AFREM.

Il existe plusieurs normes et recommandations pour la mesure du coefficient de diffusion des chlorures d'un matériau cimentaire. On distingue le coefficient de diffusion (D_{app}), qui est mesurable lors d'un essai de diffusion en régime non stationnaire, du coefficient de diffusion effectif (D_{eff}), qui est généralement mesuré en régime stationnaire (BLPC_217_75-84, 1998). Ces coefficients peuvent être mesurés par des essais de diffusion simple et naturelle qui nécessitent un temps très long notamment pour atteindre le régime permanent. Dans ce cas, pour le régime stationnaire, le coefficient de diffusion effective (D_{eff}) est calculé selon la première loi de Fick, selon l'équation (14).

$$-J(x) = \frac{dC}{dt} = D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (14)$$

Pour le régime non-stationnaire, le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) est calculé selon la deuxième loi de Fick, selon l'équation (15).

$$-J(x) = \frac{\partial C(x)}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (15)$$

Ces coefficients peuvent également être mesurés par des essais accélérés par un champ électrique et dans ce cas on parle d'essai de migration (NT BUILD 492, 1999). Dans ce cas, on utilise l'équation de Nernst Planck, l'équation (16), tiré d'Andrade (1993).

$$-J(x) = D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} + \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial E(x)}{\partial x} + C_j V(x) \quad (16)$$

$$\text{Flux} = \text{Diffusion} + \text{Migration} + \text{Convection} \quad (17)$$

Avec :

- $J(x)$: le flux unidirectionnel d'espèce j [$\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
- D_j : le coefficient diffusion d'espèce j [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
- ∂C : la variation de concentration d'espèce [mol.cm^{-3}]
- ∂x : la variation de distance [cm]
- Z_j : la charge électrique (la valence) d'espèce j
- F : la constante Faraday [coul/eq]
- R : la constante du gaz parfait [$\text{cal.vol}^{-1}.\text{eq}^{-1}$]
- T : la température absolue [K]
- C_j : la concentration globale d'espèce j [mol.cm^{-3}]
- ∂E : la variation de potentiel [V]
- V : la force ou vitesse artificiel [cm.s^{-1}]

La diffusion des chlorures dans des pâtes et des mortiers ternaires à base de ciment CEM I, sédiment, et poudre de coquille a été étudiée par Ez-Zaki et al (Ez-zaki et al., 2016). Le mélange a été réalisé avec la substitution du ciment par 8, 16 et 33 % de mélange sédiment-

coquille avec un rapport sédiment/coquille égal à 1/2. Les essais de diffusion ont été réalisés en régime non-stationnaire, les profils de chlorures libres et liés dans les échantillons ont été établis à partir de la surface externe. Les chlorures libres présents dans les mortiers à base de sédiment-coquille sont globalement inférieurs à ceux du mortier de référence. Par contre, au niveau de la surface des éprouvettes, les chlorures liés dans les mortiers à base de sédiment-coquille sont moins importants que ceux du mortier de référence. Pour le mortier de référence, c'est le contraire, le taux de chlorures liés est plus important.

La diffusion des chlorures peut être influencée également par le rapport E/C ainsi que par la température que subi le matériau. Une étude sur une pâte de ciment avec différents rapports E/C (0,35 ; 0,45 et 0,60) et différentes températures de séchage (45 ; 80 et 105 °C) a été menée par Caré (2008). Elle a montré que l'augmentation de la température conduit à une macro-fissure dans la pâte durcie, ce qui modifie la distribution de la taille de pores, et par conséquent, la diffusion augmente.

L'effet du rapport E/C sur la durabilité du mortier à base du ciment CEM I 52,5 a été récemment étudié par Chen et al. (2021). Les rapports E/C= 0,35 ; 0,4 ; 0,45 ; 0,5 et 0,55 ont été étudiés. Les résultats montrent que la durée nécessaire pour arriver au début du régime stationnaire, est rapide quand le rapport E/C est élevé (Figure 25(a)). Ils ont aussi souligné que plus le rapport E/C est élevé, plus la pente de la régression linéaire est également élevée (Figure 25(b)). Pour le coefficient de diffusion apparent (régime non-stationnaire), des résultats similaires sont trouvés pour deux bétons avec E/C= 0,84 et E/C= 0,5 (LCPC N°58, 2002) ainsi que pour des pâtes à E/C= 0,35 ; 0,45 et 0,60 (Caré, 2008).

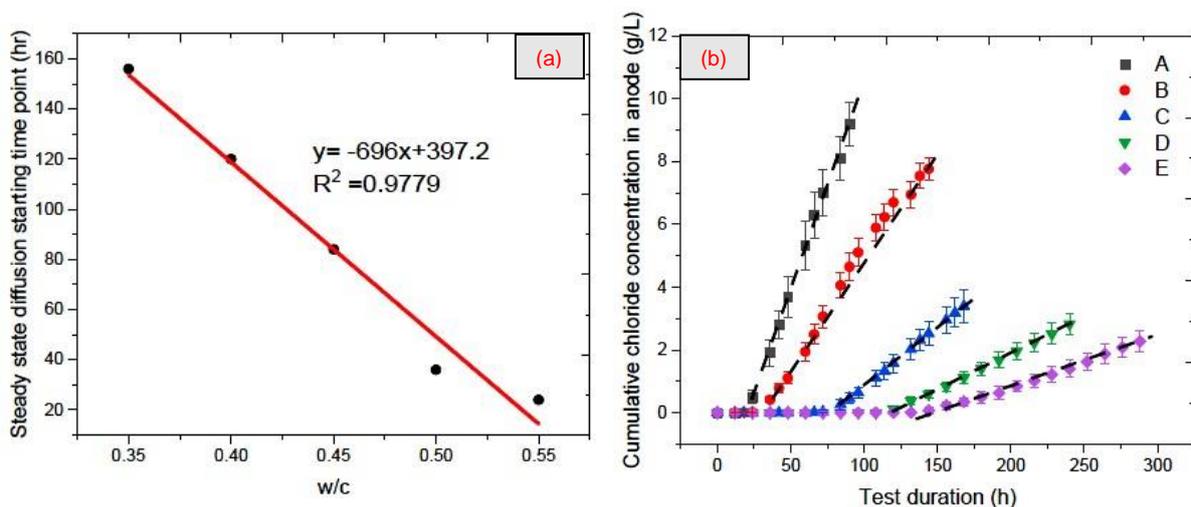


Figure 25- Durée nécessaire pour atteindre le début du régime stationnaire en fonction du rapport E/C (a) et les concentrations des chlorures cumulées dans le compartiment aval (cathode) en fonction du temps d'essai (A :E/C= 0,55 ; B :E/C= 0,50 ; C :E/C= 0,45 ; D :E/C= 0,40 et E :E/C= 0,35) (Chen et al., 2021)

1.6.4. Carbonatation

1.6.4.1. Généralités sur le phénomène de carbonatation

La carbonatation des matériaux cimentaires est la conséquence de la pénétration du gaz de dioxyde de carbone dans la porosité du matériau et des réactions chimiques qui en découlent. D'abord, le gaz diffuse dans la matrice cimentaire et se dissout dans la solution interstitielle des pores. L'humidité relative (HR) du matériau joue un rôle très important dans la cinétique de carbonatation. Cette dernière dépend de la vitesse de diffusion du gaz CO₂ dans le réseau poreux. Quand l'humidité relative est très élevée, la diffusion du CO₂ est ralentie. Au contraire, si le matériau est trop sec, la quantité d'eau qui sert à la dissolution du CO₂ ne sera pas suffisante.

La carbonatation est un phénomène lent et nécessite plusieurs années pour obtenir des profondeurs de carbonatation significatives. Afin d'accélérer ce phénomène, des essais de carbonatation accélérés se sont développés. Le principe de ces essais est d'appliquer une concentration en CO₂ beaucoup plus élevée que celle trouvée dans l'atmosphère et puis suivre l'évolution du front de carbonatation en fonction du temps. On peut distinguer deux essais normalisés : le test européen (prCEN/TS 12390-12) et le test national français (XP P18-458, 2008). Ces deux tests diffèrent dans la concentration en CO₂ appliquée (4 % contre 50 % pour la norme française) et dans les conditions de préconditionnement. Cependant, une nouvelle norme française imposant une concentration de CO₂ de 3 % est en cours d'établissement. Elle se base sur les travaux du projet national PERFDUB.

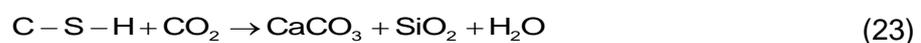
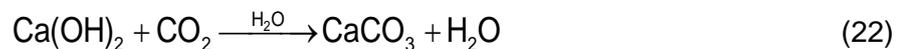
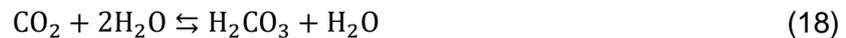
Le front de carbonatation est généralement révélé par un indicateur coloré ; la phénolphtaléine. Généralement, 1 % de phénolphtaléine dans une solution d'alcool éthylique est utilisé notamment dans les normes actuelles européennes et françaises. Cette solution joue un rôle d'indicateur d'un pH seuil. Si la surface fracturée devient incolore alors cela indique que la zone est carbonatée pH < 9,0 et si le pH > 9,0 (violet) cela signifie que la zone est non carbonatée. Cependant, la phénolphtaléine peut présenter certains risques sanitaires, il est de plus en plus recommandé de baisser sa concentration. D'autres auteurs ont essayé de développer des indicateurs alternatifs à la phénolphtaléine. Un indicateur coloré à base de curcumin a été utilisé par Chinchón-Payá et al. (2016). Ce nouvel indicateur donne une couleur rouge lorsque le pH ≈ 12 et prend une couleur jaune dans la zone carbonatée où le pH ≤ 9,0 mais le front de carbonatation obtenu n'est pas très clair par rapport à celui obtenu avec la phénolphtaléine comme le montre la Figure 26. Un autre indicateur coloré présentant moins de risque sanitaire également utilisé pour révéler la zone carbonatée d'un échantillon de matériaux cimentaire est le thymolphtaléine (De Weerd et al., 2019; Reis et al., 2019).



Figure 26- Eprouvettes de béton (a) et de mortier (b) utilisées pour tester deux indicateurs colorés , solution de curcumine 0,5 % (jaune) et solution de phénolphtaléine 1,0 % (rose) (Chinchón-Payá et al., 2016)

1.6.4.2. Mécanisme de carbonatation

La carbonatation des matériaux cimentaires est provoquée par les réactions chimiques entre le CO₂ atmosphérique et la solution interstitielle du matériau. Le gaz se dissout sous forme d'acide carbonique H₂CO₃ (équation (18)). En présence d'ions OH⁻, la dissociation de H₂CO₃ donne lieu à deux phases (HCO₃⁻ et ensuite CO₃²⁻) selon les équations(19) et (20). Ces réactions entraînent une baisse du pH et ainsi une dissolution de la portlandite (Ca(OH)₂) et une décalcification des C-S-H. L'ion carbonate CO₃²⁻ résultant de cette dissociation réagit ensuite avec les ions calcium libérés par la portlandite et les C-S-H pour former des carbonates de calcium CaCO₃ (équation (21)) (Thiery, 2005). Les réactions de la carbonatation de portlandite et de C-S-H peuvent être simplifiées et exprimées par les équations (22) et (23) (Houst, 1996; Swenson et Sereda, 1968).



Dans le travail de Park (2008), il a été mentionné que la moitié du CO₂ qui diffuse à travers l'épaisseur du béton réagit avec le Ca(OH)₂ et l'autre moitié réagit avec le C-S-H mais la réaction avec le C-S-H n'est possible que lorsque la réaction avec le Ca(OH)₂ est achevée (Chaussadent, 1999).

La calcite, l'aragonite et la vaterite ont la même formule chimique CaCO₃ mais avec différentes formes cristallographiques. La calcite est rhomboédrique, l'aragonite est orthorhombique et la vaterite est hexagonale. Les trois formes de CaCO₃ ont des volumes molaires différents comme le montre le Tableau 11. Ainsi, en fonction de la nature du

carbonate de calcium qui se forme, l'effet sur la diminution de la porosité sera différent. Cette diminution est dépendante du polymorphe qui se forme après la carbonatation par exemple 3 % pour l'aragonite, 12 % pour la calcite et 19 % pour la vatérite (Houst, 1997).

Cristal	Volume molaire [cm³.mol⁻¹]	Système cristallographique
Portlandite	33	Hexagonal
Calcite	37	Rhomboédrique
Aragonite	34	Orthorhombique
Vatérite	39	Hexagonal

Tableau 11- Volume molaire de la calcite, de l'aragonite, de la vatérite et de la portlandite (Houst et Wittmann, 1989) et le système cristallographique correspondant (Taylor, 2003)

1.6.4.3. Facteurs influençant le degré de carbonatation

a) Humidité relative (HR) et température

L'humidité relative et la température sont deux paramètres à fort impact sur le degré de carbonatation des matériaux cimentaires. En effet, quand l'humidité relative est trop élevée, l'eau dans les pores bloque la diffusion du gaz carbonique ce qui ralentit fortement la vitesse de carbonatation. La Figure 27, donnée par Drouet (2010) synthétise les degrés de carbonatation en fonction d'HR d'après plusieurs études datées entre 1958 et 2005 (Kamimura et al., 1965; Papadakis et al., 1991; Roy et al., 1999; Thiery, 2005; Verbeck, 1958). De manière générale, les auteurs s'accordent sur le fait que l'humidité relative optimale pour la carbonatation se situe dans la plage 40 % à 75 % malgré le résultat obtenu par Roy et al. (1999) qui présente un optimum pour une humidité relative de 92 %.

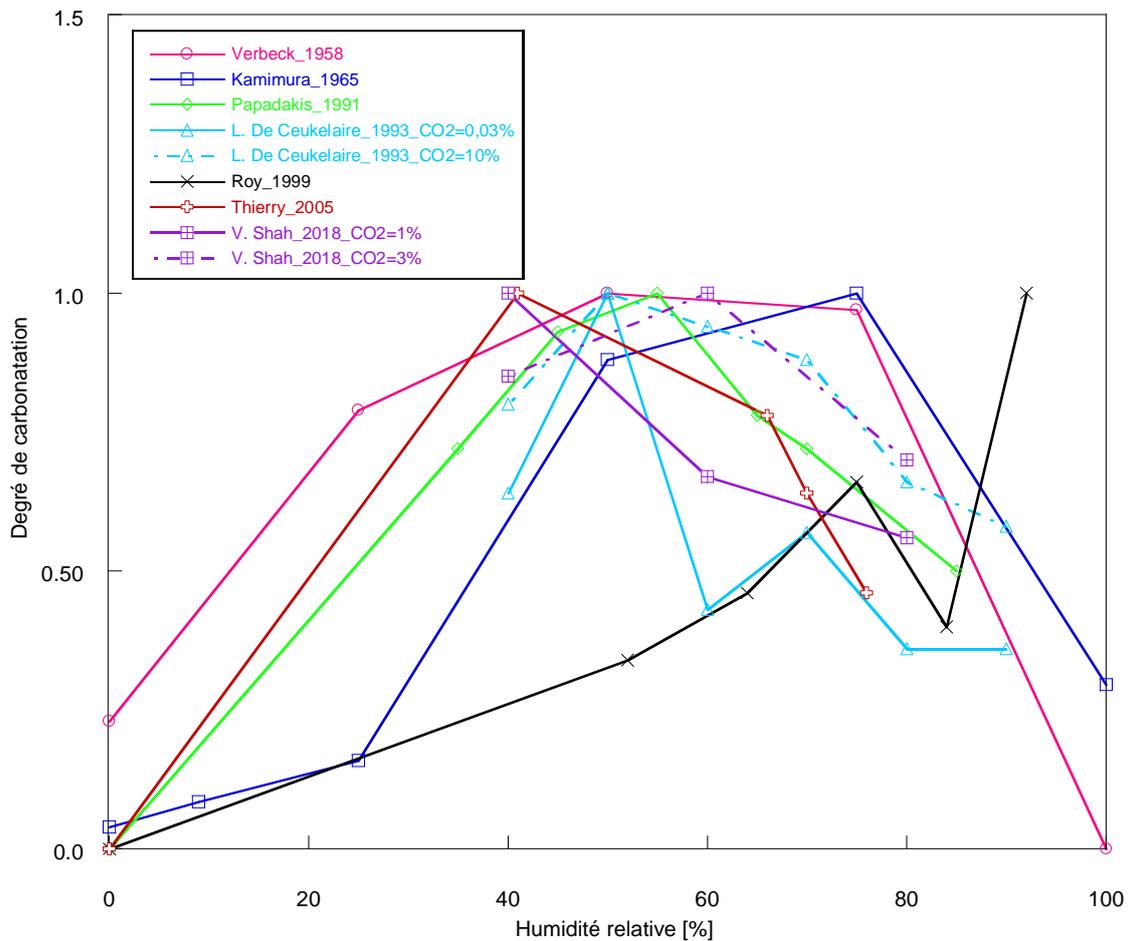


Figure 27- Comparaison des degrés de carbonatation en fonction de l'HR, issue de la synthèse réalisée par (Drouet, 2010). Le degré de carbonatation est égal au rapport de la profondeur carbonatée ou de la prise de masse rapportée à la valeur maximale

Dans son étude, Huet (2005) a prouvé que dans le cas où l'HR est très élevée (92 %), la cinétique de carbonatation dépend fortement du rapport E/C, le front de carbonatation est négligeable pour le mortier à E/C= 0,45 alors qu'il est élevé pour le mortier à E/C= 0,6. La Figure 28 illustre les résultats obtenus pour une pâte et un mortier étudiés par Huet (2005).

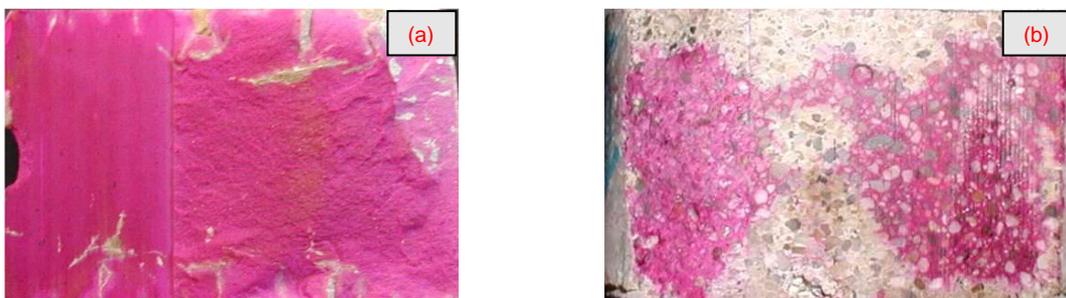


Figure 28- Carbonatation à 92 % HR et $P_{CO_2} = 0,5$ bars (a) pâte de ciment (e/c= 0,5) après 5 mois de carbonatation, (b) mortier (e/c= 0,6 ; S/C= 3) après 4 semaines de carbonatation (Huet, 2005)

La carbonatation des bétons à base d'argiles calcinées (LC3) a été réalisée à 27 °C et 45 °C dans une atmosphère ambiante ainsi qu'à 1 % et 3 % de CO_2 (Shah et Bishnoi, 2018).

Les auteurs ont montré que l'épaisseur carbonatée est plus élevée dans le cas de la carbonatation à 45 °C que dans le cas d'une carbonatation à 27 °C ce qui a été expliqué par l'augmentation de la cinétique de diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire. Néanmoins, dans la littérature, une température élevée réduit la solubilité du CO₂ et de la portlandite Ca(OH)₂ dans la solution des pores conduisant ainsi à une baisse de la cinétique de carbonatation (Papadakis et al., 1991).

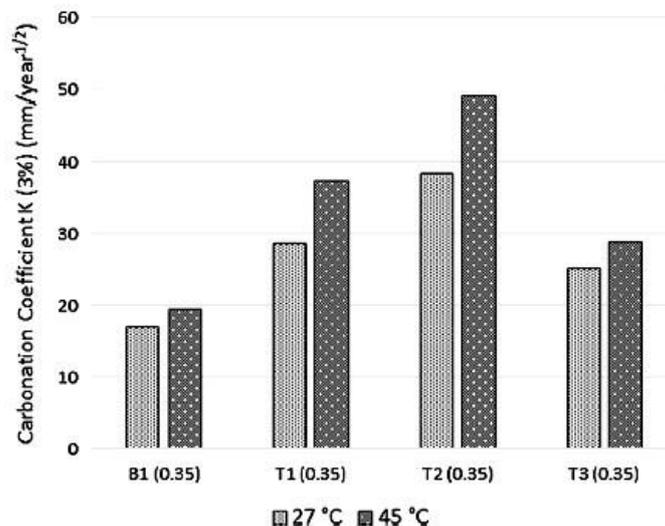


Figure 29- Coefficient de carbonatation des éprouvettes exposées dans des environnements à température de 27 °C et 45 °C, CO₂= 3 % et HR= 60 % (Shah et Bishnoi, 2018)

b) Concentration de CO₂

La concentration de CO₂ imposée pour le test de carbonatation accélérée est très importante et les résultats doivent être représentatifs des résultats du test de la carbonatation naturelle. Une synthèse critique a été développée récemment par le groupe de travail RILEM TC 281-CCC (Von Greve-Dierfeld et al., 2020) et traite des paramètres influençant la carbonatation des matériaux cimentaires y compris l'effet de la concentration de CO₂. L'imposition d'une concentration de CO₂ élevée entraîne une réaction incomplète de la portlandite avec le CO₂ ainsi qu'une baisse de pH de la solution dans les pores, il se forme finalement plutôt du HCO₃⁻ que du CO₃²⁻ (Bernal et al., 2012; Stumm et Morgan, 2012). De plus, pour prédire la durée de vie d'un ouvrage vis-à-vis de la carbonatation, il est nécessaire d'avoir une bonne corrélation entre les résultats de la carbonatation accélérée ainsi que ceux de la carbonatation naturelle. Rozière et al. (2009) ont trouvé une corrélation entre 0,45 et 0,67 dans le cas de l'application de 50 % de concentration de CO₂. La concentration de CO₂ au-delà de 3 % favorise la formation de l'aragonite et la vaterite (Auroy et al., 2018; Thiery et al., 2007; Von Greve-Dierfeld et al., 2020).

1.7. Conclusion

La synthèse bibliographique montre que le nombre d'études sur la réutilisation du sédiment est relativement limité. Elle met en évidence l'importance du choix de la température de calcination qui dépend de la composition des minéraux dans le sédiment. L'état de l'art sur la température de décomposition des argiles démontre en effet qu'elles ne se décomposent pas à la même température. Il met en valeur également l'effet de la calcination sur la modification des propriétés physiques et minéralogiques du sédiment. Il est en effet important de savoir les mécanismes responsables de ces modifications pour pouvoir incorporer du sédiment au maximum dans le matériau cimentaire. L'étude bibliographique a montré qu'il existe très peu de travaux sur l'impact du mode de calcination, notamment la calcination flash sur la réactivité, l'hydratation et la durabilité.

Chapitre 2 :

Matériaux et Méthodes expérimentales

Chapitre 2: Matériaux et Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les matériaux ainsi que les méthodes expérimentales utilisés. Les sédiments de l'étude, leur traitement et leur calcination seront décrits. La partie méthode expérimentale est composée de 4 sous-parties, une sous-partie relative aux méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique du sédiment brut et calciné. La deuxième sous-partie est consacrée aux essais de réactivité et la troisième sous-partie aux essais mécaniques et aux mesures des variations dimensionnelles. La dernière sous-partie est dédiée aux essais de durabilité.

2.1. Matériaux utilisés

2.1.1. Présentation des sédiments de l'étude

Les sédiments étudiés dans ce travail ont été extraits des lagunes de stockage et décantation des sédiments du piège de Lyvet sur la Rance en Bretagne, France.

Trois différents prélèvements ont été effectués. Un premier prélèvement a été réalisé en 2016 (sédiment **S1**) après 6 ans de décantation, le deuxième et le troisième ont été réalisés en 2019 après 18 mois de décantation dans deux zones différentes que l'on notera S2-1 et S2-2, (voir Figure 30).

Les différents prélèvements nous permettront dans un premier temps d'observer la variabilité de ce sédiment du point de vue composition et propriétés physiques et chimiques. La suite de l'étude notamment l'étude de l'effet de la calcination du sédiment sur sa réactivité ainsi que sur le développement des propriétés mécaniques et de durabilité sera menée que sur un seul sédiment, le sédiment issu de la zone S2-1.

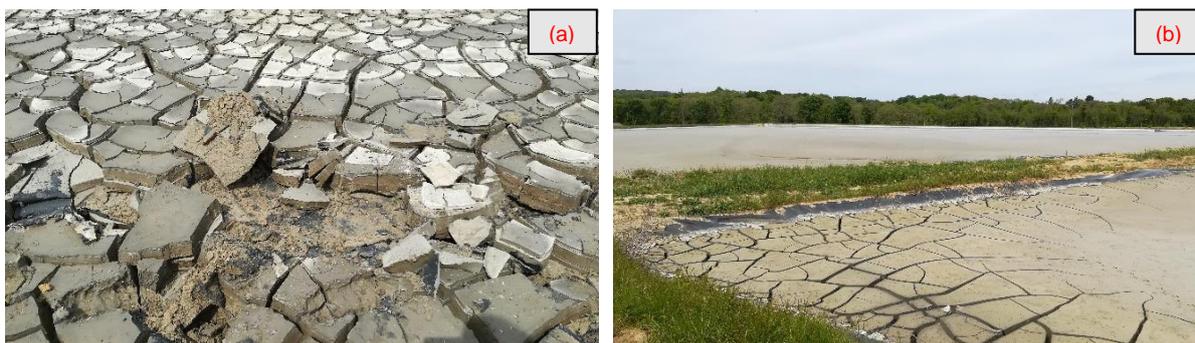


Figure 30- Photos des sédiments des lagunes du piège de Lyvet montrant les zones du deuxième et troisième prélèvements, S2-1 (a) et S2-2 (b)

2.1.2. Préparation des sédiments

A leur arrivée au laboratoire, les sédiments sont très humides. Le sédiment **S1** et **S2-1** étaient sous forme de blocs alors que le sédiment **S2-2** était très humide dans un état de boue (voir Figure 32). Afin de pouvoir utiliser ces sédiments comme ajout cimentaire, nous avons opté pour un séchage à 30 °C suivi d'un broyage. Le sédiment ainsi obtenu est noté sédiment brut dans la suite du manuscrit. Une partie de ce sédiment est ensuite calcinée selon deux modes différents : une calcination statique au four standard et une calcination au four flash. Dans ce qui suit, le processus de séchage et de broyage des sédiments ainsi que les méthodes de calcination sont présentées. Le schéma récapitulatif des étapes de préparation des sédiments est présenté dans la Figure 31.

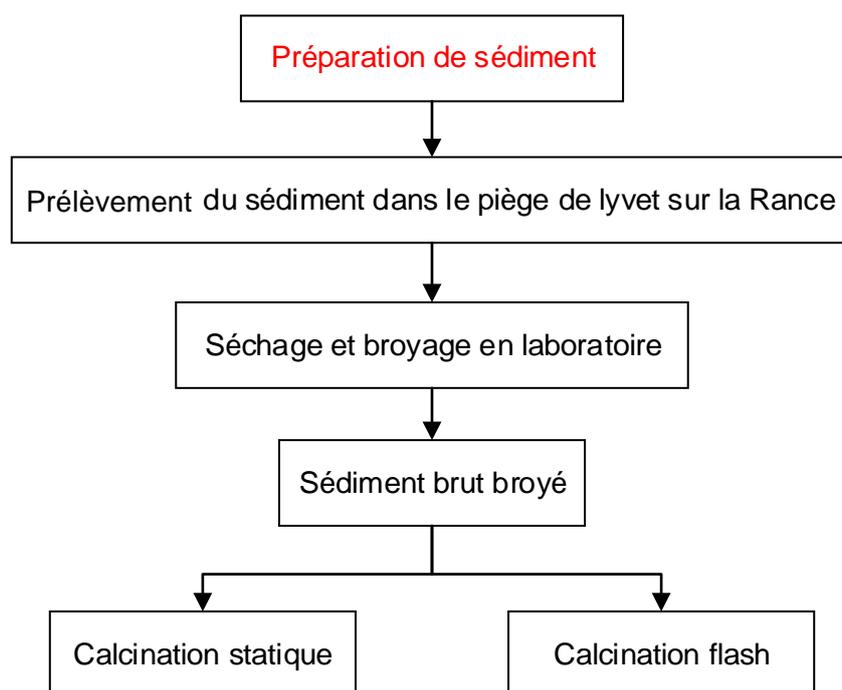


Figure 31- Récapitulatif des étapes de préparation et calcination des sédiments

2.1.2.1. Séchage et broyage des sédiments

Dans la phase de séchage, les sédiments ont été étalés dans une salle régulée à 30 °C puis concassés en petits morceaux avant d'être étalés à nouveau dans la même salle pour un second séchage plus efficace (voir Figure 33). Finalement, ils ont été broyés par un broyeur à anneaux en acier comme le montre la Figure 34. Pour une raison d'homogénéité, chaque broyage a été réalisé sur une quantité de 50 g à une vitesse de rotation de 700 tours/min pendant une minute.

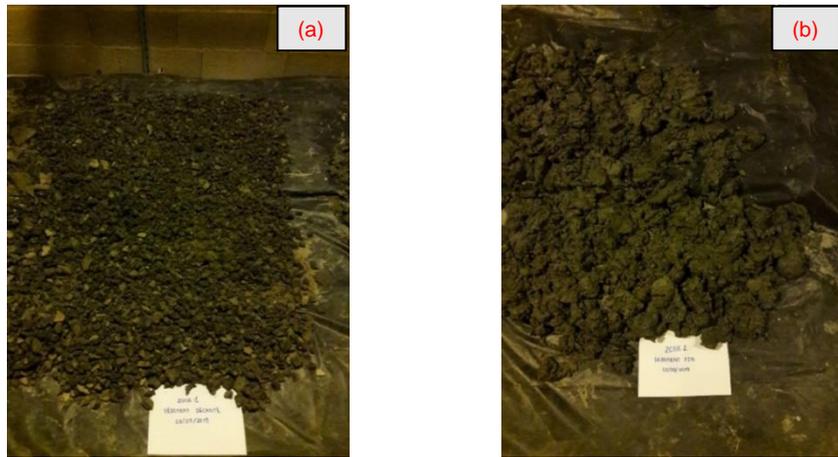


Figure 32- Stockage et séchage à 30 °C des sédiments, S2-1 (a) et S2-2(b)

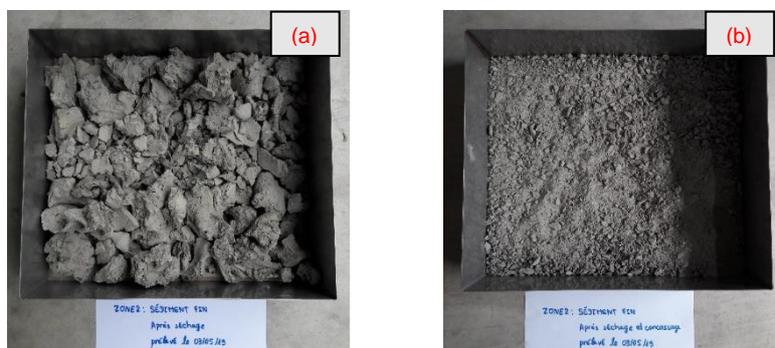


Figure 33- Sédiment S2-2 après séchage (a) et après concassage (b)

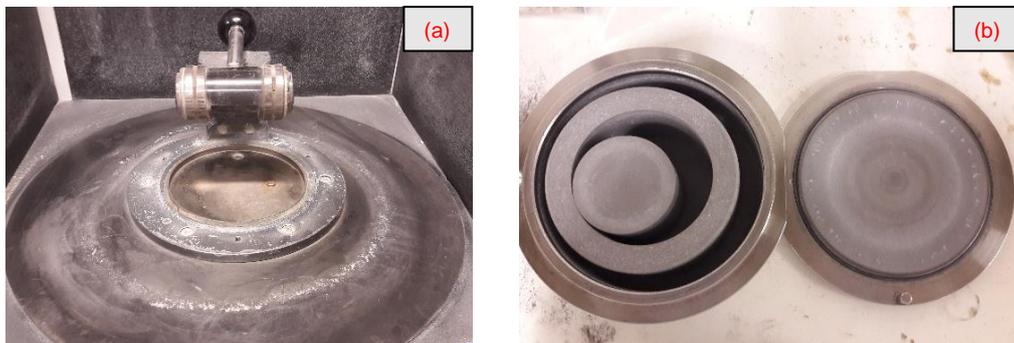


Figure 34- Appareil de broyage (a) et ses anneaux en acier (b)

2.1.2.2. Calcination du sédiment

Dans cette étude, la température a été fixée à 700 °C afin de permettre une activation des argiles tout en limitant la décarbonatation du sédiment afin que le sédiment calciné puisse avoir une faible empreinte carbone. Deux méthodes de calcination ont été considérées : une calcination flash et une calcination statique au four standard.

a) Calcination flash

La calcination au four flash est un bon moyen d'amorphisation des argiles sous l'effet d'un chauffage rapide. Cette méthode a été réalisée dans un silo permettant ainsi de préparer des quantités importantes de produits (Figure 35). Durant la calcination, la température dans chaque partie du four a été enregistrée. Le sédiment passe pendant quelques secondes dans le four qui était préchauffé à 700 °C. Le refroidissement se fait grâce à un gaz, ici de l'azote.



Figure 35- Four flash utilisé

b) Calcination statique

La calcination au four statique (ou calcination statique) correspond à une calcination dans un four fixe à 700 °C pendant une durée déterminée (t_2) (1H ; 2H et 5H) avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. La calcination statique a été réalisée en utilisant un four standard de la marque Nabertherm qui permet d'augmenter la température jusqu'à 1200 °C, la Figure 36 illustre le four utilisé (vue de l'extérieur et de l'intérieur). Dans notre cas, des creusets en céramique ont été utilisés en introduisant environ 100 g du sédiment.

Les sédiments calcinés sont ensuite refroidis suivant deux modes différents : soit par refroidissement rapide (RR) soit par refroidissement lent (RL), la Figure 37 illustre les paliers de température pour les deux types de calcination statique. Après la calcination, le refroidissement rapide est réalisé en étalant immédiatement le sédiment sur une plaque en acier avec circulation interne d'eau froide. Pour le mode de refroidissement lent, on laisse le four refroidir naturellement jusqu'à température ambiante, avant de récupérer le sédiment calciné.

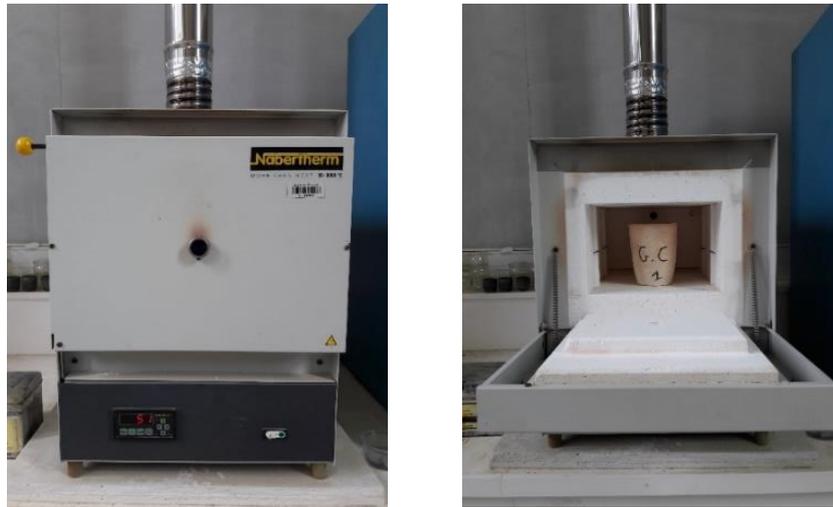


Figure 36 - Four standard Nabertherm utilisé

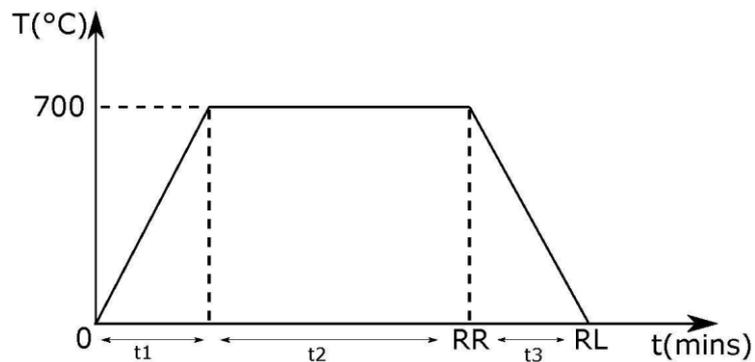


Figure 37- Durée et paliers de la calcination au four suivi d'un refroidissement rapide (RR) ou refroidissement lent (RL)

Le sédiment brut, le sédiment calciné au four flash (sédiment flash) et le sédiment calciné au four statique (sédiment calciné) sont présentés en Figure 38(a), (b) et (c) respectivement. Un changement de couleur du sédiment après calcination est observé. Les sédiments bruts et traités sont caractérisés dans le chapitre suivant.

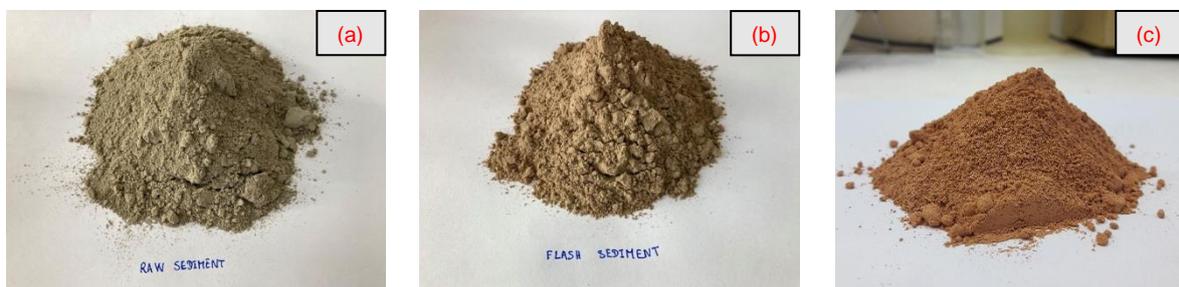


Figure 38- Sédiment brut (a), sédiment flash (b) et sédiment calciné au four (c)

2.1.2.3. Désignation des sédiments étudiés

Pour la désignation des sédiments, les sigles B (Brut), F (Flash) et RR (Refroidissement Rapide) seront employés. De plus, pour les sédiments issus de la calcination

au four, la durée de la calcination sera précisée (1H, 2H et 5H). Le Tableau 12 regroupe tous les sédiments et leurs notations.

1^{er} prélèvement	
S1-1B	: Sédiment brut
S1-1F	: Sédiment flash
S1-1RR_5H	: Sédiment à la calcination au four pendant 5 heures ($t_2 = 5$ h)
2^{ème} prélèvement	
S2-1B	: Sédiment brut de la zone 1
S2-1F	: Sédiment flash de la zone 1
S2-1RR_1H	: Sédiment de la zone 1 calciné au four pendant 1 heure ($t_2 = 1$ h)
S2-1RR_2H	: Sédiment de la zone 1 calciné au four pendant 2 heures ($t_2 = 2$ h)
S2-1RR_5H	: Sédiment de la zone 1 calciné au four pendant 5 heures ($t_2 = 5$ h)
S2-2B	: Sédiment brut de la zone 2
S2-2F	: Sédiment flash de la zone 2
S2-2RR_1H	: Sédiment de la zone 2 calciné au four pendant 1 heure ($t_2 = 1$ h)
S2-2RR_2H	: Sédiment de la zone 2 calciné au four pendant 2 heures ($t_2 = 2$ h)
S2-2RR_5H	: Sédiment de la zone 2 calciné au four pendant 5 heures ($t_2 = 5$ h)

Tableau 12- Notation des sédiments bruts et calcinés

2.1.3.Ciment

Le ciment utilisé est un ciment portland ordinaire CEM I 52.5N CE CP2 NF de la société Lafarge (usine de Saint Pierre la cour). Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 13 et la fiche technique est présentée aussi dans l'ANNEXE I.

Constituants	Teneur massique [%]
C ₃ S	63,0
C ₂ S	14,0
C ₃ A	9,0
C ₄ AF	9,0
Gypse	4,6
CaO/SiO ₂	3,1
MgO	1,1

Tableau 13- Composition minéralogique du ciment portland CEM I 52,5 utilisé

2.1.4.Sable

Le sable normalisé CEN utilisé est conforme à la norme française EN196-1 (NF EN 196-1, 2016). Il est siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Le sable est conditionné en sacs de 1350 ± 5 g.

2.1.5. Fines siliceuses

Des fines siliceuses sont utilisées pour comparer l'effet de l'ajout d'un sédiment par rapport à l'ajout d'un matériau inerte. Leur granulométrie doit être la plus proche possible de celle du sédiment étudié. Ainsi, le sable normalisé a été broyé en prenant en compte la courbe de distribution de S2-1B comme courbe de référence. Avec une durée de broyage entre 4 et 5 minutes, la granulométrie du sable est proche de celle du sédiment S2-1B, voir Figure 39.

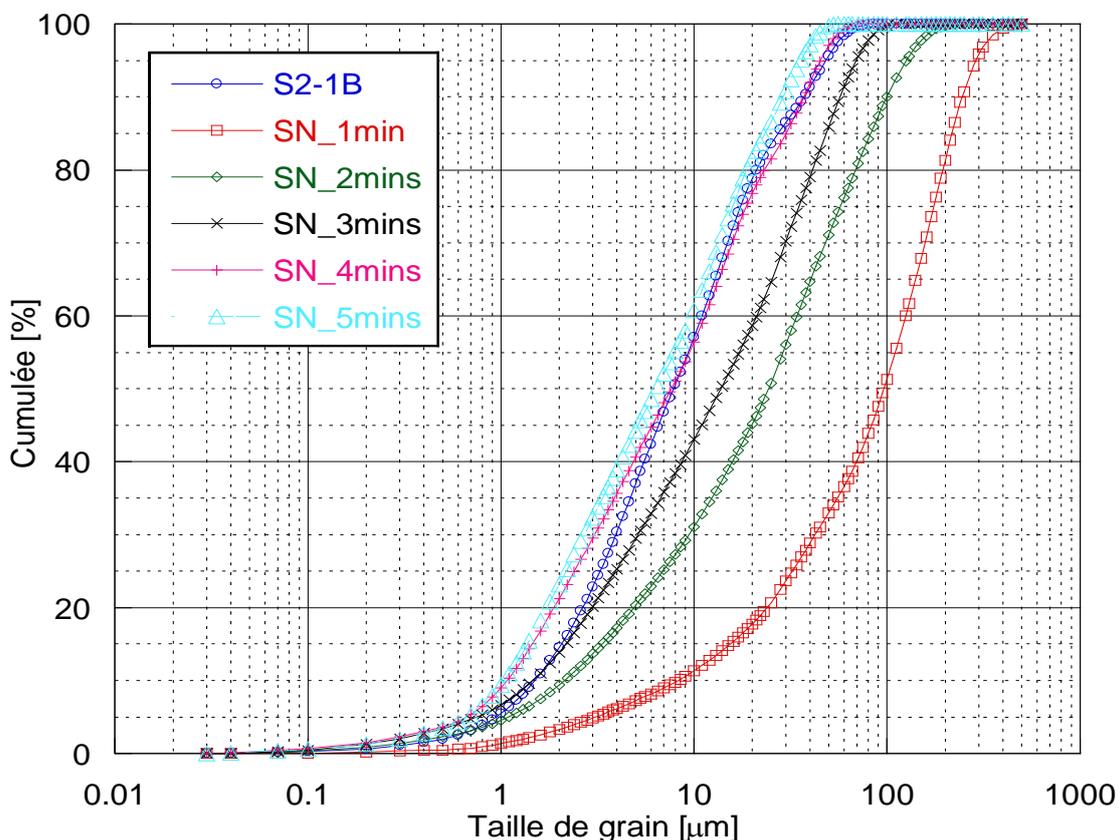


Figure 39- Distribution granulométrique cumulée du sable broyé en fonction de la durée du broyage comparée à celle du sédiment S2-1B

2.1.6. Plastifiants

Les plastifiants jouent un rôle important dans la fluidité du mélange cimentaire. Deux différents plastifiants à base de la technologie polycarboxylates sont utilisés. Un premier plastifiant qu'on notera « A » et un second qu'on notera « C ». Ils sont utilisés pour la fabrication des mortiers et des pâtes cimentaires contenant du sédiment.

2.2. Méthodes expérimentales

Pour faciliter la lecture et l'interprétation des résultats dans les chapitres suivants, les éprouvettes des pâtes de des mortiers seront désignées comme suit :

(Nature d'échantillon et taux de substitution)_(Liant)_(E/L)_(Nom du plastifiant=taux%)

Où la nature peut être la pâte (P) ou le mortier (M). Le liant utilisé est soit du ciment (CEM I) soit le liant composé du ciment CEM I avec 30 % de sédiment. Différents rapports E/L sont étudiés.

2.2.1.Méthodes expérimentales pour la caractérisation physico-chimique et minéralogique des sédiments bruts et calcinés

2.2.1.1. Caractérisation physico-chimique

a) Mesure de la distribution granulaire

La distribution granulométrique des matériaux secs a été réalisée obtenue grâce à un appareil de granulométrie laser de marque CILAS 1064. Il permet d'identifier la distribution des grains entre 0.01 à 1000 μm . La mesure a été faite par voie humide en dispersant les sédiments dans de l'éthanol.

Les sédiments S1 et S2 bruts et calcinés ont été testés.

b) Mesure de la surface spécifique BET

La surface spécifique des matériaux étudiés a été déterminée par la méthode BET (Braunauer, Emmett et Teller) basée sur la théorie d'adsorption du gaz sur les surfaces. L'appareil d'analyse utilisé est un porosimètre de marque Micromeritics (Tristar II PLUS) et le gaz utilisé est l'azote N_2 (Figure 40). Des mesures d'adsorption et de désorption ont été réalisées afin d'obtenir les volumes de pores cumulés en fonction de la taille des pores. Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés à 40 °C pendant 16 heures à l'aide d'un dégazeur Smart Prep (Vacprep 061). Une faible température a été choisie afin de ne pas altérer le matériau testé. La surface spécifique est calculée dans la gamme de pression relative $P/P_0 = \{0,05-0,25\}$ alors que la mesure est réalisée dans la gamme de pression $P/P_0 = \{0,03-0,99\}$.



Figure 40- Ensemble de porosimètre Tristar II PLUS et le vacprep 061

c) *Mesure de la masse volumique absolue*

La masse volumique absolue (ou la densité du sédiment) est mesurée selon la norme NF EN 1097-7 (NF EN 1097-7, 2008). Le principe de la mesure consiste à déterminer le volume des échantillons de forme irrégulière en utilisant un pycnomètre.

L'éthanol a été utilisé comme solution pour remplir le pycnomètre. Le volume de l'éthanol se calcule par le quotient de sa masse supplémentaire par sa masse volumique. Ensuite, le volume de la prise d'essai est alors calculé par la différence de volume entre l'éthanol et le pycnomètre. La masse volumique absolue de l'échantillon ρ_f est donc calculée par l'équation (24).

$$\rho_f = \frac{m_1 - m_0}{V - \frac{m_2 - m_1}{\rho_l}} \quad (24)$$

Avec

- m_0 : masse du pycnomètre vide avec son bouchon [g]
- m_1 : masse du pycnomètre contenant l'échantillon [g]
- m_2 : masse du pycnomètre contenant l'échantillon, rempli jusqu'en haut par le liquide [g]
- V : volume du pycnomètre [ml]
- ρ_l : masse volumique du liquide [mg/m^3]

d) *Teneur en eau et teneur en Matière Organique (MO)*

La teneur en eau dans le sédiment est la fraction massique de l'eau présente dans le réseau capillaire du sédiment qui s'échappe au-delà de 105 °C. La masse du sédiment à l'état initial et après séchage à 105 °C est mesurée (NF EN 12880, 2000) et la teneur en eau (W_{eau}) est déterminée par l'équation (25).

La teneur en matière organique (W_{MO}) est calculée dans l'intervalle de température 105 °C à 375 °C, dans lequel la matière organique (MO) se décompose. Les résultats sont ensuite comparés aux mesures thermogravimétriques. La teneur en matière organique est calculée en utilisant l'équation (26) et les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage [%] ou en (g/kg).

$$W_{\text{eau}} = \frac{M_{\text{après}105^\circ\text{C}} - M_{\text{initiale}}}{M_{\text{initiale}} - M_{\text{creuset}}} \times 100 \quad (25)$$

$$W_{\text{MO}} = \frac{M_{\text{après}375^\circ\text{C}} - M_{\text{après}105^\circ\text{C}}}{M_{\text{après}105^\circ\text{C}} - M_{\text{creuset}}} \times 100 \quad (26)$$

- M_{initiale} : ensemble de la masse du sédiment broyé dans le creuset [g]
- M_{creuset} : masse du creuset utilisé [g]

- $M_{\text{après } 105\text{ °C}}$: ensemble de la masse du sédiment après séchage à 105 °C dans le creuset [g]
- $M_{\text{après } 375\text{ °C}}$: ensemble de la masse du sédiment après séchage à 375 °C dans le creuset [g]

Essai de vérification de la présence de la substance humique

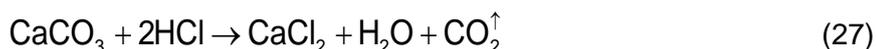
La substance humique est généralement présente dans le sédiment sous forme de matière organique. Afin de vérifier sa présence dans les sédiments étudiés, une méthode simple basée sur l'observation de la couleur de la solution après 24 h de décantation a été utilisée (Cabane, 2004). L'essai consiste à mélanger le sédiment avec une solution de soude (0,1 M NaOH). Ainsi, 5 g de sédiment ont été mis en suspension dans 50 g de soude en utilisant un bac à ultrasons dans lequel baigne une eau chaude à 35 °C, pendant 1 h (Figure 41). Après 24 h de décantation, un changement de couleur témoigne de la présence d'une substance humique.



Figure 41- Echantillons dans le bain à ultrasons

e) Teneur en carbonates de calcium par calcimétrie Bernard

La teneur en carbonates de calcium est quantifiée par une méthode dite Calcimétrie BERNARD. Elle consiste à décomposer les carbonates de calcium dans un matériau par de l'acide chlorhydrique (HCl) 6 N selon l'équation (27). Comme le montre cette équation, un dégagement de CO_2 a lieu. Le volume dégagé est ensuite mesuré grâce à un tube manométrique rempli d'eau saturée en chlorure de sodium permettant de limiter la dissolution du CO_2 dans le liquide.



Si cette réaction est en excès et le réactif en excès est le HCl, la réaction de HCl sur une mole de CaCO_3 (100 g/mol) peut libérer une mole de CO_2 (22,4 l soit 22400 ml), c'est-à-dire $100\text{ g de CaCO}_3 \rightarrow 22400\text{ ml}$ et $M_1\text{ g de CaCO}_3 \rightarrow V_0\text{ ml}$. La mesure a été effectuée dans une salle à température $T = 20 \pm 2\text{ °C}$.

$$M_{\text{CaCO}_3} = \frac{V_0 \times 100}{22400} \quad (28)$$

$$V_0 = \frac{V_{\text{CO}_2} \times 273}{(273 + T)} \quad (29)$$

Finally, by measuring the volume of CO_2 released, the mass of calcium carbonate (CaCO_3) can be calculated by the following formula.

$$M_{\text{CaCO}_3} = 1,219 \times \frac{V_{\text{CO}_2}}{(273 + T)} \quad (30)$$

f) pH et teneur en chlorures

The pH of the sediment is measured by diluting 5 g of sediment in 200 ml of demineralized water. This solution is first homogenized using a magnetic stirrer for 30 minutes (Figure 42(a)). Then, the solution is filtered through a 7 μm filter paper and rinsed. It is first used to measure the pH as shown in Figure 42(b). It is then used for the measurement of free chlorides by adding 2 ml of 2 N nitric acid followed by a potentiometric titration using a 0.1 N silver nitrate (AgNO_3) solution according to the recommendations of GrandDuBé (Hornain, 2007).

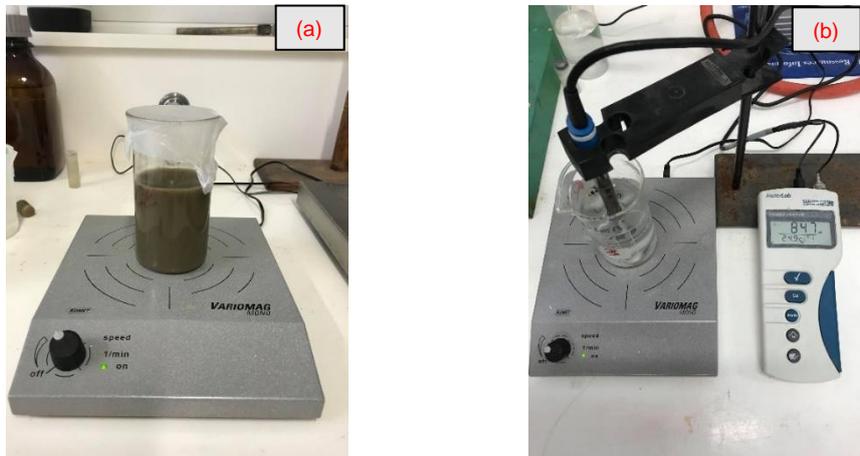


Figure 42- Eau + sédiment sous agitation (a) et mesure de pH de la solution filtrée (b)



Figure 43- Appareil de titrage potentiométrique utilisé pour le dosage des chlorures

En revanche, pour le dosage de la teneur en chlorure totaux, la préparation de la solution est différente. Tout d'abord, 5 g de sédiment sont dilués dans 50 ml d'eau. Ensuite, la solution est placée dans un bain d'eau chaude à 80 °C pendant 2 minutes (Figure 44). Ensuite, 100 ml d'acide nitrique 0,24 N sont versés lentement dans la solution en maintenant l'agitation pendant 30 minutes. La solution est ensuite filtrée et dosée comme pour le dosage de la teneur en chlorures libres.



Figure 44- Agitation dans un bain d'eau chaude à 80 °C

g) Composition chimique par spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode qui permet de fournir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire chimique de toutes sortes de matériaux (Rouessac, 2004).

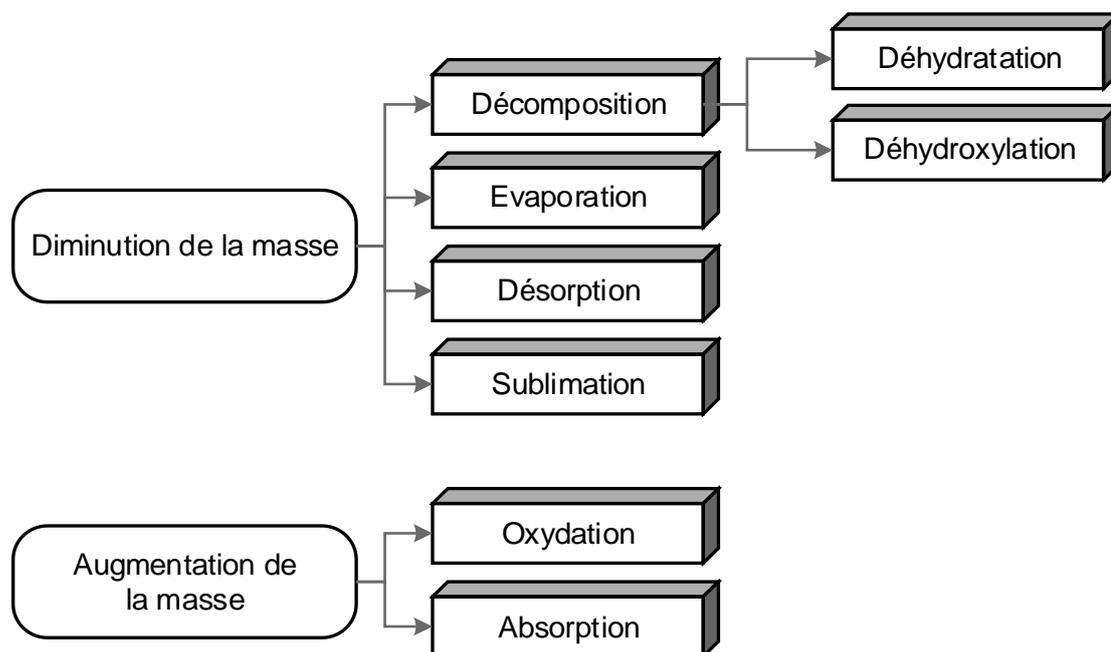
Un appareil portable de spectrométrie de fluorescence X a été utilisé pour identifier la composition élémentaire chimique des sédiments bruts et calcinés.

2.2.1.2. Caractérisation minéralogique

a) Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie est une méthode qui consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Dans cette méthode, la variation de la masse peut être due à une diminution de la masse ou à une augmentation de la masse. La perte de masse peut être due à la décomposition de phases (déshydratation ou

déshydroxylation), à l'évaporation, à la désorption ou au phénomène de sublimation, alors que le gain de masse peut être dû à l'action d'oxydation ou d'absorption. Cette variation de masse est mesurée par une thermobalance.



Il existe 3 types de porte échantillon avec différentes manières de tenir les creusets: une barre cantilever horizontale(a) , une balance suspendue (b) et une balance correspondant à un chargement verticale(c) (De Blasio, 2019), voir la Figure 45 ci-dessous.

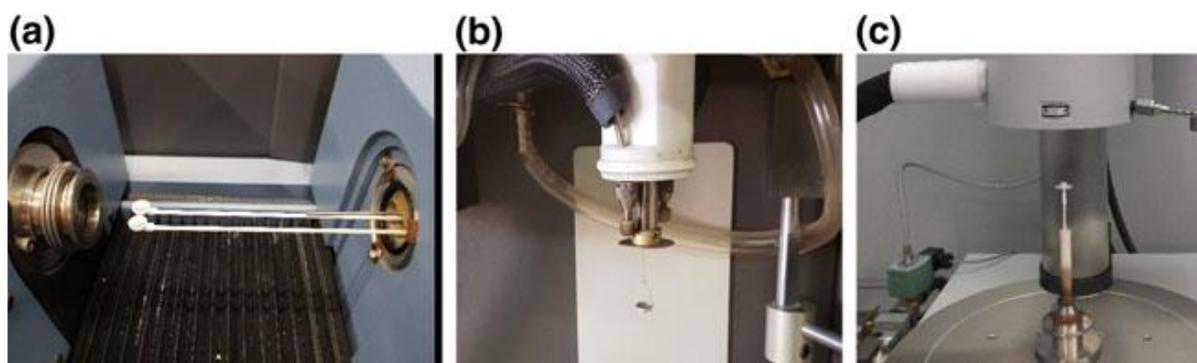


Figure 45- Trois configurations de thermobalance , cantilever (a), suspendu (b) et chargement vertical (c) (De Blasio, 2019)

L'appareil « Netzsch STA-449 F5 Jupiter » (Figure 46(a)), est utilisé pour réaliser les mesures thermogravimétriques. Le type de chargement est vertical comme le montre la Figure 46(b). Les portes échantillons sont des creusets en alumine. Le logiciel PROTEUS est utilisé pour exploiter les résultats.

L'appareil utilisé permet également de réaliser en parallèle des mesures DSC en utilisant la canne illustrée dans la figure 46(b). Un deuxième creuset est maintenu vide appelé la référence et dans le deuxième creuset, environ 50 mg de poudre sont introduits.

L'échantillon subit ensuite une montée de température de 25 °C à 1000 °C avec une vitesse égale à 10 °C/min. L'azote est utilisé comme gaz de purge avec un débit de 50 ml/min pendant la montée en température afin d'éviter toute carbonatation éventuelle de l'échantillon pendant la mesure.

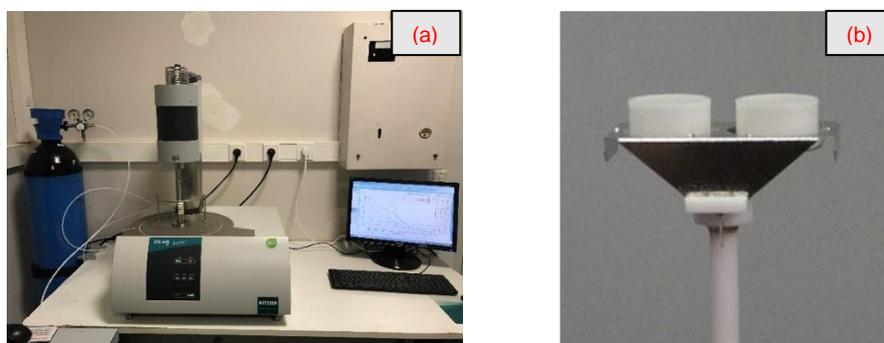


Figure 46- Appareil de mesure thermogravimétrique (a) et le porte échantillon utilisé pour la mesure TG-DSC (b)

b) Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode qui permet d'identifier rapidement les phases cristallines présentes dans un matériau. Cette technique est largement utilisée dans le domaine de la caractérisation des matériaux. La quantification des phases est ensuite possible grâce par exemple à la méthode de Rietveld.

L'acquisition des spectres de diffraction a été réalisée à température ambiante en utilisant un appareil de marque « BRUKER D8 Discover Advance » équipé d'un tube de radiation $\text{CuK}\alpha$ à 40 kV et 40 mA, avec une configuration de réflexion θ - 2θ . La Figure 48 illustre l'appareil de diffraction des rayons X utilisé. La mesure est réalisée sur une plage angulaire de 5° à 80° avec une durée totale égale à 20 minutes/scan. L'échantillon est déposé sur un porte échantillon (Figure 47), et une solution de cyclohexane est utilisée pour maintenir la poudre sur le support.

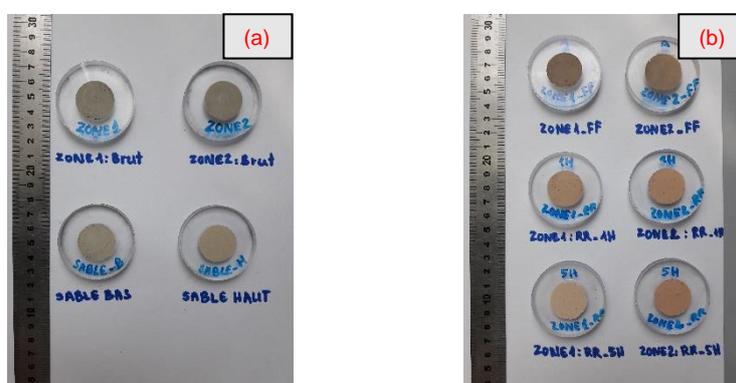


Figure 47- Echantillons de sédiment bruts et calcinés pour l'analyse DRX, les sédiments bruts S2-1B et S2-2B (a) et les sédiments calcinés S2-1F, S2-2F, S2-1RR_1H, S2-1RR_5H, S2-2RR_1H et S2-2RR_5H (b)



Figure 48- Appareil de diffraction des rayons X (DRX) de l'université Rennes 1 utilisé

c) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique est utilisée ici pour étudier la morphologie des sédiments à l'état brut ainsi qu'après calcination. Cet appareil peut être équipé d'une sonde EDS qui permet de réaliser des analyses chimiques.

Les analyses (MEB) ont été effectuées en utilisant un MEB de marque JOEL IT 300 (Figure 49) à l'université de Rennes 1. Les échantillons ont été métallisés à l'or avant chaque analyse pour assurer une bonne conductivité de surface.



Figure 49- Illustration du MEB utilisé (CMEBA, 2017) de l'université Rennes 1

2.2.2. Méthodes expérimentales pour l'étude de la réactivité

2.2.2.1. Test de réactivité chimique sur poudre

a) Test Chapelle modifié

Le test chapelle modifié est une méthode d'appréciation de la réactivité pouzzolanique d'un matériau. Il consiste à mesurer la quantité d'hydroxyde de calcium fixée par réaction pouzzolanique dans une solution contenant de l'oxyde de calcium CaO ainsi que le matériau à tester et 250 ml d'eau distillée. La solution est ensuite mise dans un réacteur qui sera scellé ensuite et mis sous agitation pendant 16 h à 85 ± 5 °C. La haute température a pour but d'accélérer les cinétiques de réactions. La quantité de Ca(OH)_2 n'ayant pas été consommée

est ensuite quantifiée par un titrage d'acide HCl. Le résultat est exprimé en milligrammes de Ca(OH)_2 fixé par gramme de sédiment. Cette méthode très largement utilisée dans la littérature ne paraît pas très représentative des conditions réelles d'hydratation du ciment. Cette méthode a été utilisée pour analyser la réactivité pouzzolanique des sédiments avant et après calcination.

b) Test R3

Le test R3 est un test qui permet de déterminer la réactivité d'un matériau en mesurant soit la teneur en eau liée soit la chaleur dégagée par calorimétrie d'un mélange à base du matériau à tester, de la portlandite ainsi que d'autres composants chimiques permettant de s'approcher d'une matrice cimentaire. Ce test est relativement récent. Il a été développé d'abord dans les travaux d'Avet et al. (2016). Le protocole a ensuite été amélioré et testé par plusieurs laboratoires dans le cadre du groupe de travail RILEM TC-TRM auquel nous avons pu participer. Il a ensuite été normalisé par l'ASTM (ASTM C1897-20, 2020). Le Tableau 16 résume les différences entre les deux protocoles de la phase I et la phase II. Seule la formulation de la phase II a été adoptée dans cette thèse. Parmi les améliorations réalisées, on peut noter la composition de la pâte R3. La formulation de la pâte R3 lors de la phase I est présentée dans le Tableau 14 (Li et al., 2018). Le rapport Ajout/ Ca(OH)_2 est égal à 1/3. La formulation R3 de la phase II est développée dans le Tableau 15 selon le protocole de l'ASTM (ASTM C1897-20, 2020). Le sulfate de potassium (K_2SO_4) est ajouté pour promouvoir la réaction des ajouts. Le carbonate de calcium (CaCO_3) est ajouté pour avoir des anions complémentaires permettant des réactions avec des aluminates (Li et al., 2018).

	Sédiment	Ca(OH)_2	Eau	KOH	K_2SO_4	CaCO_3
Masse [g]	11,11	33,33	60,00	0,24	1,20	5,56

Tableau 14- Formulation de la pâte d'essai R3-eau liée du groupe RILEM TC-TRM (Phase I)

	Sédiment	Ca(OH)_2	CaCO_3	Solution*
Masse [g]	10,0	30,0	5,0	54,0

Tableau 15- Formulation de la pâte d'essai R3-eau liée de groupe RILEM TC-TRM (Phase II)

* La solution a été préparée avec $4 \pm 0,01$ g d'hydroxyde de potassium (KOH) et $20 \pm 0,01$ g de sulfate de potassium (K_2SO_4) dans un litre d'eau déminéralisée et ce mélange a été mis dans une étuve à 40 ± 2 °C jusqu'à ce que la solution soit à la même température de l'étuve.

	Composition	Séchage**	Correction
Phase I	Tableau 14	105	Sans
Phase II	Tableau 15	40	avec

Tableau 16- Résumé des différences entre la phase I et la phase II pour le test eau liée R3

** Ce séchage de 24 h est effectué après le démoulage à 7 jours.

Les propriétés des produits chimiques utilisés sont présentées dans l'ANNEXE I. Ce test est facile à réaliser et ne nécessite pas de grands équipements de laboratoire.

Protocole expérimental

Tout d'abord, les poudres sédiment, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 sont pesées et mélangées soigneusement dans un récipient. Ensuite, le récipient est refermé et mis dans une étuve régulée à 40 °C pendant 24 heures. Ensuite, la poudre est mélangée à la solution du tableau 15 en utilisant un agitateur capable de tourner à 1600 tours/min et ceci pendant 2 minutes. La pâte obtenue est ensuite mise dans deux différents flacons ($\approx 15 \pm 2$ g) remplis au moins à 90 % comme le montre la Figure 50 afin d'éviter toute carbonatation. Ensuite, les deux flacons sont refermés et mis dans une étuve à 40 °C pendant 7 jours.



Figure 50- Echantillons de pâte R3 mis dans des petits flacons en verre

Après une semaine de cure, la pâte est démoulée, cassée en petits morceaux (1-3 mm) et séchée dans une étuve ventilée à 40 °C pendant 24 heures. L'échantillon après séchage est ensuite versé dans deux creusets préalablement pesés et puis mis dans un four à 350 °C pendant 2 heures. Il est ensuite retiré du four et mis à refroidir dans un dessiccateur contenant du gel de silice.

La teneur en eau liée $H_2O_{\text{liée, SCM}}$ est ensuite calculée par la formule (31). La Figure 51 résume toute la procédure pour la mesure de la teneur en eau liée:

$$H_2O_{\text{liée, scm}} [\%] = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_c} \times 100 \quad (31)$$

Avec :

- W_c : est la masse de la coupelle
- W_0 : est la masse initiale de l'échantillon avec coupelle
- W_t : est la masse sèche de l'échantillon avec coupelle

L'eau liée obtenue résulte de la réaction des composants chimiques (solution, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3) avec le sédiment mais aussi celle présente initialement dans le matériau à tester. Il est ensuite important de déduire l'eau liée propre ($H_2O_{\text{propre, ajout}}$) initialement présente dans le matériau de la teneur en eau liée totale mesurée selon la formule (32):

$$H_2O_{\text{liée, scm, corrigé}} [\%] = H_2O_{\text{liée, scm}} [\%] - (0,101 \times H_2O_{\text{propre, scm}} [\%]) \quad (32)$$

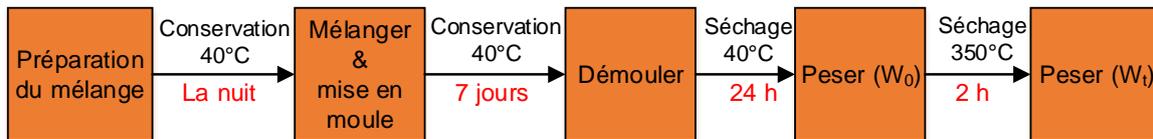


Figure 51- Procédure pour la mesure de la teneur en eau liée (phase II)

2.2.2.2. Test de réactivité sur pâte de ciment durci (par analyse ATG)

Afin de mesurer la réactivité des sédiments bruts et calcinés dans une vraie matrice cimentaire, des pâtes à base de ciment CEM I 52,5 et de sédiment ont été fabriquées. La teneur en portlandite ainsi que la formation d'autres hydrates ont été suivies par analyse thermogravimétrique. Les sédiments étudiés sont le sédiment brut S2-1B et le sédiment calciné au four flash S2-1F.

a) Formulations des pâtes

Deux séries de pâtes ont été gâchées, une première série a un rapport E/L= 0,5 et la deuxième série a un rapport E/L= 0,4. Le Tableau 17 présente les compositions de pâtes étudiées.

1/ Dans la première série, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence du taux de substitution du ciment par le sédiment, trois taux ont été étudiés 10, 20 et 30 %. L'effet des plastifiants est aussi considéré. Sept pâtes ont été étudiées, la pâte de référence **P0_0,5** contenant uniquement du ciment CEM I, trois pâtes à base de 10, 20 et 30 % de sédiment brut **P10_S2-1B_0,5**, **P20_S2-1B_0,5** et **P30_S2-1B_0,5** et trois pâtes à base de sédiment calciné au four flash **P10_S2-1F_0,5**, **P20_S2-1F_0,5** et **P30_S2-1F_0,5**. Deux autres pâtes ont été étudiées afin de déterminer l'effet des plastifiants A et C, une pâte de ciment à base de sédiment flash et contenant 1,2 % de plastifiant A, **P30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et une deuxième avec 0,35 % de plastifiant C, **P30_S2-1F_0,5_C=0,35%**.

2/ Dans la deuxième série à E/L= 0,4, un seul taux de substitution du ciment CEM I par 30 % de sédiment a été considéré avec et sans la présence de plastifiant (**P30_S2-1B_0,4**,

P30_S2-1F_0,4, P30_S2-1F_0,4_A=1,2% et P30_S2-1F_0,4_C=0,35%). Comme la première série, l'échantillon de témoin est également confectionné et noté par P0_0,4.

Type de pâte	Ciment [g]	Sédiment [g]	Eau [g]	Plastifiant [g]
Première série				
P0_0,5	100	0	50	0
P10_S2-1B_0,5	90	10	50	0
P20_S2-1B_0,5	80	20	50	0
P30_S2-1B_0,5	70	30	50	0
P10_S2-1F_0,5	90	10	50	0
P20_S2-1F_0,5	80	20	50	0
P30_S2-1F_0,5	70	30	50	0
P30_S2-1F_0,5_A=1,2%	70	30	48,8	1,2
P30_S2-1F_0,5_C=0,35%	70	30	49,3	0,7
Deuxième série				
P0_0,4	100	0	40	0
P30_S2-1B_0,4	70	30	40	0
P30_S2-1F_0,4	70	30	40	0
P30_S2-1B_0,4_C=0,7%	70	30	39,3	0,7
P30_S2-1F_0,4_A=1,2%	70	30	38,8	1,2
P30_S2-1F_0,4_C=0,35%	70	30	39,65	0,35

Tableau 17- Formulation des pâtes de ciment avec et sans sédiment pour l'étude de la réactivité

b) Mesure de la teneur en eau liée et la teneur en portlandite

Afin de suivre la teneur en portlandite ainsi que la présence d'autres hydrates, des mesures thermogravimétriques sont réalisées sur les pâtes de la section précédente à différents âges de maturation. La montée en température pendant les mesures thermogravimétriques peut augmenter l'hydratation du matériau, ce qui peut fausser l'interprétation des résultats. Ainsi, avant de faire ces mesures, il est nécessaire d'arrêter l'hydratation du matériau cimentaire.

c) Méthodes d'arrêt de l'hydratation du liant

Il existe plusieurs méthodes pour arrêter l'hydratation d'un matériau cimentaire. Lothenbach et Weerdt, (2018) ont synthétisé plusieurs méthodes telle que la trempé dans de l'azote liquide ou dans des solvants suivi par un séchage. Le séchage peut être effectué en utilisant une méthode de congélation, ou sous vide ou par étuvage. Par ailleurs, une méthode

plus récente et plus précise a été fournie dans Snellings et al. (2018) et c'est celle-ci qui a été adoptée dans ce travail.

Deux protocoles d'arrêt de l'hydratation des échantillons de pâtes de ciment ont été suivis.

1^{er} protocole

A l'échéance d'essai, une partie du cœur de l'échantillon de pâte est obtenue par grattage afin d'éviter les bords. La poudre résultante du grignotage est ensuite immergée dans 10 ml d'isopropanol (Figure 52(a)), pendant 15 minutes. Ensuite, la solution de mélange est filtrée et rincée une seule fois avec environ 10 ml d'isopropanol. La poudre est récupérée immédiatement après filtration. La Figure 52(b) montre l'ensemble de l'équipement ayant servi à la préparation.

2^{ème} protocole

A l'échéance d'essai, une partie du cœur de l'échantillon de pâte est obtenue par grattage afin d'éviter les bords. La poudre résultante du grignotage est ensuite broyée et tamisée à 500 μm . Après le tamisage, la poudre est immergée dans 75 ml d'isopropanol (Figure 52(a)) pendant 15 minutes. Ensuite, la solution de mélange est filtrée (Figure 52(b)) et rincée une fois avec 20 ml d'isopropanol puis deux fois avec 20 ml d'éther diéthylique. La poudre obtenue est ensuite séchée à 40 °C dans une étuve ventilée (Figure 52(c)).

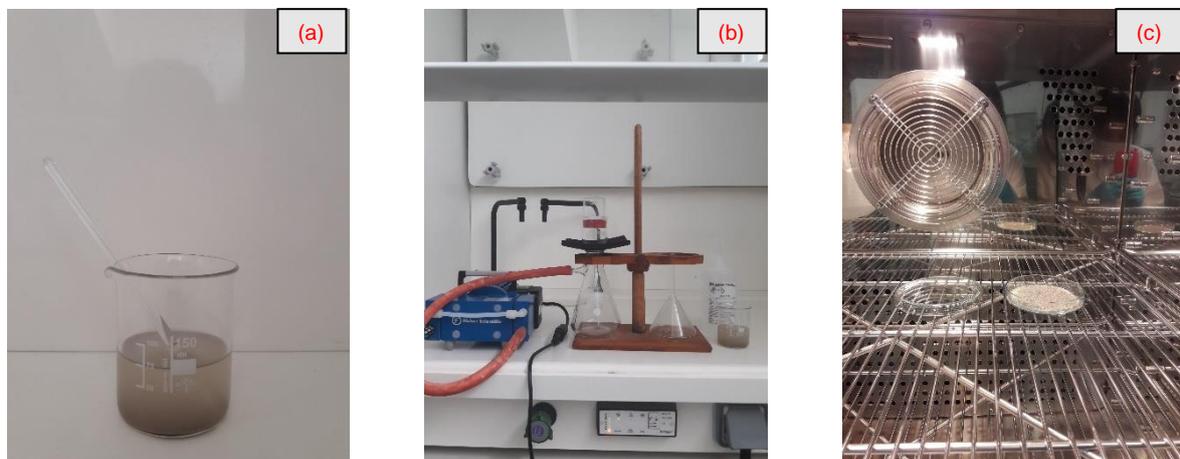


Figure 52- Solution de poudre immergée dans une solution d'isopropanol (a), l'ensemble du dispositif de filtration (b) et étuvage de l'échantillon après filtration

d) Mesures thermogravimétriques et calcul de la teneur en eau liée et en portlandite

Les échantillons de pâtes sèches obtenus après l'arrêt d'hydratation ont été ensuite analysés par ATG et DRX pour observer la formation de nouveaux hydrates au cours du temps de conservation ainsi que pour mesurer la teneur en eau liée et en portlandite. Dans le cas où

la mesure ne peut pas être lancée immédiatement après la préparation de l'échantillon, sa conservation peut être faite dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant une durée ne dépassant pas 48 heures.

Les calculs de la teneur en eau liée et en portlandite sont basés sur les résultats des mesures de perte de masse obtenus par analyse thermogravimétrie (TG-DTG) dans un intervalle de températures de décomposition ou de déshydroxylation. Dans notre cas, la teneur en eau liée est mesurée par la perte de masse dans l'intervalle de température 40-350 °C comme pour la mesure de l'eau liée dans le protocole de test R3. De plus, la teneur en portlandite est calculée dans l'intervalle de température 380-500 °C qui correspond au moment de la transition de la courbe DTG de la pâte. L'équation de la décomposition de la portlandite s'écrit :



On obtient, $n_{\text{Ca(OH)}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}}$

$$\frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{Ca(OH)}_2, \text{mesure}} = \frac{74}{18} m_{\text{H}_2\text{O}}$$

Avec :

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$: est la masse molaire de $\text{Ca(OH)}_2 = 74 \text{ g/mol}$

$M_{\text{H}_2\text{O}}$: est la masse molaire de l'eau = 18 g/mol

$$\boxed{\text{Ca(OH)}_{2, \text{mesuré}} = 4,11 \times m_{\text{H}_2\text{O}(380^\circ\text{C}-500^\circ\text{C})}} \quad (34)$$

2.2.3. Méthodes expérimentales pour l'étude du comportement à l'état frais et à l'état durci des mortiers

Afin d'étudier l'effet de la substitution partielle du ciment par du sédiment, des mortiers ont été réalisés, testés à l'état frais d'abord et ensuite à l'état durci. A l'état frais, les mortiers ont été caractérisés vis-à-vis de leur affaissement au cône, de leur hydratation selon l'essai de calorimétrie semi-adiabatique. Des tests à la sonde Vicat ont été également réalisés pour déterminer le début et la fin de prise.

2.2.3.1. Formulations des mortiers

Les sédiments utilisés pour fabriquer les mortiers sont S2-1B et S2-1F. Deux séries des mortiers ont été gâchées et sont présentées dans le tableau 18 :

1/ une première série a pour objectif d'étudier l'effet de la variation du rapport E/L= 0,5 ; 0,55 et 0,6. Elle sera utilisée pour l'étude de la résistance mécanique et la porosité accessible à l'eau.

2/ la deuxième série étudie l'effet des plastifiants sur les mortiers avec un E/L fixe égal à 0,5.

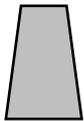
La procédure de fabrication des mortiers est présentée dans l'ANNEXE II. Quatre formulations de mortiers ont été mesurées.

Type de mortier	Ciment [g]	Sédiment [g]	Sable [g]	Eau [g]	Plastifiant [g]
Première série					
M0_0,5	450	0	1350	225	0
M30_S2-1B_0,5	315	135	1350	225	0
M30_S2-1F_0,5	315	135	1350	225	0
M0_0,55	450	0	1350	247,5	0
M30_S2-1B_0,55	315	135	1350	247,5	0
M30_S2-1F_0,55	315	135	1350	247,5	0
M0_0,6	450	0	1350	270	0
M30_S2-1B_0,6	315	135	1350	270	0
M30_S2-1F_0,6	315	135	1350	270	0
Deuxième série					
M30_S2-1B_0,5_C=0,7%	315	135	1350	219,6	5,40
M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	315	135	1350	221,9	3,15
M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	315	135	1350	223,4	1,60

Tableau 18- Formulations des mortiers

2.2.3.2. Comportement à l'état frais

Le Tableau 19 résume les formulations, les échéances de l'essai et les dimensions des éprouvettes correspondantes aux essais pour les mortiers frais.

Essai	Formulation	Echéance d'essai	Dimension
Affaissement au petit cône d'Abram	Tableau 36	Immédiatement après mélange	$\varnothing_1 = 50 \text{ mm}$ $\varnothing_2 = 100 \text{ mm}$ $H = 150 \text{ mm}$ 

Calorimétrie Semi- adiabatique	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	Dès le contact de l'eau avec le liant	∅= 80 mm H=115 mm 
Temps de prise	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	Dès le contact de l'eau avec le liant	-

Tableau 19- Récapitulatif des formulations, les échéances d'essai et les dimensions des échantillons pour les essais sur mortier frais

a) Mesure de l'affaissement par l'essai au cône

La rhéologie du mortier frais est déterminé en utilisant le petit cône d'Abrams, selon la méthode du mortier de béton équivalent (MBE) (Schwartzentruber et Catherine, 2000). Le but de la mesure est de déterminer le pourcentage de plastifiant à ajouter pour que les mortiers puissent avoir le même affaissement que le mortier témoin.



Figure 53- Mesure de l'affaissement du mortier frais par le petit cône d'Abrams

La demande en eau des formulations de mortier contenant les sédiments est beaucoup plus grande que celle du mortier normalisé de référence (avec le même rapport E/L= 0,5). Ainsi, plusieurs pourcentages de plastifiant ont été testés. Le but est de se rapprocher le plus possible de la maniabilité (affaissement) du mortier de référence.

b) Mesure du début et de fin de prise

Le début et la fin de prise qui donne le temps de prise sont des caractéristiques essentielles à connaître pour un mortier. Ils permettent par exemple d'estimer le temps de démoulage des éprouvettes, particulièrement pour les essais au jeune âge.

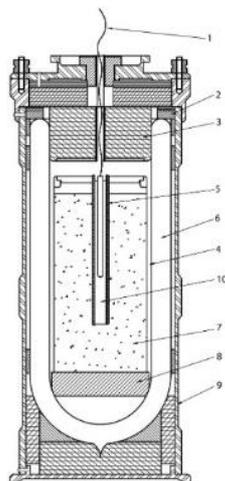
La mesure réalisée est conforme à la norme française (NF EN 480-2, 2006). Dans un premier temps, le temps de prise est déterminé par la pénétration d'une aiguille (une hauteur effective de 50 ± 1 mm et un diamètre $1,13 \pm 0,05$ mm) jusqu'à une profondeur spécifiée dans

la norme (4 mm pour le début de prise et 37,5 mm pour la fin de prise respectivement). La fréquence d'échantillonnage étant d'une pénétration toutes les 10 minutes. Les mortiers testés sont les mortiers **M0_0,5**, **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**, **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%**, et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**.

c) Test de calorimétrie semi-adiabatique

Principe du test

La calorimétrie semi-adiabatique est une technique de mesure de la chaleur d'hydratation des liants hydrauliques afin de prédire l'évolution de leur hydratation dès le contact de l'eau avec le liant. Ce type d'essai permet de déterminer la courbe d'élévation de température $\Delta\theta(t)$ et la courbe de chaleur $Q(t)$ dégagée suite aux réactions chimiques se déroulant au sein d'un mélange placé dans des conditions semi-adiabatiques. La mesure a été réalisée selon la norme française (NF EN 196-9, 2004). Le principe de l'essai consiste à introduire le récipient contenant le mortier dès son gâchage dans le calorimètre, Figure 54, et de suivre l'évolution de sa température à l'aide d'une sonde thermométrique à résistance de platine comme indiqué dans la Figure 55(b). L'évolution de la température est mesurée par rapport à celle d'une éprouvette de référence placée dans un autre calorimètre de référence.



- | |
|--|
| 1. Thermomètre à résistance de platine |
| 2. Joint |
| 3. Bouchon isolant |
| 4. Boîte à mortier |
| 5. Etui de la boîte pour thermomètre |
| 6. Vase Dewar |
| 7. Echantillon de mortier |
| 8. Disque de caoutchouc |
| 9. Enveloppe rigide |
| 10. Huile |

Figure 54- Ensemble du dispositif d'essai de calorimétrie semi-adiabatique (NF EN 196-9, 2004)

Matériaux et mode d'opérateur

Quatre formulations de mortier, **M0_0,5**, **M30_S2-1F_0,5** ; **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** ont été testées.

D'abord, le mortier est fabriqué et ensuite mis dans un moule de diamètre intérieur 8,5 cm (Figure 55(a)). Puis, le moule est rempli à la hauteur 11,5 cm et ensuite fermé avant sa mise dans le calorimètre. L'ensemble du dispositif ainsi que les mesures ont été réalisées dans une salle régulée à 20 ± 1 °C.

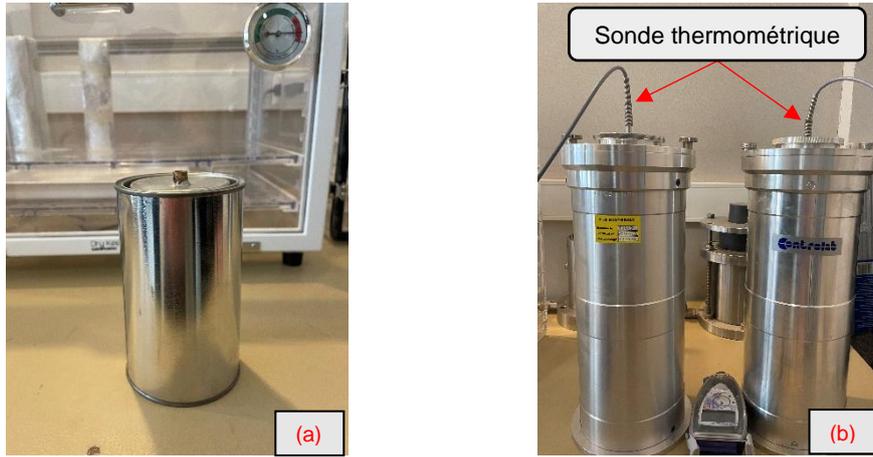


Figure 55- Moule utilisé pour l'essai de calorimétrie (a) et calorimètre utilisé (b)

La chaleur d'hydratation à l'instant t , $Q(t)$ [J/g], est calculée par l'équation suivante :

$$Q(t) = \frac{c_{\text{tot}}}{m_{\text{liant}}} \theta_t + \frac{1}{m_{\text{liant}}} \sum_{i=1}^n \bar{\alpha}_i \times \bar{\theta}_i \times \Delta t_i \quad (35)$$

Avec :

- c_{tot} : la capacité thermique massique totale du mélange exprimée dans l'équation tirée de (NF EN 196-9, 2004)
- m_{liant} : masse de liant qui peut être la masse de ciment seul ou de ciment avec le sédiment
- θ_t : différence de température entre le calorimètre d'essai et le calorimètre de référence à l'instant t
- $\bar{\alpha}_i$ et $\bar{\theta}_i$: valeurs moyennes du coefficient de déperdition thermique et de la différence de température entre le calorimètre d'essai et le calorimètre de référence pendant la période Δt_i
- $\bar{\theta}_i$: la différence de température entre le calorimètre d'essai et le calorimètre de référence, entre les instants t_i et t_{i-1} (°C) calculée par l'équation (37)
- $\bar{\alpha}_i$: le coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre, dont $\bar{\alpha}_i = 62,9 + 0,065\bar{\theta}_i$ d'après le calorimètre de Langavant type N° AI03 019

$$c_{\text{tot}} = c_{\text{ciment}} m_{\text{ciment}} + c_{\text{sédiment}} m_{\text{sédiment}} + c_{\text{sable}} m_{\text{sable}} + c_{\text{eau}} m_{\text{eau}} + c_{\text{boîte}} m_{\text{boîte}} + \mu \quad (36)$$

Avec :

- $c_{\text{ciment}} = c_{\text{sable}} = 0,8$: la capacité thermique massique du ciment et du sable (NF EN 196-9, 2004)
- $c_{\text{sédiment}} \approx 0,8$: la capacité thermique massique du sédiment en moyenne (Nasr, 2016)
- $c_{\text{eau}} = 3,8$: la capacité thermique massique de l'eau (NF EN 196-9, 2004)

- $c_{\text{boîte}} = 0,5$: la capacité thermique massique de la boîte à mortier (NF EN 196-9, 2004)
- $\mu = 673 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$: la capacité thermique du calorimètre vide d'après le calorimètre de Langavant type N° AI03 019.

$$\bar{\theta}_i = \frac{\theta_i + \theta_{i-1}}{2} \quad (37)$$

2.2.3.3. Comportement à l'état durci

Le Tableau 20 résume les formulations, les types de cure, les échéances de l'essai et les dimensions des éprouvettes correspondantes aux essais pour les mortiers durcis.

Essai	Formulation	Cure	Echéance d'essai	Dimension
Résistance à la flexion et à la compression	M0_0,5 M30_S2-1B_0,5 M30_S2-1F_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35% M0_0,55 M30_S2-1B_0,55 M30_S2-1F_0,55 M0_0,6 M30_S2-1B_0,6 M30_S2-1F_0,6	Dans l'eau	7 jours 28 jours 56 jours 91 jours 182 jours	4x4x16 cm ³ 
Résistance à la traction (fendage)	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	T= 20±2°C HR= 50%	1 jour 2 jours 3 jours 7 jours 10 jours 14 jours 28 jours	∅= 4 cm H= 3 cm 
Mesure ultrasonore	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	T= 20±2°C HR= 50%	1 jour 2 jours 3 jours 7 jours 10 jours 14 jours 28 jours	4x4x16 cm ³ 

Mesure de retrait Total	M0_0,5 M30_S2-1B_0,5 M30_S2-1F_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	T= 20±2°C HR= 50%	Suivi	4x4x16 cm ³ 
Mesure de retrait Endogène	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	T= 20±2°C HR= 50%	Suivi	4x4x16 cm ³ 
Porosité accessible à l'eau	M0_0,5 M30_S2-1B_0,5 M30_S2-1F_0,5 M0_0,55 M30_S2-1B_0,55 M30_S2-1F_0,55 M0_0,6 M30_S2-1B_0,6 M30_S2-1F_0,6 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	Dans l'eau	7 jours 28 jours 56 jours	4x4x4 cm ³ 
Perméabilité au gaz	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	Dans l'eau	7 jours 28 jours 56 jours 91 jours	∅= 4 cm H= 6 cm 
Carbonatation accélérée	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2% M30_S2-1B_0,5_C=0,7% M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	Dans l'eau	7 jours 28 jours 56 jours 91 jours*	4x4x16 cm ³ 
Diffusion des chlorures	M0_0,5 M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	Dans l'eau	56 jours	∅= 11 cm H= 2 cm 

Tableau 20- Récapitulatif des formulations, les types de cure, des échéances d'essai et des dimensions des éprouvettes pour les essais mécaniques et les essais de durabilité

a) *Mesure de la masse volumique du mortier durci*

La mesure de la masse volumique du mortier durci a pour but d'observer l'homogénéité des éprouvettes de différentes gâchées. Le volume du mortier durci à l'échéance d'essai (V_i) est déterminé par pesée hydrostatique et calculé par la formule (49). La masse volumique à l'issue de la cure est calculée par la masse à l'échéance d'essai divisée par le volume.

$$V_i = \frac{m_{s,sat} - m_{s,i}}{\rho_w} \quad (38)$$

Avec :

- V_s : le volume sec du mortier [m^3]
- $m_{s,sat}$: la masse de l'éprouvette saturée de mortier durci à l'issue de la cure [g]
- $m_{s,i}$: la masse dans l'eau de l'éprouvette saturée du mortier durci obtenue par pesée hydrostatique [g]
- ρ_w : la masse volumique de l'eau [g/m^3]

b) Essai de résistance à la flexion et à la compression

Les résistances en flexion et en compression du mortier durci sont déterminées conformément à la norme NF EN 196-1 (NF EN 196-1, 2016) sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ définie dans l'ANNEXE II. Le démoulage est réalisé 24 h après le contact du ciment avec de l'eau. Les éprouvettes sont ensuite soumises à une cure dans l'eau dans une salle humide à température contrôlée $T = 20 \pm 2 \text{ °C}$ et humidité relative $HR > 95 \%$ jusqu'à l'échéance de l'essai.

Huit formulations de mortiers ont été fabriquées dont 5 formulations sans plastifiant (**M0**, **M30_S2-1B**, **M30_S2-1F**, **M30_S2-2B**, et **M30_S2-2F**) avec trois différents rapports E/L (0,5 ; 0,55 et 0,6) et 3 formulations avec plastifiants (**M30_S2-1F_A=1,2%**, **M30_S2-1B_C=0,7%** et **M30_S2-1F_C=0,35%**) à E/L= 0,5. Pour chaque formulation, 15 éprouvettes sont fabriquées pour 5 échéances d'essai : 7, 28, 56, 91 et 182 jours sauf deux formulations, **M30_S2-1B_C=0,7%** et **M30_S2-1F_C=0,35%**. Pour chacune, 9 éprouvettes ont été formulées. La presse CONTROLAB, Figure 56, est utilisée. Pour chaque formulation, 3 éprouvettes sont testées en flexion et en compression. Tout d'abord, la résistance en flexion est réalisée. Ensuite, la résistance à la compression est faite sur les 2 morceaux de l'éprouvette. Il y a donc trois valeurs de résistance en flexion et six valeurs de résistance à la compression au total. La vitesse de la charge appliquée pour la flexion est égale à 0,05 kN/s alors que celle de la compression est égale à 2,40 kN/s. Enfin, les résistances en flexion (R_f) et en compression (R_c) sont calculées selon la formule (39) et la formule (40) respectivement. En plus, les dimensions réelles des éprouvettes sont mesurées pour le calcul de la surface d'appui.

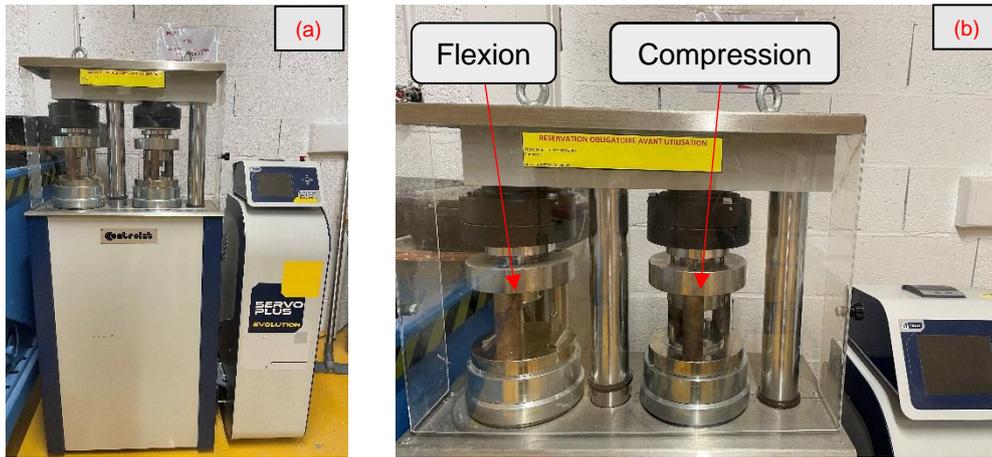


Figure 56- Dispositif CONTROLAB pour les essais de flexion et de compression

$$R_f = \frac{1,5 \times F_t \times l}{b^3} \quad (39)$$

Avec

- R_f : la résistance à la flexion [MPa]
- F_t : la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture [N]
- l : la distance entre les appuis [mm]
- b : le côté de la section carrée du prisme [mm]

$$R_c = \frac{F_c}{S} \quad (40)$$

Avec

- R_c : la résistance à la compression [MPa]
- F_c : la charge maximale à la rupture [N]
- S : l'aire de la surface de contact avec l'éprouvette où la charge est exercée [mm²]

c) Essai de résistance à la traction

La résistance en traction par fendage est réalisée à l'aide de la presse hydraulique Zwick Roell 10 kN (Figure 57). La vitesse appliquée pendant la compression est définie à 5 N/s avec aucune pré-charge. Des éprouvettes cylindriques de dimensions $\phi=4$ mm et $h=3$ mm ont été utilisées pour le test et la confection du mortier est définie dans l'ANNEXE II. Le démoulage a été réalisé 24 h après le contact du ciment avec de l'eau. Les éprouvettes ont été soumises à une cure dans une salle régulée à une température $T= 20 \pm 2$ °C et une humidité relative $HR= 50 \pm 5$ % jusqu'à l'échéance de l'essai.

Quatre formulations ont été testées, le mortier de référence (**M0_0,5**) et les 3 autres formulations avec une rhéologie similaire à celle du mortier de référence (**M30_S2-**

1F_0,5_A=1,2%, M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35%). Comme pour l'essai de flexion et de compression précédents, pour chaque formulation, 3 éprouvettes ont été utilisées pour chaque échéance d'essai à 1, 2, 3, 7, 10, 14 et 28 jours. La résistance en traction (f_{ct}) est ensuite calculée suivant la formule (41) indiquée dans la norme (NF EN 12390-6, 2012).



Figure 57- Dispositif Zwick 10 kN pour essai de traction par fendage

$$f_{ct} = \frac{2 \times F_t}{\pi \times L \times d} \quad (41)$$

Avec

- f_{ct} : la résistance à la traction par fendage [MPa]
- F_t : la charge maximale à la rupture [N]
- L : la longueur de la ligne de contact de l'éprouvette [mm]
- d : la dimension transversale nominale (diamètre) [mm]

d) Mesure du module élastique dynamique

Le principe de la mesure du module élastique par des ondes ultrasons est de mesurer la vitesse de propagation d'une onde ultrasonore qui traverse une épaisseur de l'échantillon. La Figure 58(a) présente l'ensemble de l'appareillage utilisé. Le temps du passage de l'onde [μ s] et la vitesse [m/s] sont affichés après chaque mesure mais uniquement le temps de passage est pris en compte pour calculer la vitesse par rapport à l'épaisseur réelle de l'éprouvette comme présenté dans l'équation (43). Enfin, le module d'Young dynamique ($E_{dynamique}$) est calculé à partir de cette vitesse par la formule (42).

Les éprouvettes utilisées sont les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et la première mesure est réalisée après le démoulage à 24 h sur 3 éprouvettes différentes. Elles sont ensuite soumises à une cure dans une salle régulée à une température $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et une humidité relative $HR = 50 \pm 5 \%$. Les échéances et les formulations du mortier sont identiques à celles utilisées pour la résistance à la traction.

$$E_{\text{dynamique}}(t) = \frac{\rho V_l^2 (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (42)$$

Avec

- P : la masse volumique du mortier [m³]
- V_l : la vitesse de propagation d'onde à travers l'épaisseur d'une éprouvette [m/s]
- ν : le coefficient de poisson

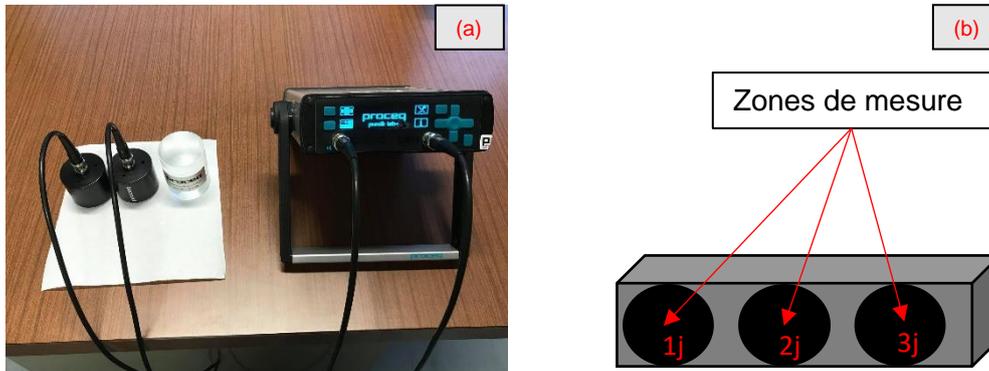


Figure 58- Appareil Pundit Lab pour la mesure ultrasonore (a) et une éprouvette représentant les zones de mesure (b)

$$V_l = \frac{x}{t} \quad (43)$$

Avec

- x : l'épaisseur de l'éprouvette [m]
- t : le temps de propagation d'onde à travers l'épaisseur de l'éprouvette [μs]

e) *Mesure des variations dimensionnelles des mortiers durcis (Retrait)*

Le retrait est défini comme une diminution volumique d'une éprouvette de matériau cimentaire au cours du temps ; par contre si une augmentation volumique est constatée, celle-ci est désignée par un gonflement. Dans cette partie, la variation unidimensionnelle de l'éprouvette est mesurée dans deux différentes conditions (retrait total et retrait endogène) et le retrait sera finalement calculé par la formule (44).

$$\varepsilon(t) = \frac{l_t - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (44)$$

Avec :

- ε(t) : la déformation de retrait à l'instant (t) [μm/m]
- l_t : la longueur de l'éprouvette à l'instant (t) [m]
- l₀ : la longueur initiale de l'éprouvette [m]
- Δl : la variation de longueur [m]

La mesure est réalisée sur des éprouvettes de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ où la mesure de référence est faite à partir de 24 h. Les mesures sont réalisées sur trois éprouvettes par formulation. Les éprouvettes sont conservées dans une salle à température $T = 20 \pm 1 \text{ °C}$ et humidité relative $HR = 50 \pm 5 \%$. Les déformations sont mesurées à l'aide d'un rétractomètre avec une précision de $10 \text{ }\mu\text{m/m}$ Figure 59(a). La masse des éprouvettes est également suivie en utilisant une balance avec une précision de 0,01 g.

Pour le retrait total, la première mesure a été effectuée immédiatement après le démoulage à 24 heures alors que les éprouvettes destinées aux mesures de retrait endogène ont été préalablement enveloppées dans deux couches de feuille d'aluminium adhésif superposées Figure 59(b) avant d'exécuter la première mesure. L'efficacité de la protection en aluminium adhésif est reconnue (Toutlemonde et Le Maou, 1996) mais a tout de même été vérifiée par le calcul des pertes de masse des éprouvettes tout au long de l'essai.



Figure 59- Rétractomètre pour la mesure du retrait (a) et les éprouvettes de retrait endogène pendant la conservation (b)

2.2.4. Méthodes expérimentales pour l'étude de la durabilité

2.2.4.1. Mesure de la porosité accessible à l'eau

a) Principe de l'essai

La porosité accessible à l'eau est relative aux pores ouverts permettant l'accessibilité de l'eau au réseau poreux. La mesure est réalisée conformément à la norme française (NF P18-459, 2010).

b) Matériaux et mode opératoire

Les mesures de la porosité du mortier durci ont été réalisées sur 12 formulations de mortier dont 6 formulations avec le rapport $E/L = 0,5$ (**M0_0,5**, **M30_S2-1B_0,5**, **M30_S2-1F_0,5**, **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**, **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**), 3 formulations avec le rapport $E/L=0,55$ (**M0_0,55**, **M30_S2-1B_0,55** et **M30_S2-1F_0,55**), et 3 formulations avec le rapport $E/L=0,6$ (**M0_0,6**, **M30_S2-1B_0,6** et **M30_S2-1F_0,6**). Des

échantillons cubiques de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ sont utilisés et elles ont été fabriquées comme décrit dans l'ANNEXE II. Le démoulage est réalisé à 24 h après la fabrication, puis la cure est faite dans l'eau dans une salle humide. Les échéances d'essai sont fixées à 7, 28, 56 jours et à chaque échéance d'essai, 3 échantillons sont testés. La saturation est faite dans un dessiccateur y compris le système de remplissage d'eau comme indiqué dans Figure 60(a). Les échantillons sont d'abord mis sous vide dans un dessiccateur pendant $4 \pm 0,5 \text{ h}$ et ensuite en saturation dans l'eau pendant $44 \pm 1 \text{ h}$.

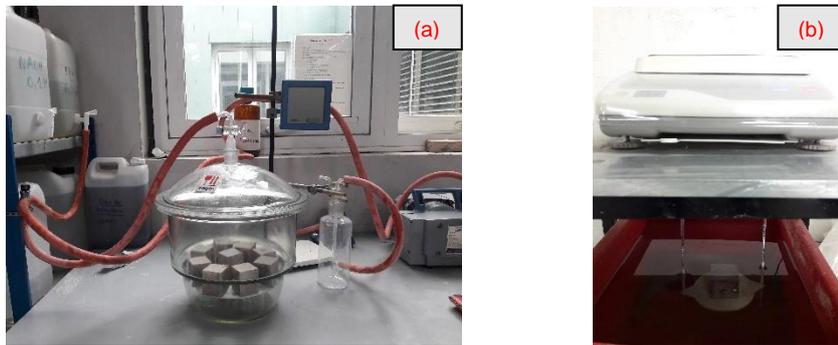


Figure 60- L'ensemble du dispositif pour la saturation (a) et pour la mesure hydrostatique (b)

Après 48h de saturation, les échantillons sont pesés dans l'eau (pesée hydrostatique (M_{eau})), Figure 60(b), et pesés dans l'air (M_{air}). Ensuite, elles sont séchées à 105 °C pendant plusieurs jours jusqu'à masse constante (M_{sec}). C'est-à-dire, la variation de la masse est inférieure à 0,05 % durant 3 jours consécutifs. Enfin, la masse volumique apparente (ρ_d) et la porosité (ε) sont calculées selon les formules (45) et (46) respectivement.

$$\rho_d = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times \rho_{\text{eau}} \quad (45)$$

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times 100 \quad (46)$$

Avec

- ρ_d : la masse volumique apparente [kg/m^3]
- ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau [kg/m^3]
- ε : le volume de pores mesuré [%]
- M_{air} : la masse obtenue par pesée dans l'air libre du même corps d'épreuve imbibé.
- M_{eau} : la masse obtenue par pesée hydrostatique du corps d'épreuve après saturation dans l'eau.
- M_{sec} : la masse obtenue par pesée des corps d'épreuves après séchage

2.2.4.2. Essai de migration des chlorures

a) Principe de l'essai

Cet essai nécessite la mesure du flux de chlorures traversant l'échantillon. Une éprouvette cylindrique du mortier est placée au centre d'une cellule composée de deux compartiments. Un compartiment amont contient une solution contenant des chlorures alors que le compartiment aval contient une solution exempte de chlorures (solution basique).

Pour permettre la migration des chlorures du compartiment amont vers le compartiment aval, des électrodes (métalliques) qui se trouvent à l'extrémité des deux compartiments sont reliées à un générateur de tension stabilisée. Puis, une différence de potentiel entre les électrodes est appliquée.

La Figure 61 présente un schéma du dispositif de migration des chlorures. Ce protocole permet la mesure du coefficient de diffusion effectif D_{eff} dans le régime permanent. Les protocoles suivis sont ceux développés dans Grandubé (Hornain, 2007).

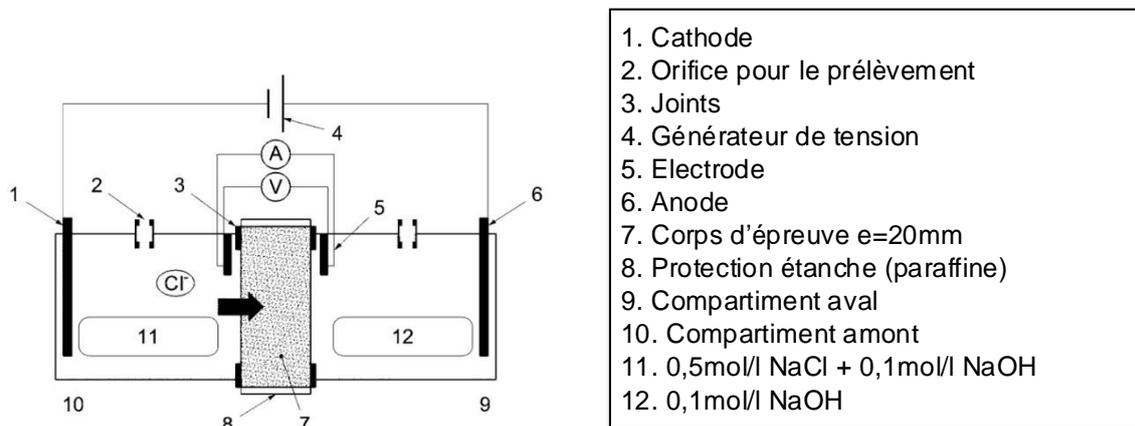


Figure 61- Dispositif de l'essai de migration des chlorures utilisé (XP P18-461, 2012)

b) Matériaux et mode opératoire

L'essai de migration des chlorures a été réalisé sur deux formulations de mortier : **M0_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**. Des éprouvettes cylindriques ont été fabriquées selon la méthode décrite dans l'ANNEXE II avec les dimensions suivantes : diamètre $\phi= 11$ cm et $h= 9$ cm. Comme pour les essais précédents, le démoulage est réalisé 24 h après la fabrication. Une cure dans l'eau dans une salle humide pendant 56 jours est appliquée. Ensuite, environ 1cm du haut et du bas de l'éprouvette est éliminé. Les éprouvettes sont ensuite coupées en 3 disques de diamètre $\phi= 11$ cm et une épaisseur $h= 2$ cm, voir la Figure 62. Les 3 éprouvettes sont ensuite mises sous vide pendant $4 \pm 0,5\text{h}$ et puis saturées dans une solution de 0,1 M NaOH pendant 44 ± 1 h. Après saturation, les surfaces latérales sont protégées par de la paraffine. L'éprouvette est ensuite montée dans la cellule de diffusion entre les deux compartiments (amont et aval). Les deux compartiments sont ensuite remplis avec les

solutions correspondant (numéro 11 et 12 dans la Figure 61). Enfin, une tension électrique de 10 V est appliquée aux bornes des électrodes.

La concentration en chlorures du compartiment aval est mesurée régulièrement grâce à des prélèvements effectués chaque jour. Le flux des chlorures (J) est calculé selon l'équation (47). Le prélèvement est réalisé jusqu'au régime stationnaire ($J_{\text{stationnaire}}$), c'est-à-dire, la différence de flux d'ion calculée doit être inférieure à 5 %. Le coefficient de diffusion effective D_{eff} est finalement calculé à partir de l'équation (48).

$$J = \frac{\Delta Q}{S \times \Delta t} \quad (47)$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{R \times T}{Z \times F} \times \frac{e}{\Delta E} \times \frac{J_{\text{stationnaire}}}{\gamma \times C_0} \quad (48)$$

Avec

- J : le flux d'ions chlorure en aval [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
- ΔQ : la variation de la quantité d'ions chlorure mesurée en aval pendant la durée Δt
- D_{eff} : le coefficient de diffusion effective [Ω]
- R : la constante des gaz parfait égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- T : la température [K]
- e : l'épaisseur de l'échantillon [m]
- Z : la valence de l'ion chlorure égale à 1
- F : la constante de Faraday égale à $96487 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- ΔE : la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon [V]
- γ : le coefficient d'activité des ions chlorure égal à 0,681
- C_0 : la concentration en ions chlorure dans le compartiment placé en amont [mol.m^{-1}]

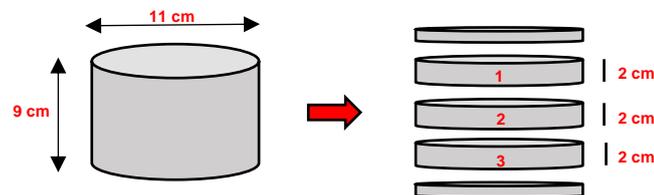


Figure 62- Eprouvettes destinées à la mesure du coefficient de diffusion effectif des chlorures

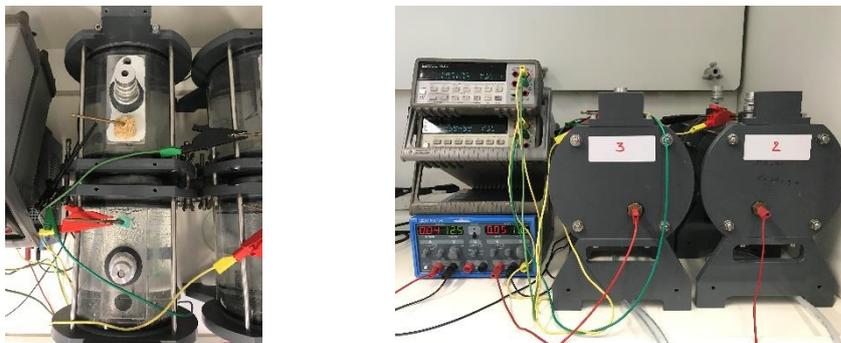


Figure 63- Photos du dispositif utilisé pour l'essai de diffusion accélérée par champ électrique

2.2.4.3. Essais de perméabilité au gaz

a) Principe de l'essai

L'essai de perméabilité au gaz consiste à soumettre un corps d'épreuve à un gradient de pression de gaz constant et mesurer ensuite le débit de gaz traversant l'échantillon. En utilisant la loi de Hagen-Poiseuille, la perméabilité apparente K_a (m^2) est déterminée à partir du débit volumique du gaz sortant à l'aval Q_s ($m^3.s^{-1}$). Ce débit correspond au débit sortant de l'éprouvette en régime permanent.

La perméabilité intrinsèque du corps d'épreuve peut être également déterminée en effectuant plusieurs mesures de perméabilité apparente correspondant à différentes pressions et en appliquant l'approche de Klinkenberg (Klinkenberg, 1941; Perraton et al., 1999).

b) Matériaux et mode opératoire

Les mesures de la perméabilité ont été réalisées sur deux formulations de mortier (**M0_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**) et les éprouvettes cylindrique ($\varnothing= 4$ cm et $h= 6$ cm) ont été utilisées. Ces éprouvettes ont été fabriquées selon le protocole de l'ANNEXE II et démoulées après 24 h. Puis, elles ont été soumises à une cure dans l'eau dans une salle humide (comme pour l'essai de porosité accessible à l'eau). Par contre, l'échéance d'essai est fixée à 7 ; 28 ; 56 et 91 jours. De plus, à chaque échéance d'essai, 3 éprouvettes ont été surfacées avant de les mettre en saturation. La procédure de saturation est la même que celle utilisée pour l'essai de porosité accessible à l'eau, voir la section 2.2.4.1. Après saturation, les éprouvettes ont été aussi pesées dans l'eau et dans l'air. Les éprouvettes ont été ensuite séchées dans une étuve ventilée à 45 °C jusqu'à masse constante ou la différence de masses est inférieure à 0,05 % pour 3 jours consécutifs.

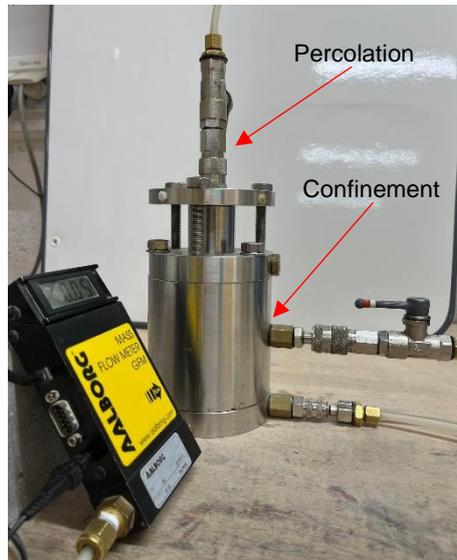


Figure 64- Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la perméabilité au gaz

L'essai est réalisé dans une salle à température contrôlée à $T = 20 \pm 2$ °C. La Figure 64 présente le dispositif utilisé pour la mesure de la perméabilité. Chaque éprouvette a été testée à quatre pressions de percolation différentes : 2 ; 3 ; 4 et 5 bars. Dans cet essai, le confinement de la surface latérale de l'éprouvette est nécessaire et cette pression doit être supérieure à la pression de percolation pour assurer un écoulement unidirectionnel du gaz de percolation traversant l'éprouvette. Ainsi, dans notre cas, une pression de 7 bars a été appliquée sur la surface latérale de l'éprouvette. La perméabilité apparente et la perméabilité intrinsèque sont ensuite calculées par les équations (12) et (13).

2.2.4.4. Essai de carbonatation du mortier

a) Carbonatation accélérée

Principe de l'essai

Dans l'essai de carbonatation accélérée, l'évolution de la profondeur carbonatée des éprouvettes de mortier durci au cours du temps ainsi que la variation de la masse ont été suivies. Les éprouvettes ont été exposées à une ambiance riche en dioxyde de carbone (CO_2). L'essai utilisé est conforme au protocole développé dans le projet national PERFDUB traitant de la carbonatation du béton durci.

Matériaux et mode opératoire

La carbonatation accélérée a été réalisée sur quatre formulations de mortier ayant la maniabilité la plus proche de la formulation **M0_0,5** à savoir les formulations **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**. Les éprouvettes sont prismatiques de dimensions $4 \times 4 \times 16$ cm³ et elles ont été fabriquées selon le protocole de l'ANNEXE II. Le démoulage est réalisé 24 h après la fabrication. Les éprouvettes ont été soumises à une cure dans l'eau dans une salle humide pendant 28 jours. Ensuite, elles ont

été soumises à un pré-conditionnement pendant 14 jours dans une étuve ventilée à $45 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et puis 7 jours dans une enceinte à $T= 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{HR}= 65 \pm 5 \%$ comme présenté dans la Figure 65(a). Finalement, la carbonatation accélérée est effectuée dans une enceinte à $T= 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{HR}= 65 \pm 5 \%$ avec une concentration de $\text{CO}_2= 3 \pm 0,1 \%$, Figure 65(b). Le Tableau 21 résume les conditions environnementales pendant la période de pré-conditionnement et de carbonatation. Les échéances de mesure sont fixées à 0; 7; 28 et 56 jours. A chaque échéance, 3 éprouvettes sont fendues par flexion 3 points. Une solution de phénolphtaléine (0,5 %) est ensuite vaporisée sur les surfaces rompues. Le front carbonaté est mesuré au bout de 30 minutes et ensuite l'essai de compression est mené sur les 2 parties de l'éprouvette fendue.

Pré-conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> - 14 jours dans une étuve ventilée à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ - 7 jours dans une enceinte à $T= 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{HR}= 65 \pm 5 \%$.
Pendant la carbonatation	<ul style="list-style-type: none"> - 0 ; 7 ; 28 et 56 jours dans une enceinte à $T= 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{HR}= 65 \pm 5 \%$ avec $[\text{CO}_2]= 3 \pm 0,1 \%$.

Tableau 21- Les conditions environnementales pendant la période de pré-conditionnement et de carbonatation

Remarque: La masse des éprouvettes a été relevée à toutes les étapes de pré-conditionnement ainsi qu'à chaque échéance de carbonatation :

- La masse avant la cure (M_{initiale})
- La masse après la cure ou avant la mise dans l'enceinte (M_{cure})
- La masse après le séchage $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ($M_{45 \text{ }^\circ\text{C}}$)
- La masse après la stabilisation hygrométrique ou la masse initiale avant la carbonatation (M_{0j})
- La masse à l'échéance d'essai (M_{0j} ; M_{7j} ; M_{28j} et M_{56j})

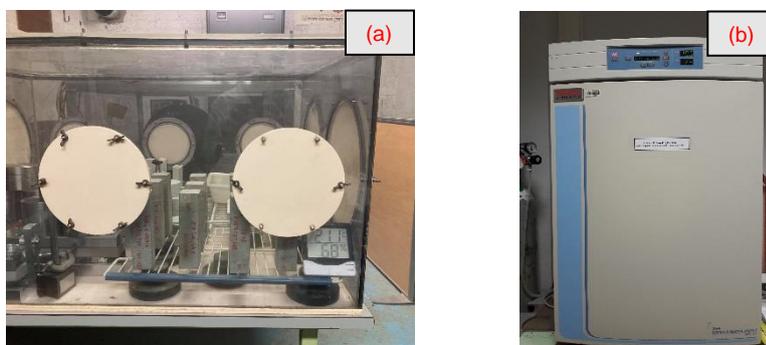


Figure 65- Photos de l'enceinte contrôlée à $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{HR}= 65 \pm 5 \%$ (a) et l'enceinte de carbonatation (b)

b) Carbonatation naturelle

La carbonatation naturelle a été réalisée sur les mêmes formulations de mortier que celles de la carbonatation accélérée, **M0_0,5** ; **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**. Le démoulage est réalisé 24 h après la fabrication puis les éprouvettes sont soumises à une cure dans l'eau dans une salle humide pendant 28 jours. Ensuite, elles ont été placées directement dans une salle à $T= 20 \pm 2$ °C et $HR= 50 \pm 2$ %. La concentration de dioxyde de carbone dans la salle de stockage a été mesurée, elle est égale à $0,035 \pm 0,002$ %.

2.3.Conclusion

Dans ce chapitre, le sédiment du piège de Lyvet sur la Rance est d'abord présenté. Deux mode de calcination sont utilisés : la calcination flash et la calcination statique à 700°C. Les méthodes expérimentales pour la caractérisation physico-chimique et minéralogique du sédiment, pour l'étude de sa réactivité et de sa durabilité sont détaillées sur des mélanges modèles et sur des pâtes et mortiers. La Figure 66 résume les essais utilisés dans chaque chapitre.

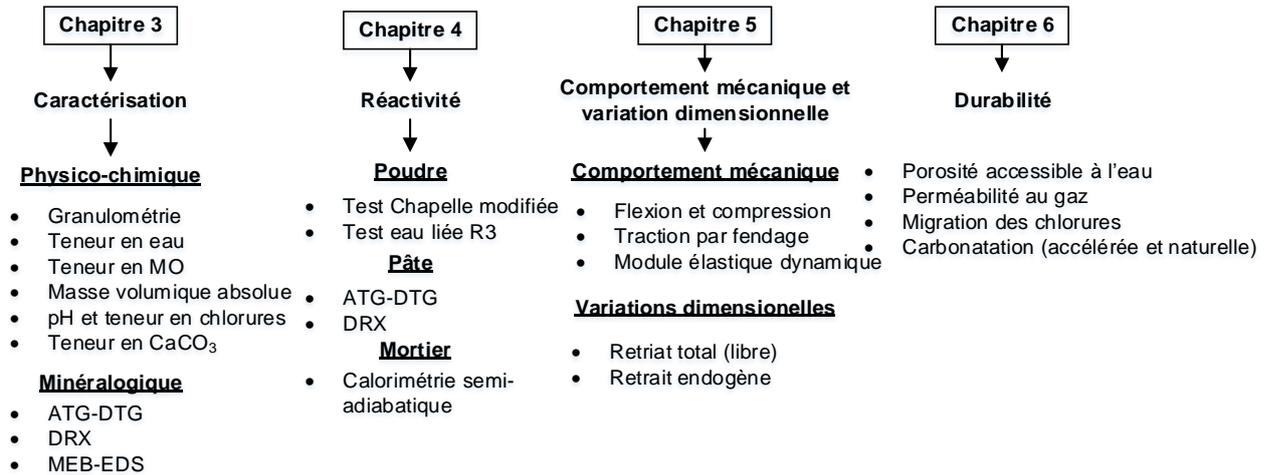


Figure 66- Résumé des méthodes expérimentales utilisées dans chaque chapitre

Chapitre 3 :

**Caractérisation physico-chimique et
minéralogique des sédiments bruts
et calcinés**

Chapitre 3: Caractérisations physico-chimique et minéralogique des sédiments bruts et calcinés

3.1.Introduction

Le but de ce chapitre est de caractériser les propriétés physico-chimiques et minéralogiques des sédiments bruts et calcinés et notamment l'influence du mode de calcination (flash ou statique) ainsi que l'influence de la durée de calcination statique 1 heure, 2 heures et 5 heures.

3.2.Caractérisation préliminaire du sédiment brut et quantification des phases minérales

Dans cette partie, la caractérisation détaillée du sédiment brut S2-1B et la quantification des phases présentes sont développées.

L'étude commence par des analyses physico-chimiques (teneur en eau, teneur en MO, teneur en carbonate de calcium et teneur en chlorure) suivies par l'identification des phases par diffraction des rayons X (DRX) couplé à des analyses thermogravimétriques. Les minéraux identifiés sont ensuite quantifiés par 3 méthodes différentes telles que l'analyse d'images (MEB-EDS), l'ATG (Calcul stœchiométrie) et la DRX (méthode Rietveld). Le schéma de la Figure 67 résume la démarche suivie que pour la caractérisation du sédiment S2-1B et la quantification de ses minéraux.

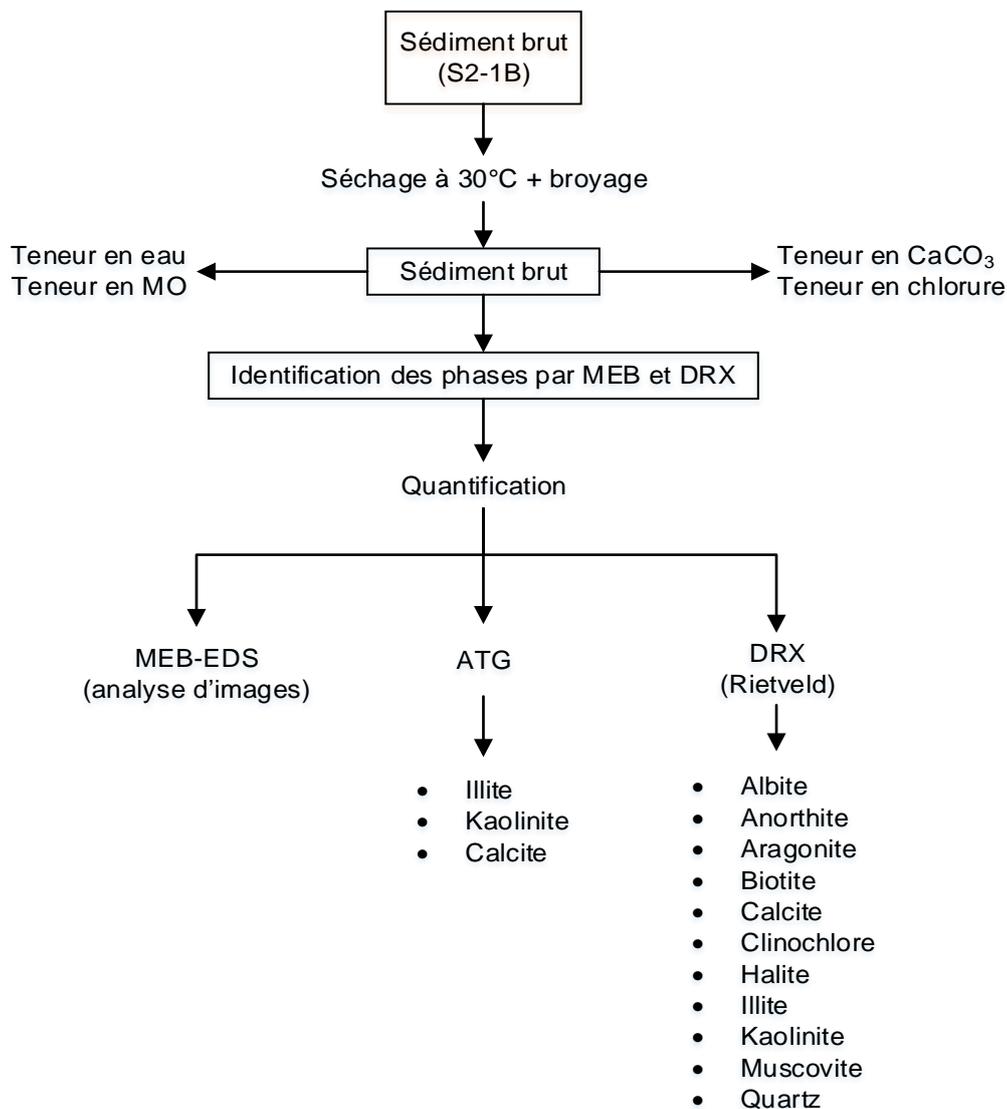


Figure 67- Démarche suivie pour la caractérisation du sédiment S2-1B et la quantification des minéraux

3.2.1. Propriétés physico-chimiques du sédiment brut

Les premières analyses sur le sédiment brut (S2-1B) permettent de mesurer la teneur en eau, la teneur en matière organique (MO), la teneur en carbonate de calcium et la teneur en chlorures. Les valeurs mesurées sont regroupées dans le Tableau 22.

Teneur en eau [%]	2,08 ± 0,03
Teneur en MO [%]	6,16 ± 0,04
Teneur en CaCO ₃ [%]	20,12 ± 0,09
Teneur en Chlorures libres [%]	1,24 ± 0,08
Teneur en Chlorures totaux [%]	1,24 ± 0,08

Tableau 22- Propriétés physico-chimiques du sédiment brut S2-1B

3.2.1.1. Influences de broyage sur la distribution granulométrique

La Figure 68 et la Figure 69 présentent les courbes granulométriques du sédiment brut non broyé **S2-1B (NB)** et celle du sédiment brut broyé **S2-1B**. Cette figure montre le changement significatif de granulométrie après le broyage. Le sédiment **S2-1B (NB)** présente une distribution uni modale avec un seul type de population dont les particules majoritairement ont le diamètre de 90 μm . Le diamètre médian (D50) est égal à 53,3 μm . Après broyage, le sédiment brut **S2-1B** possède 3 types de populations dont la fraction dominante a le diamètre de 15 μm , ensuite la fraction de 6 μm et la dernière fraction est de 38 μm . Le diamètre médian du sédiment broyé est égal à 7,8 μm ce qui montre qu'il est beaucoup plus fin que le sédiment non broyé.

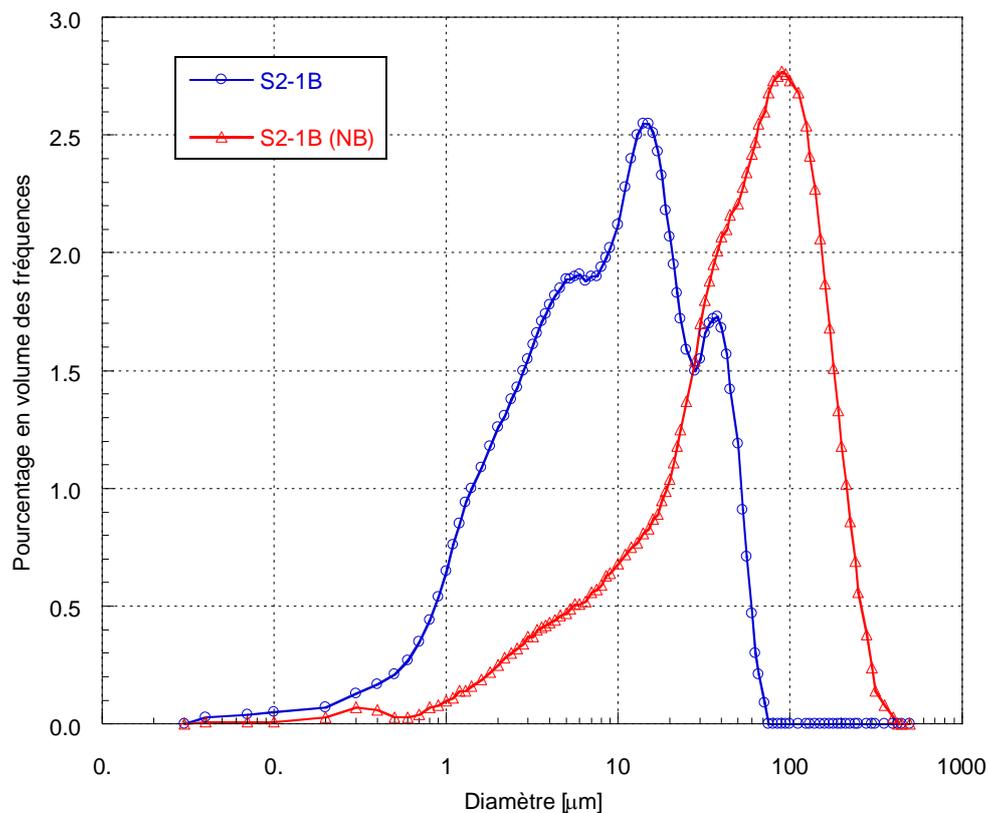


Figure 68- Granulométrie du sédiment brut S2-1B, avant (NB) et après broyage (B)

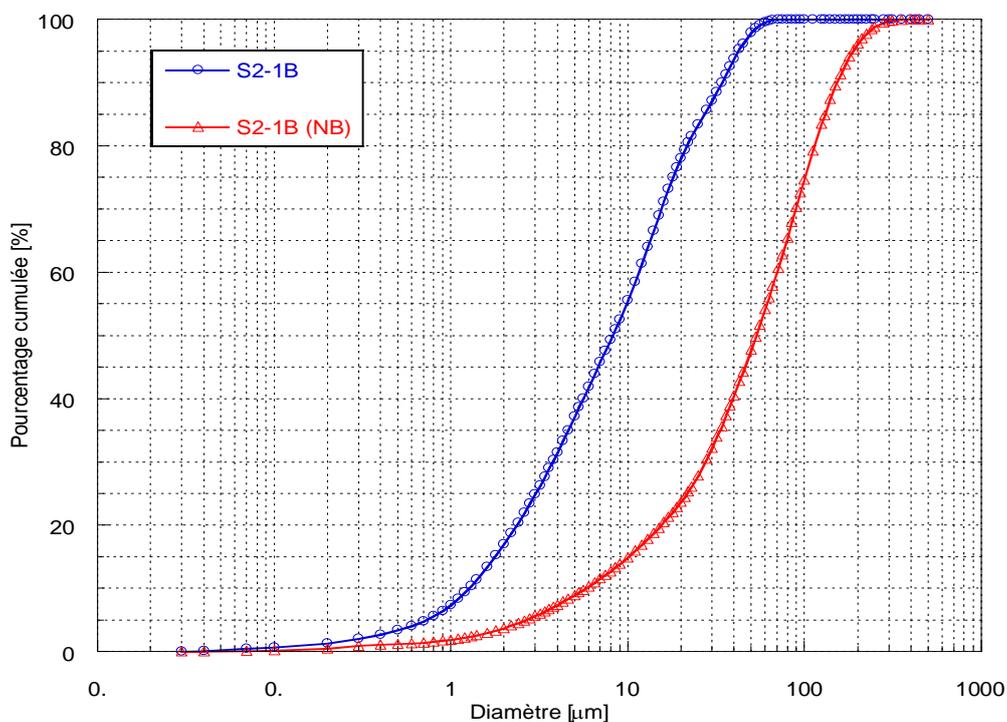


Figure 69- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut S2-1B, avant (NB) et après broyage (B)

3.2.1.2. *Granulométrie de sédiment brut provenant d'autres prélèvements*

Les courbes granulométriques des sédiments bruts provenant de différents prélèvements sont présentés dans les Figure 70 et Figure 71 en comparaison avec celle du ciment portland CEM I 52,5 utilisé. Une conclusion a été faite dans la thèse de Loustau Cazalet en 2012 sur le fait que la distribution granulométrique du sédiment varie généralement en fonction du lieu de prélèvement (portuaire ou estuarien), de la nature de la matière solide et des processus de transport. Dans notre étude, les sédiments prélevés et séchés suivent la même procédure de broyage. Les distributions granulométriques des sédiments bruts étudiés sont finalement très proches grâce à la délicatesse du broyage, voir Figure 71. Les diamètres médians (D50) de sédiments sont regroupés dans le Tableau 25.

Le sédiment brut du 1^{er} prélèvement (S1-1B) présente une distribution uni modale avec les particules présentant un diamètre de 13 µm en majorité. Par contre, les deux sédiments bruts du 2^{ème} prélèvement (S2-1B et S2-2B) présentent une distribution trimodale avec 3 différents types de populations qui sont très proches. Pour le sédiment S2-1B, une première population dominante dont les particules ont un diamètre de 15 µm, une deuxième dont les particules possèdent un diamètre de 6 µm et une dernière population dont les particules ont un diamètre de 38 µm. Et pour le sédiment S2-2B, une première population dominante dont les particules ont un diamètre de 15 µm suivie par une deuxième dont les particules possèdent un diamètre de 5,3 µm et une dernière population dont les particules ont un diamètre de 42 µm.

Le ciment portland utilisé présente une distribution bimodale avec 2 différents types de populations, une dominante dont les particules possèdent un diamètre de 16 μm , une deuxième dont les particules ont un diamètre de 5 μm . Ces granulométries sont proches de celles des sédiments broyés étudiés.

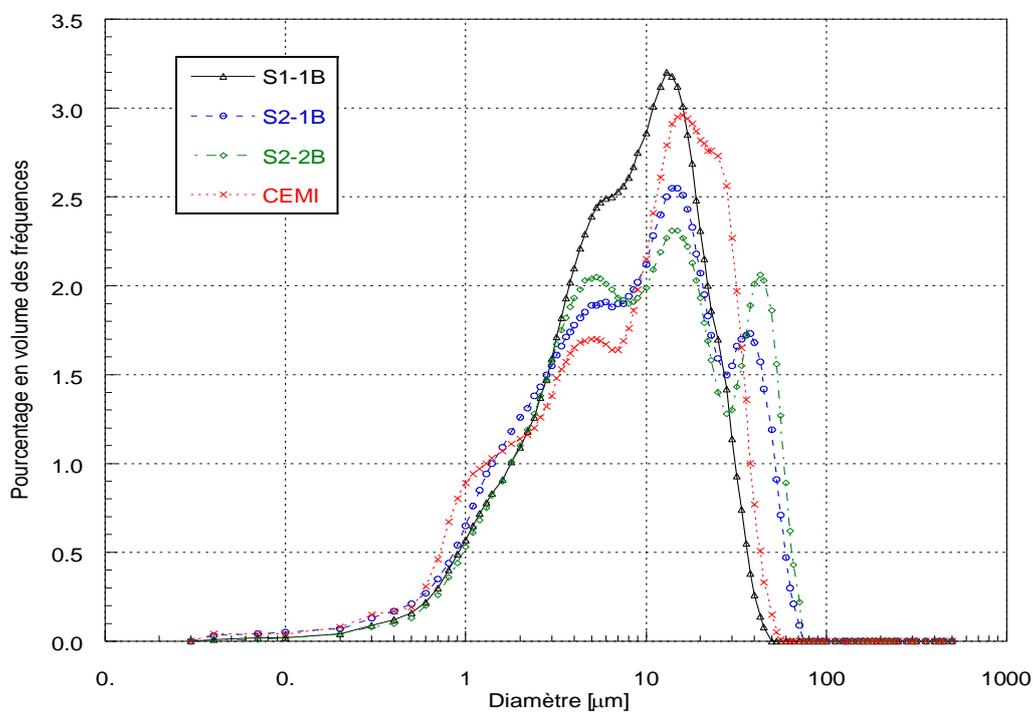


Figure 70- Granulométrie des sédiments bruts broyés S1-1B ; S2-1B et S2-2B en comparaison avec celle du ciment portland CEM I 52,5 utilisé

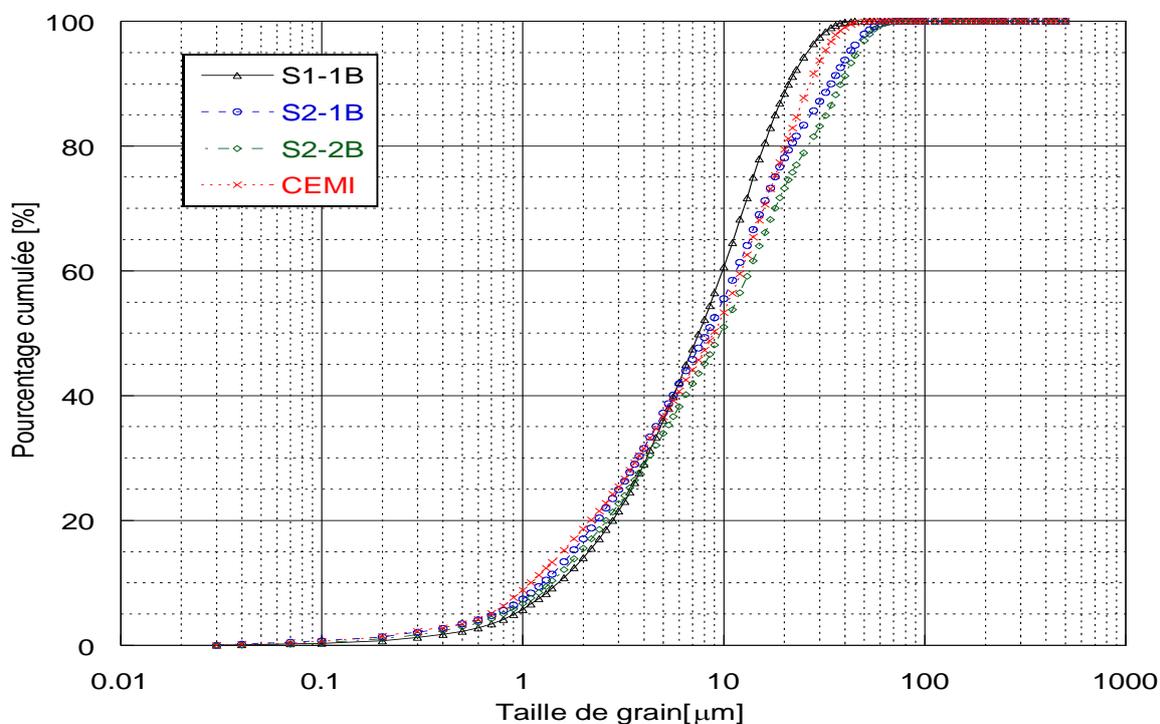


Figure 71- Distribution granulométrique cumulée des sédiments bruts broyés en comparaison avec celle du ciment portland CEM I 52,5 utilisé

3.2.2. Propriétés minéralogiques du sédiment brut

3.2.2.1. Identification des phases cristallisées par DRX

Le diffractogramme du sédiment brut (S2-1B) montre la présence de divers minéraux : albite, anorthite, aragonite, biotite, calcite, clinochlore, halite, illite, muscovite, kaolinite et quartz (voir Figure 72). Le Tableau 23 regroupe ces minéraux avec leurs numéros de fichier JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*) et leurs formules chimiques correspondant.

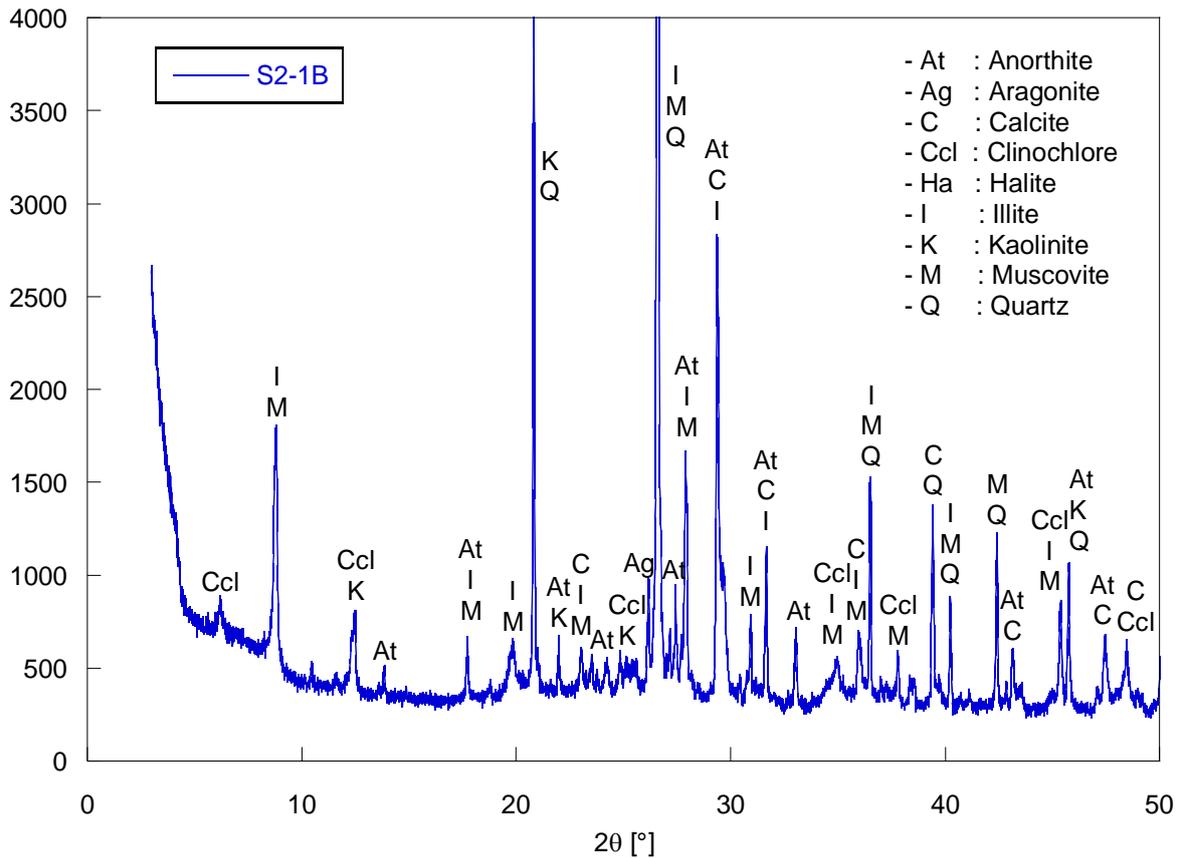


Figure 72- Diffractogramme DRX de sédiment brut (S2-1B)

Minéraux	Formule chimique	Fichier JCPDS
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	09-0466
Anorthite	$(\text{Ca, Na})(\text{Al, Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	20-0528
Aragonite	CaCO_3	01-0628
Biotite	$\text{K}(\text{Mg, Fe}_{+2})_3(\text{Al, Fe}_{+3})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$	42-1437
Calcite	CaCO_3	47-1743
Clinocllore	$(\text{Mg, Fe})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	29-0701
Halite	NaCl	05-06-28
Illite	$(\text{K, H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	26-0911
Muscovite 2M	$(\text{K, NH}_4, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	46-1331
Muscovite 3T	$(\text{K, Na})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si}_{3,1}, \text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	07-0042
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	01-0527
Quartz	SiO_2	46-1045

Tableau 23- Formules chimiques et fichiers JCPDS correspondant aux minéraux présents dans le sédiment brut (S2-1B)

3.2.2.2. Analyse thermogravimétrique

La courbe DTG du sédiment brut peut être décomposée en 4 parties. La première partie, de **25 à 200°C** correspond à l'évaporation de l'eau physisorbée. La deuxième partie, entre **200 et 675°C** correspond à la décomposition de la MO vers 340°C (Húlan et al., 2015), la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite entre 450°C et 650°C (Gridi-Bennadji, 2007b; He et al., 1995b) et très probablement la déshydroxylation partielle de l'illite à partir de 450°C comme présenté dans le Tableau 7. La troisième partie, entre **675 et 755°C** correspond à la déshydroxylation de l'illite et la décarbonatation de la calcite et de l'aragonite. Finalement, **au-delà de 755°C**, la déshydroxylation de la muscovite a très probablement lieu.

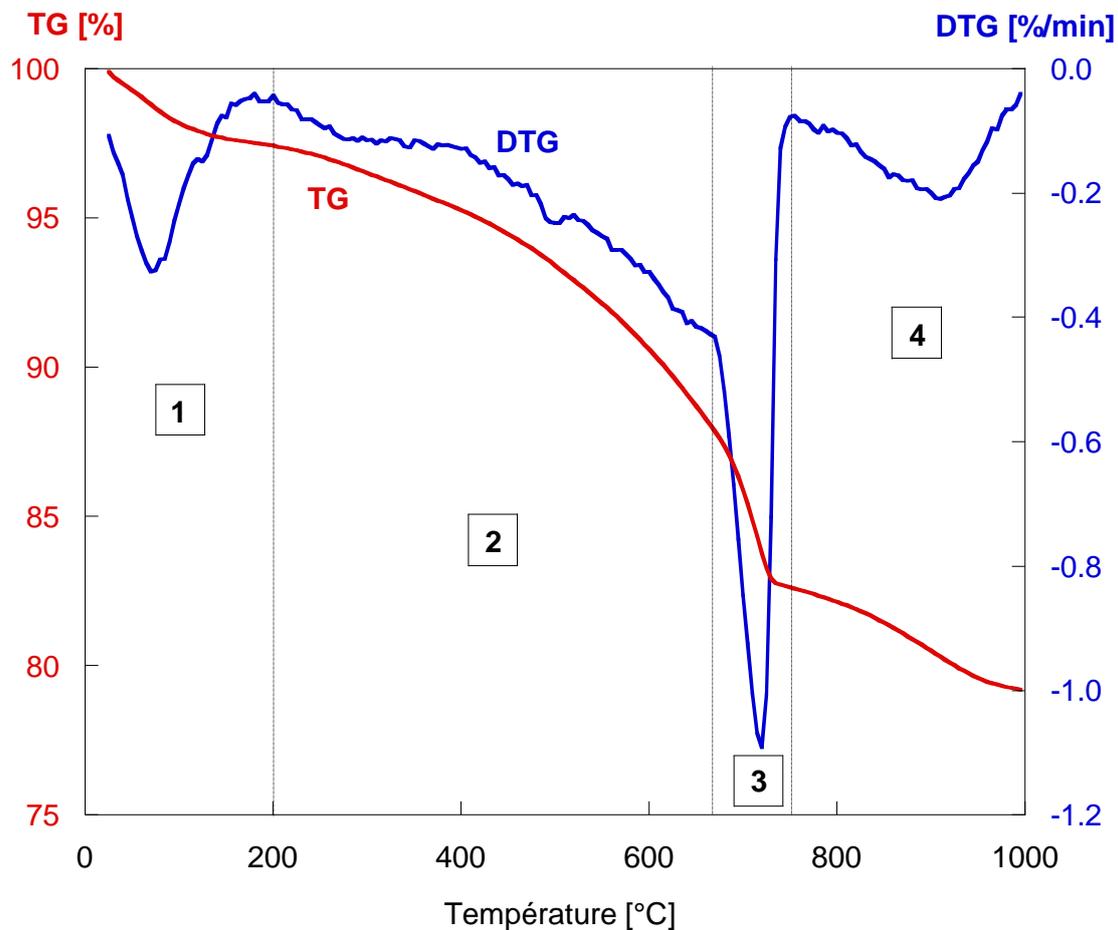


Figure 73- Analyse thermique TG-DTG du sédiment brut (S2-1B)

3.2.3. Quantification des minéraux dans le sédiment brut

Dans cette partie, plusieurs techniques sont utilisées et couplées pour la quantification des phases minérales : Analyse Rietveld à partir des résultats de DRX, Calcul stœchiométrique en se basant sur les résultats d'ATG (perte de masse due à la déshydroxylation et décarbonatation) ainsi que la quantification directe se basant sur des analyses d'images de cartographies MEB effectuées sur des sections polies. Le Tableau 24 regroupe tous les minéraux quantifiés dans le sédiment brut par les différentes méthodes.

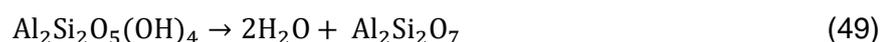
3.2.3.1. Quantification des minéraux par la méthode Rietveld

La quantification Rietveld est réalisée en utilisant le logiciel Fullprof pour raffiner les diagrammes d'analyses.

3.2.3.2. Quantification de la kaolinite, du carbonate de calcium et de l'illite par analyse ATG

À partir des analyses ATG-DTG, les teneurs en kaolinite, illite et calcite ont été estimées (Figure 74).

- Pour la kaolinite, l'équation de déshydroxylation est exprimée ci-dessous (Konan et al., 2010; Sposito et al., 2020) :



$$n_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = \frac{1}{2} \times \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Où $M_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = 258 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$

$$\Leftrightarrow m_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = 7,17 \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m(\text{Kaolinite}) = \Delta m(475^\circ\text{C} - 520^\circ\text{C}) = 1,07 \%$$

comme le montre la Figure 74

$$\Leftrightarrow m_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = 7,17 \times 1,07 = 7,67 \%$$

Cette valeur ne prend pas en compte la teneur en eau (2,08%) et la teneur en MO (6,16%). Donc, pour prendre en compte ces deux paramètres, le résultat obtenu est :

$$\Rightarrow m_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = \frac{7,67\% \times 100}{(100 - 2,08 - 6,16)} = 8,36\%$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} = 8,36\%}$$

- Pour la calcite, à partir des résultats ATG-DTG, cette phase peut être exprimée en prenant en compte la perte de masse entre 670-755°C. La perte de masse correspond au dégagement de CO_2 . L'équation (50) est reprise pour le calcul, donc :



$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{CaCO}_3} \times m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = 2,2745 \times m_{\text{CO}_2}$$

$$\text{d'où } m_{\text{CO}_2} = \Delta m(670^\circ\text{C} - 755^\circ\text{C}) = 5,25 \%$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{CaCO}_3} = 2,2745 \times 5,25 = 11,94 \%$$

Sans prise en compte de la présence de l'eau, de la MO, de la kaolinite et de l'illite. Dans notre cas, la teneur en illite n'est pas connue, donc on la dénote (X):

$$\Rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = 11,94\% \times \frac{100}{(100 - 2,08 - 6,16 - 8,36 - X)}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = \frac{1194}{(83,4 - X)}$$

- Pour l'illite, la formule chimique de l'illite du fichier JCPDS (26-0911) est prise en compte et l'équation de déshydroxylation est exprimée comme ci-dessous :



$$n_{\text{illite}} = \frac{1}{2,5} n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{illite}} = \frac{1}{2,5} \times \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{illite}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Où } M_{\text{illite}} = 417 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{illite}} = 9,27 \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}(\text{illite})} = \Delta m(400^\circ\text{C} - 755^\circ\text{C}) - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Kaolinite}) - \Delta m_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3)$$

$$\text{Où } \Delta m(400^\circ\text{C} - 755^\circ\text{C}) = 12,52\% ; \Delta m(\text{Kaolinite}) = 1,07\% \text{ mais } \Delta m_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3) = ?$$

L'équation (15) est reprise pour le calcul $\Delta m_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3)$:

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\text{Où } M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g/mol et } M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times 44}{100}$$

La quantité de calcite est égale à $\frac{1194}{(83,4 - X)}$, donc:

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2} = \frac{1194}{(83,4 - X)} \times \frac{44}{100}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2} = \frac{525,36}{(83,4 - X)}$$

$$\Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}(\text{illite})} = 12,52\% - 1,07\% - \frac{525,36}{(83,4 - X)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}(\text{illite})} = 11,45 - \frac{525,36}{(83,4 - X)}$$

$$\Rightarrow m_{\text{illite}} = 9,27 \times \left(11,45 - \frac{525,36}{(83,4 - X)} \right)$$

$$\Leftrightarrow X = 9,27 \times \left(11,45 - \frac{525,36}{(83,4 - X)} \right)$$

On résout l'équation quadratique ci-dessus, on obtient donc :

$$X = m_{\text{illite}} = 24,06\%$$

$$\Rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = \frac{1194}{(83,4 - 24,06)} = 20,12\%$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = 20,12\%$$

Si la teneur en eau et la teneur en MO sont prises en compte:

$$\Rightarrow m_{\text{illite}} = 26,23\%$$

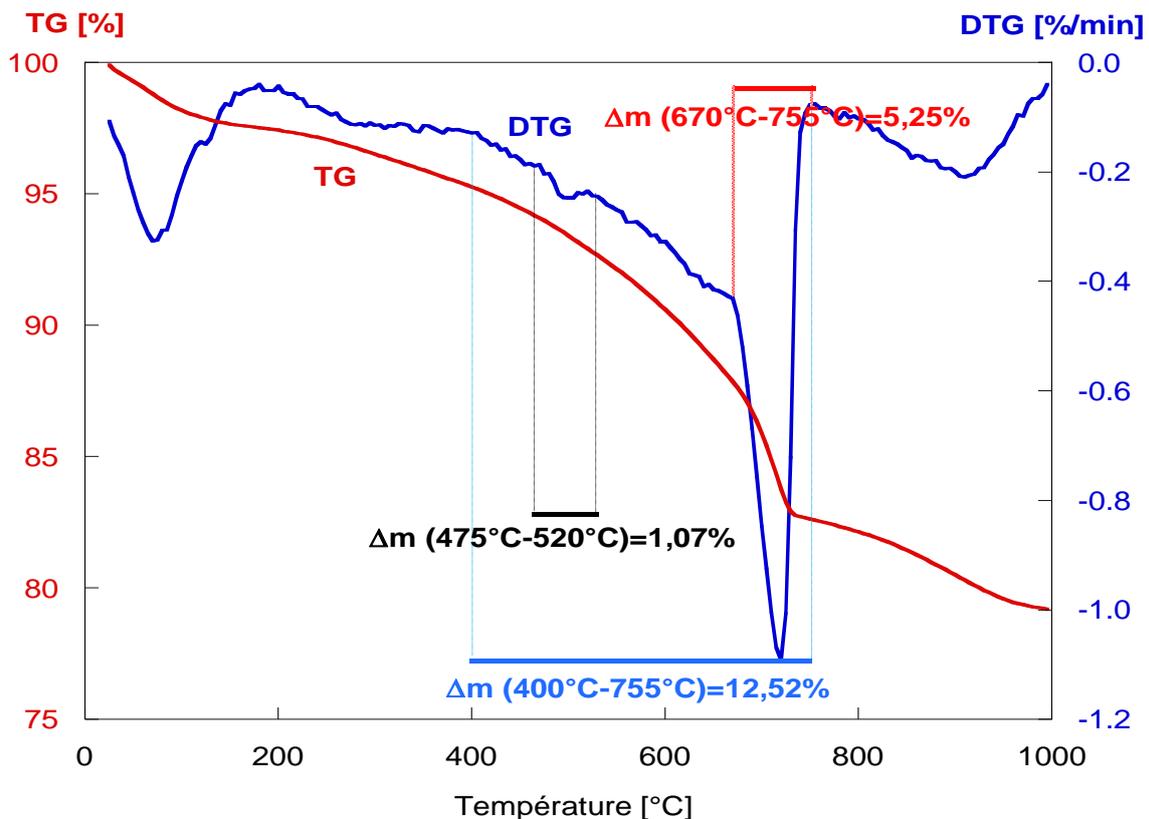


Figure 74- Analyse thermogravimétrique TG-DTG du sédiment brut (S2-1B) et pertes de masses correspondant à la déshydroxylation et décarbonatation des phases minérales

3.2.3.3. Quantification par analyse d'images

L'analyse d'images de cartographies élémentaire au MEB permet de visualiser différentes phases présentes dans le sédiment. Certains minéraux sont identifiés par la superposition des éléments:

- La teneur en quartz est mesurée à partir des phases ne contenant que de la silice (%Si).
- La teneur en carbonate de calcium est évaluée par la quantité de calcium (%Ca) présente dans les particules ne contenant que du calcium.
- La teneur en kaolinite est évaluée par la superposition de l'aluminium (%Al), la silice (%Si) ainsi que l'oxygène (%O).
- La teneur en illite est évaluée par la superposition de l'aluminium (%Al), la silice (%Si) et le potassium (%K).
- La teneur en muscovite est évaluée par la superposition de l'aluminium (%Al), la silice (%Si), le potassium (%K) et le sodium (%Na).

La Figure 75 présente la surface d'analyse d'une section polie de sédiment enrobé dans de la résine. La quantification surfacique des phases est réalisée en utilisant le logiciel « image J ». Deux minéraux du sédiment peuvent être facilement quantifiés, le quartz et les carbonates de calcium (Figure 76). Ces deux phases sont les phases majeures. La Figure 77 donne un exemple de la quantification des carbonates de calcium par rapport au logiciel image J à partir d'une cartographie. Les grains en couleur jaune représente les grains de carbonates de calcium.

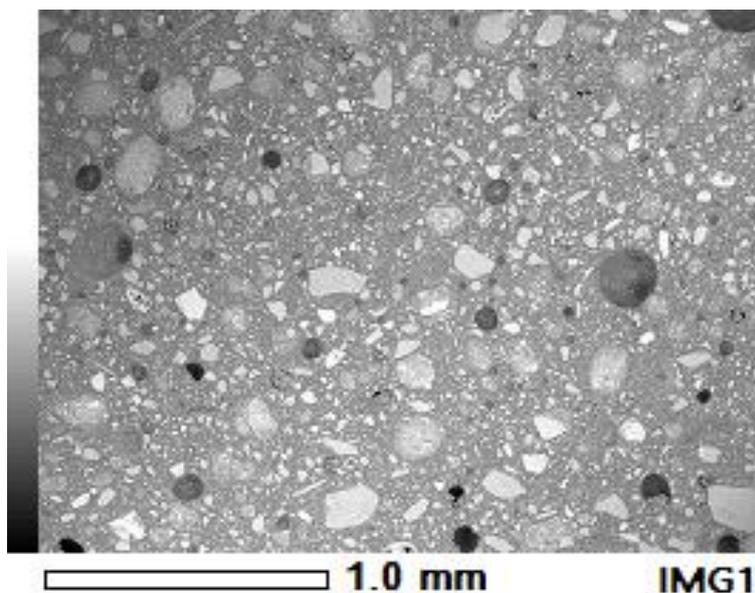


Figure 75- Image MEB de la surface polie du sédiment brut (S2-1B) enrobé dans de la résine

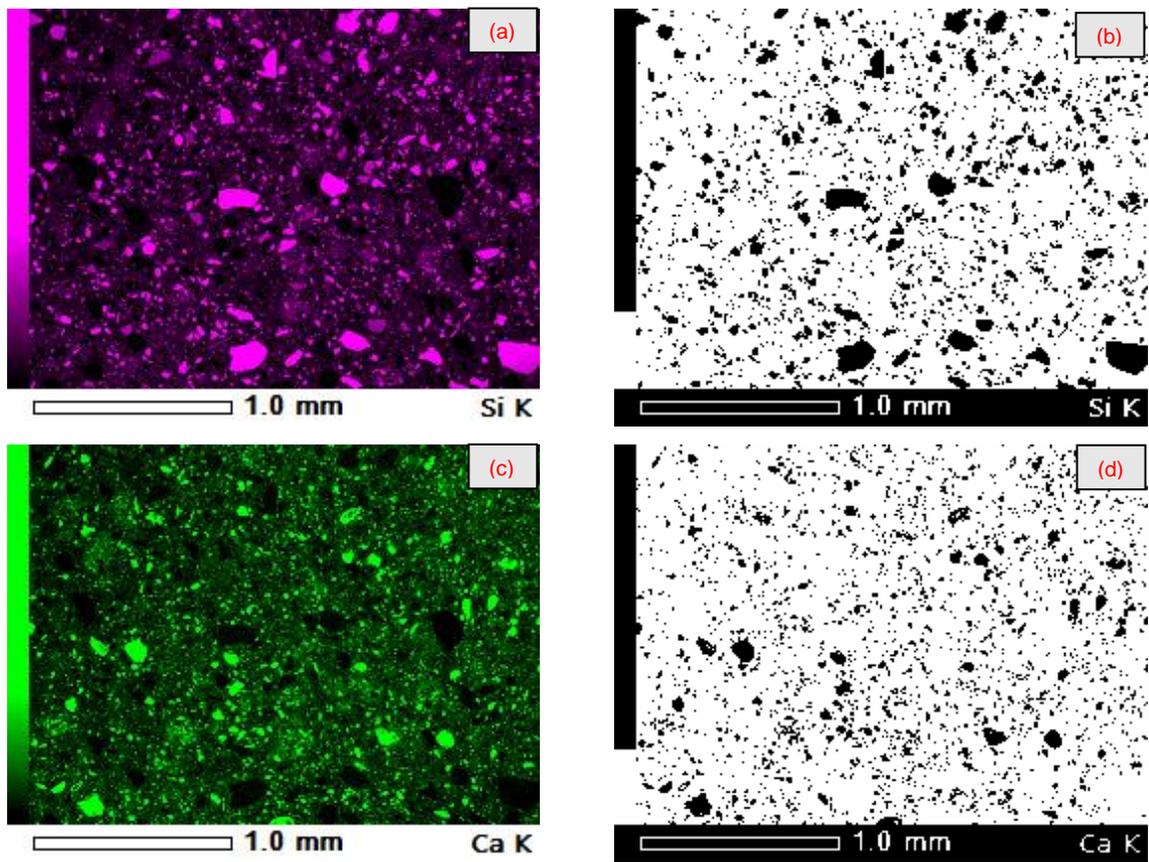
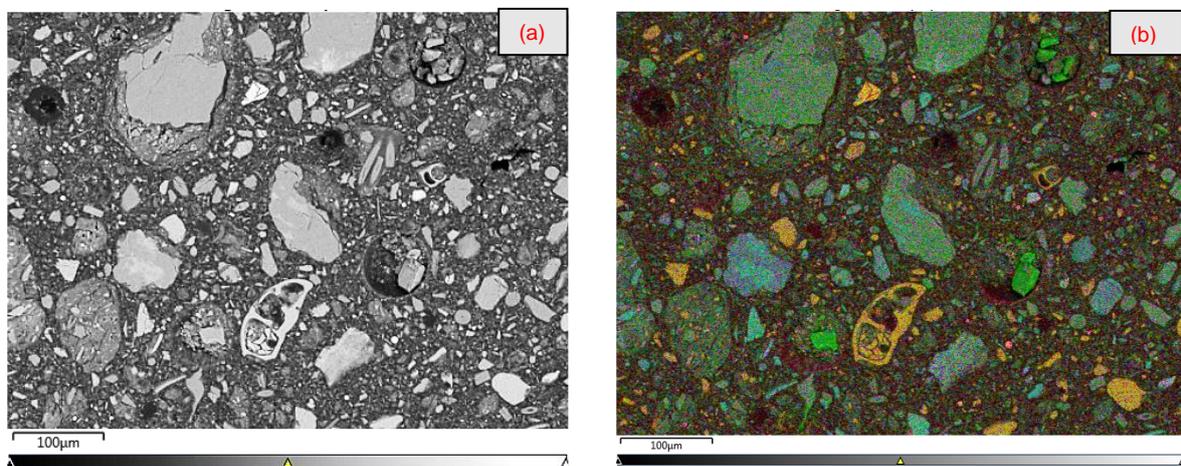


Figure 76- Cartographies élémentaires de la surface polie du sédiment brut (S2-1B) enrobé dans de la résine



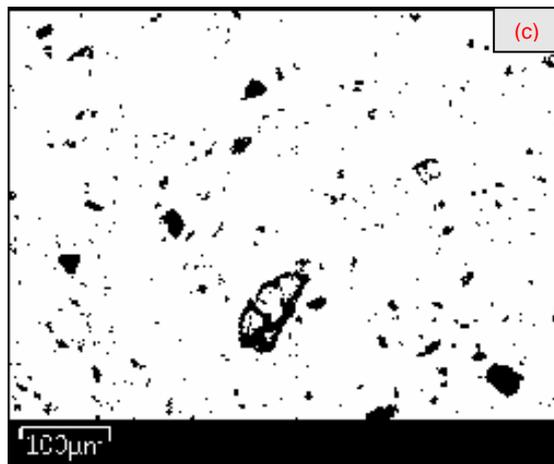


Figure 77- Image en électrons rétrodiffusés d'une surface polie du sédiment brut (S2-1B) (a), une cartographie multiphasiques (b) et une image présentant des grains de carbonate de calcium déterminée par *Image J* (c)

	Mesure par calcimétrie BERNARD	Méthode Rietveld	ATG	Analyse d'images MEB
Albite	-	2,0	-	-
Anorthite	-	2,0	-	-
Aragonite	-	7,0	-	-
Calcite	-	12,0	-	-
Carbonate de calcium	21,93	19,0	20,12	23,55
Clinochlore	-	1,0	-	-
Halite	-	<1,0	-	-
Illite	-	25,0	26,23	-
Muscovite	-	8,0	-	-
Kaolinite	-	10,0	8,36	-
Quartz	-	34,0	-	30,44

Tableau 24- Résultat quantitatif des teneurs en minéraux dans le sédiment brut (S2-1B)

3.3.Caractérisation des sédiments calcinés

3.3.1.Effet de la calcination thermique sur les propriétés physiques des sédiments

3.3.1.1. *Distribution granulométrique*

La Figure 78 à la Figure 83 présentent les courbes granulométriques des sédiments bruts et après calcination. Ces résultats montrent une augmentation des tailles de particules

sous l'effet de la calcination. Ceci a été également observé dans les travaux de (Amar et al., 2017a; Snellings et al., 2016).

Pour le sédiment S1-1, la calcination flash semble avoir un effet sur la granulométrie des sédiments, elle conduit à l'augmentation de la taille des particules, voir Figure 78 et Figure 79. À l'état brut, le sédiment S1-1B présente une distribution unimodale indiquée dans la partie 3.2.1 avec un seul type de population (14 μm). Après la calcination flash, le sédiment S1-1F présente une distribution bimodale. Elle est distinguée par deux populations : une dominante à laquelle les particules possèdent un diamètre de 14 μm et une autre population dont les particules possèdent un diamètre de 38 μm . Le diamètre médian (D50) est passé d'une valeur de 8,20 μm à l'état brut à 11,05 μm après la calcination flash. Le Tableau 25 présente les valeurs obtenues de D50, D10 et D90 des sédiments bruts et après calcination en comparaison avec le ciment portland utilisé.

Pour les sédiments S2-1 et S2-2, les granulométries présentent une distribution trimodale au départ (S2-1B et S2-2B). Après la calcination flash, les sédiments S2-1F et S2-2F maintiennent leurs types de distribution (trimodale) mais avec des diamètres des particules changés. Une fraction très fine de diamètre 0,04 μm est observée dans le cas de la calcination flash. En revanche, après la calcination au four statique, les granulométries présentent une distribution unimodale pour tous les sédiments et pour toutes les durées de la calcination avec des particules majoritairement possédant un diamètre de 30 μm . Le Tableau 26 regroupe les types de distribution granulométrie et classification de populations des particules de sédiments S1-1, S2-1 et S2-2.

Ajouts	Notation	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]
CEM I 52,5N	CEM I	1,10	8,90	26,77
S1-1	S1-1B	1,50 \pm 0,00	7,50 \pm 0,00	21,20 \pm 0,07
	S1-1F	2,43 \pm 0,02	14,20 \pm 0,14	64,70 \pm 0,64
S2-1	S2-1B	1,51 \pm 0,01	7,80 \pm 0,00	37,20 \pm 0,00
	S2-1B (NB)	5,68 \pm 0,11	53,30 \pm 0,00	152,20 \pm 0,42
	S2-1F	3,07 \pm 0,09	17,55 \pm 0,21	94,15 \pm 0,21
	S2-1_RR_1H	3,38 \pm 0,05	20,90 \pm 0,14	76,60 \pm 0,00
	S2-1_RR_2H	3,25 \pm 0,11	22,00 \pm 0,00	92,80 \pm 0,14
	S2-1_RR_5H	2,80 \pm 0,04	18,70 \pm 0,00	65,90 \pm 0,14
S2-2	S2-2B	1,59 \pm 0,01	8,75 \pm 0,07	40,10 \pm 0,14
	S2-2F	2,68 \pm 0,11	16,75 \pm 0,07	69,70 \pm 1,27
	S2-2_RR_1H	3,13 \pm 0,08	21,60 \pm 0,14	80,80 \pm 0,71
	S2-2_RR_2H	2,64 \pm 0,08	19,20 \pm 0,28	72,65 \pm 0,49
	S2-2_RR_5H	2,81 \pm 0,01	18,55 \pm 0,21	67,25 \pm 2,62

Tableau 25- D10, D50 et D90 du ciment, sédiments bruts et calcinés

Désignation du prélèvement	Désignation des sédiments testés	Type de distribution	Classement de diamètre* des particules [μm]		
S1-1	S1-1B	Unimodale	14,0		
	S1-1F	Bimodale	14,0 38,0		
S2-1	S2-1B	Trimodale	15,0 38,0 6,0		
	S2-1F	Trimodale	30,0 11,0 0,04		
			S2-1_RR_1H	Unimodale	30,0
			S2-1_RR_2H	Unimodale	30,0
	S2-1_RR_5H	Unimodale	30,0		
	S2-2	S2-2B	Trimodale	15,0 43,0 5,3	
		S2-2F	Trimodale	32,0 10,0 0,04	
S2-2_RR_1H				Unimodale	30,0

	S2-2_RR_2H	Unimodale	30,0
	S2-2_RR_5H	Unimodale	30,0

Tableau 26- Types de distribution granulométrie et classification de populations des particules de sédiments S1-1, S2-1 et S2-2

* Le diamètre des particules est classé dans l'ordre décroissant

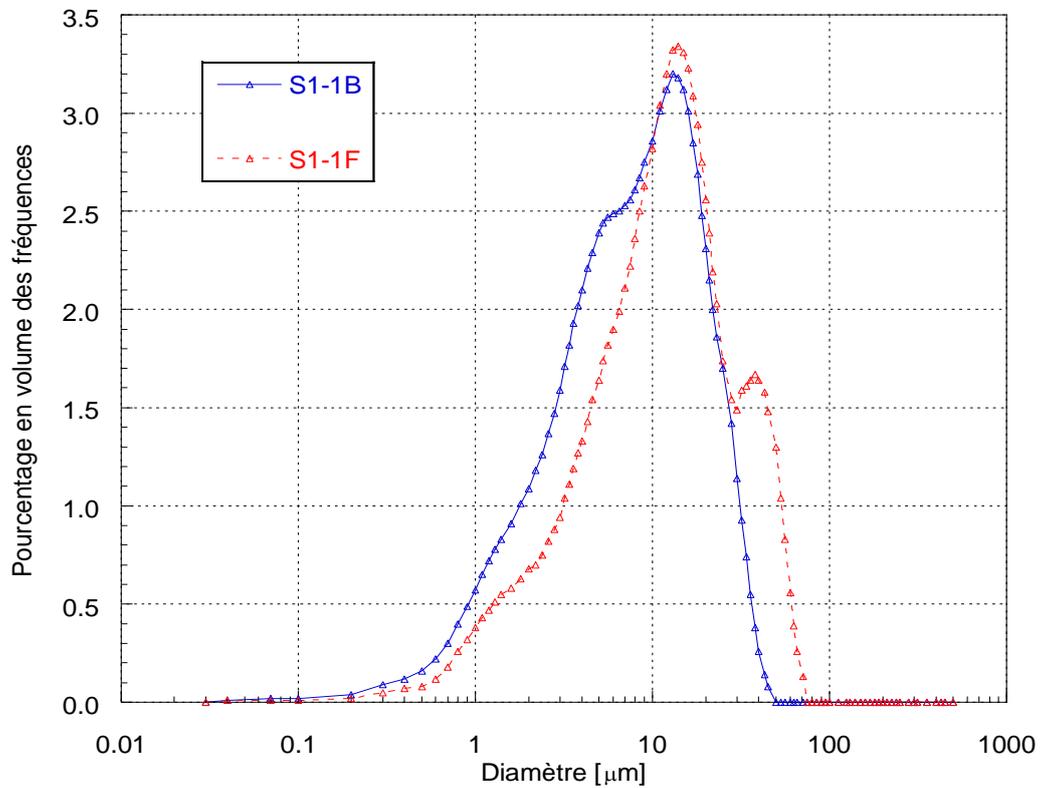


Figure 78- Granulométrie du sédiment brut (S1-1B) et du sédiment flash (S1-1F) du premier prélèvement

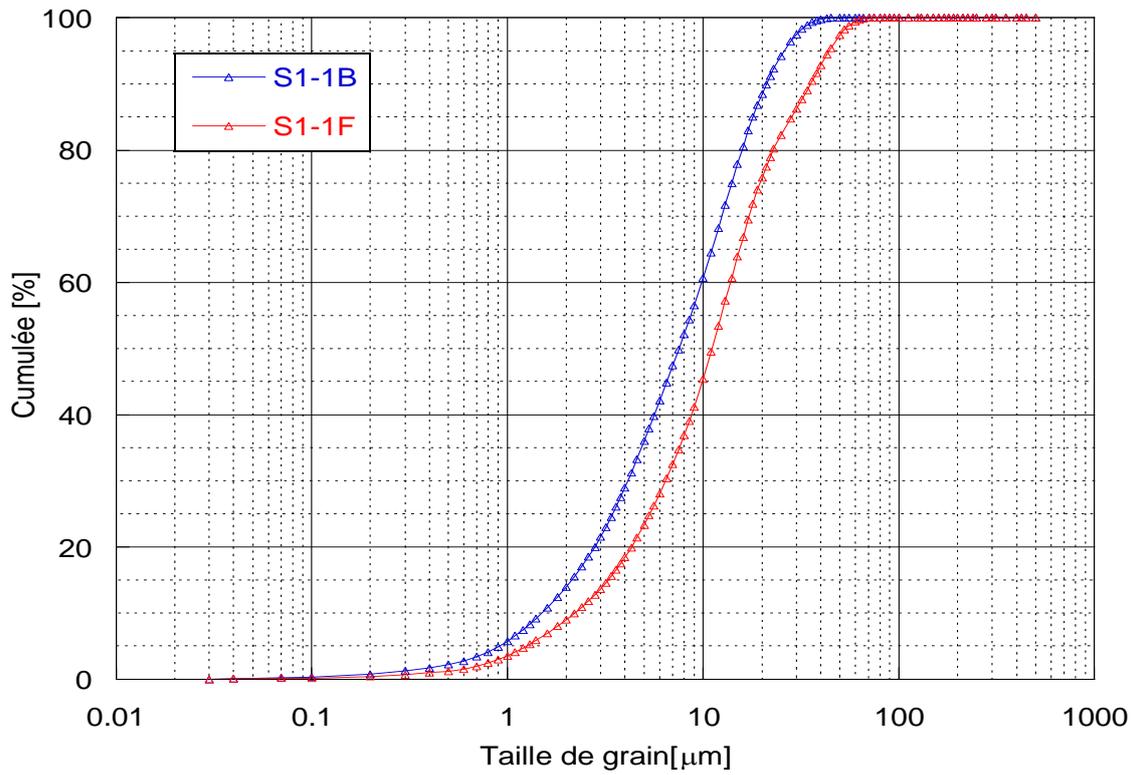


Figure 79- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut (S1-1B) et du sédiment flash (S1-1F) du premier prélèvement

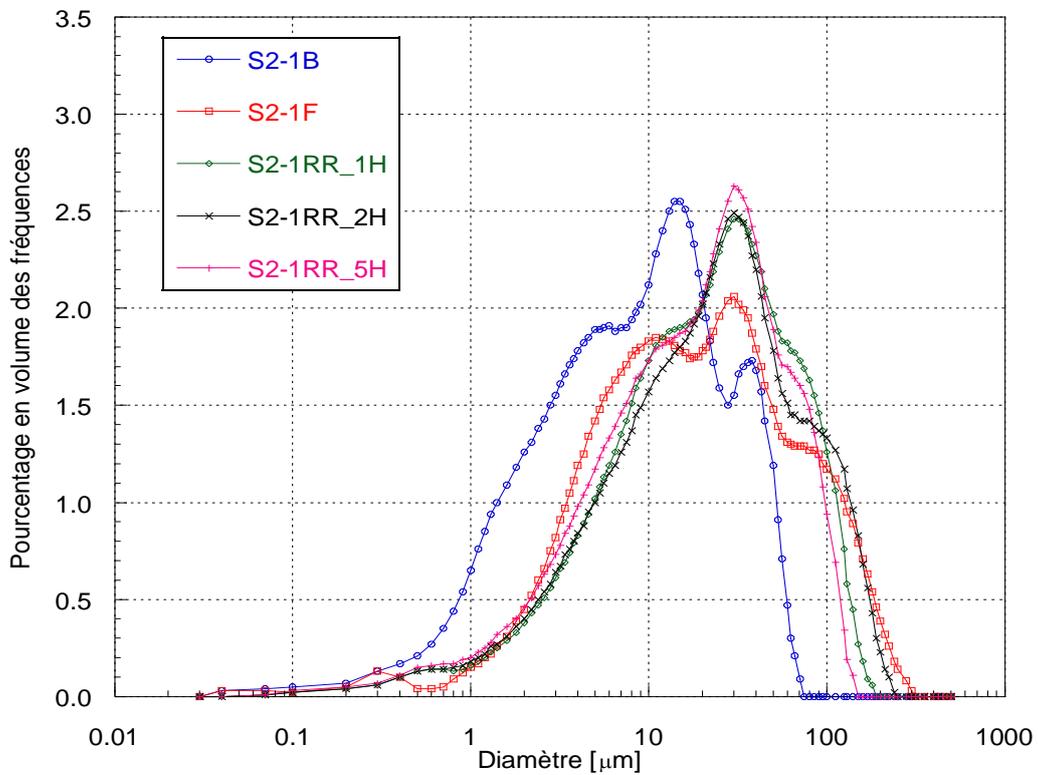


Figure 80- Granulométrie du sédiment brut (S2-1B) ; sédiment flash (S2-1F) et sédiments calcinés au four statique (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) du deuxième prélèvement zone 1

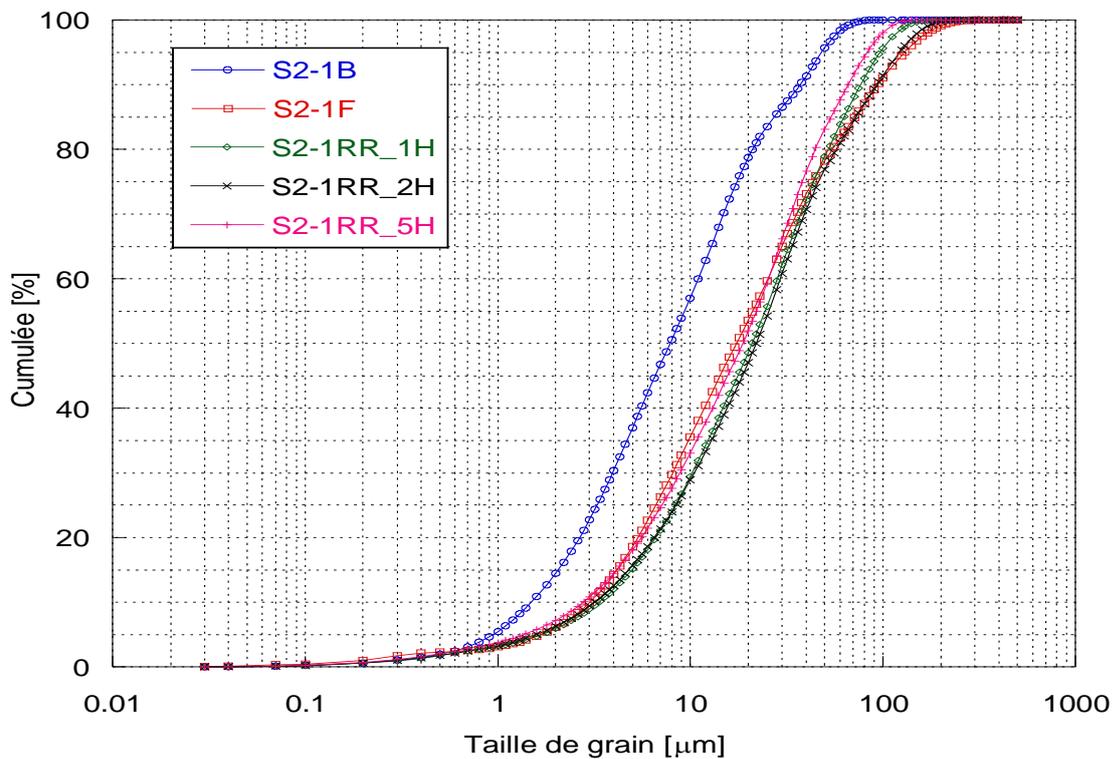


Figure 81- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut (S2-1B) ; sédiment flash (S2-1F) et sédiments calcinés au four statique (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) du deuxième prélèvement zone 1

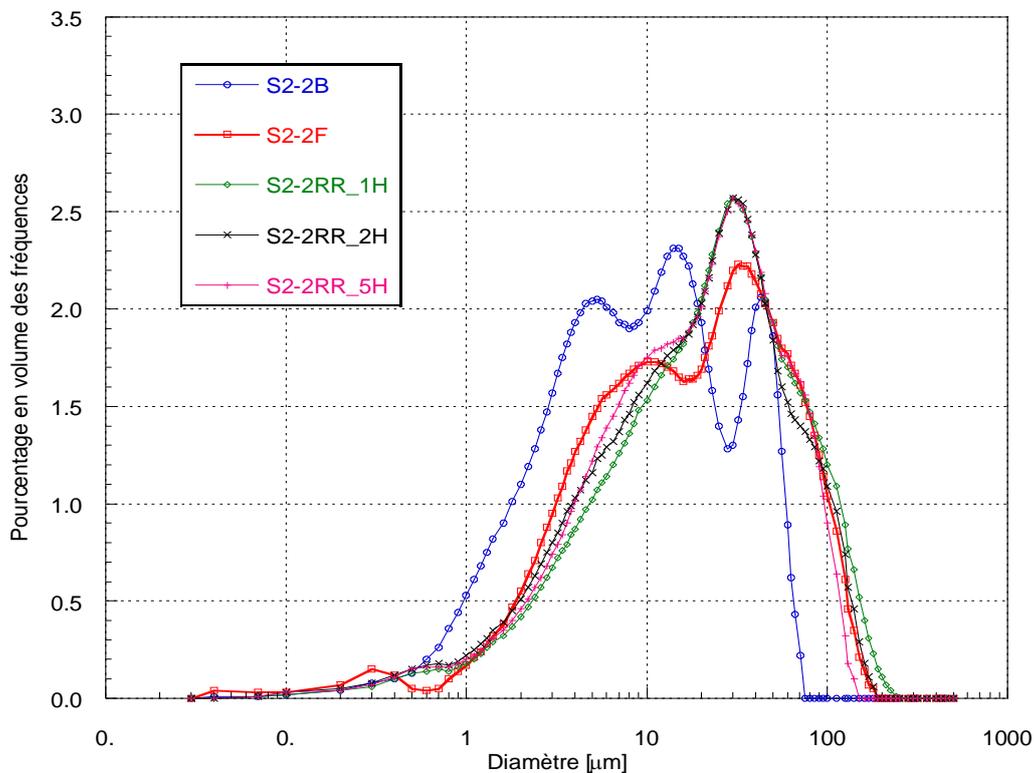


Figure 82- Granulométrie du sédiment brut (S2-2B) ; sédiment flash (S2-2F) et sédiments calcinés au four statique (S2-2RR_1H ; S2-2RR_2H et S2-2RR_5H) du deuxième prélèvement zone 2

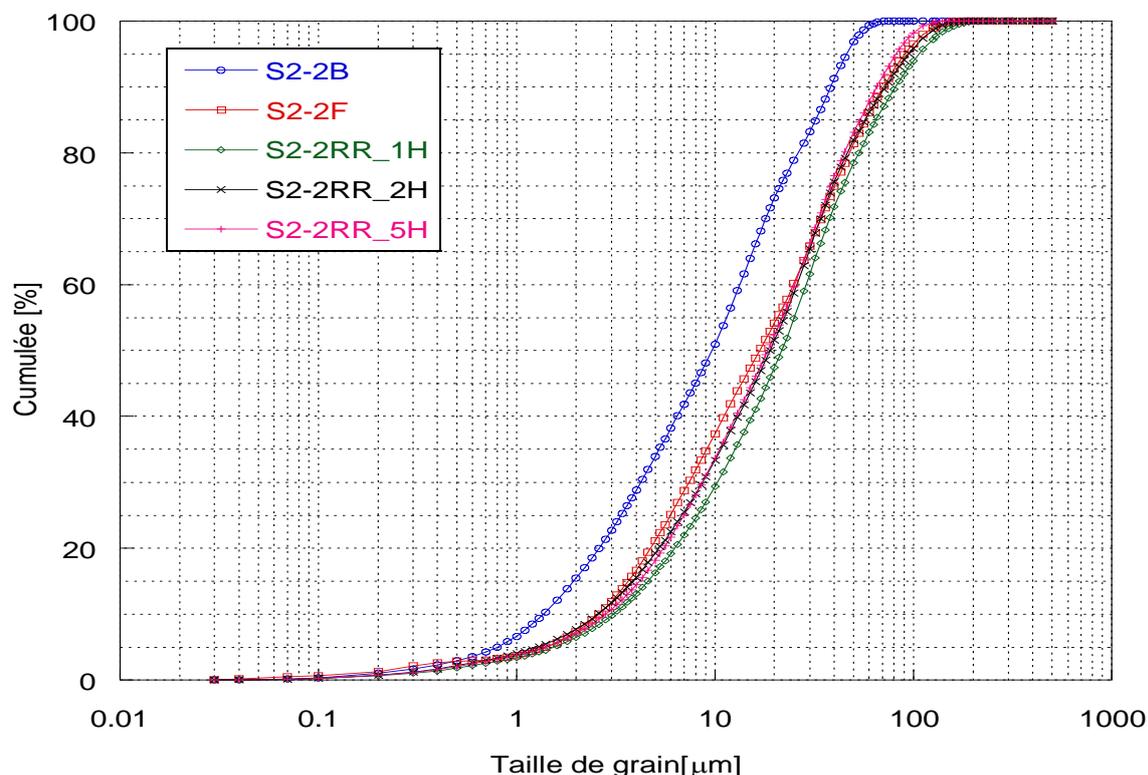


Figure 83- Distribution granulométrique cumulée du sédiment brut (S2-2B) ; sédiment flash (S2-2F) et sédiments calcinés au four statique (S2-2RR_1H ; S2-2RR_2H et S2-2RR_5H) du deuxième prélèvement zone 2

3.3.1.2. Surface spécifique BET

Les surfaces spécifiques [m^2/g] mesurées des sédiments bruts et traités sont données dans le Tableau 27. Globalement, la surface spécifique des sédiments bruts broyés (S1-1B, S2-1B et S2-2B) est beaucoup plus grande que celle du ciment portland (CEM I 52,5). Par contre, après la calcination flash, la surface spécifique du sédiment S1-1F diminue de l'ordre de 37,5% alors que celles des S2-1F et S2-2F diminuent de l'ordre de 52,4% et 24,5% respectivement. Une partie de cette diminution est très probablement due à la destruction de la matière organique et la déshydroxylation des argiles et micas.

Matériaux	Surface spécifique [m ² /g]
CEMI	0,86 ± 0,01
S1-1B	14,17 ± 0,03
S1-1F	8,86 ± 0,06
S2-1B	9,56 ± 0,02
S2-1F	4,55 ± 0,03
S2-1RR_1H	2,76 ± 0,04
S2-1RR_2H	3,12 ± 0,03
S2-1RR_5H	3,06 ± 0,04
S2-2B	8,58 ± 0,03
S2-2F	6,48 ± 0,03
S2-2RR_1H	2,49 ± 0,04
S2-2RR_2H	2,82 ± 0,04
S2-2RR_5H	3,31 ± 0,04

Tableau 27- Résultats de surfaces spécifiques, volume d'adsorption cumulé et diamètre moyen des pores mesurés sur les sédiments bruts et calcinés

3.3.1.3. Masse volumique absolue des sédiments

Les masses volumiques mesurées des sédiments sont regroupées dans le Tableau 28. Contrairement à la surface spécifique, les masses volumiques des sédiments brut et calcinés sont majoritairement plus petites que celle du ciment CEM I 52,5N.

Sédiments	Masse volumique [kg/m ³]
CEM I	3257
S1-1B	2757
S1-1F	2631
S1_RR_5H	2802
S2-1B	3288
S2-1F	3240
S2-1_RR_1H	2863
S2-1_RR_2H	3013
S2-1_RR_5H	3146

Tableau 28- Masses volumiques absolues du ciment et des sédiments utilisés

3.3.2. Effet de la calcination thermique sur les propriétés chimiques des sédiments

3.3.2.1. Teneur en eau et teneur en matière organique

Les résultats dans le Tableau 29 confirment que la température de calcination à 700°C est suffisante pour éliminer l'eau libre ainsi que la matière organique dans le sédiment. Initialement, les teneurs en eau de sédiment brut S1-1B et S2-1B (après le broyage) sont autour de 2%. En revanche, l'eau est totalement disparue après la calcination. Parallèlement, c'est le même cas pour la teneur en matière organique qui est autour de 6% avant la calcination. Cette disparition de la matière organique est également confirmée par un essai qualitatif d'après le travail de Cabane (Cabane, 2004). Après la décantation, la solution de NaOH avec le sédiment brut demeure en suspension avec une couleur jaunâtre après 24h (Figure 84(a)) et brunâtre après une semaine (Figure 84(b)). Par contre, celle avec le sédiment flash reste toujours incolore et claire ce qui montre l'absence de la matière organique.

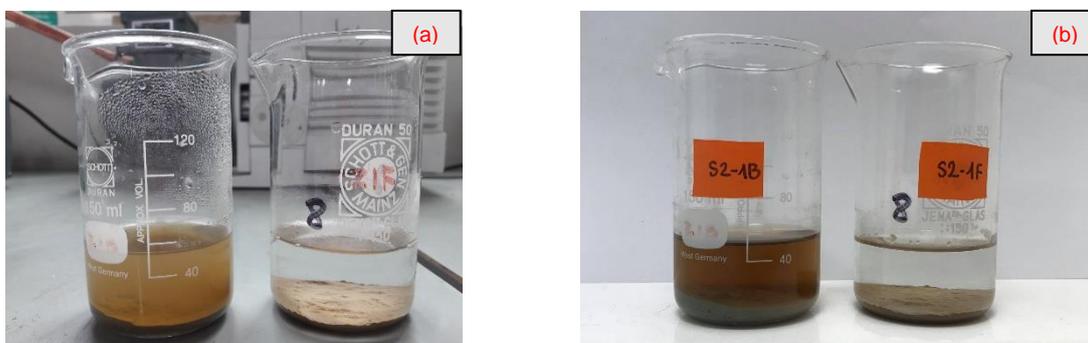


Figure 84- Solutions de 0,1M NaOH avec le sédiment brut (à gauche) et le sédiment flash (à droite) après 24h de décantation (a) et une semaine après décantation (b)

Sédiments	Teneur en eau [%]	Teneur en MO [%]
S1-1B	2,37 ± 0,08	6,99 ± 0,41
S1-1F	0,00	0,00
S2-1B	2,08 ± 0,03	6,16 ± 0,04
S2-1F	0,00	0,00

Tableau 29- Teneur en eau et teneur en MO des sédiments

3.3.2.2. Teneur en carbonate de calcium

La teneur en carbonate de calcium dans les sédiments, mesurée par la méthode de Calcimétrie BERNARD sous l'action de l'acide chlorhydrique est présentée dans le Tableau 30. Pour les sédiments (S1-1 et S2-1), la disparition de CaCO₃ après la calcination flash est d'environ 60% et 42% respectivement. En outre, la teneur en CaCO₃ est quasiment nulle dans le cas de la calcination au four statique.

Sédiments	Teneur en CaCO ₃ mesurée [%]	Teneur en CaCO ₃ * [%]
S1-1B	17,93 ± 0,04	19,78
S1-1F	7,87 ± 0,03	7,87
S2-1B	20,12 ± 0,09	21,93
S2-1F	12,62 ± 0,75	12,62
S2-1_RR_1H	1,99 ± 0,16	1,99
S2-1_RR_2H	1,58 ± 0,00	1,58
S2-1_RR_5H	1,45 ± 0,04	1,45

Tableau 30- Teneur en calcite mesurée par calcimétrie de BERNARD

*teneur en carbonates de calcium en prenant en compte les teneurs en eau et en MO indiquées dans le Tableau 29

3.3.2.3. pH et teneur en chlorure

Les résultats de pH et de teneurs en chlorures libres, liés et totaux sont présentés dans le Tableau 31. La teneur en chlorures liés est obtenue par la soustraction des chlorures libres aux chlorures totaux. Le pH du sédiment augmente d'une manière importante après tout type de calcination. Il est de l'ordre de 11,5 après la calcination au four classique et 12,5 après la calcination au four flash. Ce résultat montre qu'il y a bien libération d'hydroxydes après calcination et plus particulièrement après la calcination flash.

Sédiments	pH	Cl ⁻ libres [%]	Cl ⁻ totaux [%]	Cl ⁻ liés [%]
S1-1B	8,62 ± 0,40	0,84 ± 0,05	0,84 ± 0,05	0,00 ± 0,00
S1-1F	12,50 ± 0,23	0,58 ± 0,01	0,81 ± 0,04	0,22 ± 0,03
S2-1B	9,45 ± 0,07	1,24 ± 0,08	1,24 ± 0,08	0,00 ± 0,00
S2-1F	12,53 ± 0,04	1,12 ± 0,05	1,34 ± 0,02	0,22 ± 0,03
S2-1_RR_1H	12,02 ± 0,71	0,58 ± 0,06	1,54 ± 0,01	0,96 ± 0,07
S2-1_RR_2H	11,54 ± 0,25	0,73 ± 0,02	1,50 ± 0,02	0,77 ± 0,00
S2-1_RR_5H	11,53 ± 0,24	0,75 ± 0,09	1,52 ± 0,10	0,77 ± 0,01
S2-2B	9,11 ± 0,04	1,03 ± 0,04	1,03 ± 0,04	0,00 ± 0,00
S2-2F	12,35 ± 0,15	0,88 ± 0,05	1,03 ± 0,02	0,16 ± 0,07
S2-2_RR_1H	11,46 ± 0,06	0,24 ± 0,06	1,00 ± 0,03	0,76 ± 0,03
S2-2_RR_2H	11,54 ± 0,06	0,39 ± 0,00	1,25 ± 0,01	0,86 ± 0,01
S2-2_RR_5H	11,52 ± 0,16	0,30 ± 0,02	1,04 ± 0,04	0,74 ± 0,03

Tableau 31- pH et teneur en chlorures libres, liés et totaux dans les sédiments bruts et calcinés

Une étude complémentaire a été réalisée pour déterminer la température à laquelle le pH augmente. La calcination au four statique a été réalisée pendant 1 h à différentes températures (105, 200, 250, 300, 380, 500 et 600° C). Ainsi, le pH du sédiment calciné a été mesuré et est présenté en Figure 85. Cette figure montre que le pH augmente significativement entre 250°C et 380°C. Ceci peut être expliqué par la destruction de la matière organique qui libérerait des hydroxydes.

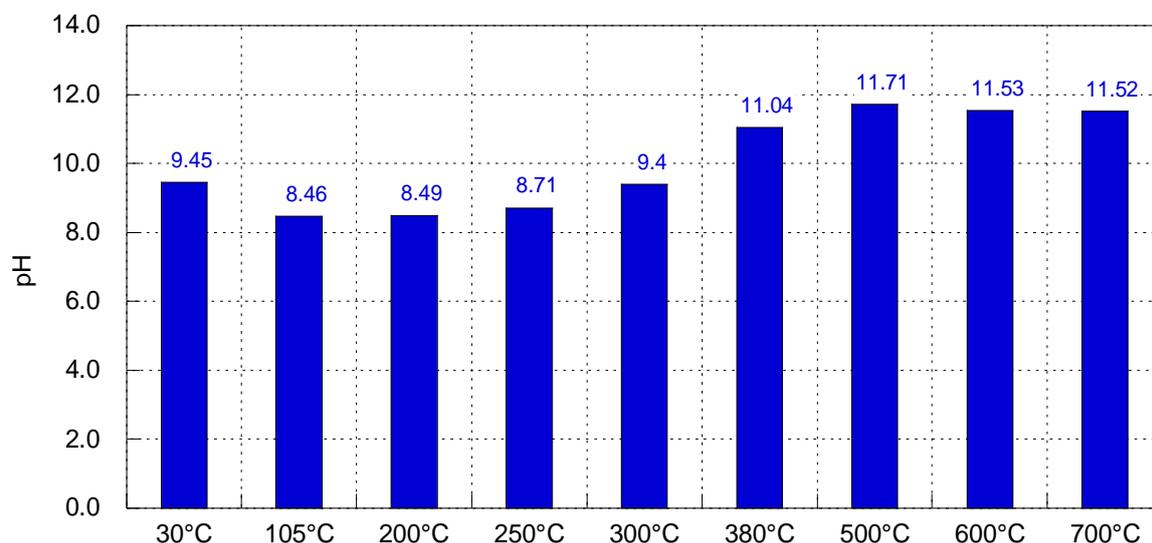


Figure 85- pH du sédiment calciné au four classique (pendant 1 h) en fonction de la température

La teneur en chlorure est un paramètre important. La norme NF EN 206 (NF EN 206, 2014) donne des seuils à ne pas dépasser en fonction de l'application. Le Tableau 32 rappelle ces seuils. Les mesures de la teneur en chlorure montrent que les chlorures sont sous formes libres dans le sédiment brut. La calcination permet la fixation de chlorures dans le sédiment. Cette partie liée est plus importante dans le cas de la calcination au four statique, voir Tableau 31.

Utilisation du Béton	Classe de teneur en Cl ^{-a}	Teneur maximale en Cl ⁻ rapportée à la masse de ciment ^b [%]
Ne contenant ni armatures en acier, ni pièces métalliques noyées (à l'exception des éléments de levage résistants à la corrosion)	Cl 1,00	1,00%
Contenant des armatures en acier ou des pièces métalliques noyées	Cl 0,20	0,20%
	Cl 0,40 ^c	0,40%
Contenant des armatures de précontrainte en acier en contact direct avec le béton	Cl 0,10	0,10%
	Cl 0,20	0,20%

a Pour un usage spécifique du béton, la classe à utiliser dépend des dispositions en vigueur sur le lieu d'utilisation du béton
b Lorsque des additions sont utilisées et sont prises en compte pour le dosage en ciment, la teneur en chlorures est exprimée comme le pourcentage d'ions chlorure par rapport à la masse du ciment plus la masse totale des additions considérées.
c Différentes classes de teneur en chlorures peuvent être autorisées pour le béton contenant des ciments de type CEM III, selon les dispositions en vigueur sur le lieu d'utilisation.

Tableau 32- Teneur maximale en chlorures du béton (NF EN 206, 2014)

Pour cette étude et en se basant sur les teneurs en chlorures mesurés dans les sédiments, les teneurs en sédiments limites pouvant être utilisés en fonction de l'application souhaitée peuvent être calculées par l'équation (52).

$$\text{Teneur en sédiment maximale} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{max}} \times (1\text{kg} = 1000\text{g})}{[\text{Cl}^-]_{\text{totaux dans ajout}}} \quad (52)$$

Sédiments	$[\text{Cl}^-]_{\text{totaux dans le sédiment}}$ [g/kg_sédiment]	Teneur en Chlorure [%] selon type d'utilisation	$[\text{Cl}^-]_{\text{max}}$ [g/kg_liant]	Teneur en sédiment rapporté au liant [g/kg_liant]	Teneur en sédiment rapporté au liant [%]
S1-1B	8,35	0,10%	1	119,6	11,96
		0,20%	2	239,52	23,95
		0,40%	4	479,04	47,90
		1,00%	10	1197,60	119,76
S1-1F	5,85	0,10%	1	171,09	17,11
		0,20%	2	342,17	34,22
		0,40%	4	684,35	68,44
		1,00%	10	1710,86	171,09
S2-1B	12,35	0,10%	1	80,97	8,10
		0,20%	2	161,94	16,19
		0,40%	4	323,89	32,39
		1,00%	10	809,72	80,97
S2-1F	11,15	0,10%	1	89,69	8,97
		0,20%	2	179,37	17,94
		0,40%	4	358,74	35,87
		1,00%	10	896,86	89,69
S2-1_RR1H	5,75	0,10%	1	173,91	17,39
		0,20%	2	347,83	34,78
		0,40%	4	695,65	69,57
		1,00%	10	1739,13	173,91
S2-1_RR2H	7,25	0,10%	1	137,93	13,79
		0,20%	2	275,86	27,59
		0,40%	4	551,72	55,17
		1,00%	10	1379,31	137,93
S2-1_RR5H	7,45	0,10%	1	134,23	13,42
		0,20%	2	268,46	26,85
		0,40%	4	536,91	53,69
		1,00%	10	1342,28	134,23
S2-2B	10,30	0,10%	1	97,09	9,71
		0,20%	2	194,17	19,42
		0,40%	4	388,35	38,83
		1,00%	10	970,87	97,09

S2-2F	8,75	0,10%	1	114,29	11,43
		0,20%	2	228,57	22,86
		0,40%	4	457,14	45,71
		1,00%	10	1142,86	114,29
S2-2_RR1H	2,42	0,10%	1	413,22	41,32
		0,20%	2	826,45	82,64
		0,40%	4	1652,89	165,29
		1,00%	10	4132,23	413,22
S2-2_RR2H	3,91	0,10%	1	255,75	25,58
		0,20%	2	511,51	51,15
		0,40%	4	1023,02	102,30
		1,00%	10	2557,54	255,75
S2-2_RR5H	3,02	0,10%	1	331,13	33,11
		0,20%	2	662,25	66,23
		0,40%	4	1324,50	132,45
		1,00%	10	3311,26	331,13

Tableau 33- Teneurs maximales de sédiment pouvant être utilisées en fonction de l'application de béton

Les teneurs en sédiments présentées dans le Tableau 33 ont été calculées sans prendre en compte la teneur en chlorures des autres constituants.

Dans la littérature, il est assez connu que l'initiation de la corrosion apparaît dès lors que la teneur en chlorure par rapport au liant dépasse la valeur seuil de 0,4%. D'après le Tableau 33, ce seuil est atteint pour des teneurs en sédiments supérieures à 32,4% pour le sédiment brut S2-1B. Pour les sédiments calcinés, la teneur en sédiment admissible est plus grande avec une valeur supérieure à 35,9%.

Ainsi, dans la suite de ce travail, la teneur en sédiments brut et calciné comme substitution partielle du ciment portland sera limitée à 30%.

3.3.2.4. Composition élémentaire par fluorescence X

Les quantités des éléments obtenus par analyse XRF pour les sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1_RR1H ; S2-1_RR2H et S2-1_RR5H sont présentées dans le Tableau 34. Ces résultats montrent l'augmentation de certains éléments après tout type de calcination tel que le Mg ; Al ; Si ; S ; Cl ; K ; Ca et Fe en baissant la fraction de l'oxygène. Ce phénomène s'explique au moins en partie par la perte d'eau et la destruction de la matière organique ainsi que la décomposition de la structure de certains minéraux constituant le sédiment.

Elément [%]	S2-1B	S2-1F	S2-1RR_1H	S2-1RR_2H	S2-1RR_5H	S2-1RL_5H

Mg	0,63	-	0,60	-	0,74	0,92
Al	7,58	9,53	10,04	10,00	10,65	10,29
O	49,59	40,39	39,23	40,01	38,20	37,14
Si	23,20	27,23	26,21	26,02	26,41	27,47
S	1,26	2,16	2,00	2,00	2,12	2,09
Cl	1,54	2,26	3,06	2,87	2,93	2,79
K	1,71	1,90	1,94	1,99	1,92	1,94
Ca	10,96	12,79	12,90	12,50	13,00	13,30
Ti	0,38	0,42	0,41	0,40	0,42	0,44
V	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Mn	0,02	-	0,02	0,02	0,02	0,01
Fe	3,03	3,19	3,42	3,42	3,42	3,48
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Rb	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sr	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05
Zr	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sn	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Ba	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01

Tableau 34- Constituants chimiques des sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H

3.3.3.Effet de la calcination thermique sur les propriétés minéralogiques des sédiments

3.3.3.5. Analyse thermique des sédiments par (ATG)

a) Analyse TG-DTG de sédiments bruts et calcinés (S2-1)

Les résultats de l'analyse thermique de sédiments brut et traités sont exprimés en perte de masse (TG) ainsi que sa dérivée (DTG), voir Figure 86 et Figure 87. La baisse de la teneur en calcite est évidente sur les courbes DTG de sédiments calcinés (four flash et four classique), et a été confirmée par un test de calcimétrie. Par exemple, une diminution d'environ 7,5% est observée pour le S2-1F, la teneur résiduelle dans le cas de la calcination au four classique est de 20,12% (pour S2-1B) et de 1,99% ; 1,53% et 1,45% pour S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H respectivement Tableau 30.

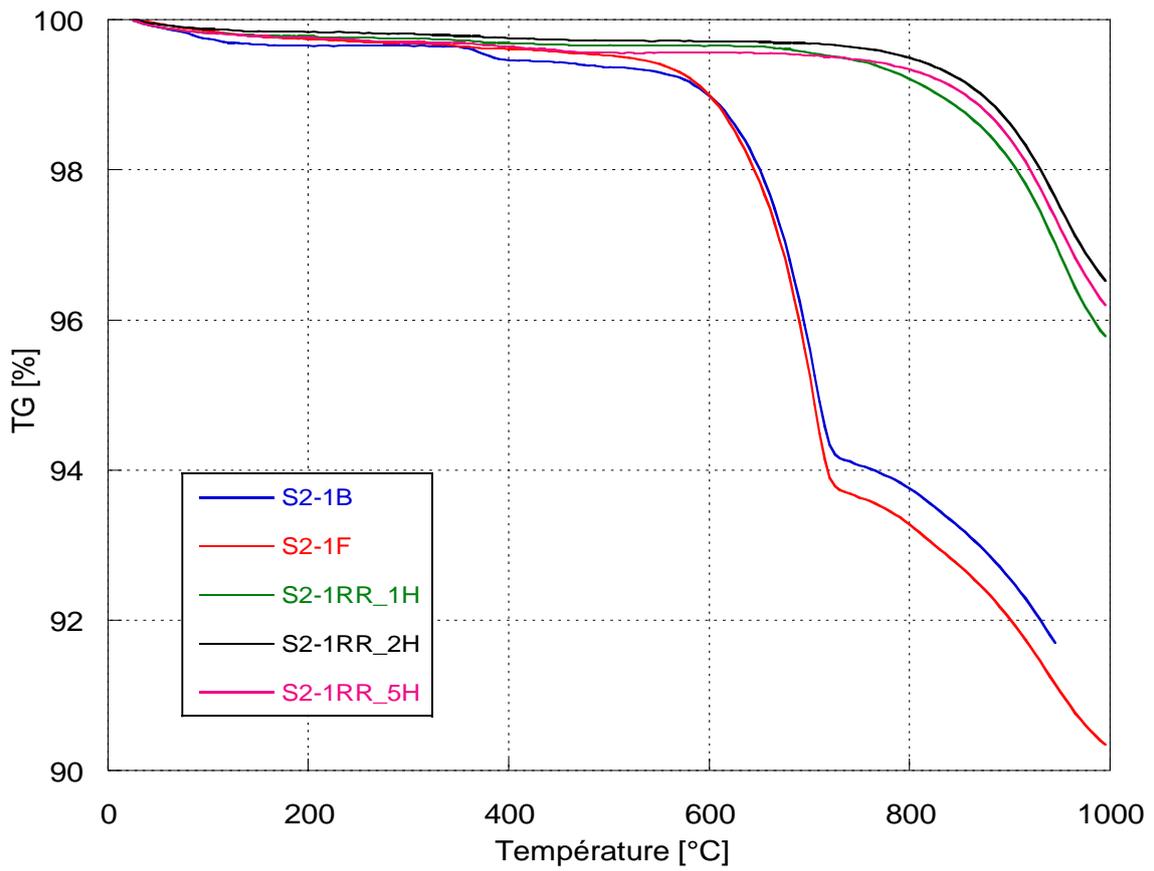


Figure 86- Courbes TG des sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H

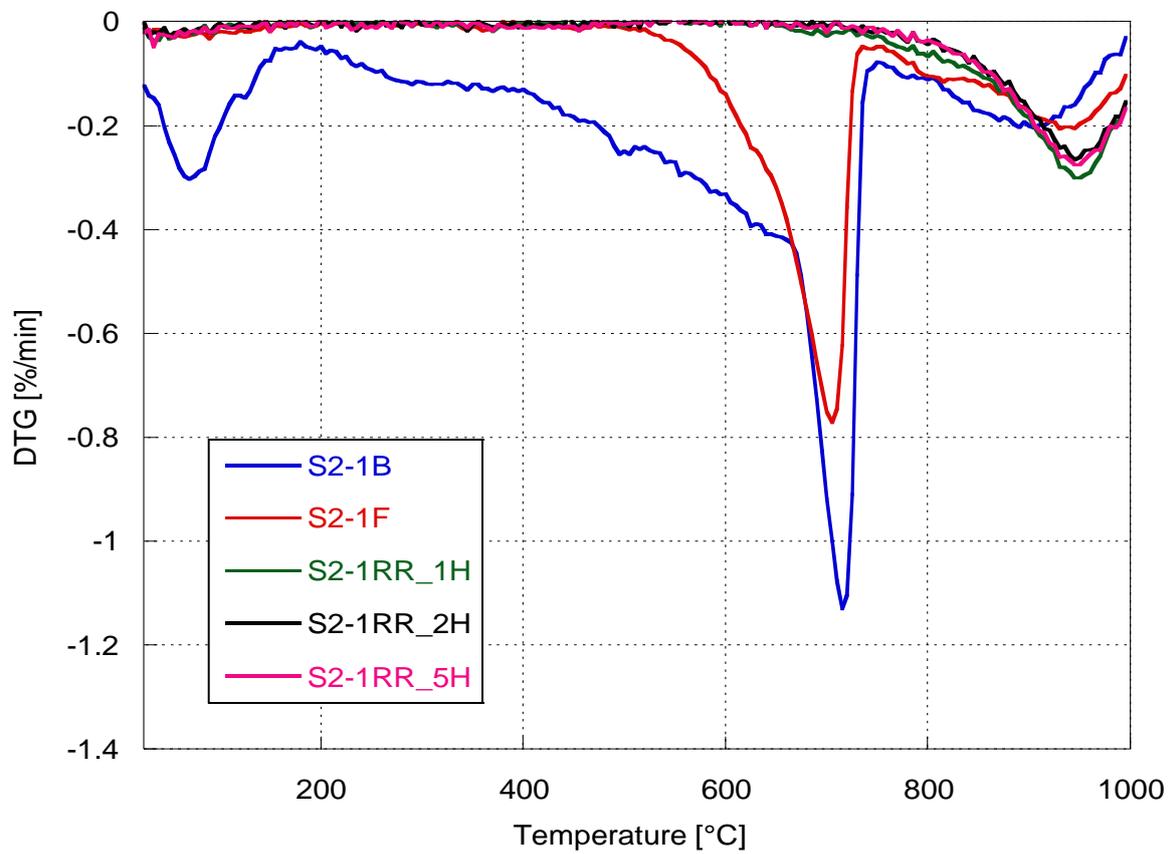


Figure 87- Courbes DTG des sédiments S2-1B ; S2-1F ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H

b) Analyse TG-DTG du sédiment flash tamisé

Dans cette partie, le sédiment flash a été tamisé en utilisant différents tamis de différentes tailles de diamètre : 125 μm , 100 μm , 80 μm ; 63 μm ; 50 μm ; 40 μm et le fond de tamis (< 40 μm). Les fractions cumulées sur chaque tamis ont été ensuite caractérisées par ATG. Les résultats sont présentés dans la Figure 88. Les résultats montrent que les fractions cumulées de sédiment de diamètre supérieur à 100 μm contiennent moins d'argile que les autres tailles plus fines (80 μm ; 63 μm ; 50 μm ; 40 μm et le fond de tamis).

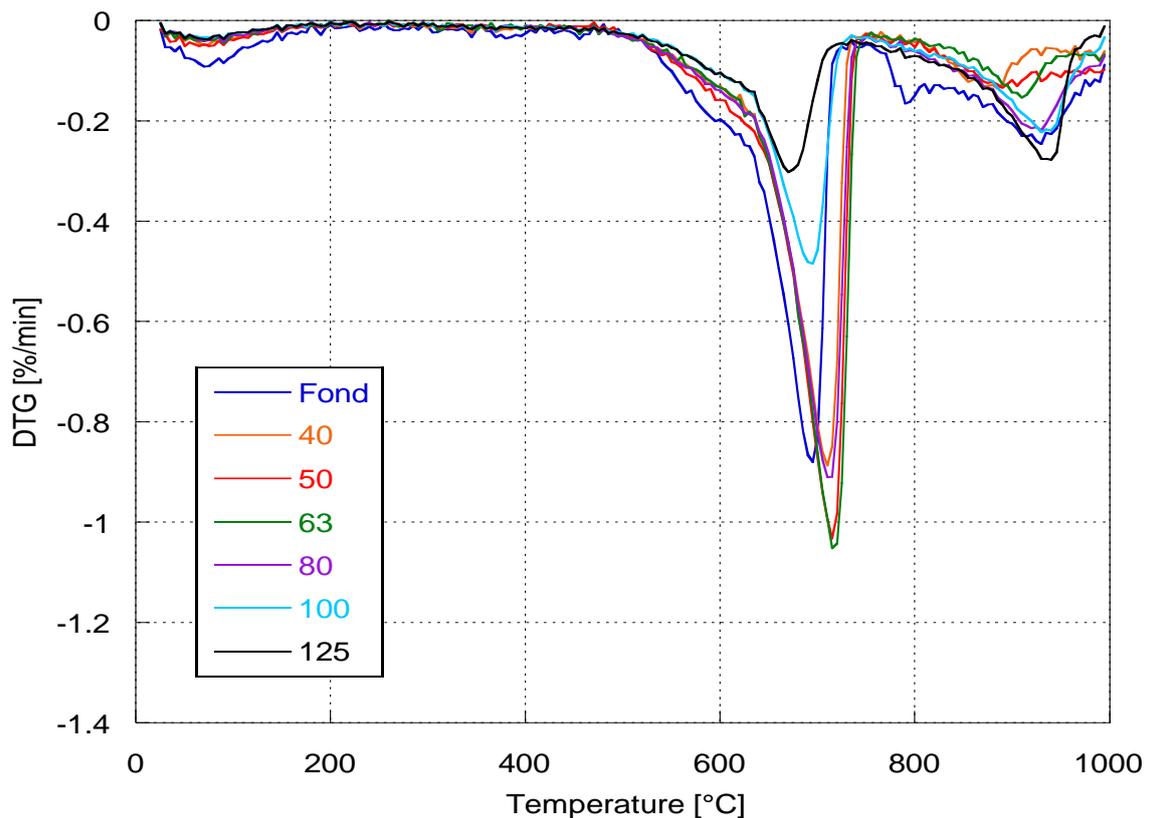


Figure 88- Courbes DTG des fractions tamisées à 125 μm , 100 μm , 80 μm ; 63 μm ; 50 μm ; 40 μm et le fond de tamis (< 40 μm) du sédiment flash S2-1F

c) Analyse minéralogique des sédiments par diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette partie, l'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier les minéraux cristallisés et suivre leurs modifications (où leur disparition) après calcination. Les diffractogrammes des sédiments S2-1F ; S2-1B ; S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H sont présentés dans la Figure 89 pour 2θ variant entre [0-25°]. La Figure 90 pour 2θ entre [20-45°], la Figure 91 pour 2θ entre [40-65°], la Figure 92 pour 2θ entre [60-85°] et la Figure 93 pour 2θ entre [80-100°]. Après calcination (les deux types), la disparition totale de la kaolinite peut être observée avec la disparition du pic à $2\theta=13,87$. Les résultats de DRX montrent également que le sédiment S2-1F, qui est calciné au four flash, contient toujours de

la calcite et de l'aragonite alors que le sédiment calciné au four classique n'en contient plus même après 1 heure de calcination. Dans le cas de la calcination au four classique, la formation d'une nouvelle phase, Mayenite (My), est observée également par le pic à $2\theta=33,21^\circ$ avec une intensité qui devient plus importante quand la durée de la calcination augmente.

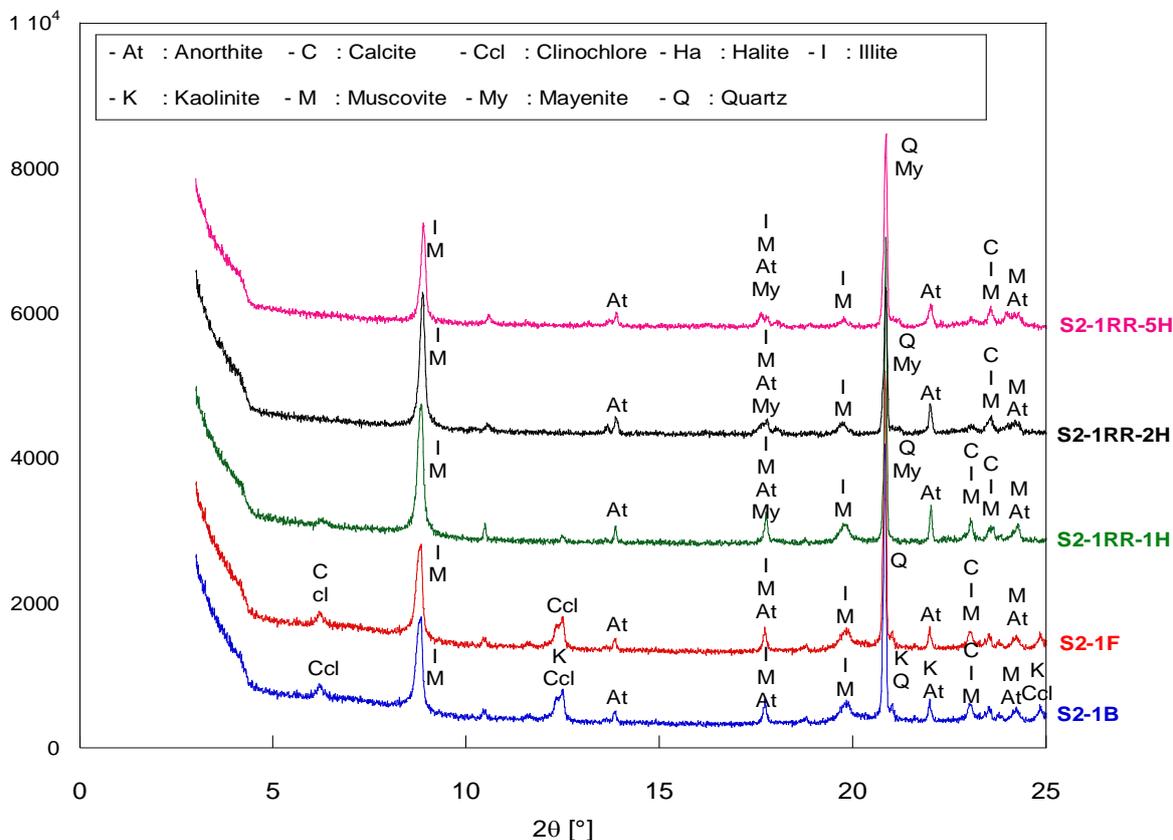


Figure 89- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2θ entre 0°C - 25°C

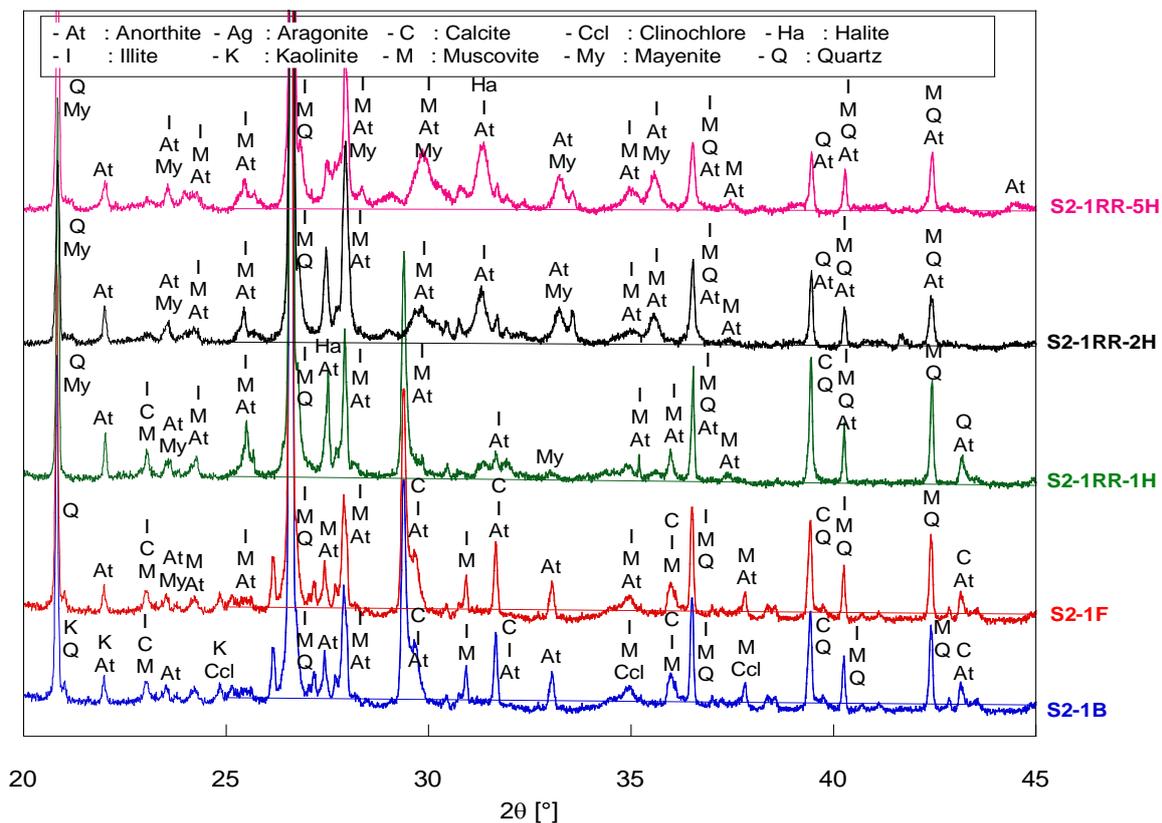


Figure 90- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2θ entre 20°C-45°C

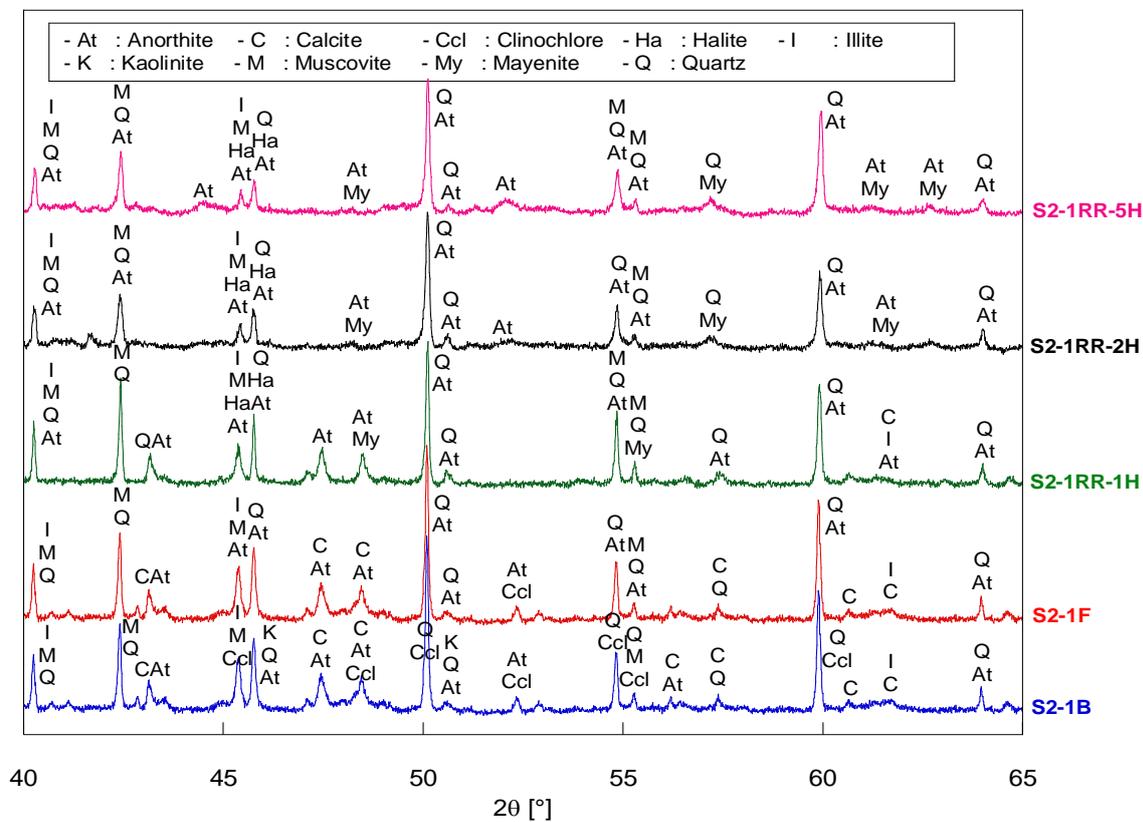


Figure 91- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2θ entre 40°C-65°C

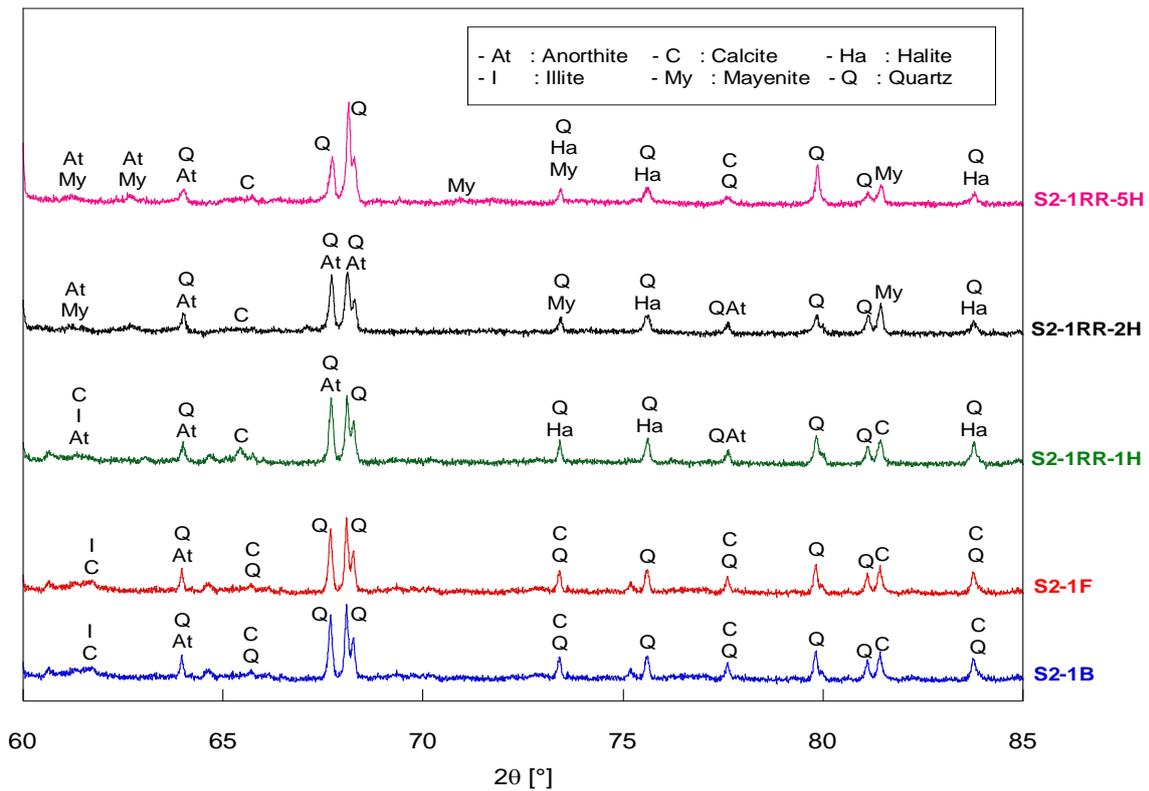


Figure 92- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2θ entre 60°C-85°C

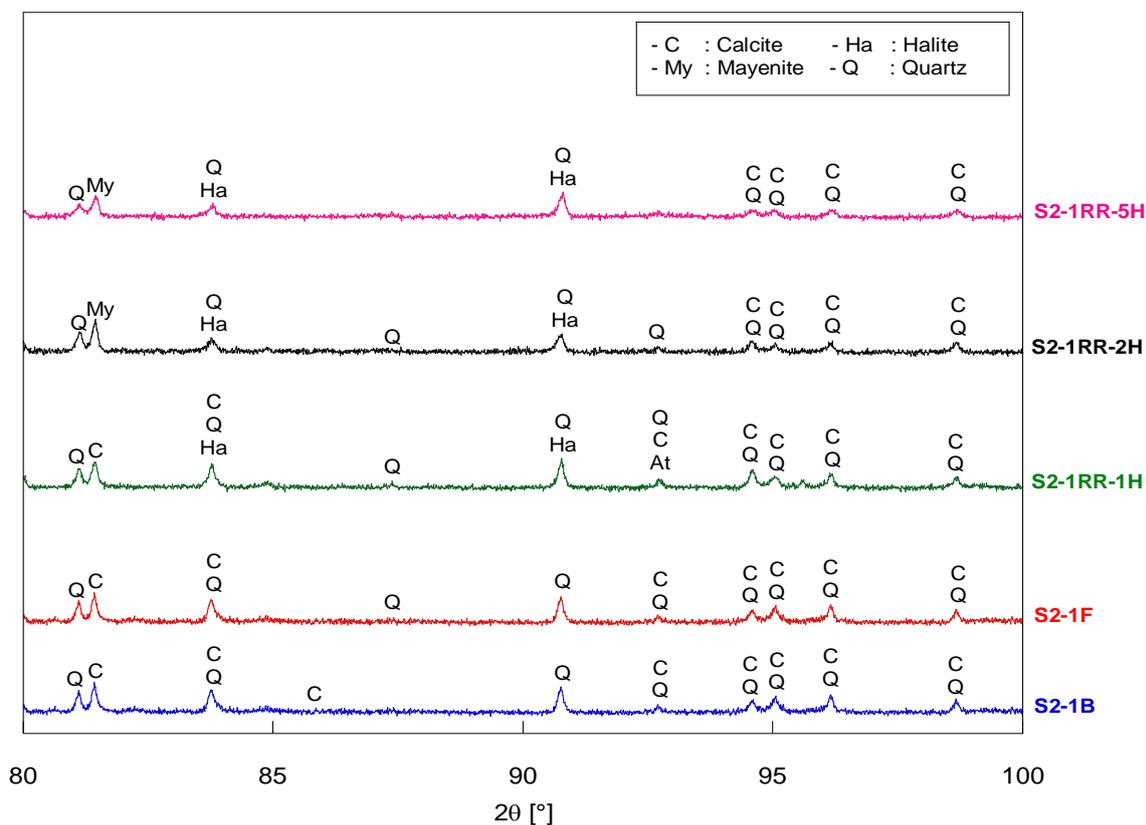


Figure 93- DRX du sédiment brut (S2-1B), sédiment flash (S2-1F) et sédiment calciné au four classique pendant 1h, 2h et 5h (S2-1RR_1H; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) 2θ entre 80°C-100°C

d) Observation et analyse au MEB des sédiments

Les sédiments brut et flash sous forme de poudre ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB). Ces poudres ont été analysées selon deux procédures différentes :

- **Analyse sur poudre de sédiment** : analyse directe sur poudre de sédiment en le déposant sur le papier carbone
- **Analyse sur section polie de sédiment** : analyse sur une section polie du mélange de sédiment avec de la résine.

Analyse sur poudre du sédiment

La Figure 94 et la Figure 95 présentent des images MEB du sédiment brut et du sédiment calciné au four flash. Des analyses EDS de surfaces rectangulaires sont effectuées pour évaluer les quantités relatives des éléments chimiques en pourcentage massique. Les résultats de MEB-EDS obtenus et donnés dans le Tableau 35 correspondent aux moyennes des valeurs de six surfaces d'analyse pour le sédiment brut et de quatre surfaces d'analyse pour le sédiment flash. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par analyse fluorescence X.

	S2-1B	S2-1F
--	--------------	--------------

Massique [%]	XRF	MEB-EDS Poudre	MEB-EDS Surface polie	XRF	MEB-EDS Poudre	MEB-EDS Surface polie
Mg	0,63	1,37	1,00	-	1,45	0,77
Al	7,58	6,47	3,91	9,53	6,47	4,31
O	49,59	51,88	62,63	40,39	48,54	56,48
Si	23,20	18,63	15,63	27,23	19,05	19,95
S	1,26	0,59	0,47	2,16	0,77	0,52
Cl	1,54	1,14	0,87	2,26	1,61	1,41
Cu	-	0,89	-	-	1,04	-
K	1,71	2,18	1,18	1,90	2,33	1,66
Ca	10,96	9,82	6,37	12,79	8,79	7,19
Na	-	1,35	0,71	-	1,71	1,31
Ti	0,38	0,40	0,21	0,42	0,43	0,22
Cr	0,02	-	-	0,02	-	-
Mn	0,02	-	-	-	-	-
Fe	3,03	5,01	2,26	3,19	5,11	2,63
Zn	0,01	-	-	0,01	-	-
Rb	-	-	-	0,01	-	-
Sr	0,04	-	-	0,05	-	-
Zr	0,01	-	-	0,02	-	-
Ba	0,02	-	-	0,01	-	-
Pd	-	1,11	-	-	0,93	1,08

Tableau 35- Quantité massique [%] des éléments chimiques de sédiment brut (S2-1B) et sédiment flash (S2-1F) par analyse XRF et MEB-EDS

À plus fort grossissement, des phases peuvent être identifiées en combinant les morphologies avec la composition chimique. Ainsi, dans le sédiment brut (S2-1B), des bâtons allongés (Figure 96 (A)) correspondant à des diatomées du milieu marin sont observés. La Figure 97(B) montre la présence de particules fines de formule chimique indiquée dans le Tableau 23. Dans le sédiment flash, l'altération des diatomées a été observée (Figure 97 point A), les plaquettes de muscovite sont toujours là après la calcination (Figure 97 point B). Un grain d'anorthite est observé dans la Figure 97 point C.

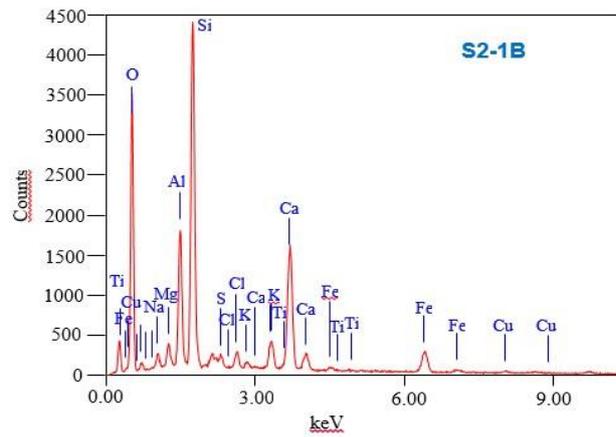
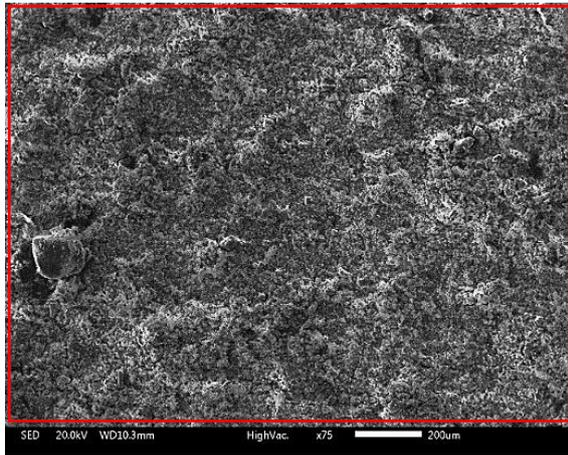


Figure 94- Image MEB et analyse EDS du sédiment brut (S2-1B) (*Analyse sur poudre*)

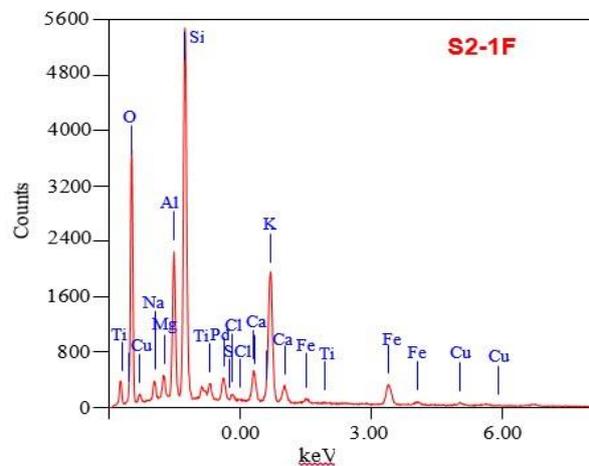
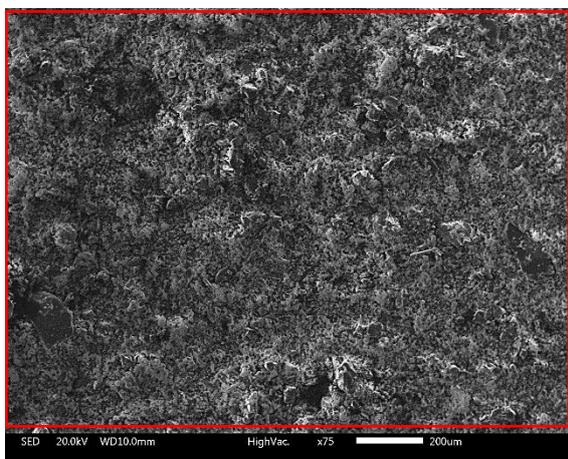


Figure 95- Image MEB et analyse EDS du sédiment flash (S2-1F) (*Analyse sur poudre*)

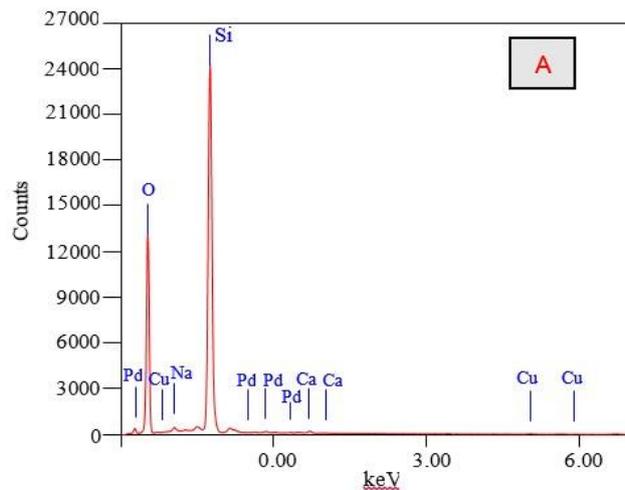
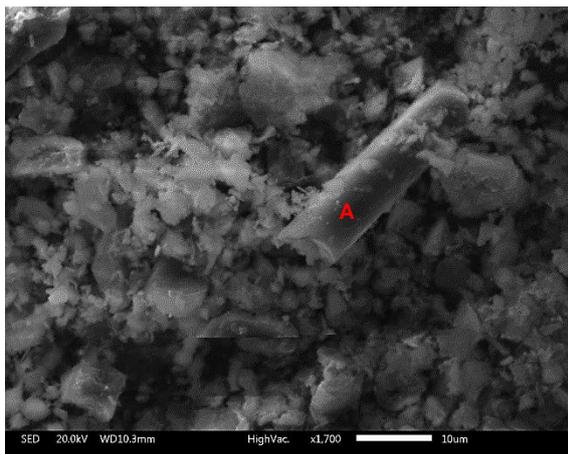


Figure 96- Image MEB et analyse EDS du sédiment brut (S2-1B) à plus fort grandissement montrant la présence d'une diatomée (A) (*Analyse sur poudre*)

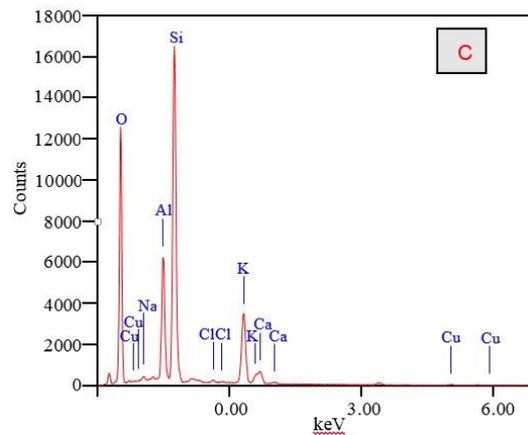
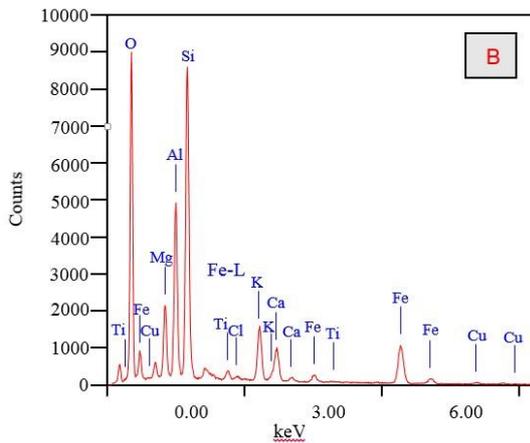
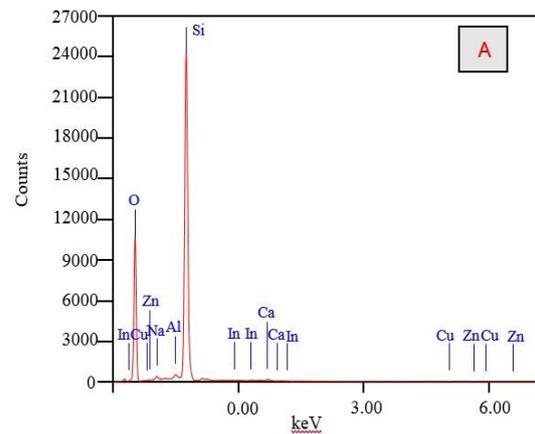
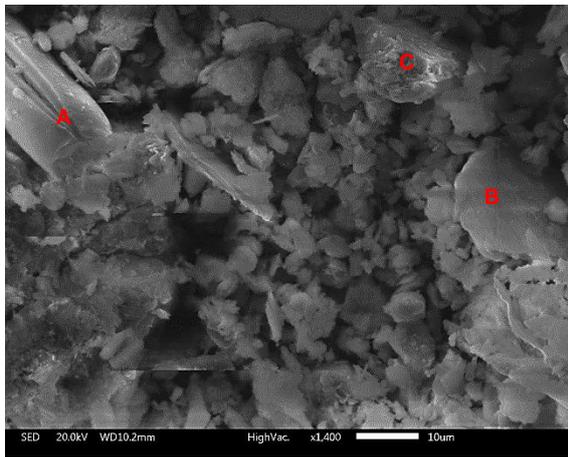


Figure 97- Image MEB et analyse EDS du sédiment flash (S2-1F) à plus fort grandissement montrant la présence d'une diatomée (A), une plaquette de muscovite (B) et un grain d'anorthite (C)

Analyse sur section polie du sédiment

L'analyse de la surface polie du sédiment nous permet de visualiser la morphologie et la composition en coupe des phases, l'analyse chimique est plus précise. Les sédiments brut et flash (S2-1B et S2-1F) ont été analysés pour obtenir leur composition chimique élémentaire, voir Figure 98 et Figure 99. Les éléments présentés dans le sédiment brut et flash sont : Si, Ca, Al, Fe, K, Mg, Na, Cl, S et très peu de trace de Ti. Des analyse EDS sur une surface polie du sédiment brut enrobé dans la résine ont été réalisées (Figure 100). Elles montrent la présence de plusieurs grains, un grain d'environ 150 µm composé d'un mélange de deux phases, le quartz (point A) et la kaolinite (point B), cette agglomération est probablement issue de l'érosion d'un granite, un grain de carbonate de calcium allongé (point C) et un grain d'anorthite de taille environ 10 µm (point D).

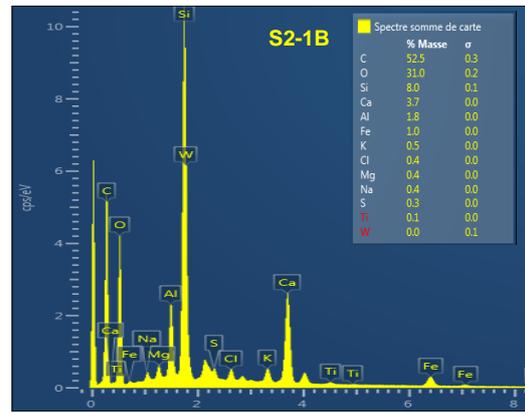
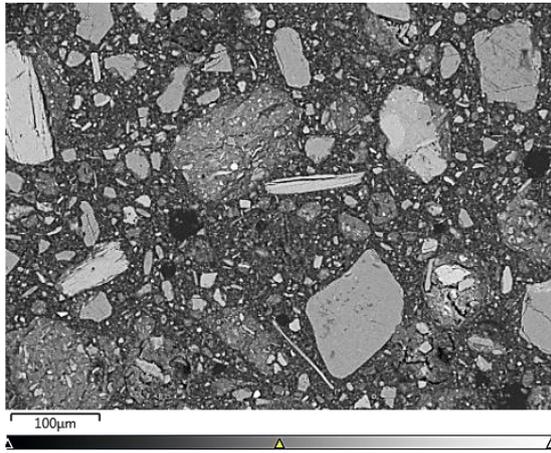


Figure 98- Image en électrons rétrodiffusés et analyse EDS d'une surface polie du sédiment brut (S2-1B) enrobé dans la résine

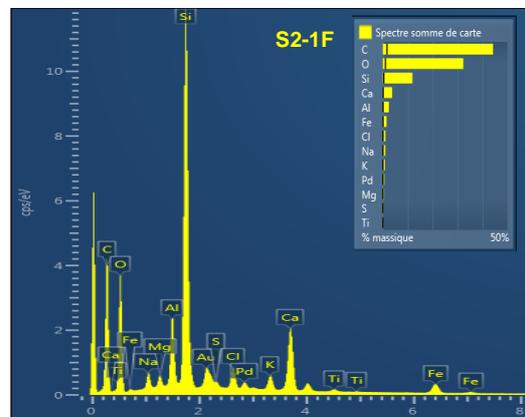
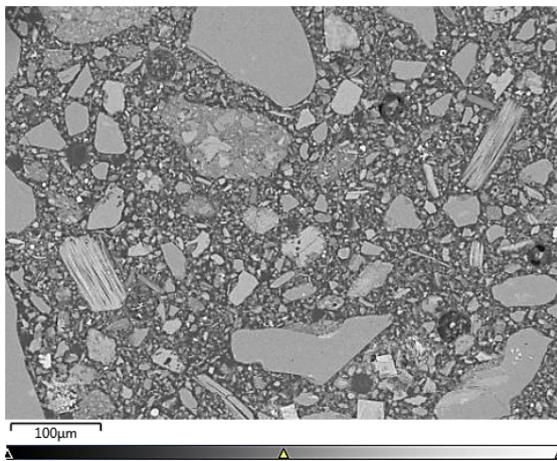
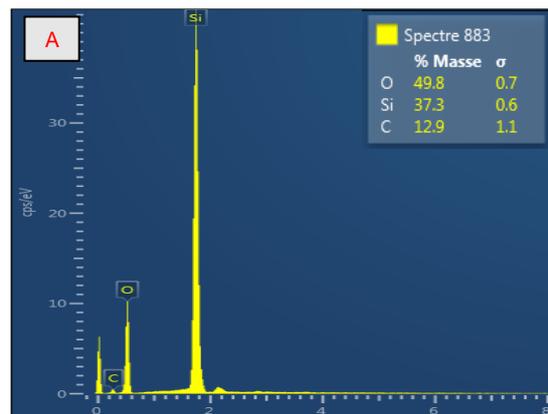
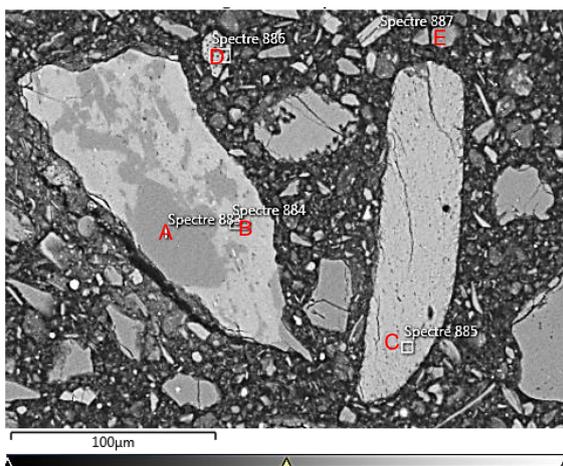


Figure 99- Image en électrons rétrodiffusés et analyse EDS d'une surface polie du sédiment flash (S2-1F) enrobé dans la résine



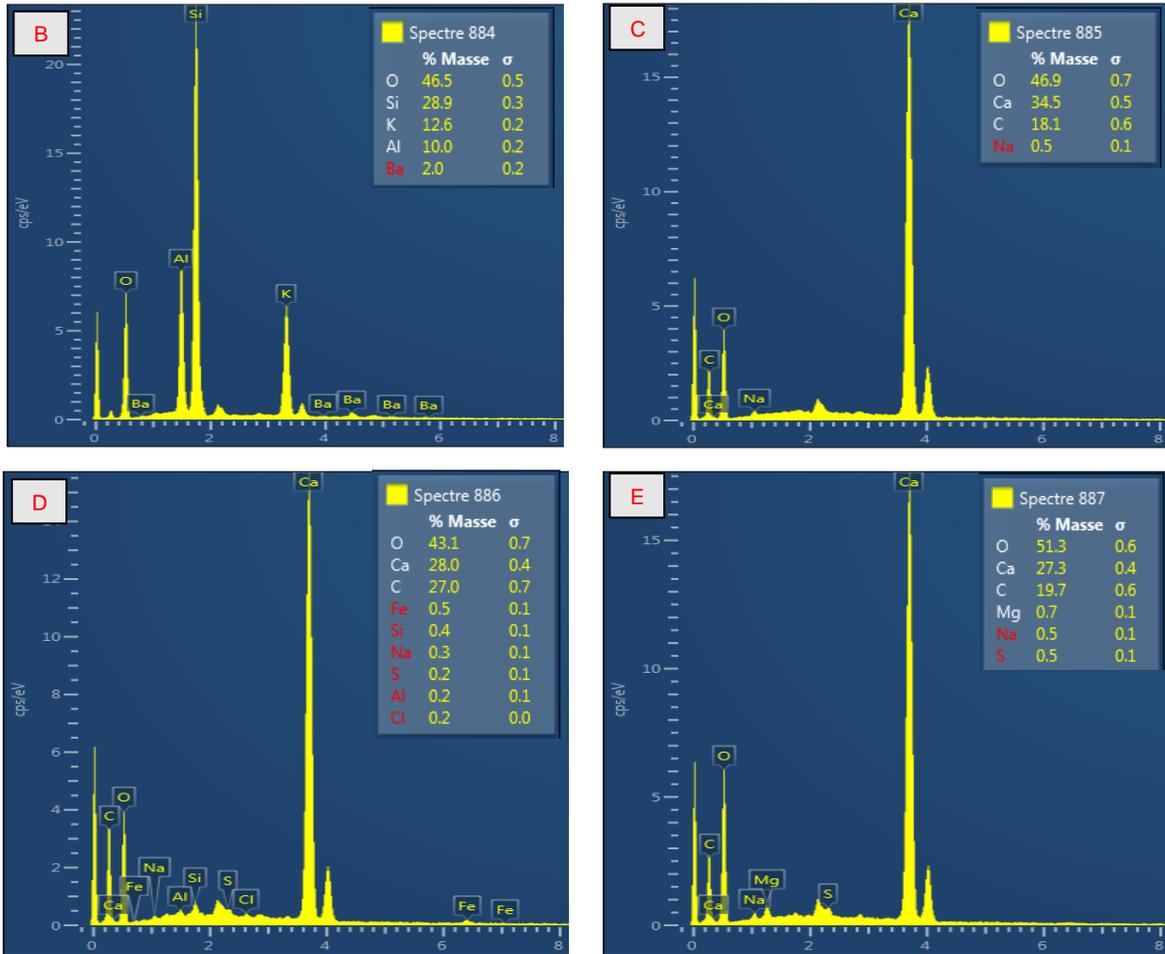


Figure 100- Image en électrons rétrodiffusés d'une surface polie du sédiment brut (S2-1B) et ses analyse EDS, un grain de quartz (A) et d'illite (B), des grains de carbonates de calcium (C) et (E), et un grain d'anorthite (D)

Des analyse EDS d'une surface polie du sédiment flash enrobé sont montrées dans la Figure 101. À plus fort grossissement, elles montrent clairement la présence de grains en feuillets : de la muscovite (points A et B) et une diatomée est aussi visible sur cette photo (point C).

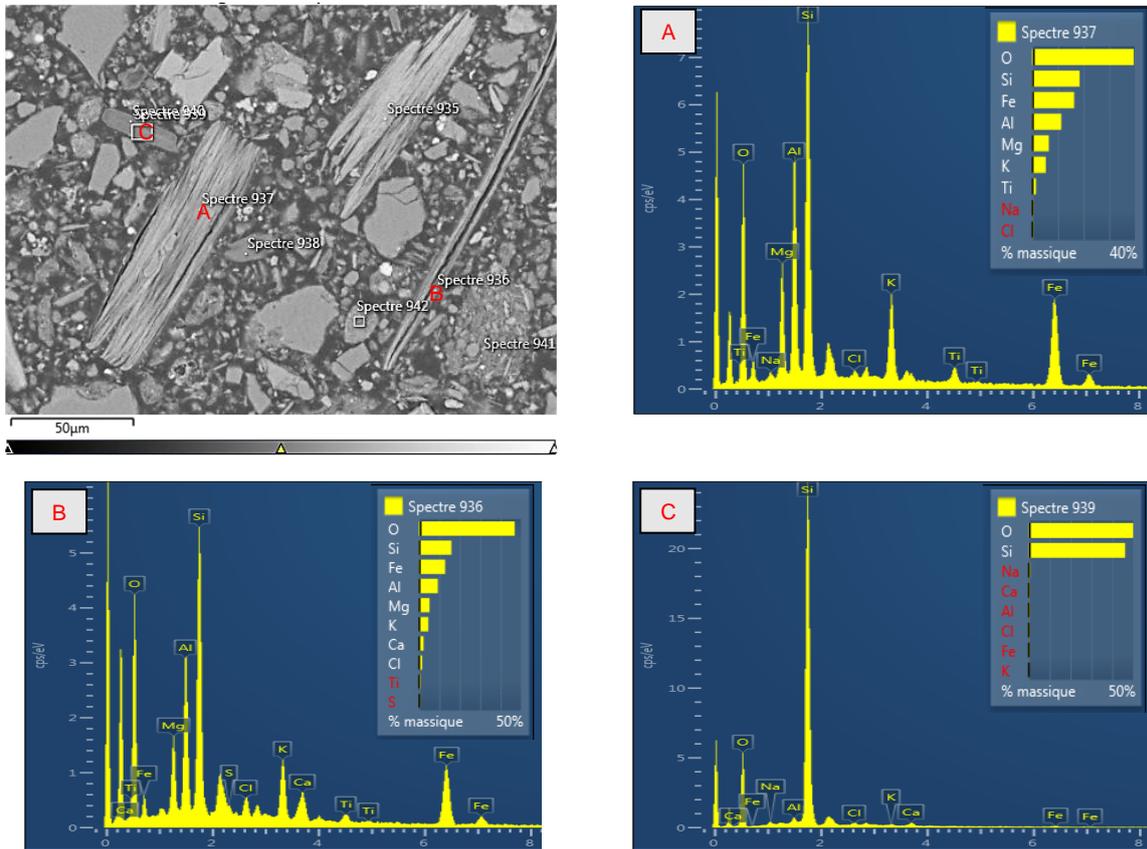


Figure 101- Image en électrons rétrodiffusés et analyses EDS du sédiment flash (S2-1F), analyse EDS des deux grains de muscovite (points A et B) et d'une diatomée (C)

3.4. Etude de sensibilité des essais thermogravimétriques

3.4.1. Effet de la masse

Le sédiment brut a été étudié par analyse thermique ATG avec une vitesse de montée en température 10 °C/min en faisant varier la masse de l'échantillon : 10 ; 20 ; 30 et 50 mg. Les résultats montrent qu'il y a un décalage de certains pics en fonction de la masse d'échantillon. Plus la masse est élevée plus le pic est décalé vers des températures plus élevées. La position du pic de décarbonatation de l'échantillon 10 ; 20 ; 30 et 50 mg est à 670 ; 695 ; 705 et 720 °C respectivement, Figure 102.

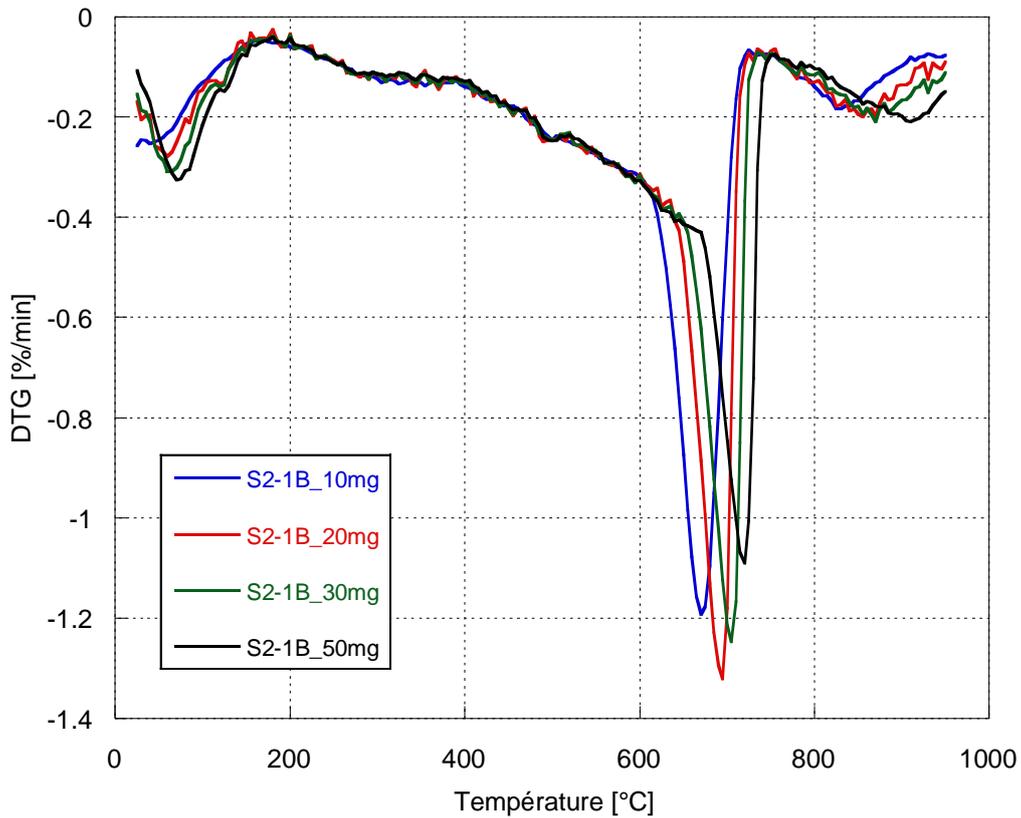


Figure 102- Effet de la masse de l'échantillon sur la courbe thermogravimétrique du sédiment brut S2-1B à 10mg ; 20mg ; 30mg et 50mg

3.4.2.Effet de la mise sous couvercle

La mise sous couvercle a également un effet sur la température de déshydroxylation ou décarbonatation. La Figure 103 présente les courbes DTG des deux échantillons de sédiments bruts ayant la même masse (45 mg) mais un avec couvercle et un autre sans couvercle. Le résultat montre que la température de déshydroxylation ou décarbonatation est plus élevée dans le cas de l'analyse avec couvercle parce que la vapeur d'eau s'échappe moins rapide que celle sans couvercle.

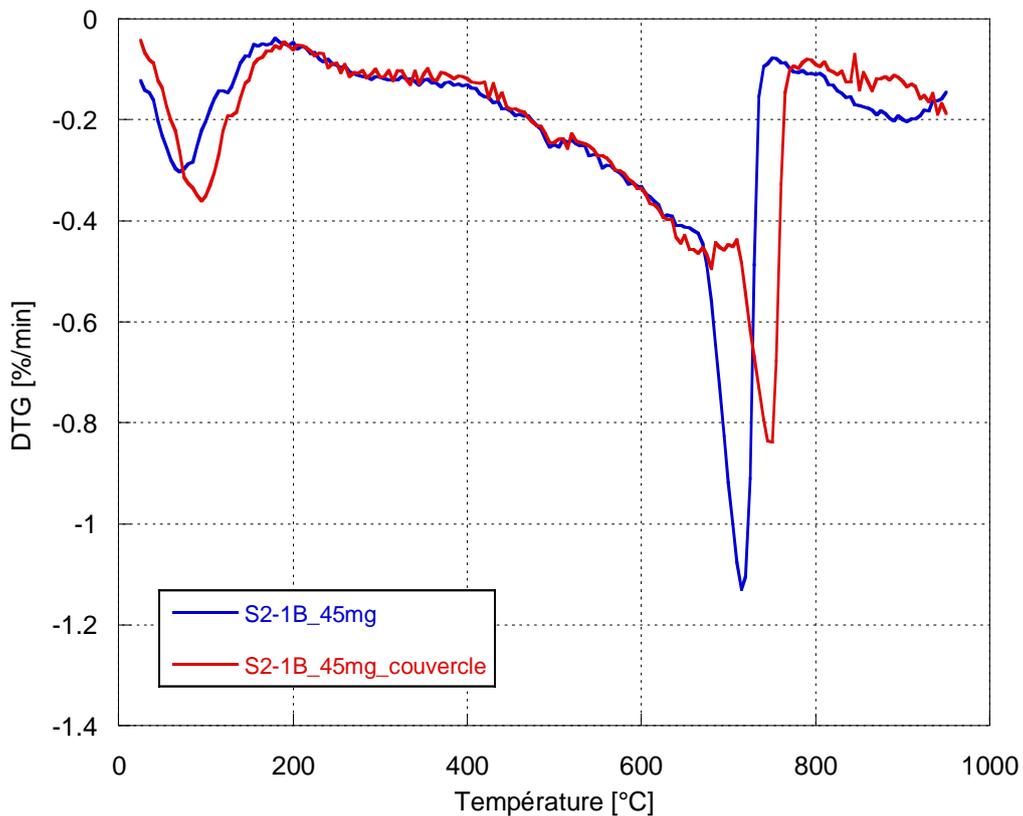


Figure 103- Effet de la mise sous couvercle sur la courbe thermogravimétrique du sédiment brut S2-1B à 45mg

3.4.3.Effet du broyage

Le broyage est effectué dans un broyeur mécanique où la durée de broyage est fixée à 1 minute. La Figure 104 montre les résultats des analyses thermogravimétriques du sédiment brut broyé (S2-1B) et du sédiment brut non broyé (S2-1NB). Les analyses sur des sédiments bruts non broyés ont été répétées 4 fois. Ces résultats montrent effectivement un effet de broyage sur l'altération des structures des argiles ce qui est probablement la cause de la perte de masse plus importante pour le sédiment brut broyé (S2-1B).

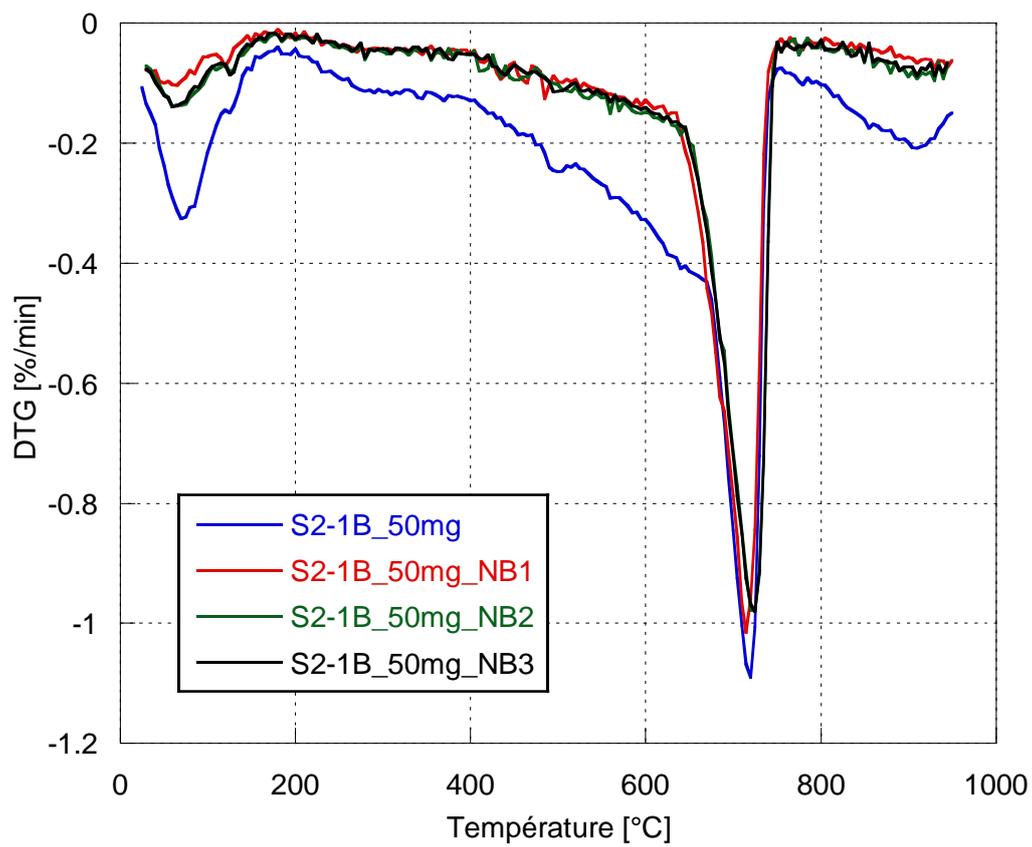


Figure 104- Effet du broyage sur l'analyse thermogravimétrique du sédiment brut S2-1B

3.5.Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats en termes de caractérisation physico-chimique et minéralogique du sédiment de Lyvet de la Rance à l'état initial et après les deux modes de calcination.

➤ **Pour le sédiment brut :**

- Le sédiment brut présente une variété de minéraux comme : albite, anorthite, aragonite, calcite, clinocllore, halite, illite, muscovite, kaolinite et quartz avec une fraction argileuse (kaolinite+illite) d'environ **35%**. Cette fraction argileuse peut être activée par calcination.
- Concernant la teneur en chlorures, la décantation plus longue du sédiment entraîne la diminution de sa fraction libre dans le sédiment.
- La quantification des minéraux a été réalisée en combinant les trois méthodes d'analyse : Calcimétrie, ATG, et MEB-EDS. Ces trois méthodes ne peuvent quantifier que quatre minéraux comme les carbonates de calcium (CaCO_3), l'illite, la kaolinite, et le quartz dans le sédiment brut. Les quantités des 4 minéraux obtenues sont assez cohérentes avec celles obtenues par la quantification selon la méthode Rietveld.

➤ **Pour le sédiment calciné :**

- La calcination augmente la surface BET du sédiment et son diamètre moyen. Cette augmentation est plus importante après la calcination au four standard comparée à la calcination au four flash.
- La calcination flash à 700°C permet une décarbonatation partielle des carbonates de calcium alors que la calcination statique pendant 1 heure décarbonate totalement le matériau. Les deux procédures de calcination fournissent des matériaux assez différents dans leur granulométrie, leur finesse ainsi que leurs teneurs en chlorures.
- Les calcinations flash et statique permettent la fixation des chlorures dans le sédiment. Le taux lié est plus important dans le cas de la calcination statique.

Chapitre 4 :

**Etude de la réactivité des sédiments
et de l'hydratation de pâte de ciment
à base de sédiments**

Chapitre 4: Etude de la réactivité des sédiments et de l'hydratation de pâtes de ciment à base de sédiments

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats des tests de réactivité des sédiments brut et calciné selon les deux modes (flash et statique) sont présentés. D'abord, l'effet de la calcination sur le comportement à l'état frais du mortier est présenté. La Figure 105 résume les essais utilisés dans ce chapitre.

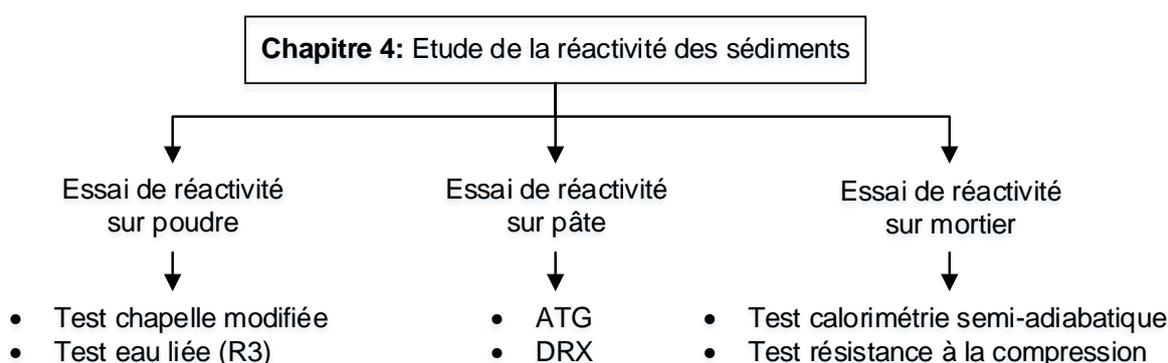


Figure 105- Essai pour l'étude de la réactivité des sédiments

4.2. Résultats et discussions

4.2.1. Affaissement

Les mesures de l'affaissement des différentes formulations de mortier sont regroupées dans le Tableau 36. Ces résultats sont représentés également par des histogrammes dans la Figure 107. En comparant avec le mortier de référence **M0_0,5**, il y a trois formulations de mortier avec la substitution 30 % de sédiment qui ont un affaissement proche (**M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**). Avec le plastifiant A, un ressuage important est obtenu pour le mortier à base de sédiment brut dès que le dosage en plastifiant est supérieur ou égal à 1,5 %. La valeur de l'affaissement du mortier de référence n'a pas pu être obtenue avec ce plastifiant.

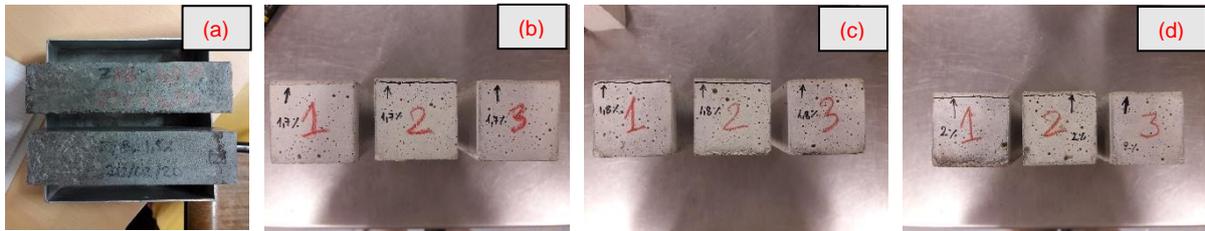


Figure 106- Ressuage apparu sur la surface des éprouvettes M30_S2-1B_0,5_A=1,5% (a) ; M30_S2-1B_0,5_A=1,7% (b) ; M30_S2-1B_0,5_A=1,8% (c) et M30_S2-1B_0,5_A=2,0% (d) après le durcissement

Liants	Affaissement [mm]
<i>M0_0,5</i>	<i>39,7 ± 2,08</i>
M30_S2-1B_0,5_A=0,6%	0,0 ± 0,00
M30_S2-1B_0,5_A=1,2%	0,0 ± 0,00
M30_S2-1B_0,5_A=1,5%	19,0 ± 1,00
M30_S2-1B_0,5_A=1,7%	30,0 ± 3,61
M30_S2-1B_0,5_A=1,8%	33,0 ± 2,65
M30_S2-1B_0,5_A=2,0%	35,0 ± 1,00
<i>M30_S2-1F_0,5_A=1,2%</i>	<i>40,2 ± 2,79</i>
M30_S2-1B_0,5_C=0,4%	0,0 ± 0,00
M30_S2-1B_0,5_C=0,6%	27,0 ± 1,00
<i>M30_S2-1B_0,5_C=0,7%</i>	<i>38,0 ± 2,00</i>
M30_S2-1B_0,5_C=1,2%	117,3 ± 2,52
M30_S2-1F_0,5_C=0,3%	30,7 ± 1,53
M30_S2-1F_0,5_C=0,33%	35,3 ± 1,53
<i>M30_S2-1F_0,5_C=0,35%</i>	<i>38,3 ± 1,53</i>

Tableau 36- Affaissement du mortier de référence à base de ciment CEM I et des mortiers à base de sédiments

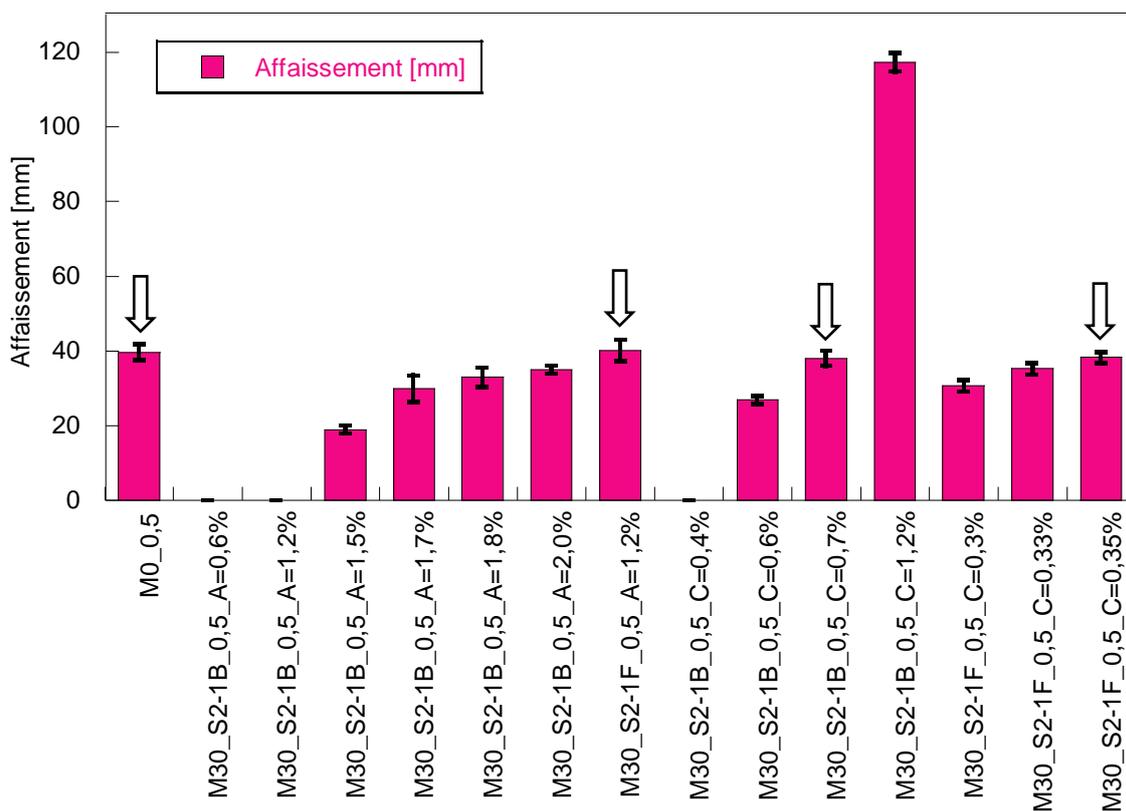


Figure 107- Affaissement des mortiers pour les différentes formulations par rapport à la quantité de plastifiant ajoutée

4.2.2. Temps de prise

Le Tableau 37 et la Figure 108 présentent les résultats des mesures des temps de début et fin de prise sur les quatre formulations de mortier. Ils montrent que les plastifiants utilisés (A et C) retardent le début de prise. Ce résultat est très significatif pour le mortier à base de sédiment flash contenant du plastifiant A (M30_S2-1F_0,5_A=1,2%), il est de 4 h et 17 minutes.

Liants	Début de prise [h:mn]	Fin de prise [h:mn]
M0_0,5	03:12	06:16
M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	07:29	12:08
M30_S2-1B_0,5_C=0,7%	06:40	08:55
M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	05:23	06:51

Tableau 37- Temps de début de prise et fin de prise des mortiers

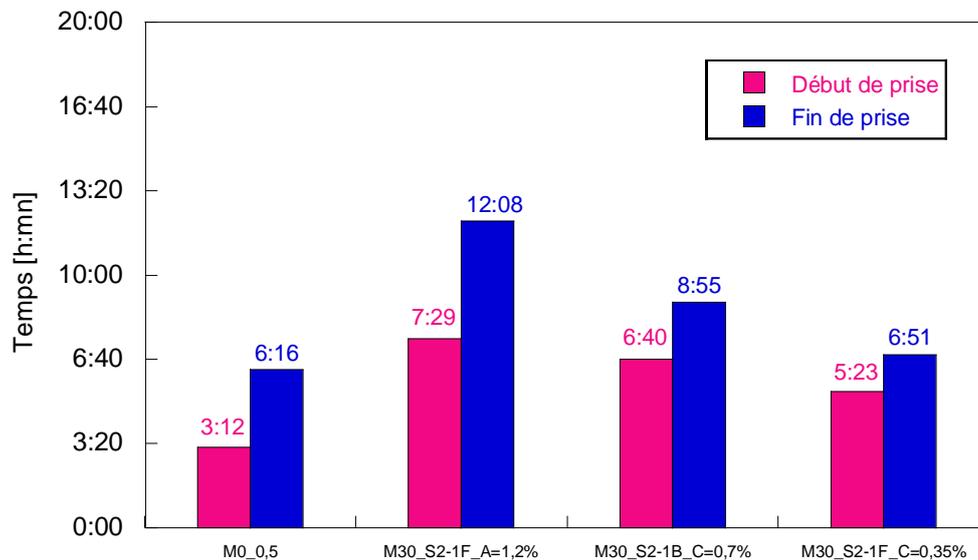


Figure 108- Temps de début et fin de prise des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35

4.2.3.Effet de la calcination sur la réactivité du sédiment

Les résultats du test R3 montrent que le sédiment brut n'est presque pas réactif en comparaison avec le sable broyé qui est connu comme un matériau inerte. Sa réactivité évolue après calcination au four flash avec une valeur un peu moins importante que celle d'une cendre volante (SFA-R), Figure 109. Par ailleurs, la réactivité du sédiment après la calcination au four classique 1H ; 2H et 5H (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H) selon le test R3 semble être un peu plus élevée que le sédiment de la calcination flash (S2-1F), Figure 110.

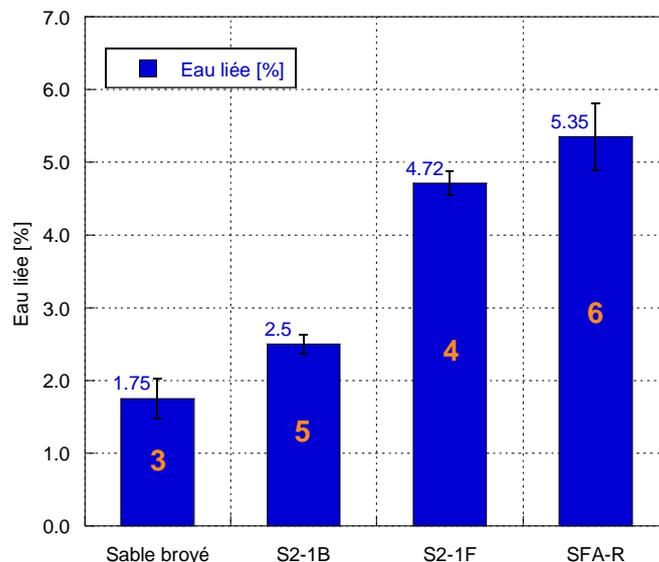


Figure 109- Teneur en eau liée du sable broyé, du sédiment brut (S2-1B), du sédiment flash (S2-1F), et d'une cendre volante (SFA-R)-test R3

Les chiffres à l'intérieur des histogrammes indiquent le nombre d'échantillons mesurés

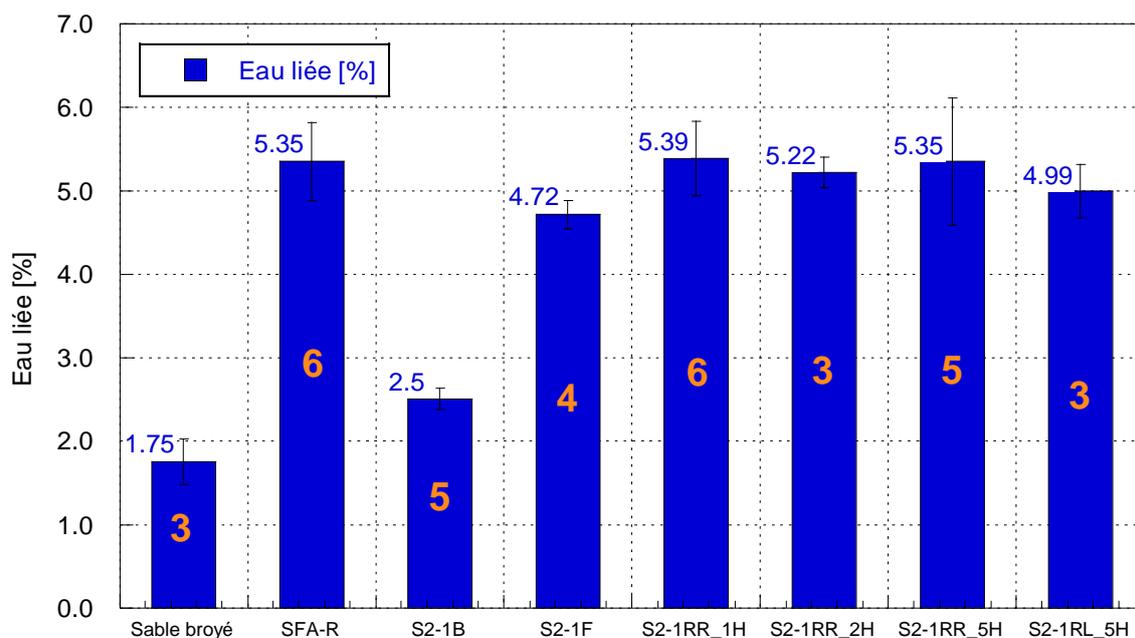


Figure 110- Teneur en eau liée du sable broyé, des cendres volantes (SFA-R), du sédiment brut (S2-1B), du sédiment flash (S2-1F) et des sédiments calcinés au four classique 1H ; 2H et 5H (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H et S2-1RR_5H)_test R3

Les chiffres à l'intérieur des histogrammes indiquent le nombre d'échantillons mesurés

En ce qui concerne le test Chapelle modifié, les résultats sont exprimés dans le Tableau 38 en milligramme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixée par gramme de sédiment. Ces valeurs semblent faibles et ne répondent pas aux critères de pouzzolanité de la norme NF P18-513 (700mg/1g de métakaolin). Ces résultats ne montrent pas une réactivité notable des sédiments. Le sédiment flash est légèrement plus réactif que le sédiment brut et les sédiments de la calcination au four statique ne donnent aucune réactivité. Ces résultats sont en contradiction avec les résultats de test R3 dans le cas des sédiments de la calcination au four statique. Le non représentativité de ce test pour certains matériaux a été aussi démontré par le groupe Rilem TC TRM (Li et al., 2018).

Par contre le fait que le sédiment calciné au four classique présente une grosse fraction de chaux conduit à une forte consommation d'eau ce qui donne un effet négatif sur le comportement rhéologique et mécanique ce qui n'est pas un bon choix de substitution dans un matériau de construction. Finalement, le choix de sédiment pour l'étude suivante est le sédiment flash (S2-1F) dont la consommation d'eau et l'impact environnemental sont plus faibles.

Sédiment	Ca(OH) ₂ fixée [mg/1g sédiment]
S2-1B	144,0 ± 10,8
S2-1F	183,0 ± 27,2
S2-1RR_1H	138,0
S2-1RR_2H	139,0
S2-1RR_5H	144,0

Tableau 38- Résultats de test chapelle modifié de sédiments brut (S2-1B), flash (S2-1F) et calciné au four 1H, 2H et 5H (S2-1RR_1H ; S2-1RR_2H ; S2-1RR_5H) exprimés en quantité de Ca(OH)₂ fixée en [mg] par 1g de sédiment

4.2.4.Effet de l'incorporation du sédiment flash dans le mortier sur la chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation dégagée par le mortier en condition endogène est exprimée en [J/g] et illustrée dans la Figure 111. On suppose qu'en substituant 30 % de ciment par un matériau inerte dans le mortier, la chaleur d'hydratation du mortier en absence de 30 % de ciment sera proportionnelle à 70 % de celle du mortier de référence (sans compter sur l'effet filler) et on appellera celui-ci M0_0,5 (70%). On obtient alors un écart important entre la chaleur dégagée par le mortier M0_0,5 (70%) et M30_S2-1F_0,5 et celui-ci confirme la réactivité du sédiment comme une substitution de ciment portland.

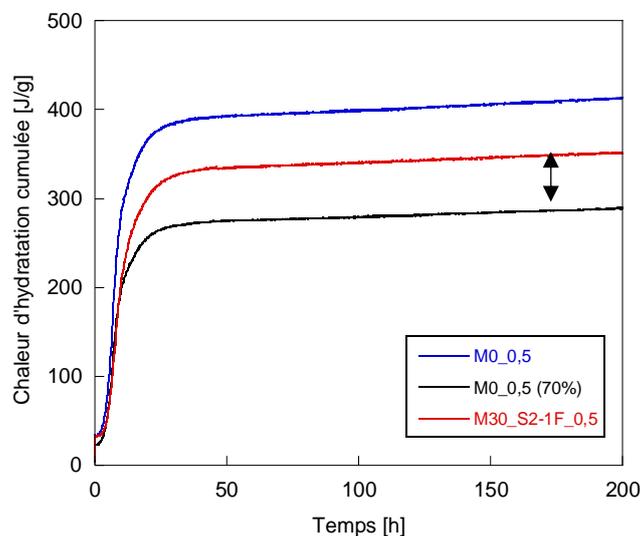


Figure 111- Chaleur d'hydratation cumulée des mortiers en [J/g]

4.2.5.Effet du plastifiant sur l'hydratation du mortier

La chaleur d'hydratation dégagée par 5 formulations de mortier ayant une maniabilité très proche a été investiguée. La Figure 112(a) montre que les élévations de température produites par des mortiers contenant 30 % de sédiment (brut ou flash) sont littéralement plus faibles que celles du mortier de référence. De plus, dans le cas du mortier contenant le

sédiment flash, on souligne un dégagement de chaleur plus important quand on ajoute le plastifiant A (M30_S2-1F_0,5_A=1,2%) ainsi qu'un retard d'hydratation ce qui est conforme aux résultats de temps de prise déterminés par l'appareil Vicat. En revanche, très peu d'effet est constaté quand on utilise le plastifiant C, les courbes des chaleurs dégagées sont quasiment superposées à celle du mortier de sédiment flash sans plastifiant (M30_S2-1F_0,5), Figure 112(b). Le Tableau 39 présente la chaleur d'hydratation cumulée pour les 5 formulations de mortier à 1 jour ; 3 jours et 7 jours en [J/g] ainsi que la température maximum de chaque gâchée [°C] et le moment correspondant [h].

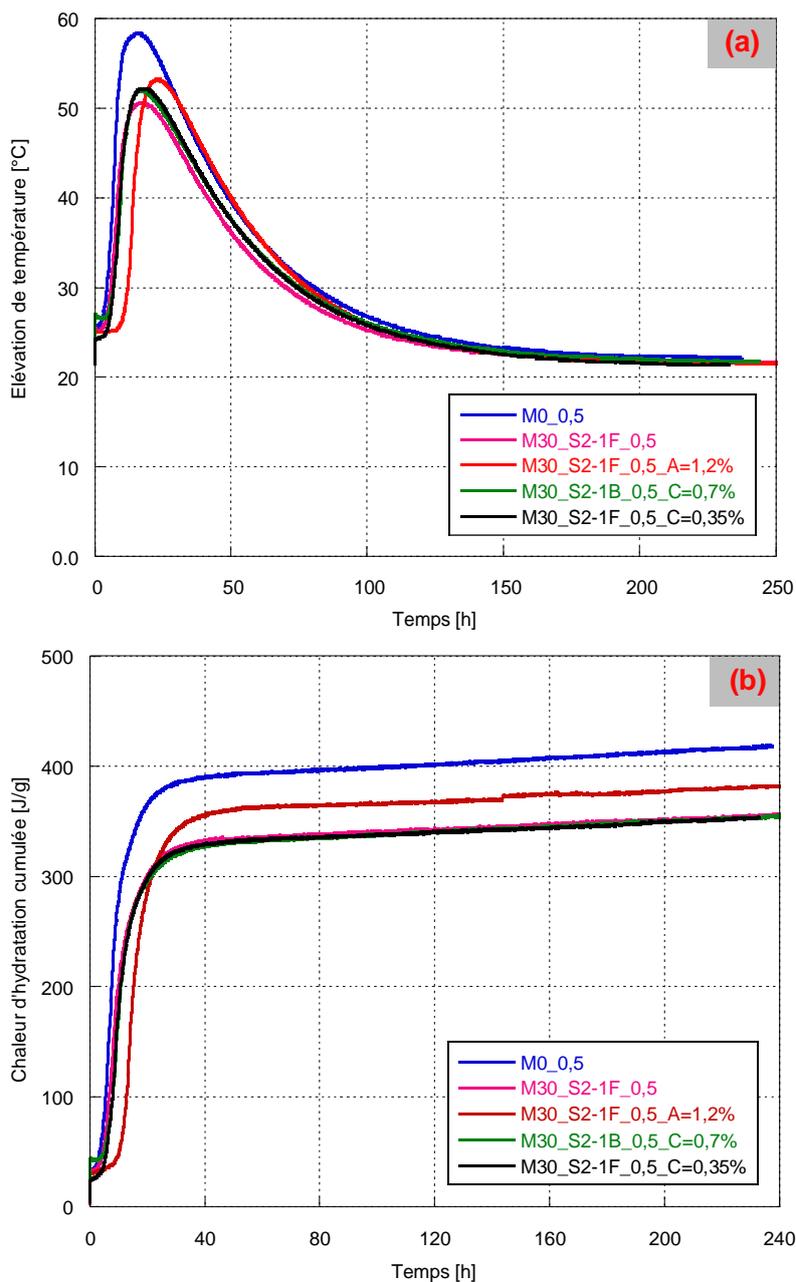


Figure 112- Elévation de température des mortiers (a) et chaleur d'hydratation cumulée des mortiers (b) en fonction du temps

Type de mortier	T _{max} [°C]	Temps [h]	Chaleur d'hydratation cumulée [J/g]		
			1 j	3 j	7 j
M0_0,4	58,3	15,3	376,7	395,4	350,9
M30_S2-1F_0,4	50,6	16,3	314,8	337,3	347,8
M30_S2-1F_0,4_A=1,2%	53,2	22,2	318,1	363,6	375,1
M30_S2-1B_0,4_C=0,7%	52,0	16,2	308,2	334,6	346,9
M30_S2-1F_0,4_C=0,35%	52,2	17,2	316,7	334,7	344,7

Tableau 39- Chaleur d'hydratation cumulée des mortiers à 1J ; 3J et 7J ainsi que la température maximale atteinte pour chaque gâchée et le temps correspondant

4.2.6. Hydratation de la pâte de ciment à base de sédiment

4.2.6.1. Analyse du protocole des mesures ATG et répétabilité des essais

L'étude et le suivi de l'hydratation des pâtes avec et sans sédiments ont été réalisés grâce à des analyses ATG. La quantification de certains hydrates est faite en se basant sur les mesures des pertes de masse. Afin de s'assurer de la robustesse de nos mesures et de nos résultats, une attention particulière a été faite sur le protocole utilisé et sur la répétabilité des essais.

a) Choix de la méthode d'arrêt de l'hydratation

L'état initial de l'échantillon avant l'analyse ATG est très important. La montée en température et la présence d'eau libre dans l'échantillon modifie le degré d'hydratation de l'échantillon. Il est important d'arrêter l'hydratation avant les tests. Le choix de la méthode pour l'arrêt de l'hydratation est essentiel. La première méthode adoptée est l'immersion l'échantillon sous forme de poudre dans l'isopropanol pendant 5 minutes. Cette poudre est obtenue par grattage de la partie interne de la pâte. Cette méthode ne permet pas de retirer tout l'eau libre dans l'échantillon. Les valeurs obtenues sont très dispersées. La quantité de l'eau libre dans la gamme de 25-200°C est présentée dans la Figure 113. Par conséquent, la teneur en portlandite ainsi que la teneur en hydrates calculées par rapport à la masse initiale de l'échantillon ne sont pas correctes.

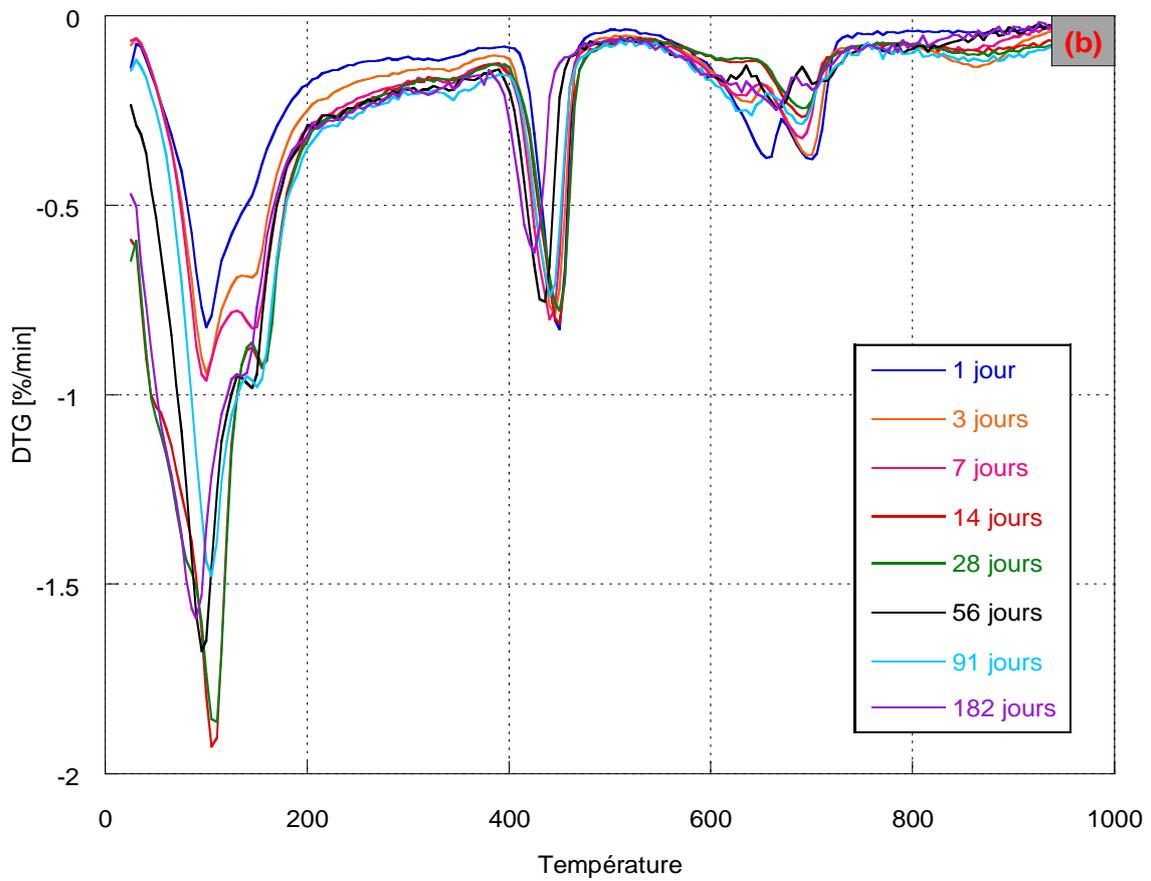
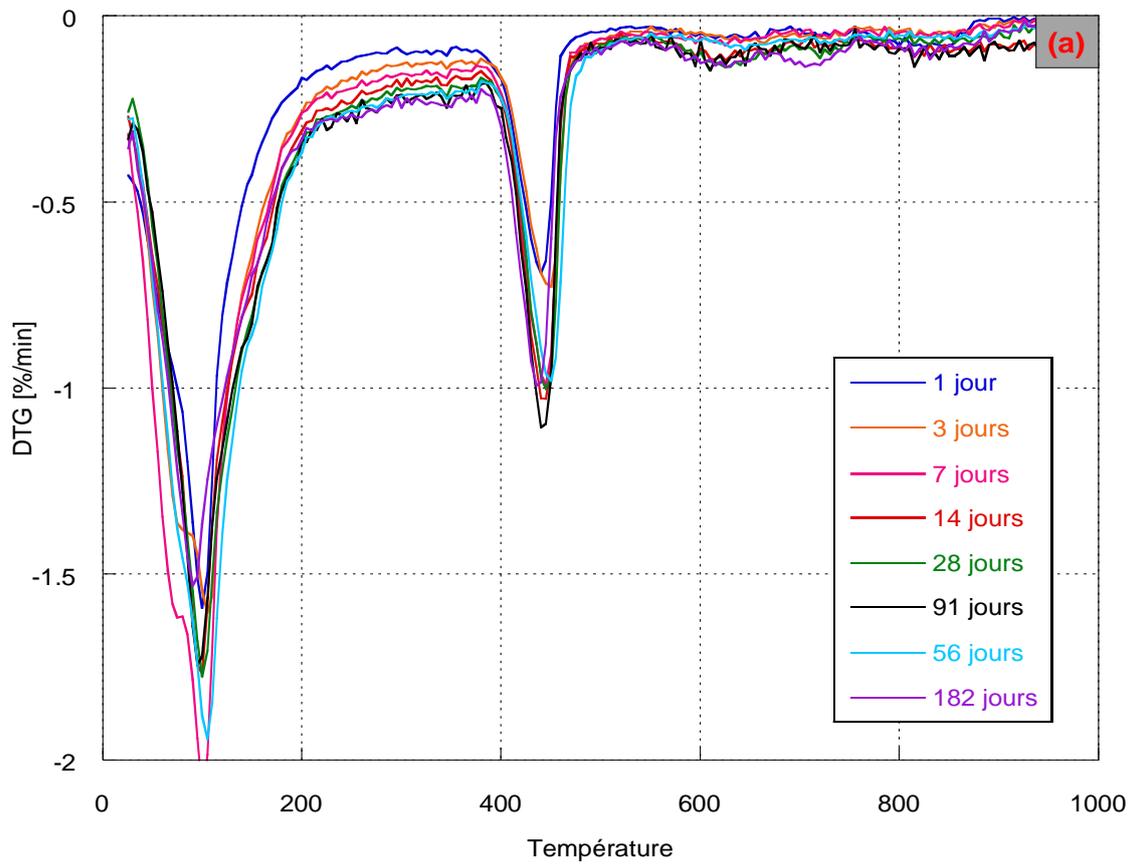


Figure 113- DTG des échantillons de la pâte de référence P0_0,5 (a) et la pâte avec 30% de sédiment flash P30_S2-1F_0,5 (b) à l'échéance de 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours

La deuxième méthode utilisée pour l'arrêt de l'hydratation est la méthode développée par Snellings et al. (2018) indiquée dans la partie 2.2.2.2. Cette méthode consiste non seulement en un échange hydrique de l'échantillon avec l'alcool (isopropanol et diéthyléther) mais aussi en un séchage à 40°C dans une étuve ventilée pour éliminer totalement l'eau pouvant induire une hydratation. La Figure 114 présente les courbes DTG de la pâte de référence (P0_0,4) à 1 jour; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours; 56 jours ; 91 jours et 182 jours.

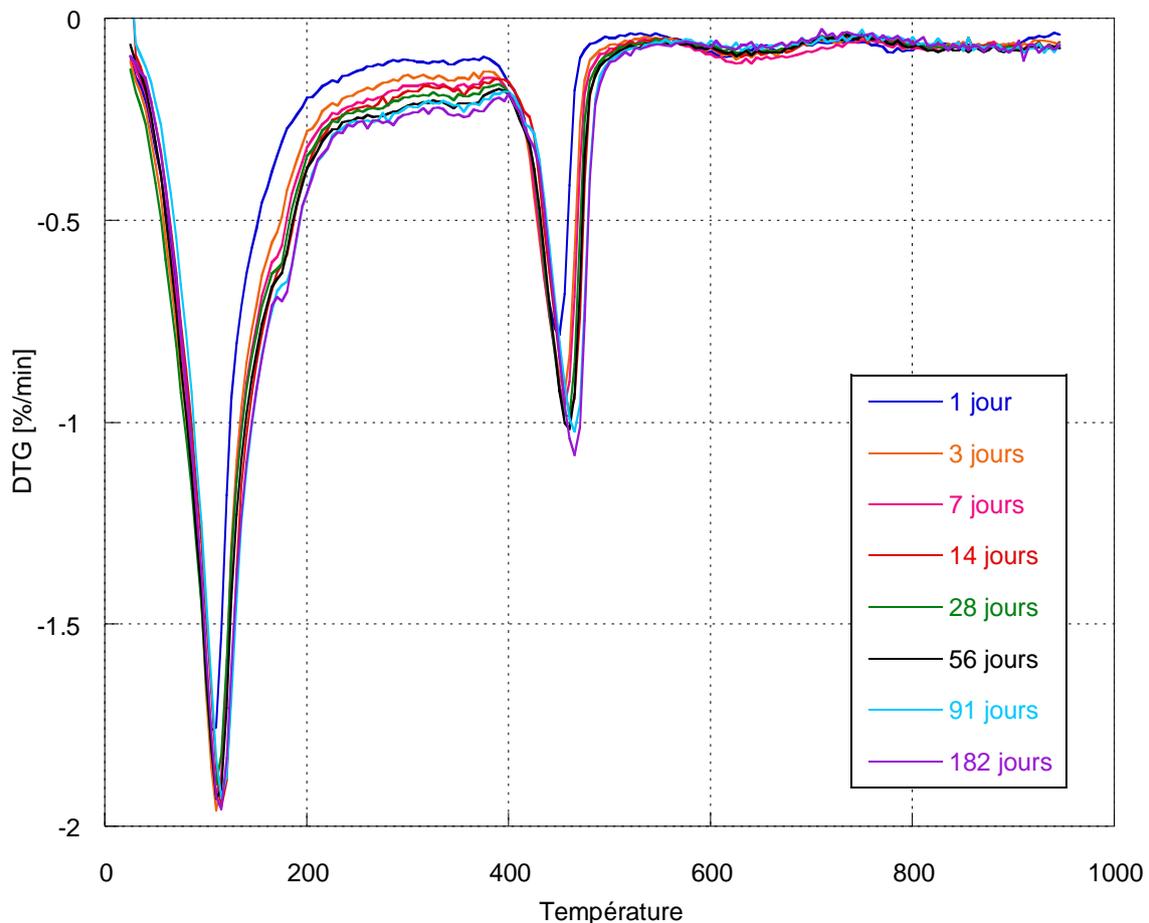


Figure 114-DTG des échantillons de la pâte de référence P0_0,4 à l'échéance 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours

Une comparaison entre les deux méthodes a été réalisée sur une même gâchée de pâtes à la même échéance. La Figure 115(a) présente les deux courbes DTG de la pâte de référence (P0_0,5) à 256 jours alors que la Figure 115(b) présente celle de la pâte avec substitution de 30% de ciment par le sédiment flash (P30_S2-1F_0,5) à 277 jours. Le premier constat est la présence d'un pic vers 180°C par la méthode développée par Snellings et al. (2018) alors qu'il est absent avec la première méthode basée uniquement sur un échange hydrique avec de l'isopropanol. Le deuxième constat est relatif au pic et la teneur en portlandite (380-500°C). Dans le cas de la préparation avec la méthode de Snellings et al. (2018), la teneur en portlandite est plus importante.

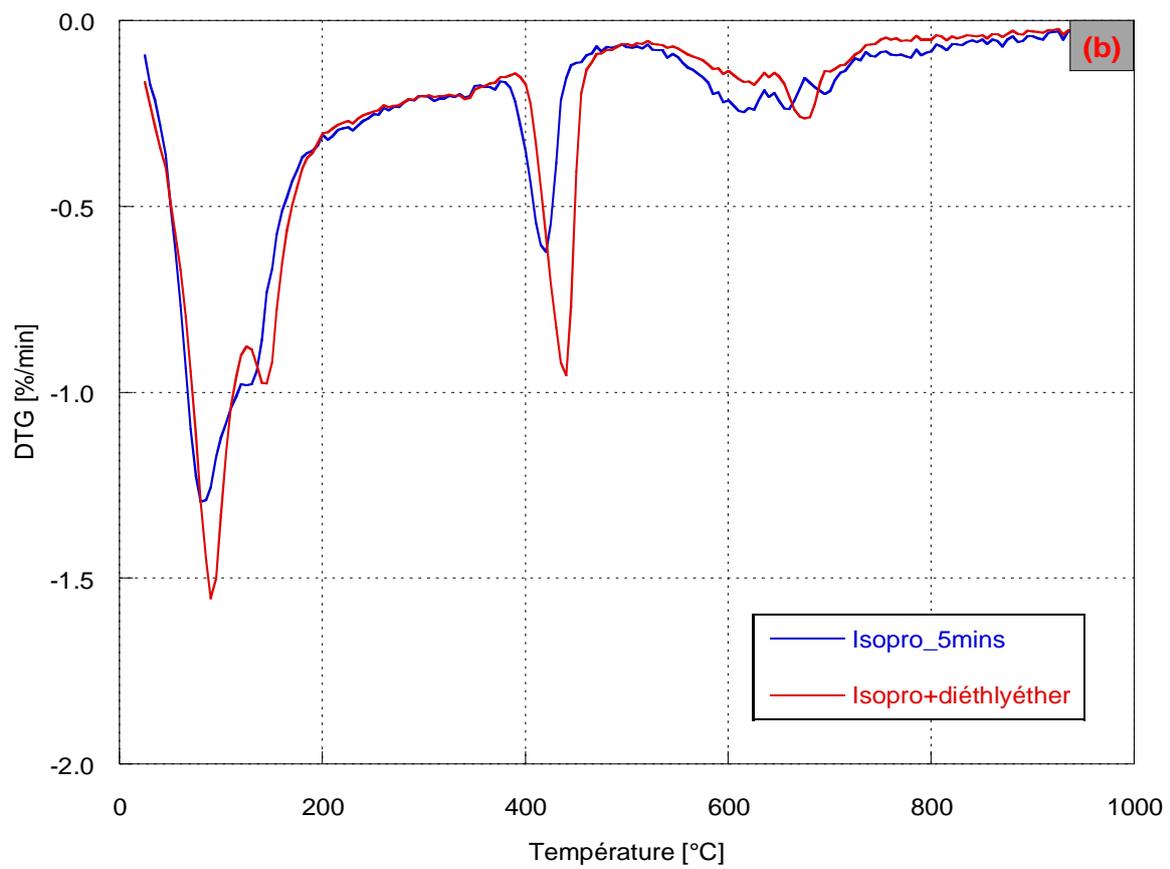
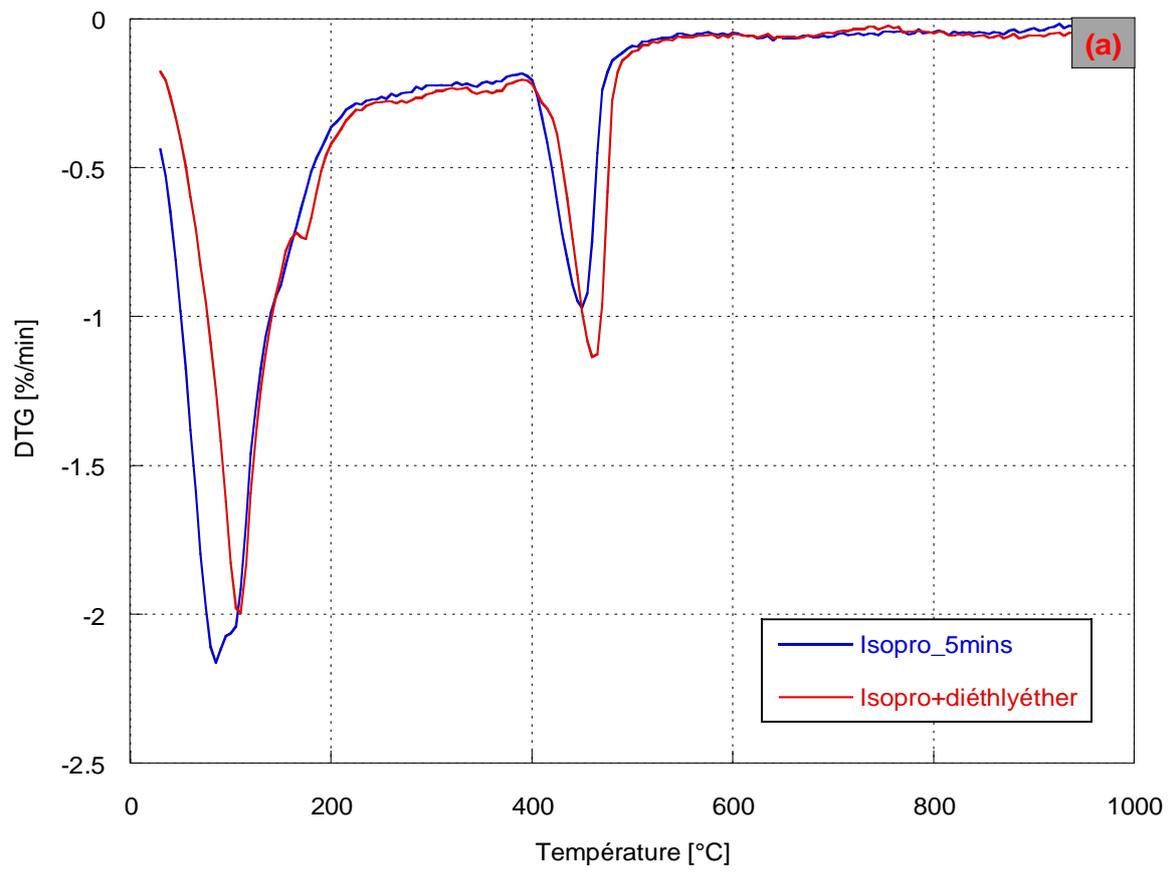
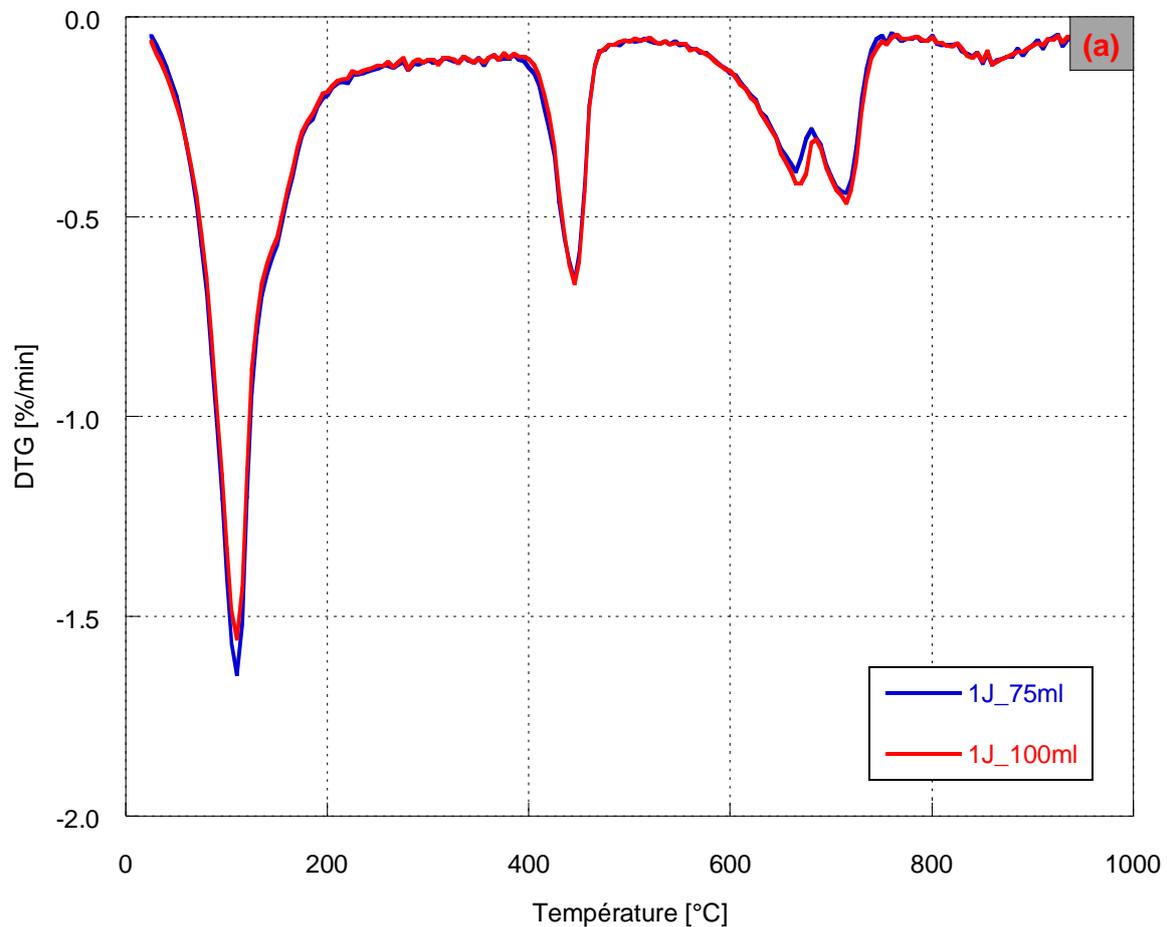
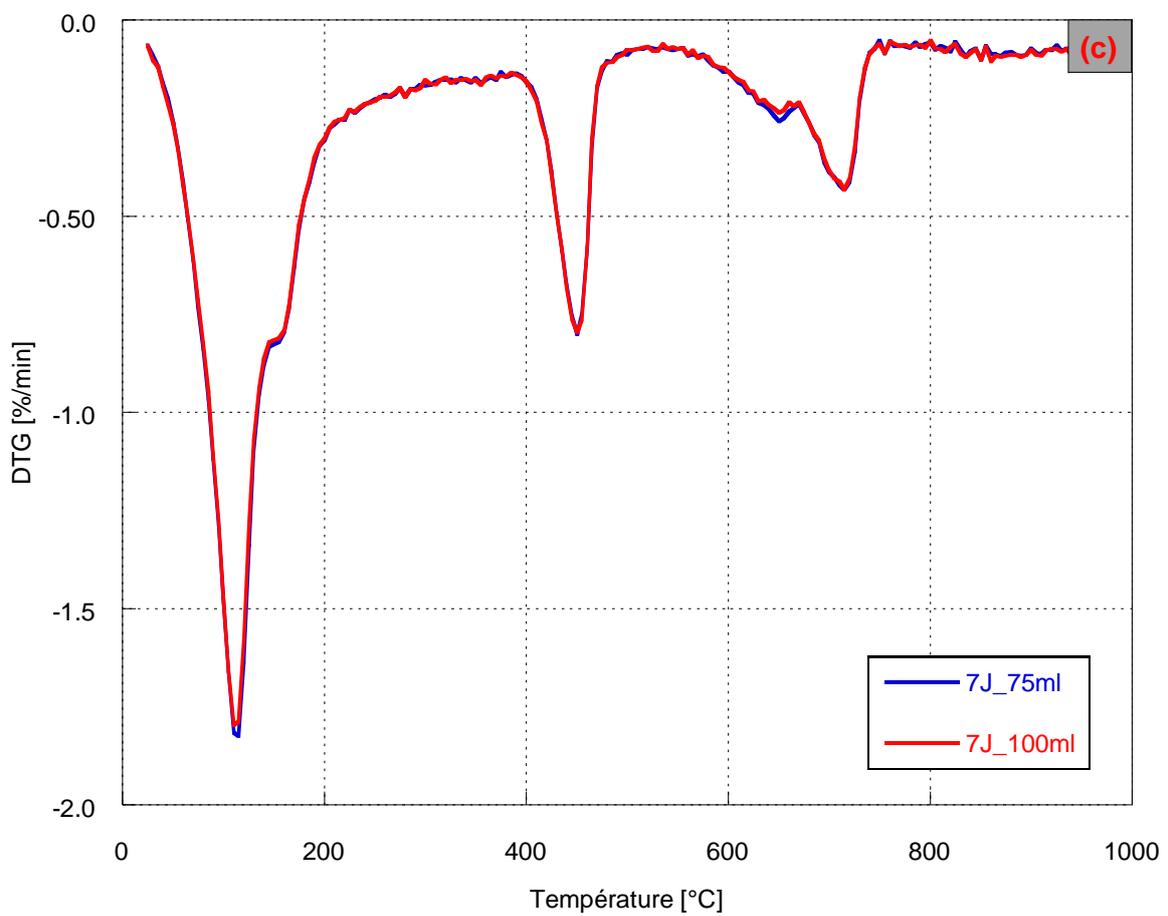
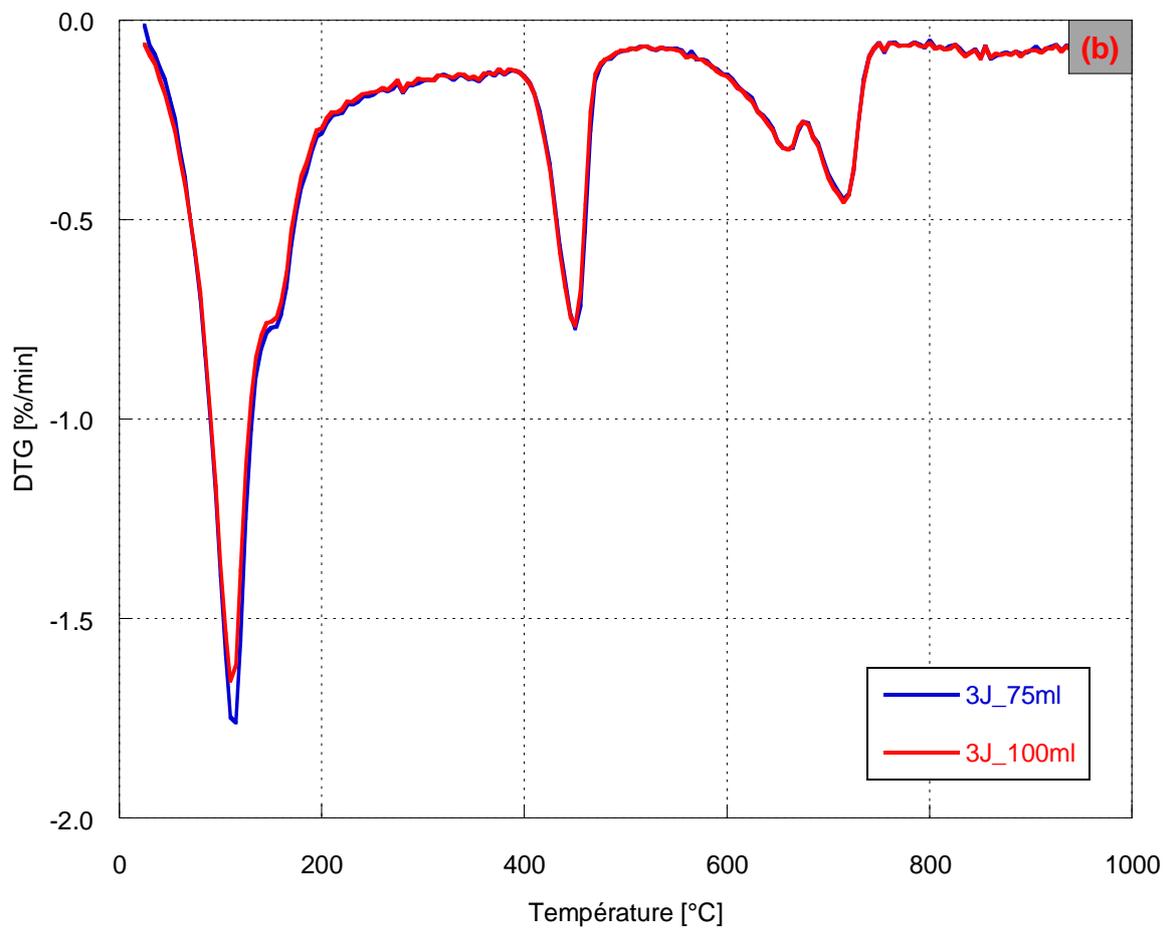


Figure 115- Comparaison des courbes DTG relatives aux deux méthodes utilisées pour l'arrêt de l'hydratation, la pâte de référence (P0_0,5) analysée à 256 jours (a) et la pâte avec 30% de sédiment flash (P30_S2-1F_0,5) analysée à 277 jours (b)

Un autre paramètre du protocole suivi a été étudié. Il s'agit de la quantité d'isopropanol. Deux volumes différents ont été utilisés, 75ml et 100ml comme indiqué dans le protocole. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de pâte de sédiment brut P30_S2-1B_0,4_C=0,7% à 24 heures, 3 jours, 7 jours et 450 jours. Globalement, le résultat ne montre que la différence à la température autour de 110°C qui correspond à la perte de l'eau, Figure 116. Effectivement, les échantillons immergés dans 100ml d'isopropanol contiennent moins d'eau que ceux immergés dans 75ml. La perte en eau est plus élevée dans le cas de 75ml que 100ml. Par contre, cette différence est de moins en moins visible quand la pâte est plus âgée (voir à 7 jours et à 450 jours, Figure 116(c) et (d)).





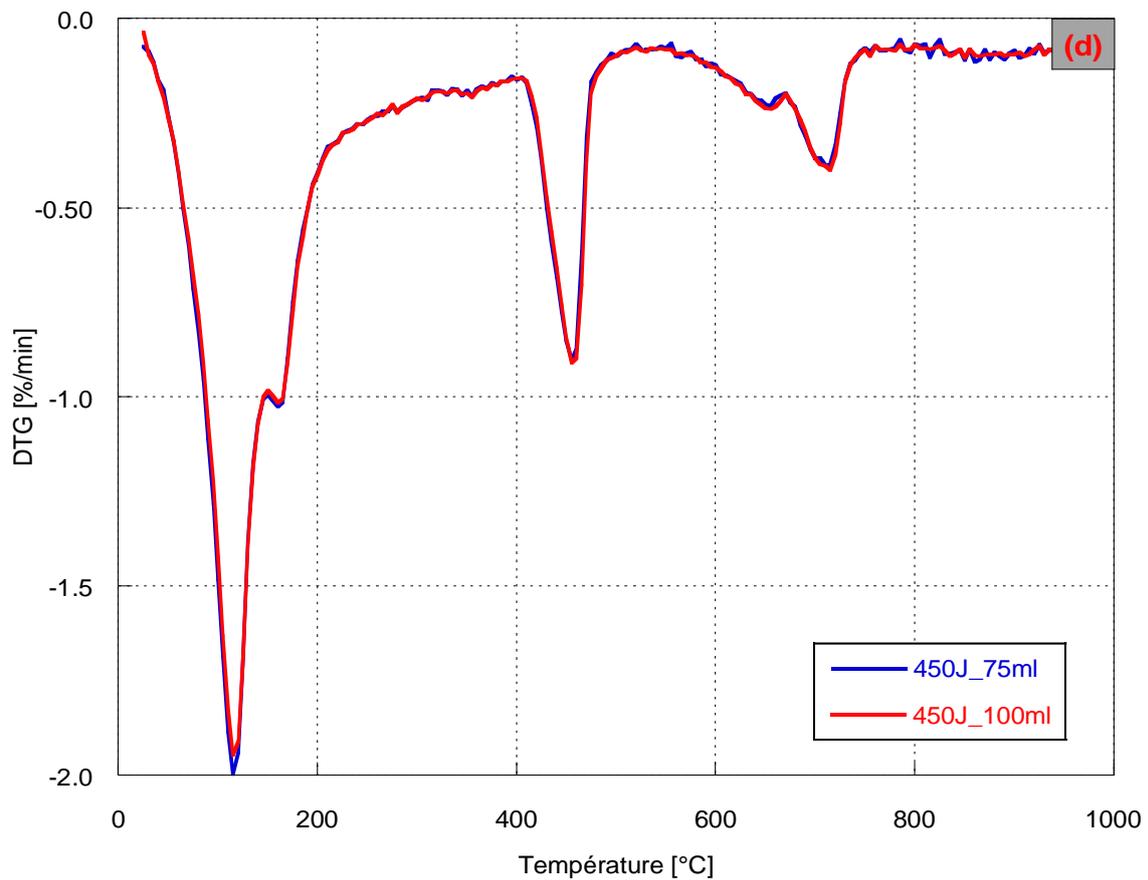


Figure 116- Différence entre l'utilisation de 75 ml ou 100 ml d'isopropanol (différentielle de l'analyse TG de la pâte P30_S2-1B_0,4_C=0,7% à 24 heures (a) ; 3 jours (b) ; 7 jours (c) et 450 jours (d))

Une autre remarque a été faite sur la durée de conservation des échantillons. Il est recommandé de ne pas dépasser 48 heures après la préparation. La Figure 117 montre le résultat d'une analyse ATG de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à 182 jours (le 17/05/2021) et une autre analyse le lendemain (le 18/05/2021) sur le reste de l'échantillon préparé et conservé. Les résultats montrent une légère augmentation de la teneur en eau libre. Par conséquent, nous recommandons de faire immédiatement l'essai après l'arrêt de l'hydratation.

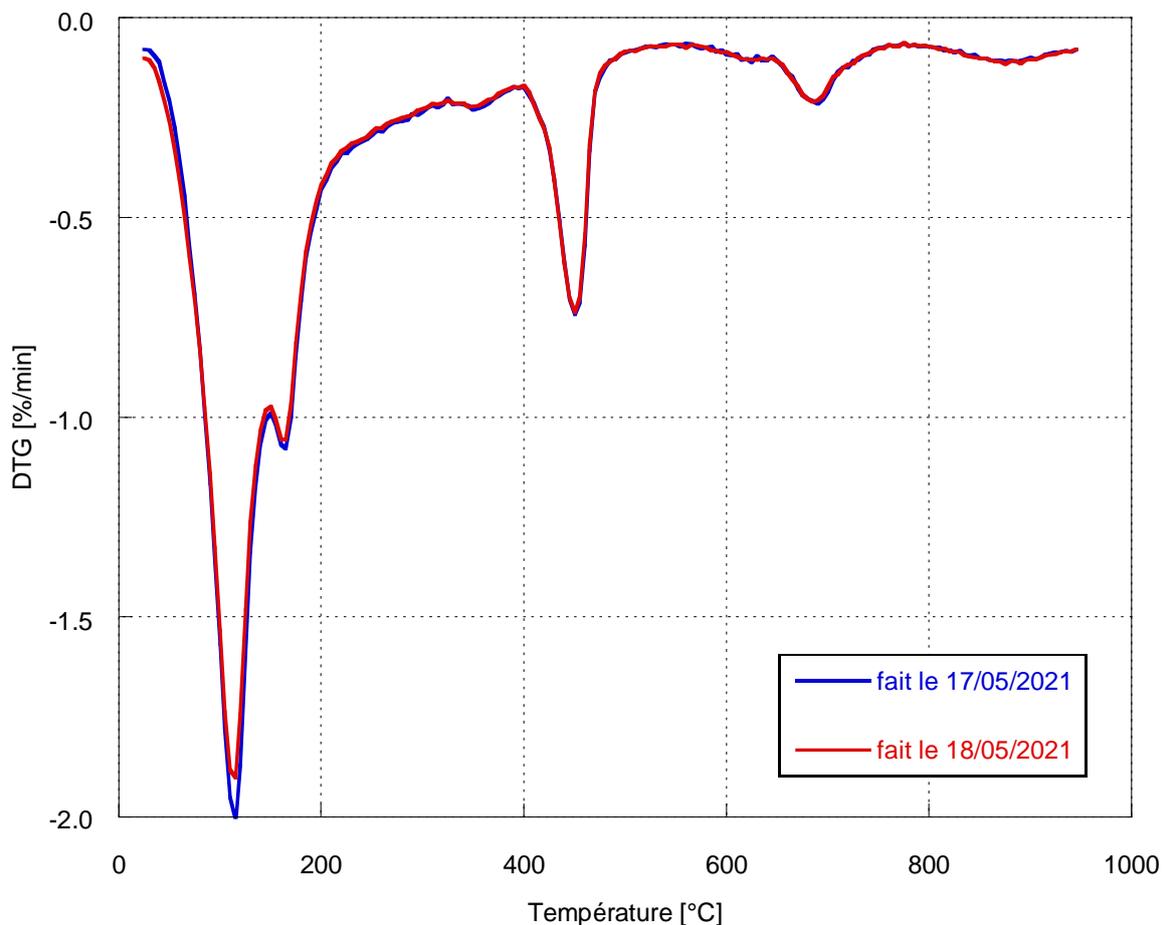
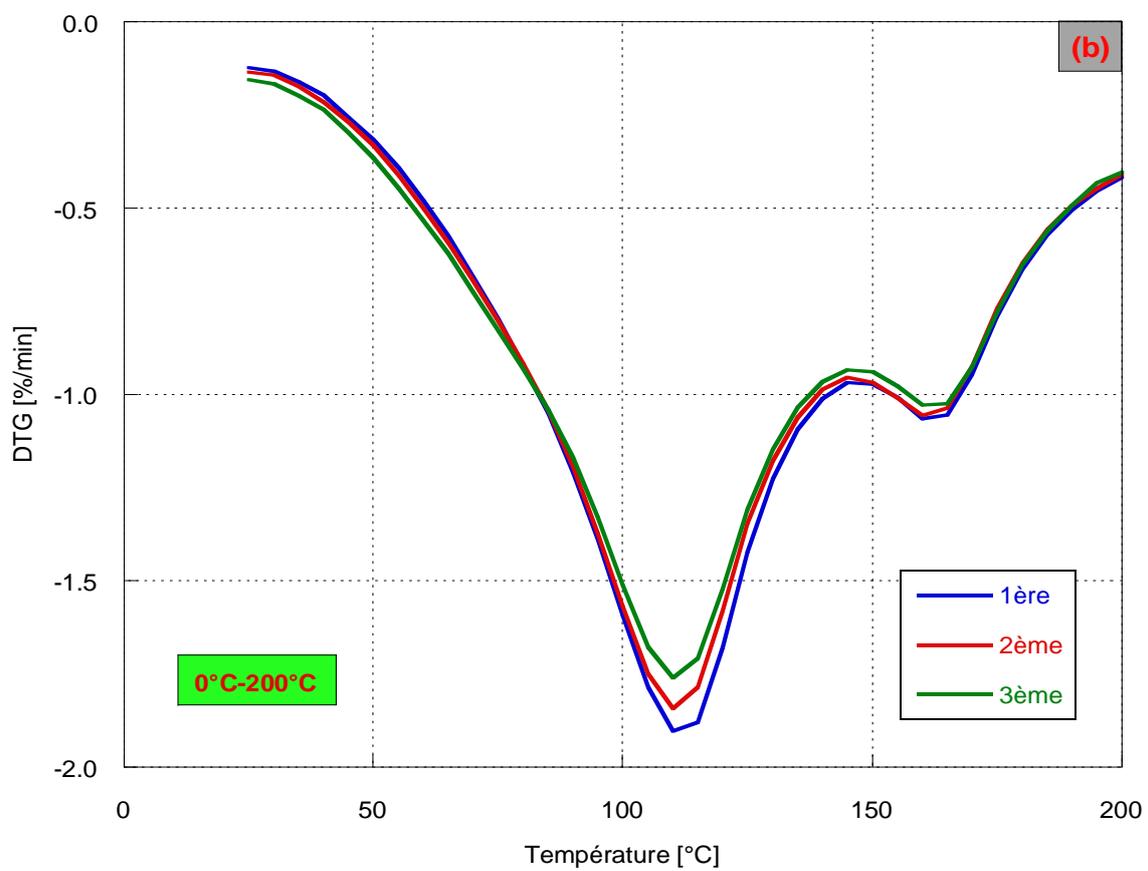
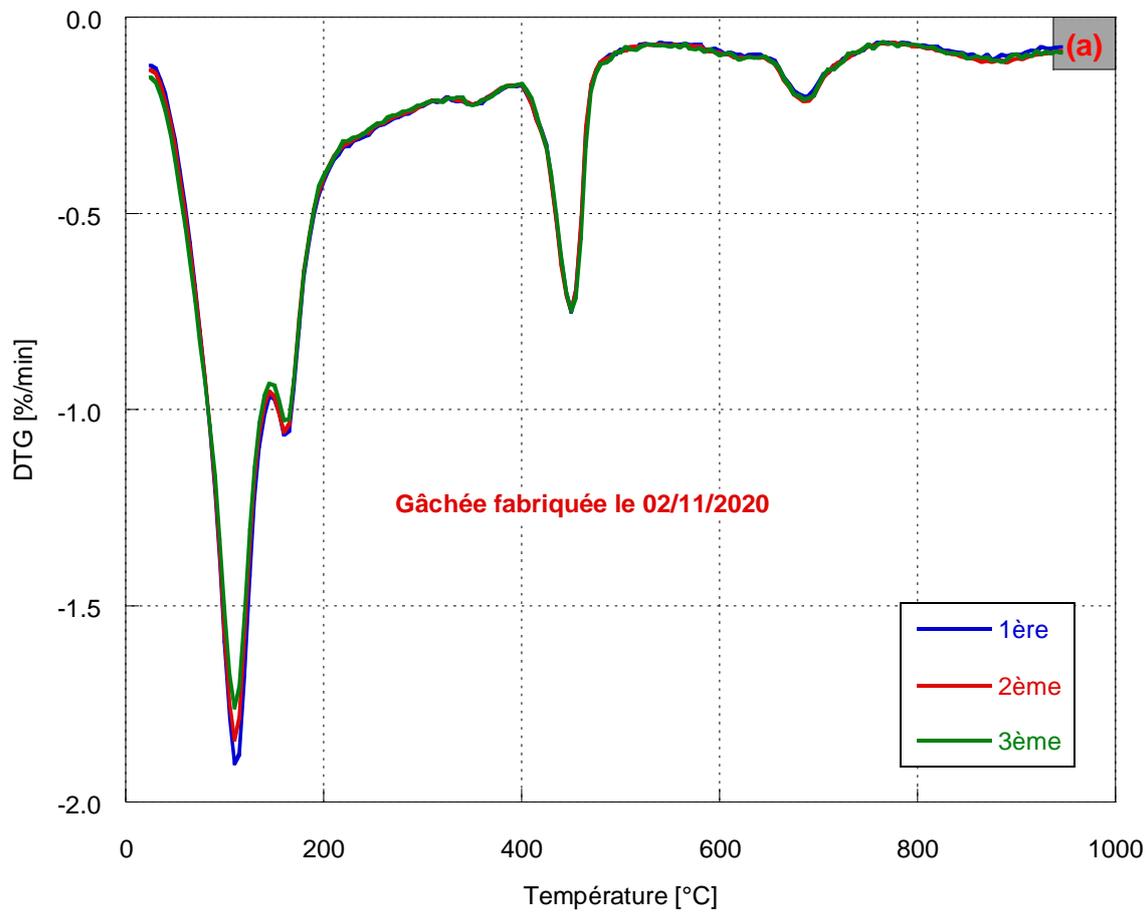


Figure 117- Différentielle de l'analyse TG de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2%

b) Homogénéité de la prise d'échantillon

Deux gâchées de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% ont été fabriquées, une gâchée est fabriquée le 02 novembre 2020 et une autre est fabriquée le 10 novembre 2020. Ces deux pâtes ont été analysées par ATG à la même échéance de 182 jours. Trois mesures ont été effectuées à partir de 3g de chaque pâte préparée selon 2.2.2.2. Ces mesures ont pour but d'étudier l'homogénéité des échantillons. La Figure 118 et Figure 119 présentent les courbes DTG des 3 échantillons appartenant à une même gâchée de pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% fabriquée le 02/11/2020 et celle fabriquée le 10/11/2020 respectivement. Les trois courbes sont quasiment identiques avec une légère différence de perte de masse à 105°C et 180°C. Les courbes de pertes de masses entre 380-500°C qui correspondent à la décomposition de Ca(OH)_2 sont pratiquement superposées.



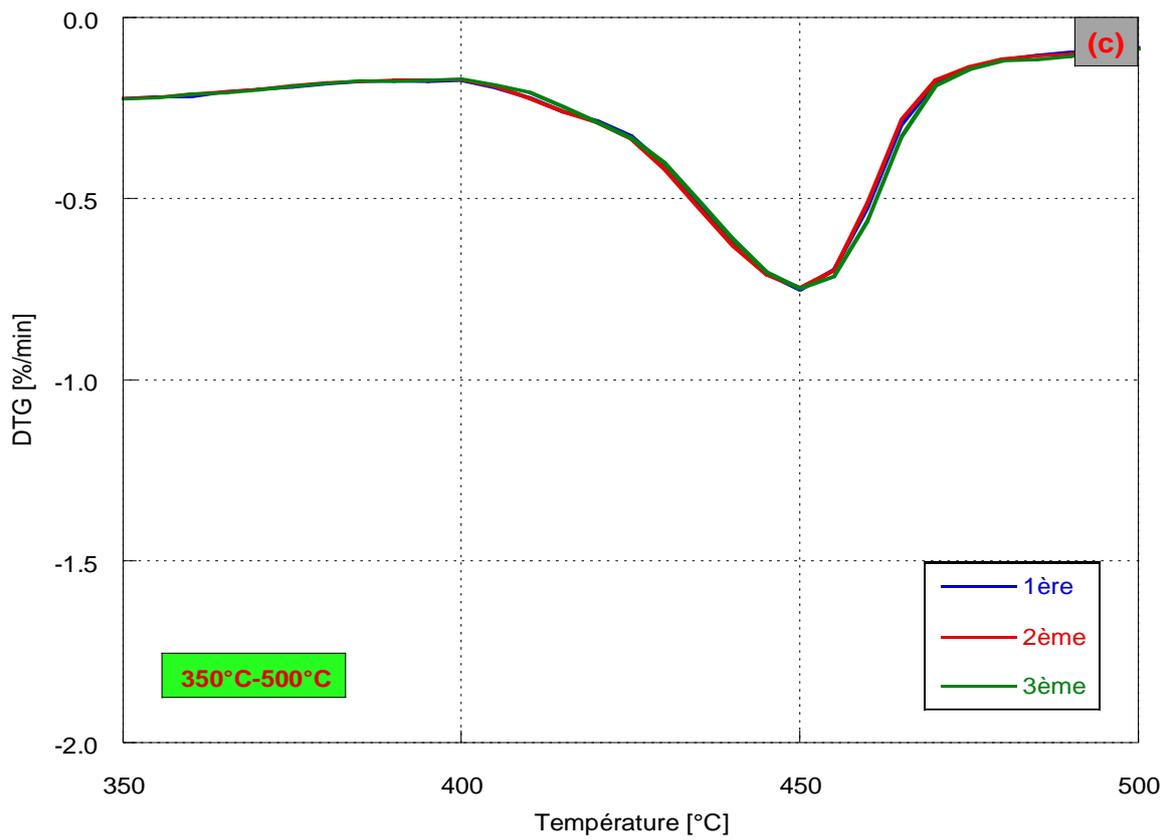
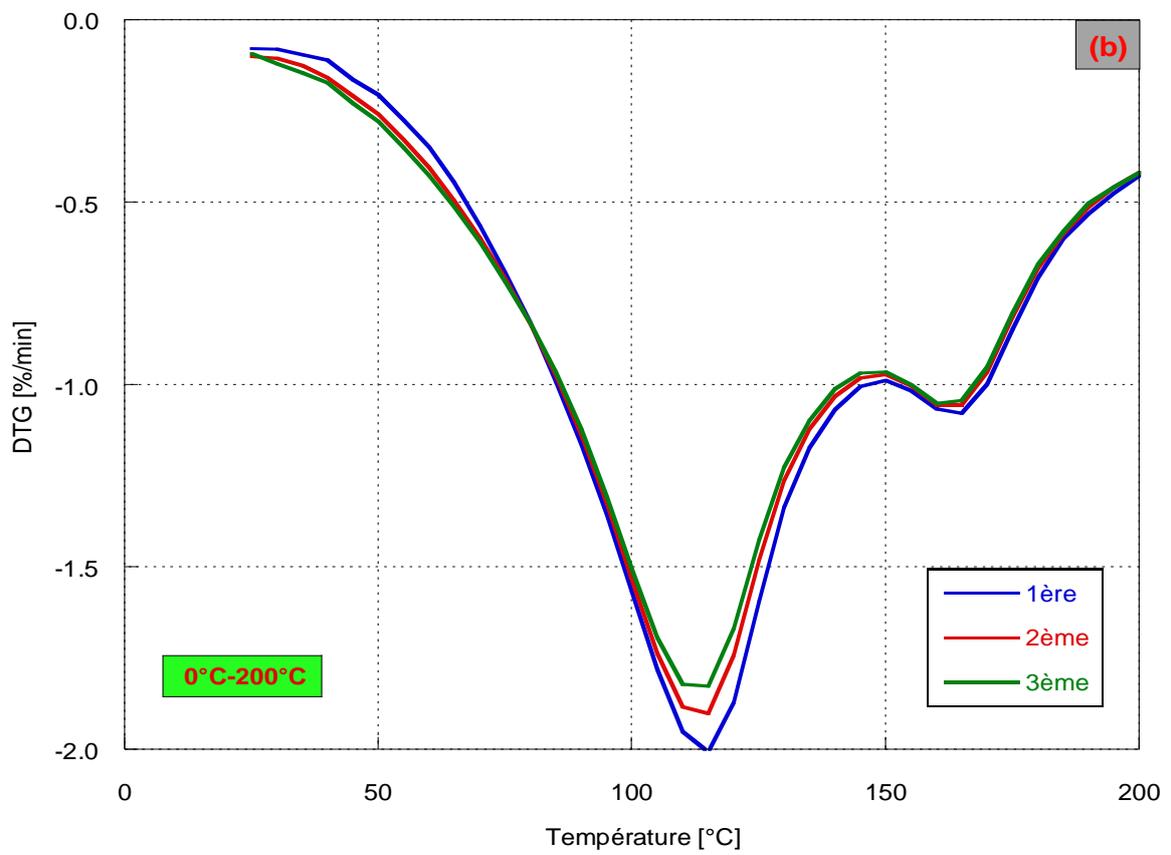
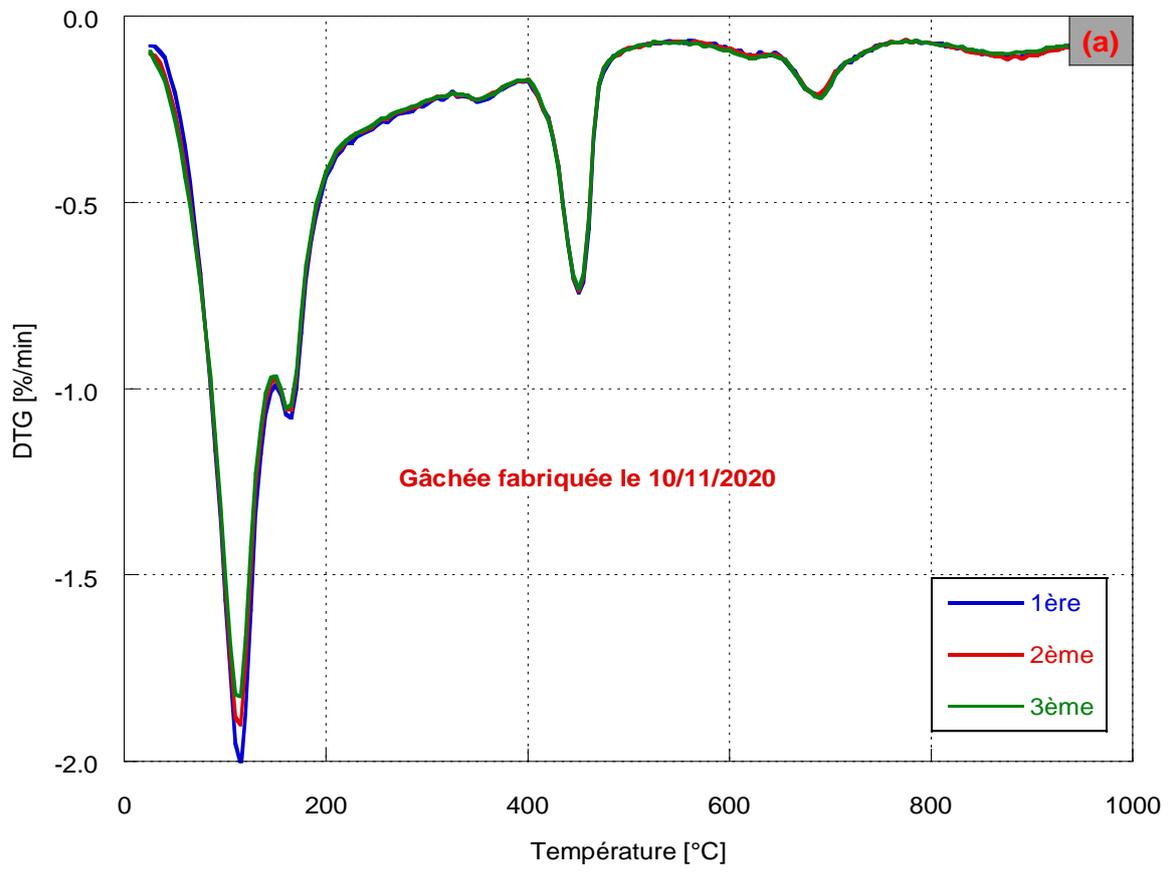


Figure 118- DTG des 3 échantillons appartenant à une même gâchée de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% fabriquée le 02/11/2020 à l'âge de 182 jours (a), un zoom sur la plage 0°C -200°C (b) et un zoom sur la plage 350°C-500°C (c)



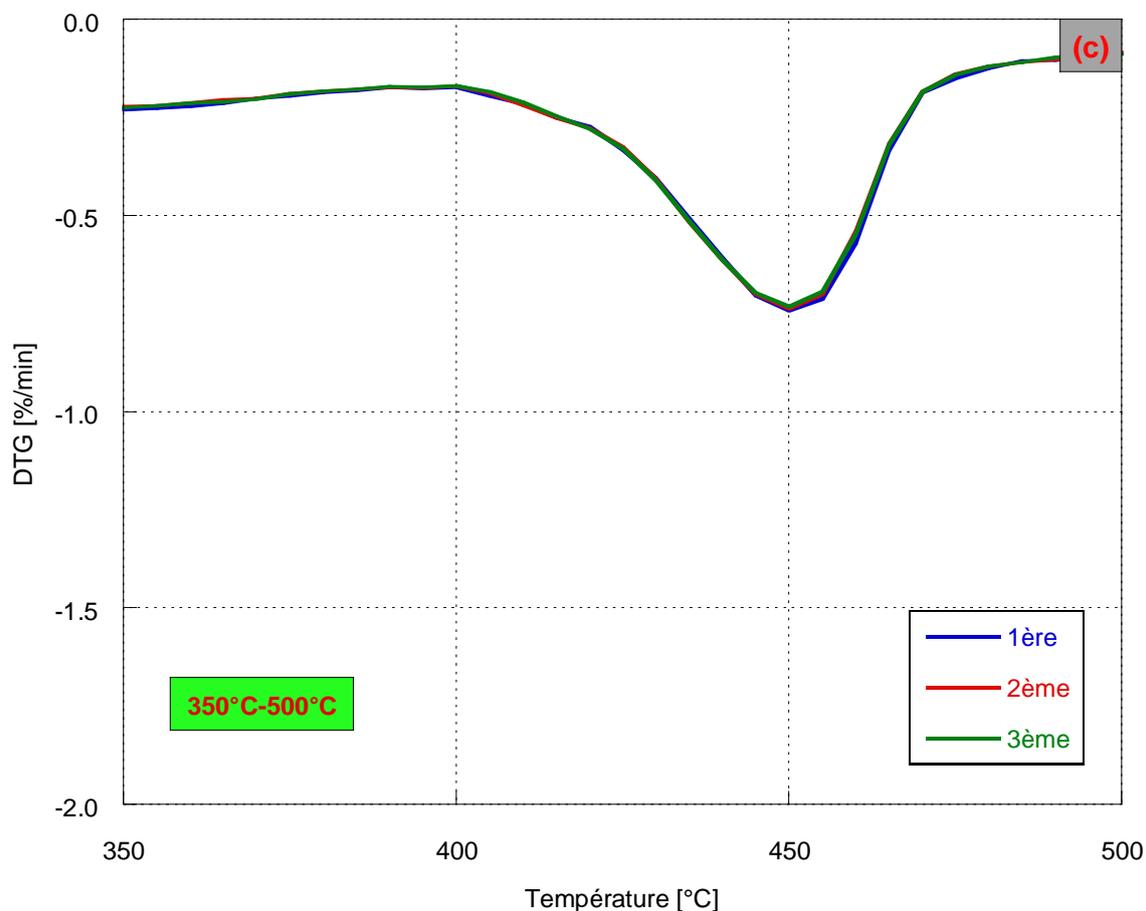
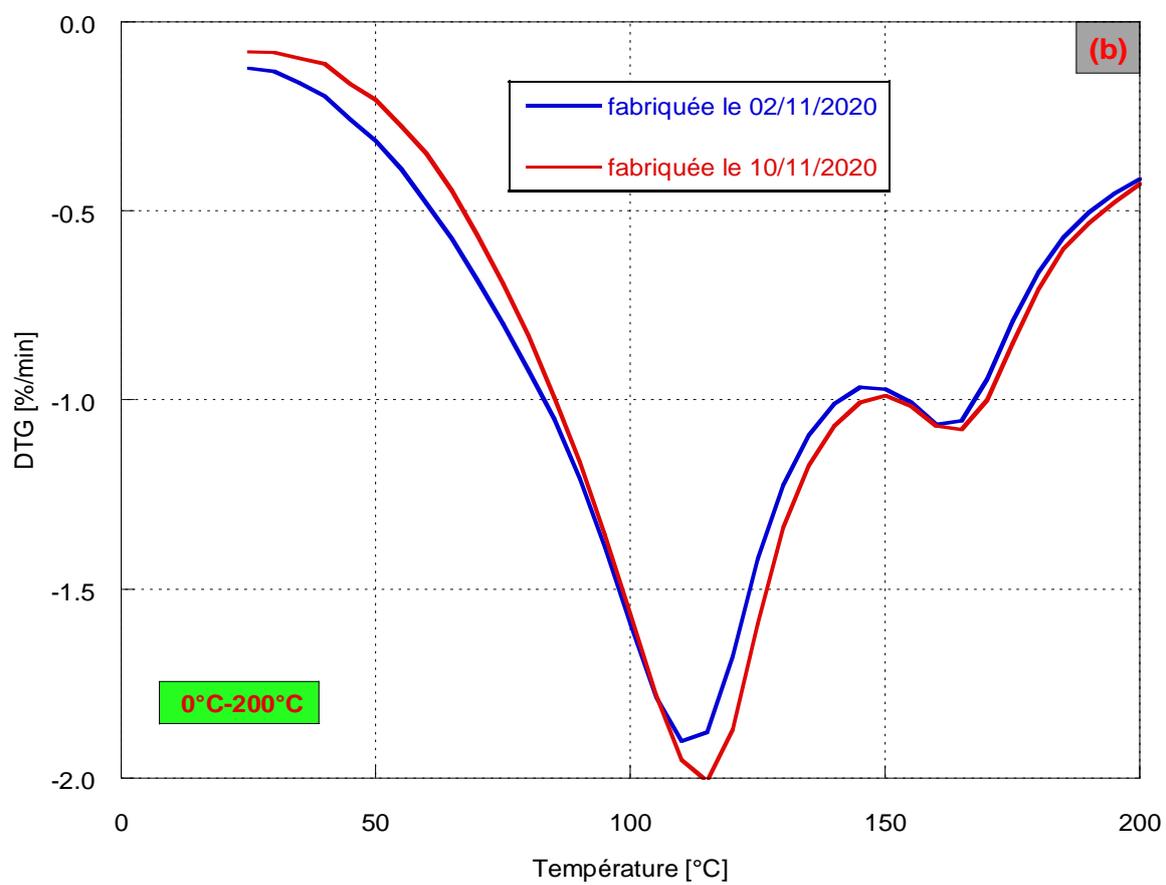
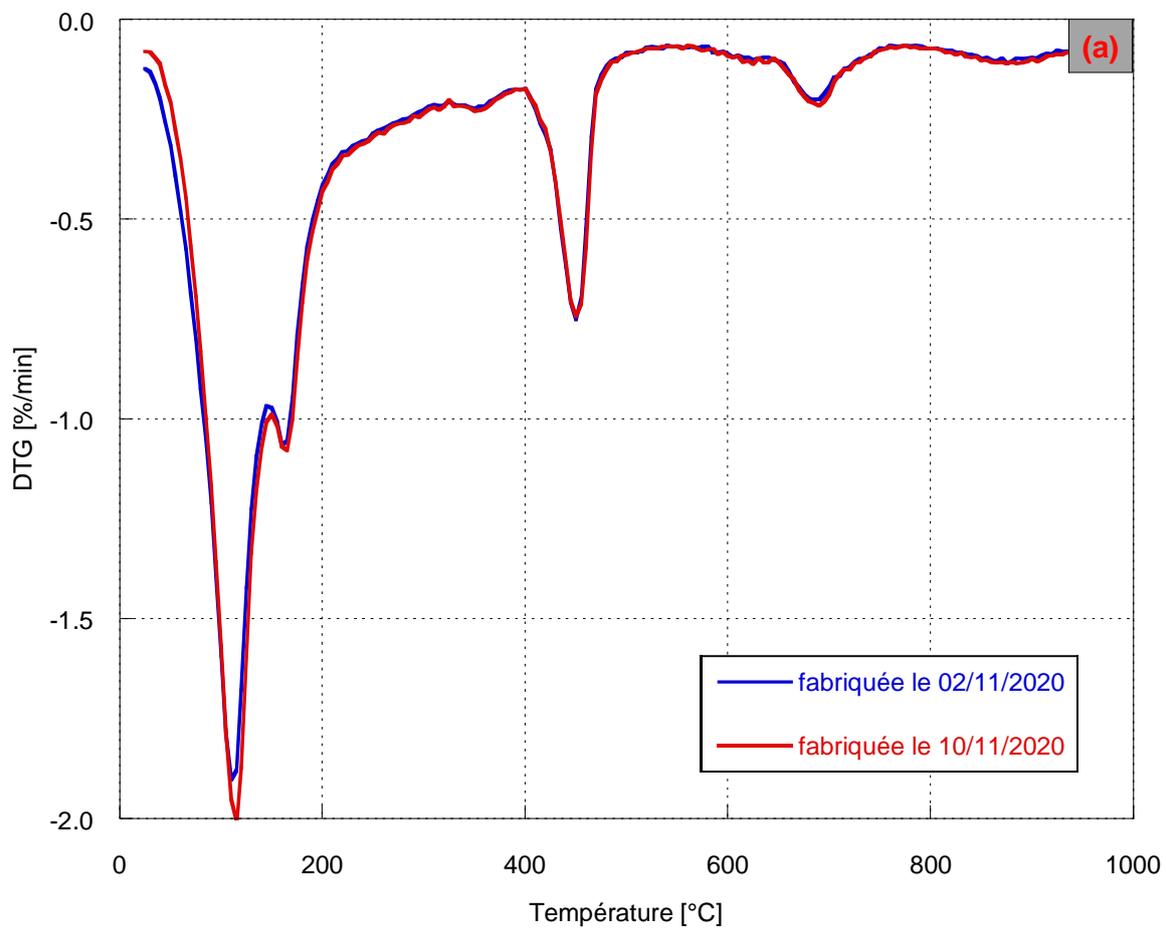


Figure 119- DTG des 3 échantillons appartenant à une même gâchée de la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% fabriquée le 10/11/2020 à l'âge de 182 jours (a), un zoom sur la plage 0°C -200°C (b) et un zoom sur la plage 350°C-500°C (c)

Homogénéité des gâchées et reproductibilité

Pour évaluer l'homogénéité des gâchées de pâte ainsi que la reproductibilité de la confection, deux pâtes de différentes gâchées à l'échéance 182 jours ont été analysées par ATG. La Figure 120(a) présente les courbes DTG des pâtes P30_S2-1F_0,4_A=1,2% appartenant à deux gâchées différentes à 182 jours. Une est fabriquée le 02/11/2020 et une autre est fabriquée le 10/11/2020. Les deux mesures sont pratiquement superposées avec une légère différence pour la teneur en eau libre, Figure 120(c). Ce résultat montre la reproductibilité des gâchées et du protocole utilisé.



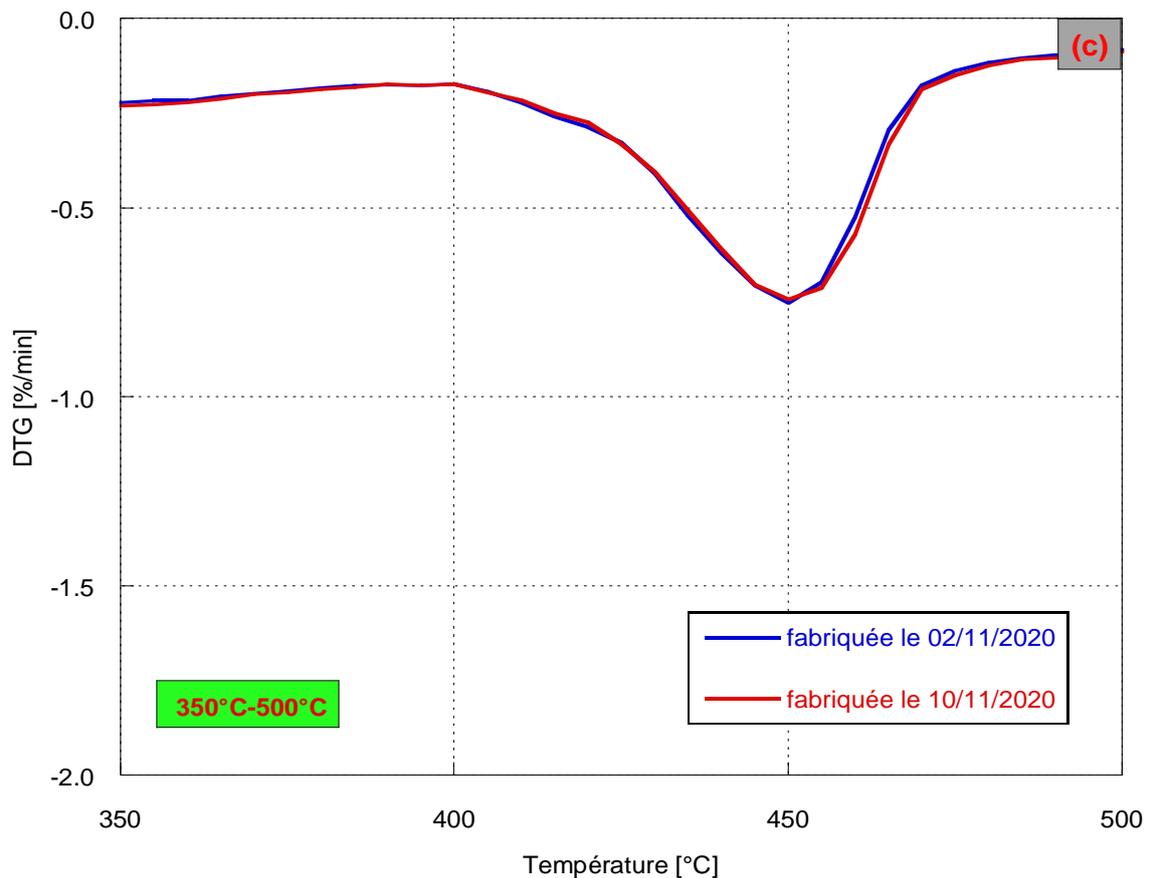


Figure 120- DTG des pâtes P30_S2-1F_0,4_A=1,2% appartenant à deux gâchées différentes, une fabriquée le 02/11/2020 et une autre fabriquée le 10/11/2020 à l'échéance de 182 jours

c) Formation des hydrates

La formation des hydrates se développe au cours de la maturation de la pâte. Les courbes DTG d'une série de la pâte à E/L=0,4 sont présentées dans l'ANNEXE V après 24 heures ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours; 28 jours; 56 jours, 91 jours et 182 jours de maturation. La Figure 121(a) et (b) présente les résultats à 24 heures et 28 jours d'hydratation. Au bout de 24 heures d'hydratation, Figure 121(a), les courbes DTG montrent la formation de produits hydratés tels que la portlandite, l'ettringite et le C-S-H. Le taux de portlandite (perte de masse entre 380°C-500°C) est plus élevé pour la pâte de référence (P0_0,4) contenant plus de clinker. A 28 jours de cure, d'autres phases sont visibles telles que les aluminates de calcium hydratés (probablement du C_4AH_{13}) voir Figure 121(b). Ces résultats montrent également la formation d'une quantité d'hydrates plus élevée dans la pâte de sédiment flash avec plastifiant A (P30_S2-1F_0,4_A=1,2%). Les spectres de DRX des pâtes à 28 jours, Figure 122, confirment ces résultats et montrent que les pâtes contenant les sédiments présentent des raies de plus forte intensité, en particulier pour l'ettringite.

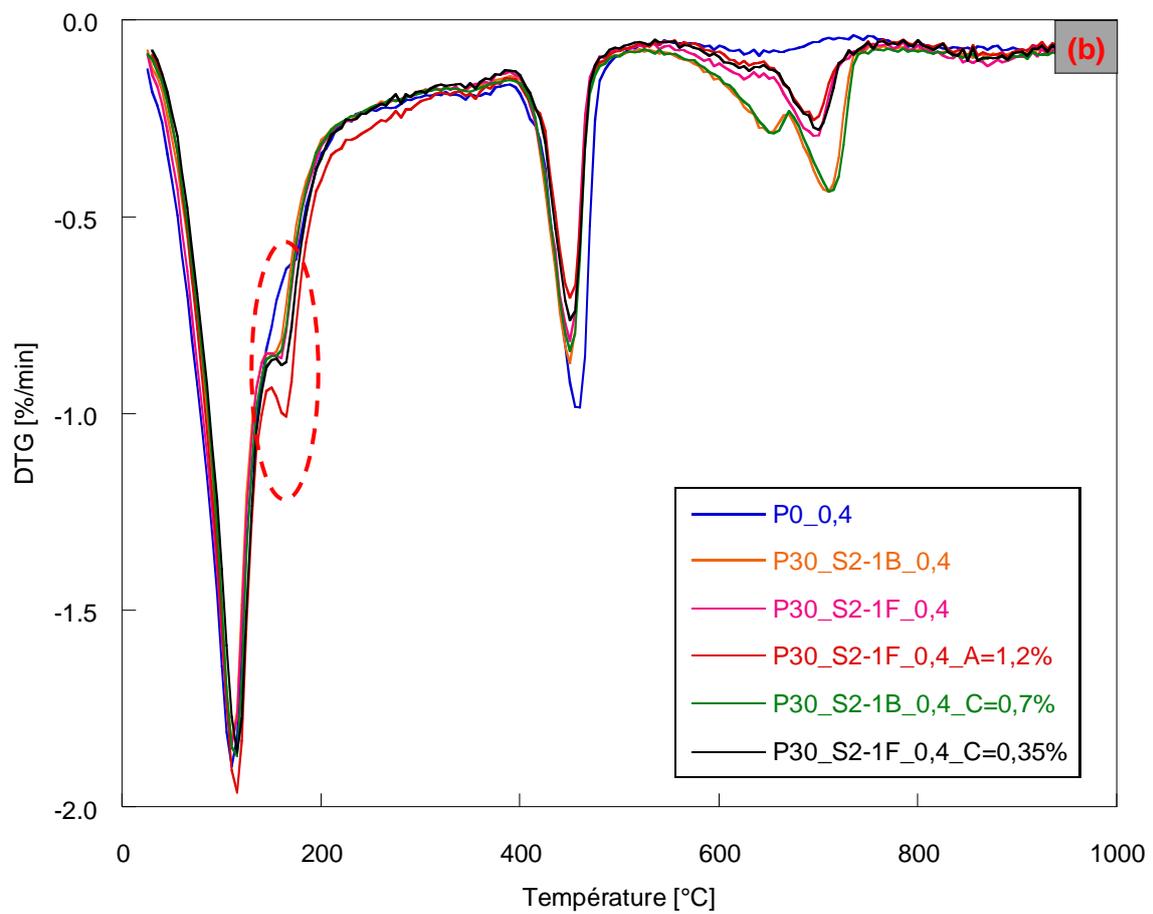
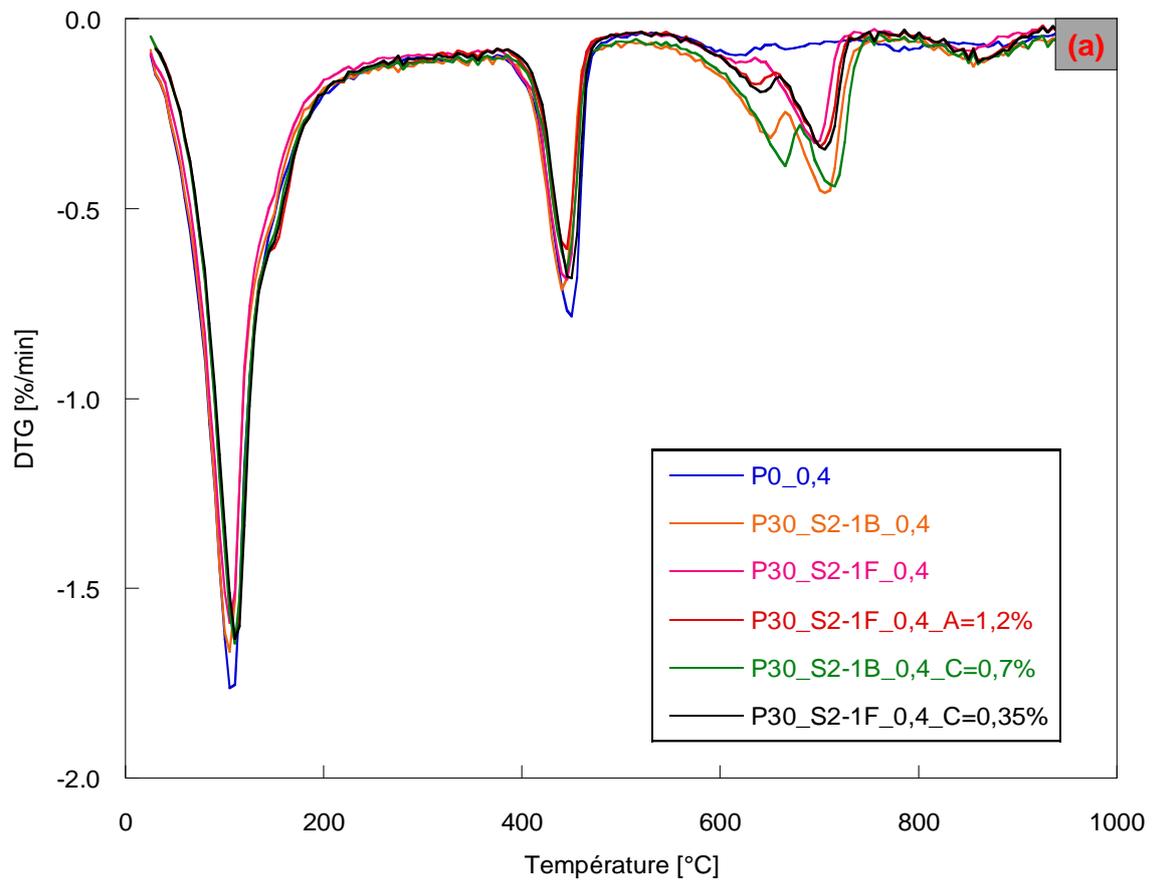


Figure 121- Différentielle de l'analyse TG des pâtes de liant à 24 heures (a) et à 28 jours (b)

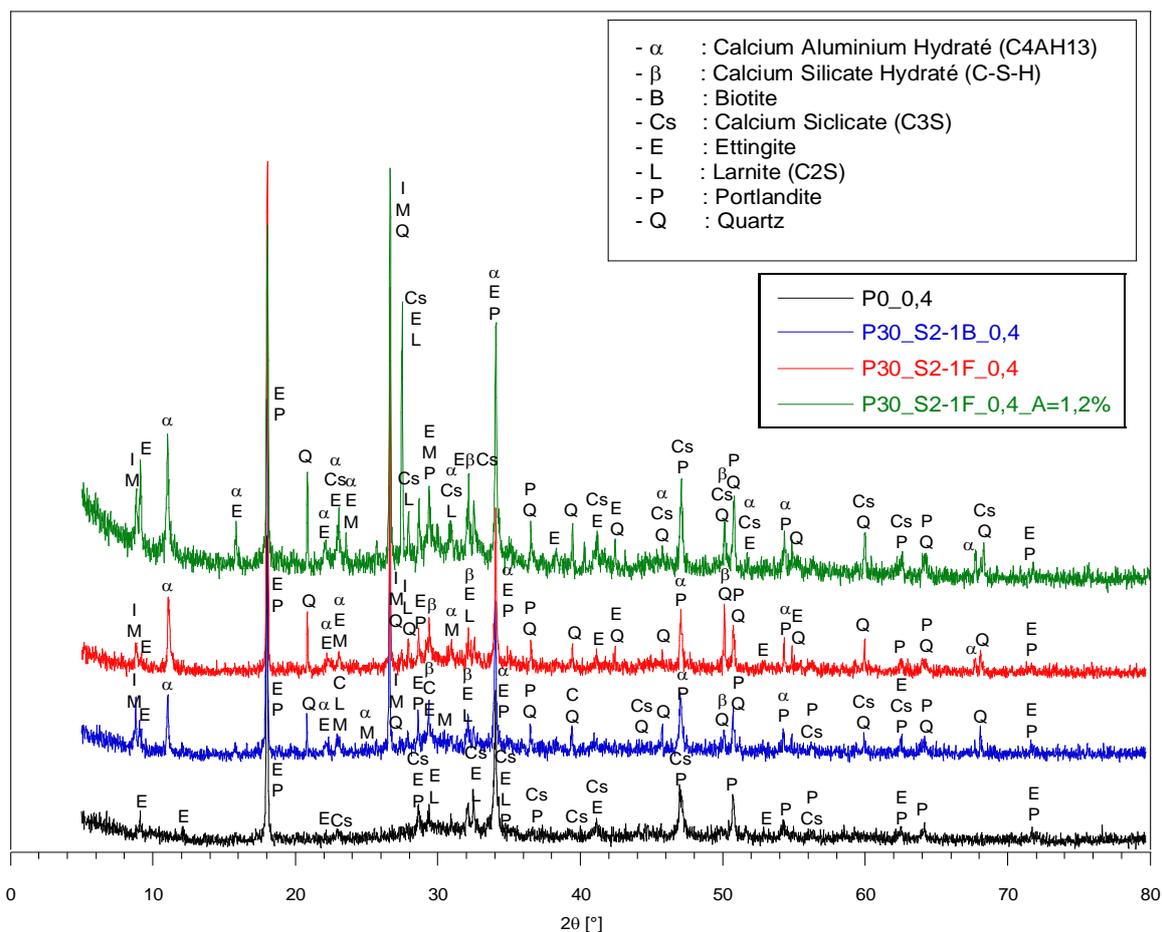


Figure 122- Spectres DRX des pâtes à 28 jours

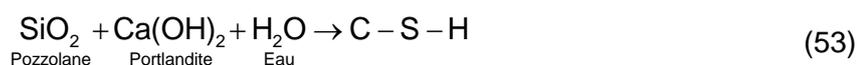
d) Quantification de l'eau liée et de la teneur en portlandite (TG-DTG)

Les teneurs en eau liée jusqu'à 350°C des pâtes à base de sédiments bruts et calcinés sont présentées dans le Tableau 40 et la Figure 123. L'évolution de la teneur en eau liée jusqu'à 350 °C de la pâte au jeune âge jusqu'à 182 jours est donnée dans la Figure 123(a). La Figure 123(b) présente un zoom de la teneur en eau liée jusqu'à 350°C des pâtes dans une plage de 24 h à 28 jours. La teneur en eau liée de la pâte (P30_S2-1F_0,4_A=1,2%) présente la plus forte valeur d'eau liée et ceci dès 7 jours d'hydratation. Cette teneur en eau liée est même plus élevée que celle correspondant à la pâte de référence (P0_0,4) et elle demeure plus élevée jusqu'à 182 jours d'hydratation. Sans la présence de plastifiant, la pâte à base de sédiment flash (P30_S2-1F_0,4) a une teneur en eau liée jusqu'à 350 °C plus importante que celle de la pâte à base de sédiment brut. Les pâtes avec le plastifiant C (P30_S2-1B_0,4_C=0,7%) et (P30_S2-1F_0,4_C=0,35%) donnent les teneurs en eau liée jusqu'à 350 °C très proche de celle des pâtes sans plastifiant (flash et brut). Dans le cas de la pâte à base de sédiment calciné au four statique P30_S2-1RR_5H_0,4 ; la teneur en eau liée jusqu'à 350 °C est plus élevée que celle de la pâte à base du sédiment brut mais moins élevée que celle de la pâte à base du sédiment flash. Elle signifie une plus faible réactivité chimique entre le sédiment issu de la calcination au four statique et le ciment en présence de l'eau.

Teneur en eau liée _{mesurée} [%]								
Pâte	1 j	3 j	7 j	14 j	28 j	56 j	91 j	182 j
P0_0,4	11,4	14,2	14,6	15,1	15,6	16,0	15,7	16,3
P30_S2-1B_0,4	8,7	11,3	12,5	12,3	12,5	13,3	13,0	13,3
P30_S2-1F_0,4	9,9	13,0	14,2	14,6	15,2	15,3	15,0	15,3
P30_S2-1RR_5H_0,4	-	12,1	12,5	12,9	-	-	-	-
P30_S2-1F_0,4_A=1,2%	10,4	13,5	15,1	16,1	16,3	17,1	-	16,7
P30_S2-1B_0,4_C=0,7%	8,4	10,8	12,0	11,8	12,5	12,1	13,2	13,7
P30_S2-1F_0,4_C=0,35%	10,3	12,8	13,6	14,6	14,7	15,4	-	15,6

Tableau 40- Teneur en eau liée de la pâte de ciment à base de sédiments entre 40 - 350 °C (la teneur en eau dans le sédiment brut est prise en compte)

Cependant, par rapport à la perte de masse entre 380 - 500 °C, les teneurs en portlandite des pâtes peuvent être calculées selon l'équation (34) dans la section 2.2.2.2. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 41 et visualisés dans la Figure 124 pour les teneurs en portlandite des pâtes jusqu'à 182 jours et 28 jours. Les résultats montrent que la pâte de référence (P0_0,4) contient la teneur en portlandite la plus élevée, ce qui peut être expliqué par la forte teneur en clinker. Par ailleurs, la pâte P30_S2-1F_0,4_A=1,2% contient la plus faible teneur en Ca(OH)₂ et ceci pour toutes les échéances. Ce constat peut être expliqué par la consommation de Ca(OH)₂ par effet pouzzolanique entraînant la formation d'autres hydrates, voir l'équation (53). En outre, dans le cas de la pâte à base de sédiment de la calcination au four statique P30_S2-1RR_5H_0,4 ; la consommation de portlandite est autant que celle de la pâte P30_S2-1B_0,4 de 3 jours jusqu'au 28 jours. Ce résultat est en accord avec le résultat de la teneur en eau liée qui souligne la pauvre réactivité et l'apport de CaO par le sédiment suite à la calcination.



Teneur en Ca(OH) ₂ , mesurée [%]								
Pâte	1 j	3 j	7 j	14 j	28 j	56 j	91 j	182 j
P0_0,4	14,6	18,5	19,2	19,7	20,4	21,2	21,4	22,7
P30_S2-1B_0,4	12,9	15,6	16,7	16,7	16,7	17,2	17,4	17,6
P30_S2-1F_0,4	12,3	14,8	15,2	14,9	15,4	15,4	15,3	15,9
P30_S2-1RR_5H_0,4	-	15,1	15,7	16,0	-	-	-	-
P30_S2-1F_0,4_A=1,2%	10,4	12,9	13,6	14,2	14,1	14,8	-	15,2
P30_S2-1B_0,4_C=0,7%	12,1	15,1	16,1	16,4	16,9	16,9	17,2	17,7
P30_S2-1F_0,4_C=0,35%	11,6	13,8	13,8	14,6	14,5	14,8	-	15,5

Tableau 41- Teneur en portlandite de la pâte de référence et de la pâte à base de sédiments (valeurs mesurées)

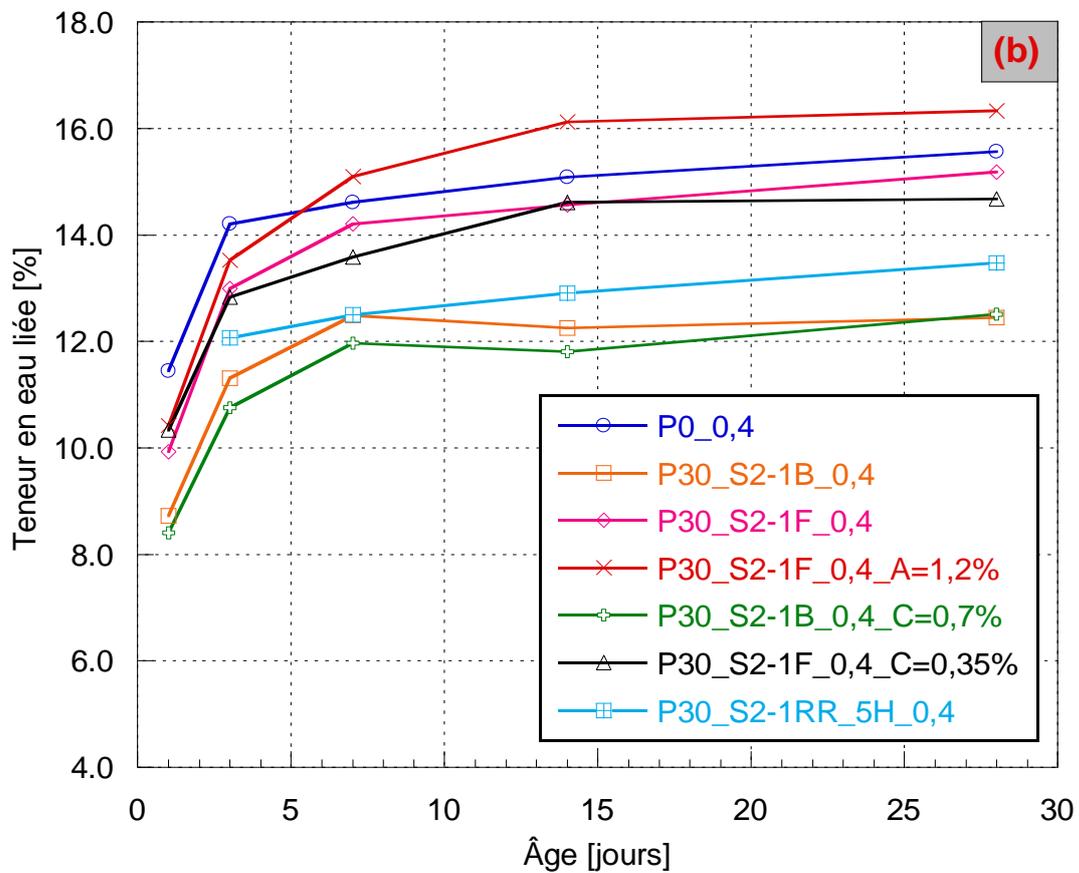
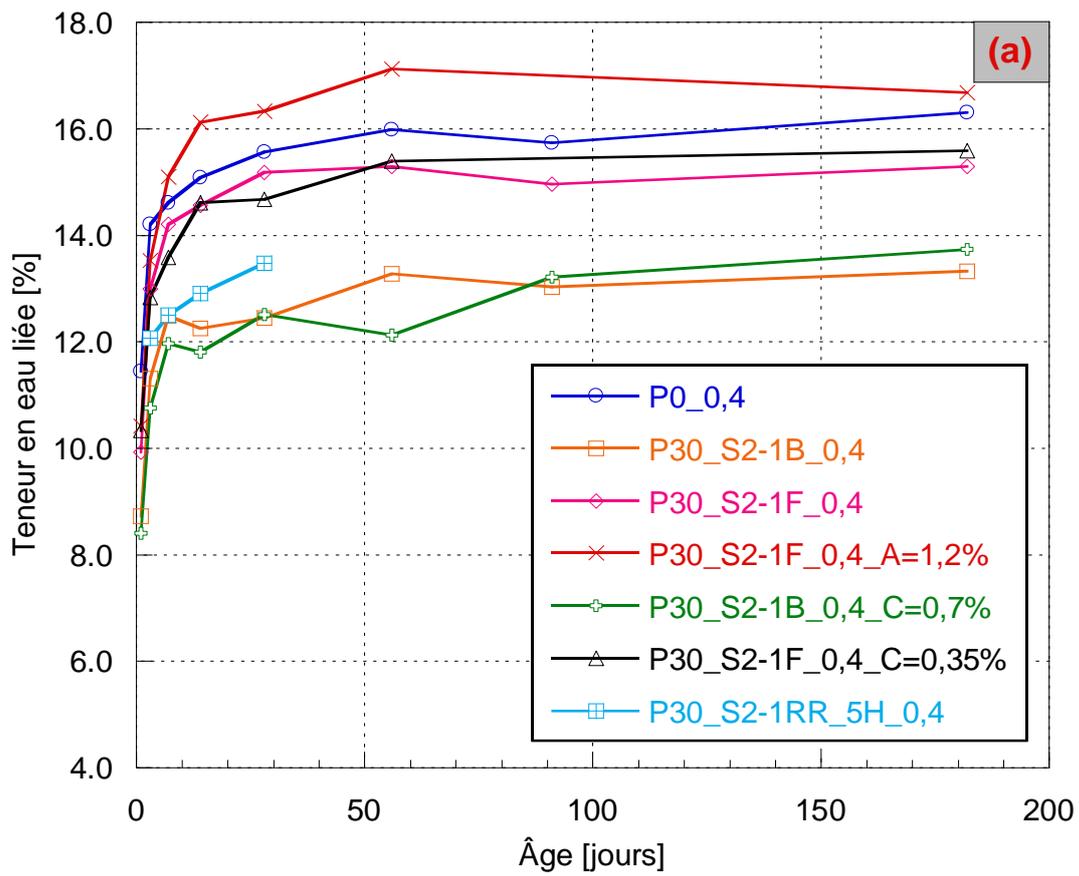


Figure 123- Evolution de la teneur en eau liée de la pâte de ciment à base de sédiments brut, flash et calciné de 24 heures à 182 jours (a), zoom sur la période 24 h - 28 jours (b)

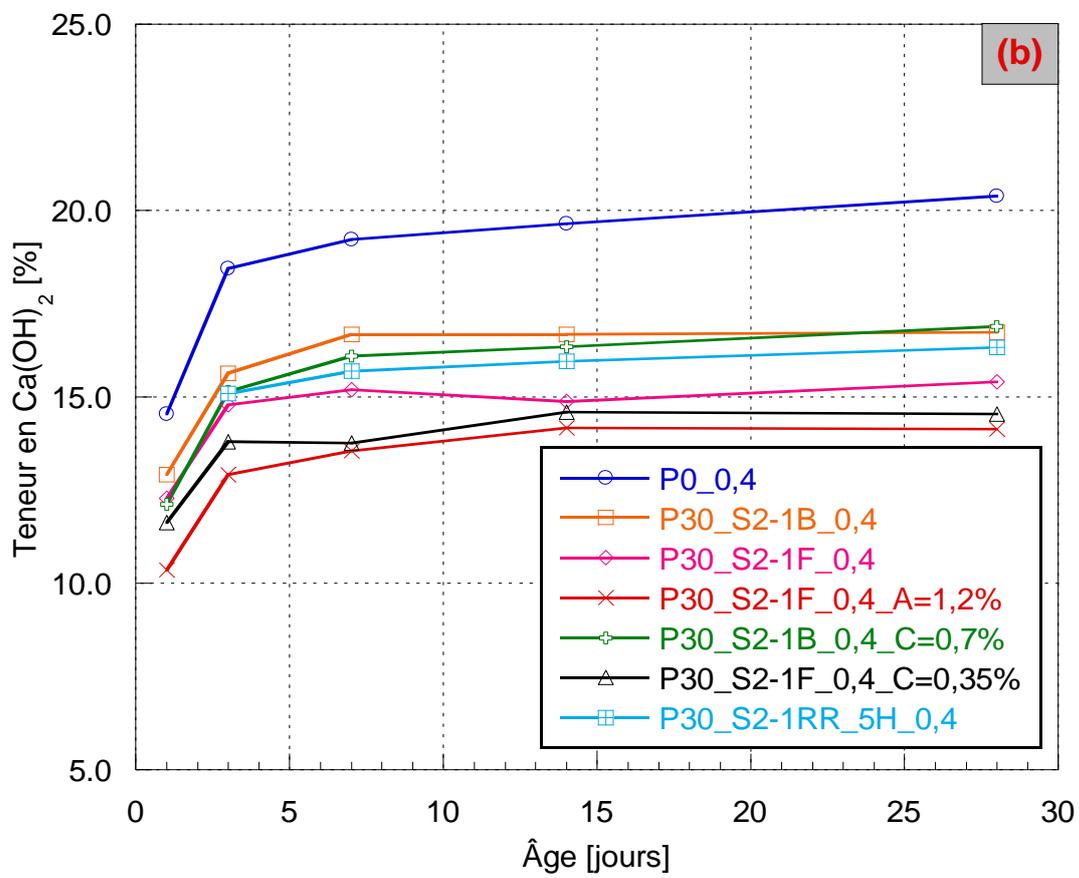
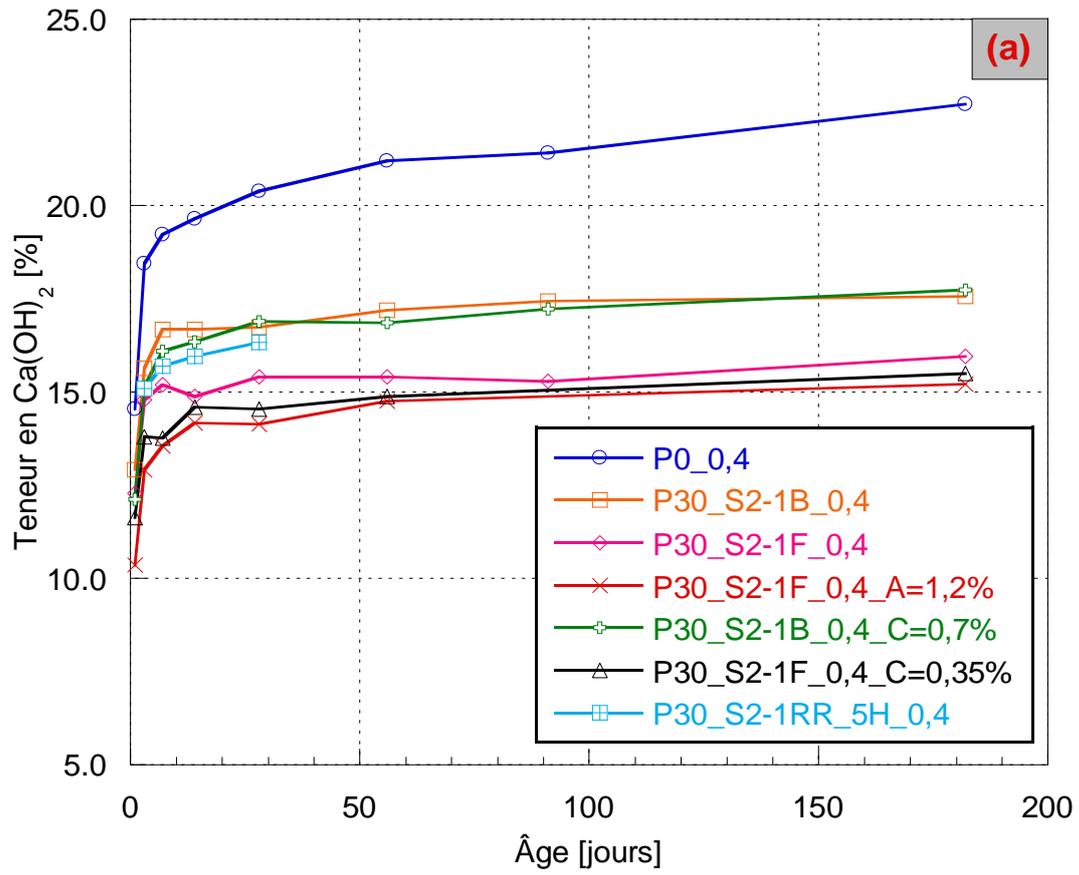


Figure 124- Evolution de la teneur en portlandite de la pâte de ciment à base de sédiments brut, flash et calciné de 24 heures à 182 jours (a), zoom sur la période 24 h - 28 jours (b)

e) Corrélation entre résistance à la compression et teneur en eau liée

La Figure 125 montre la corrélation entre la résistance à la compression des mortiers et la teneur en eau liée des pâtes pour les 6 formulations. Majoritairement, les résultats portent une bonne corrélation entre la résistance à la compression des mortiers et la teneur en eau liée sauf le **P30_S2-1F** et le **P30_S2-1B_C=0,7%**.

En utilisant le plastifiant C, il n'y a pas l'évolution de la quantité d'eau liée de pâte en comparant avec celle sans plastifiant. Aucune réactivité n'a pu être développée par ce type de plastifiant. Par contre, l'évolution de résistance à la compression est observée.

Avec le plastifiant A, **P30_S2-1F_A=1,2%**, la teneur en eau liée est très surprenante. Elle est beaucoup plus élevée que celle de référence ce qui explique significativement la formation des hydrates qui peuvent être déshydroxylés avant 350°C. Le développement de la résistance de ce mortier est moins important que le mortier de référence au jeune âge mais il est comblé plus tard et celui-ci peut être relié au retard d'hydratation produit par le plastifiant A.

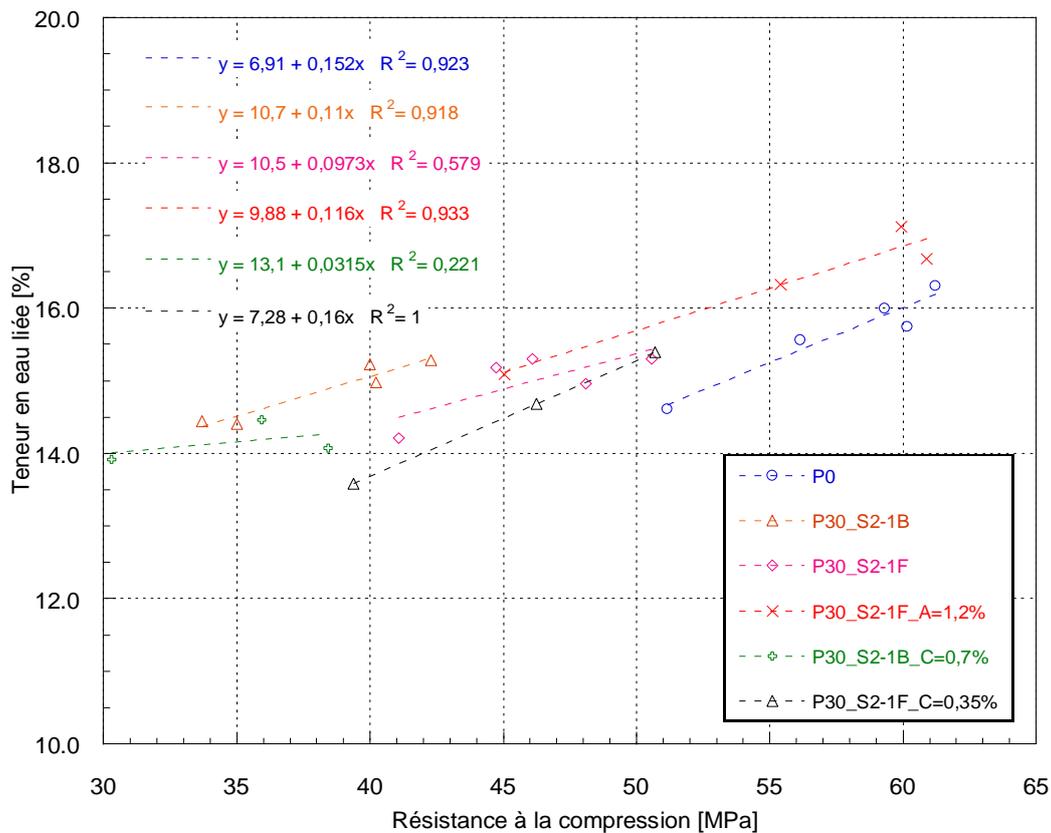


Figure 125- Corrélation entre la résistance à la compression des mortiers et la teneur en eau liée des pâtes

4.3.Conclusion

Dans cette partie, les réactivités d'un mélange modèle, de la pâte, et du mortier et l'influence du mode de calcination sur la réactivité ont été observées. La consommation de la chaux hydratée du mélange modèle contenant le sédiment a été mesurée par deux méthodes, l'essai Chapelle et le test R3. La mesure de la réactivité sur le sédiment calciné est difficile car les deux méthodes ont parfois donné des résultats contradictoires. Par contre, le test R3 montre que la réactivité du sédiment calciné au four flash à 700 °C est similaire à celle des cendres volantes et mieux que celle du sédiment brut et calciné au four standard. Pour la pâte, la réactivité a été mesurée en suivant l'hydratation et la teneur en portlandite grâce aux analyses thermogravimétriques. La sensibilité de la pâte cimentaire au plastifiant utilisé a été trouvée. Concernant le mortier, le test de calorimétrie a été réalisé et le mortier à base du sédiment calciné au four flash avec le plastifiant A a la réaction pouzzolanique la plus importante.

Chapitre 5 :

**Influence de l'ajout de sédiment brut
et calciné sur le comportement
mécanique et les variations
dimensionnelles du mortier durci**

Chapitre 5: Influence de l'ajout de sédiments brut et calciné sur le comportement mécanique et les variations dimensionnelles du mortier durci

5.1.Introduction

Dans ce chapitre, le comportement mécanique du mortier est étudié à travers des essais mécaniques comme la mesure des résistances à la flexion et compression, la mesure de la résistance à la traction et la mesure du module élastique dynamique. Pour la variation dimensionnelle (le retrait) du mortier, deux types de conservation des éprouvettes ont été étudiés pour déterminer le retrait total et le retrait endogène.

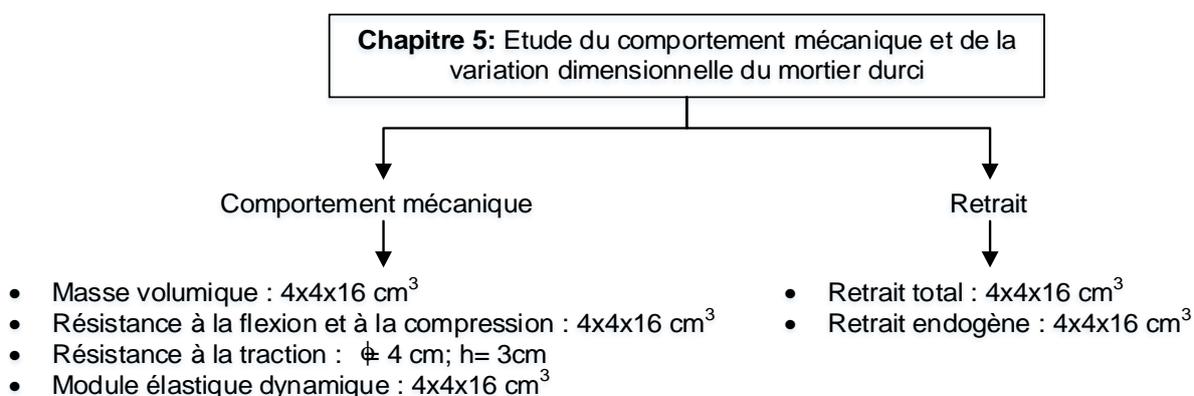


Figure 126- Essai pour l'étude du comportement mécanique et du retrait du mortier durci

5.2.Résultats et discussion

5.2.1.Influence de l'incorporation du sédiment sur les résistances à la flexion et compression

5.2.1.1. Résistance à la flexion

La Figure 127 présente l'évolution de la résistance en flexion des mortiers au cours du temps. La Figure 128 présente l'évolution relative de la résistance à la flexion par rapport au mortier témoin.

Pour toutes les échéances, la résistance en flexion des mortiers à base de sédiment est toujours inférieure à celle du mortier de référence. En général, la résistance à la flexion des mortiers étudiés augmente en fonction de l'âge mais a une tendance à baisser légèrement à long terme (182 jours), Figure 127. Les résultats montrent que la résistance en flexion du mortier avec du sédiment flash **M30_S2-1F_0,5** est plus élevée que celle du mortier avec du sédiment brut **M30_S2-1B_0,5** à 28 jours. C'est-à-dire, 7,11 MPa contre 5,99 MPa ce qui correspond à 82,3 % contre 69,4 % de la résistance en flexion du mortier de référence **M0_0,5**,

Figure 128. Dans le cas où les plastifiants (A et C) sont ajoutés, une forte augmentation de la résistance en flexion est remarquée entre 7 jours et 28 jours mais les meilleures résistances sont obtenues avec le plastifiant A **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et, à 56 jours, elles peuvent atteindre jusqu'à 95,3 % celle du mortier de référence **M0_0,5**. Pour les 2 mortiers qui contiennent le plastifiant C, bien que ses maniabilités sont proches de celle de **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**, ils ne donnent pas des résistances mécaniques aussi élevées, ni en flexion ni en compression.

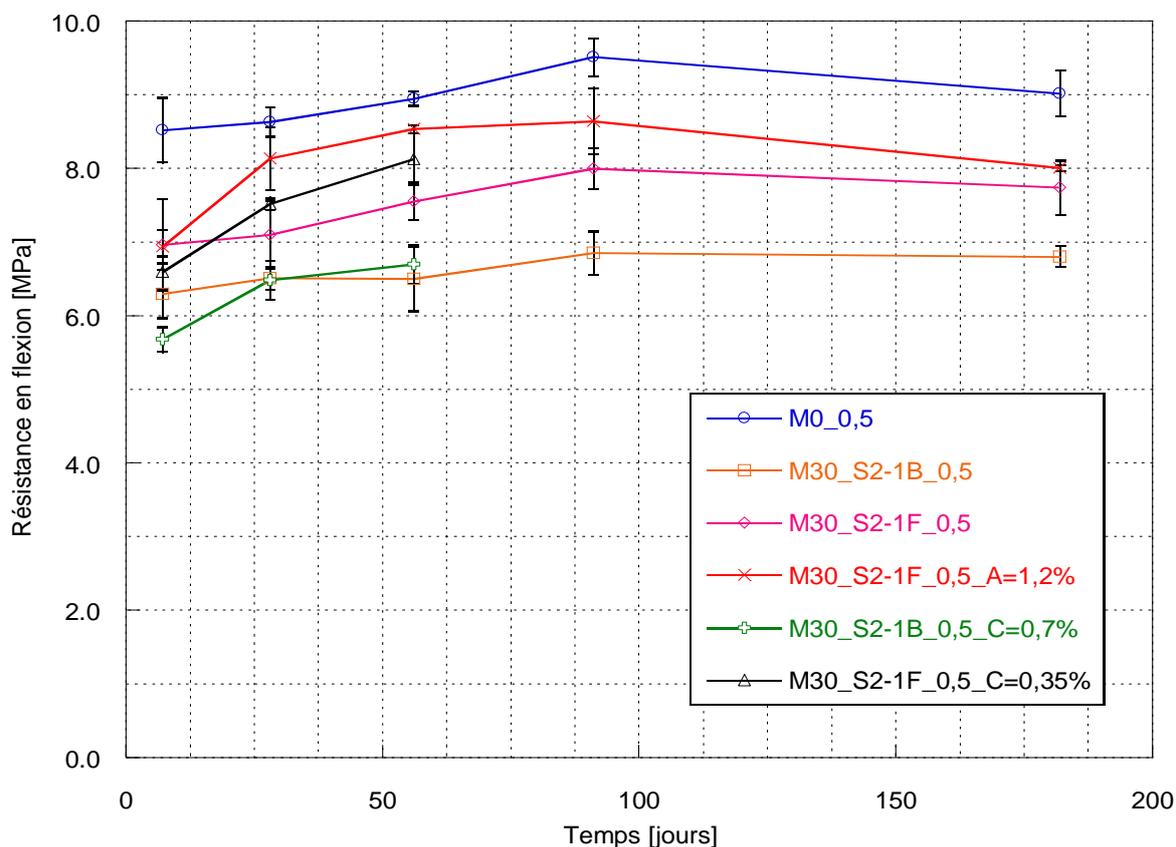


Figure 127- Résistance en flexion des mortiers à base de sédiments comparés à celle du mortier de référence (E/L=0,5)

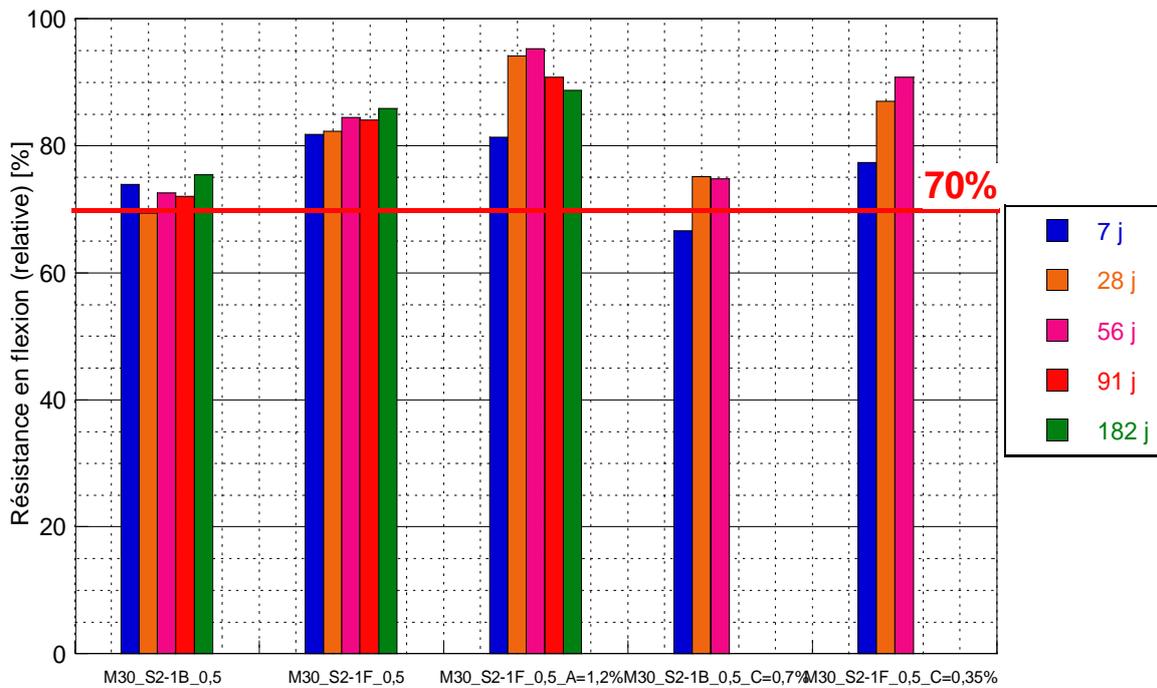


Figure 128- Rapport de la résistance en flexion des mortiers sur celle du mortier de référence en fonction du temps

5.2.1.2. Résistance à la compression

L'évolution de la résistance à la compression des mortiers est présentée dans les graphes de la Figure 129. En général, la résistance à la compression du mortier augmente en fonction du temps ce qui est prévisible. Quand le ciment est 30% substitué par le sédiment, une chute de résistance a lieu. Pour expliquer cette conséquence, le rapport entre la résistance à la compression des mortiers à base de sédiment et la résistance à la compression du mortier de référence (R_{ci}/R_0) est calculé et présenté dans le graphe Figure 130. Pour le mortier avec 30% de substitution du ciment par le sédiment brut **M30_S2-1B_0,5**, la résistance à la compression chute à une valeur inférieure à 70% pour toutes les échéances, ceci peut être expliquée par la microstructure du mortier et notamment sa porosité. A 28 jours de cure, la chute de résistance à la compression du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** est quasiment négligeable de l'ordre de 1,4% alors que pour les mortiers **M30_S2-1B_0,5** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** ; **M30_S2-1F_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**, elle est de 37,7% ; 36,1% ; 20,4% et 17,6% respectivement. De plus, à partir de 28 jours, dans le cas du plastifiant A **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**, la résistance est développée et atteint une valeur très proche de celle du mortier de référence.

En regardant la résistance à la compression à 28 jours, le mortier à base de 30% du sédiment flash développe une résistance égale à environ 80% de celle du mortier de référence. Dans le travail de Snellings en 2017, quand le mortier est substitué par 30% du sédiment flash calciné à 865°C, la résistance à la compression développée est de 72,8% à 28 jours (Snellings et al., 2017).

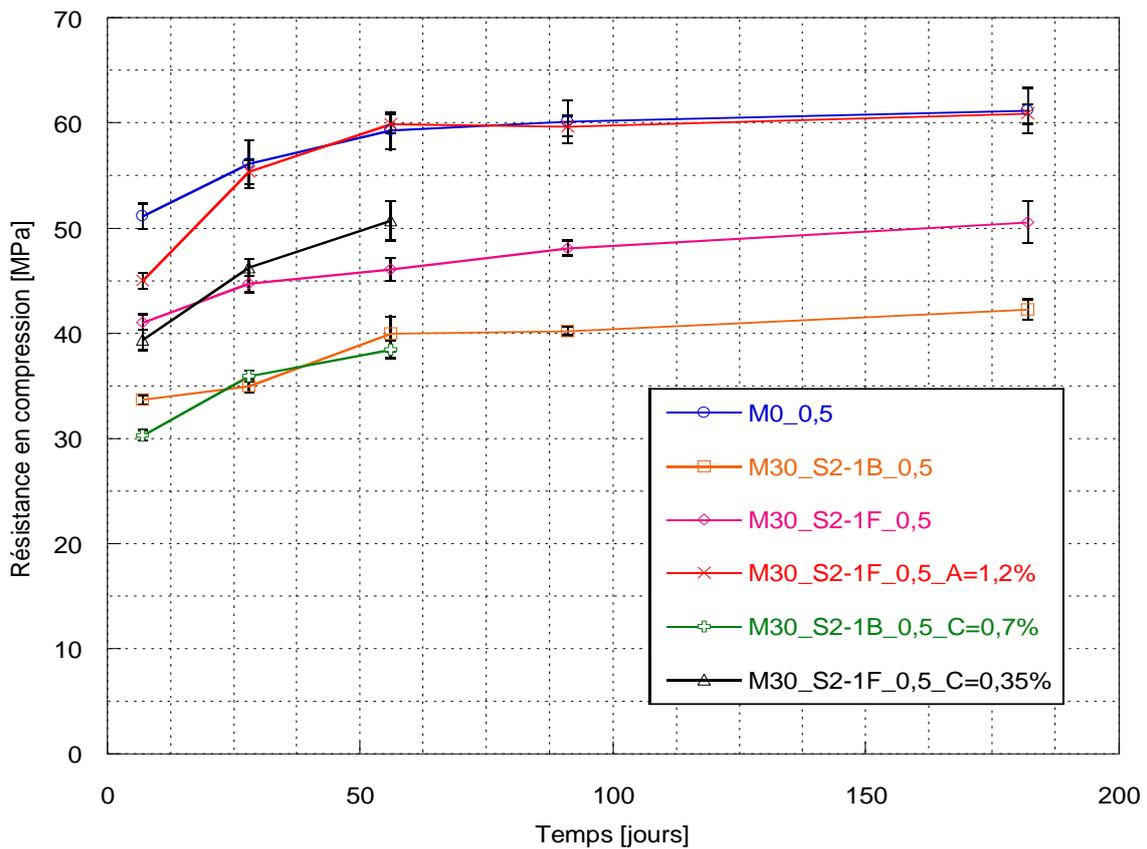


Figure 129- Evolution au cours du temps de la résistance à la compression des mortiers à base de sédiments en comparaison avec celle du mortier de référence (E/L=0,5)

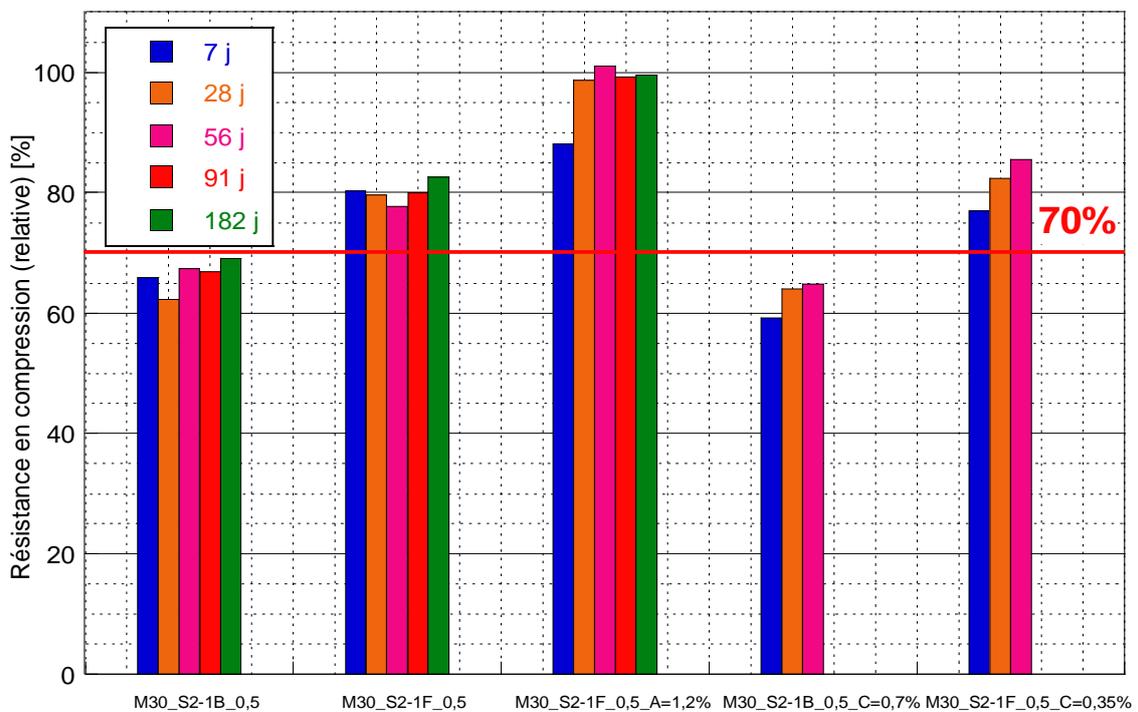


Figure 130- Rapport de la résistance à la compression des mortiers sur celle du mortier de référence en fonction du temps

La Figure 131 présente les résultats de la résistance à la compression des mortiers à base de sédiment à 28 jours en les comparant aux classes de résistance du ciment 32,5N ; 42,5N et 52,5N. Les résultats montrent que les mortiers à base de sédiment brut (sans ou avec plastifiant C) sont de classe 32,5N tandis que les mortiers à base de sédiment flash (sans ou avec plastifiant C) sont de classe 42,5N. Par contre, avec 1,2% de plastifiant A, le mortier à base de sédiment flash développe une résistance à la compression semblable à celle du mortier témoin (100% du ciment portland) qui correspond bien à la classe 52,5N.

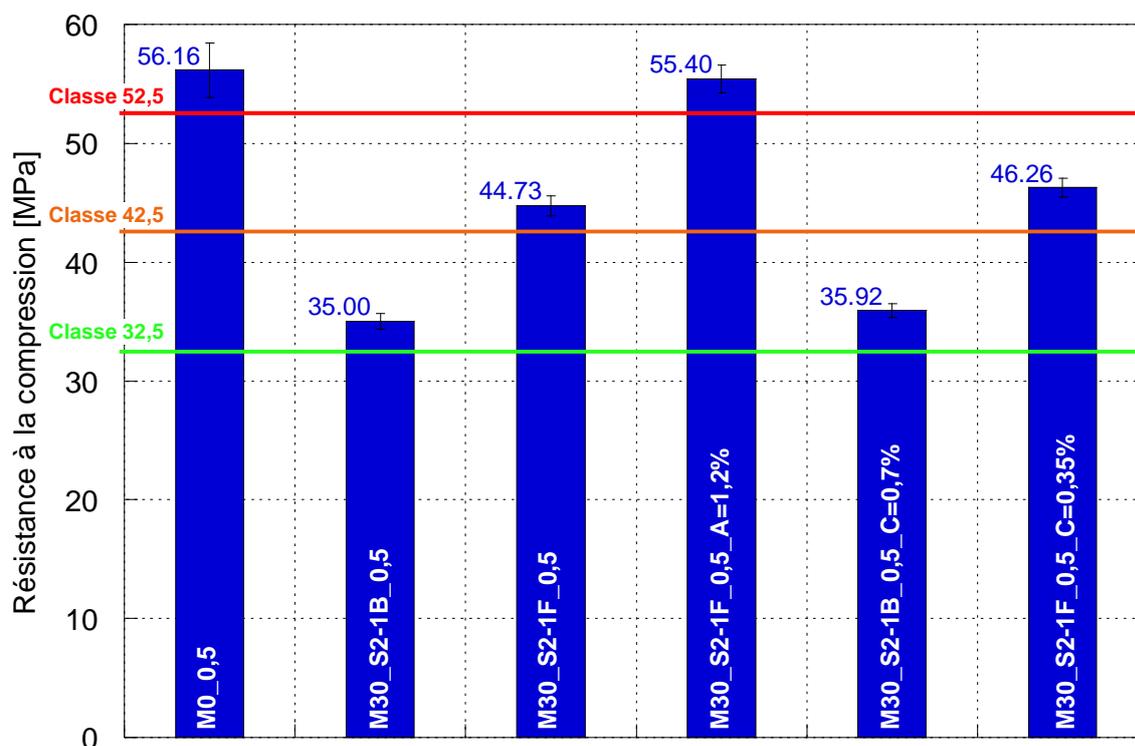


Figure 131- Résistance à la compression des mortiers à 28 jours en comparant aux classes de résistance du ciment 32,5N ; 42,5N et 52,5N

a) Influence du plastifiant sur la résistance à la compression

La Figure 132 présente la résistance à la compression du mortier à 28 jours en fonction de la quantité de plastifiant ajouté (plastifiant A et C). Le rôle de plastifiant est de rapprocher la maniabilité du mortier frais avec sédiment de celui du mortier témoin. Le résultat montre que les deux n'ont pas le même effet sur la résistance à la compression.

Pour un même affaissement, dans le cas des mortiers à base de sédiment flash, le mortier avec le plastifiant A **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** donne une résistance à la compression plus élevée que celle du mortier avec le plastifiant C **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** et comparable avec celle du mortier témoin **M0_0,5**. Les résultats des analyses ATG et DRX montrent des différences dans la microstructure dues au développement de différents hydrates. En effet avec le plastifiant A, un retard de prise plus important est observé ainsi que la présence plus importante d'aluminates de calcium hydraté.

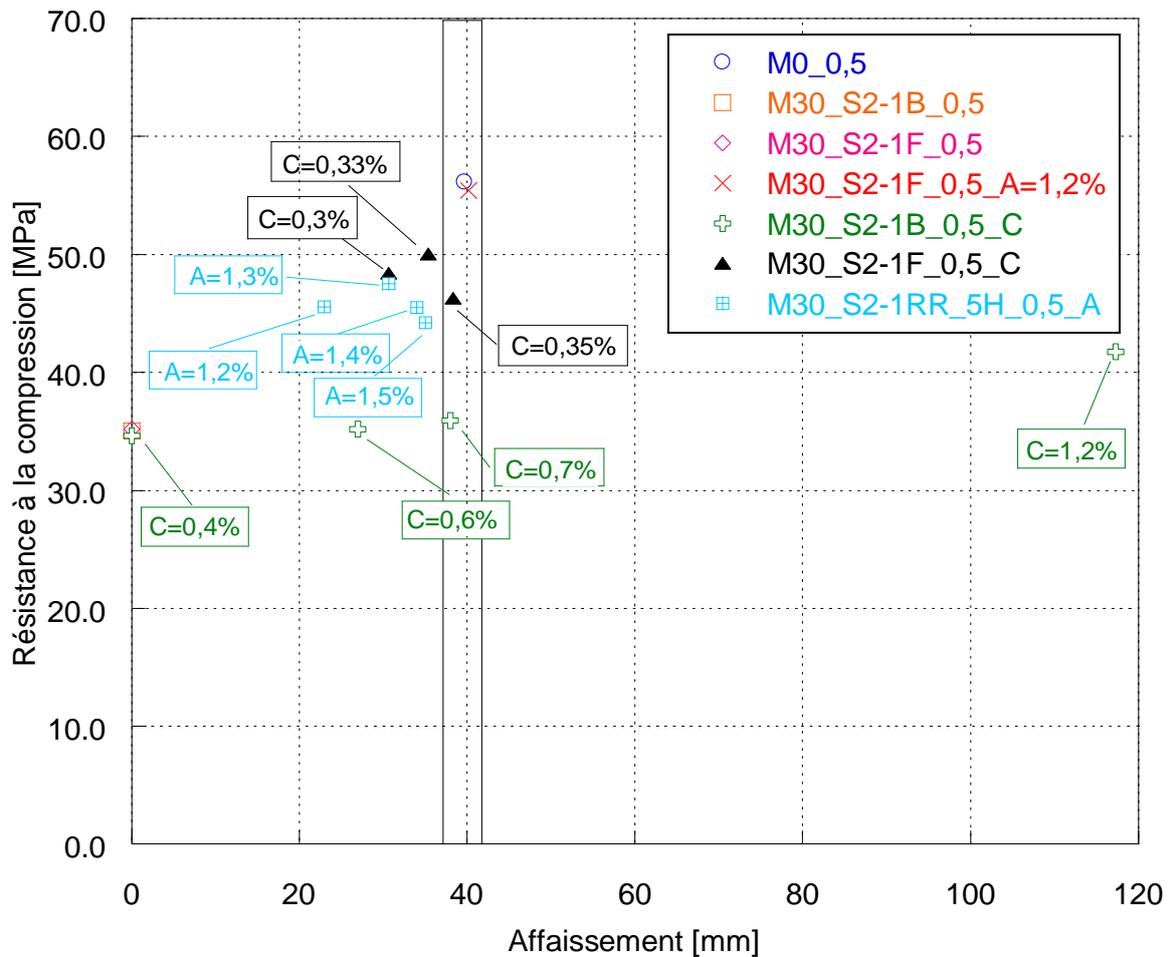


Figure 132- Résistance à la compression du mortier à 28 jours en fonction de l'affaissement selon la quantité de plastifiant ajouté (A et C)

b) Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression

L'étude de l'influence du rapport E/L= 0,5 ; 0,55 et 0,6 sur la résistance à la compression a été réalisée. Les résistances à la compression aux rapports E/L= 0,55 et E/L= 0,6 du mortier **M0** ; **M30_S21B** et **M30_S2-1F** sont présentées dans les Tableau 42 et Tableau 43 respectivement. Le développement de la résistance en fonction du temps est notable. Une diminution de la résistance (pour les 3 types de mortiers) est observée quand le rapport E/L augmente, ce qui est prévisible, Figure 133.

Type de mortier	7 jours	28 jours	56 jours	91 jours	182 jours
M0_0,55	44,9±1,0	52,0±2,6	54,4±2,4	55,6±1,0	56,9±1,9
M30_S2-1B_0,55	28,4±1,0	32,5±1,5	35,0±1,4	37,3±0,6	39,4±1,2
M30_S2-1F_0,55	36,9±1,1	41,4±1,4	43,8±1,7	45,7±1,1	47,9±1,2

Tableau 42- Résistance à la compression des mortiers à E/L=0,55 en [MPa]

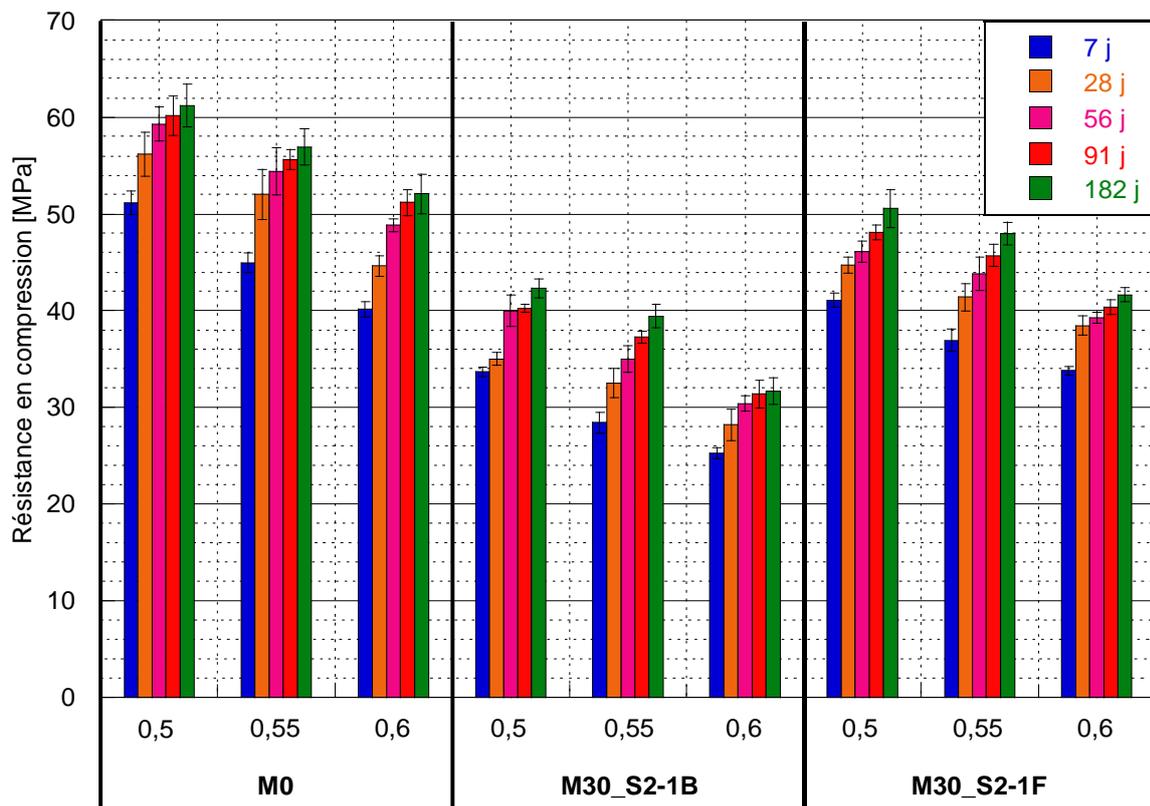


Figure 133- Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge du mortier et de son rapport E/L

Type de mortier	7 jours	28 jours	56 jours	91 jours	182 jours
M0_0,6	40,1±0,8	44,6±1,1	48,8±0,7	51,2±1,3	52,1±2,0
M30_S2-1B_0,6	25,3±0,6	28,2±1,6	30,4±0,8	31,4±1,4	31,7±1,4
M30_S2-1F_0,6	33,8±0,5	38,5±1,0	39,3±0,6	40,4±0,8	41,6±0,7

Tableau 43- Résistance à la compression des mortiers à E/L=0,6 en [MPa]

Pour comprendre l'influence du rapport E/L sur la résistance mécanique, la résistance à la compression du mortier à E/L=0,5 est considérée comme la référence. Les rapports relatifs entre la résistance à la compression du mortier avec différents rapports E/L et celle du mortier avec E/L= 0,5 ont été calculés et présentés dans le Tableau 44. Les histogrammes des Figure 134 ; Figure 135 et Figure 136 représentent ces rapports relatifs pour les mortiers **M0** ; **M30-S1-B** et **M30-S2-1F** respectivement. Les résultats montrent que la chute de la résistance du mortier **M30_S2-1F** est moins importante que les autres mortiers (avec sédiment brut, sans sédiment). Par exemple, à 7 jours, les rapports de résistance du mortier **M0** sont 87,9 % (E/L= 0,55) et 78,5 % (E/L= 0,6), et du mortier **M30_S2-1B** sont 84,3 % (E/L= 0,55) et 75,1 % (E/L= 0,6). Par contre, les rapports pour le mortier **M30_S2-1F** sont 89,9 % (E/L= 0,55) et 82,3 % (E/L= 0,6). En conclusion, l'effet du rapport E/L est moins important sur le mortier avec le sédiment flash **M30_S2-1F**.

E/L	M0		M30_S2-1B		M30_S2-1F	
	0,55	0,60	0,55	0,6	0,55	0,6
7 jours	87,87	78,46	84,33	75,06	89,93	82,32
28 jours	92,64	79,50	92,90	80,63	92,52	86,02
56 jours	91,72	82,33	87,43	75,99	95,03	85,16
91 jours	92,43	85,07	92,65	78,00	95,03	83,90
182 jours	92,99	85,09	93,19	74,93	94,80	82,33

Tableau 44- Rapport entre la résistance à la compression du mortier à E/L (0,55 et 0,6) et la résistance à la compression du mortier à E/L=0,5 pour les mortiers M0 ; M30_S2-1B et M30_S2-1F

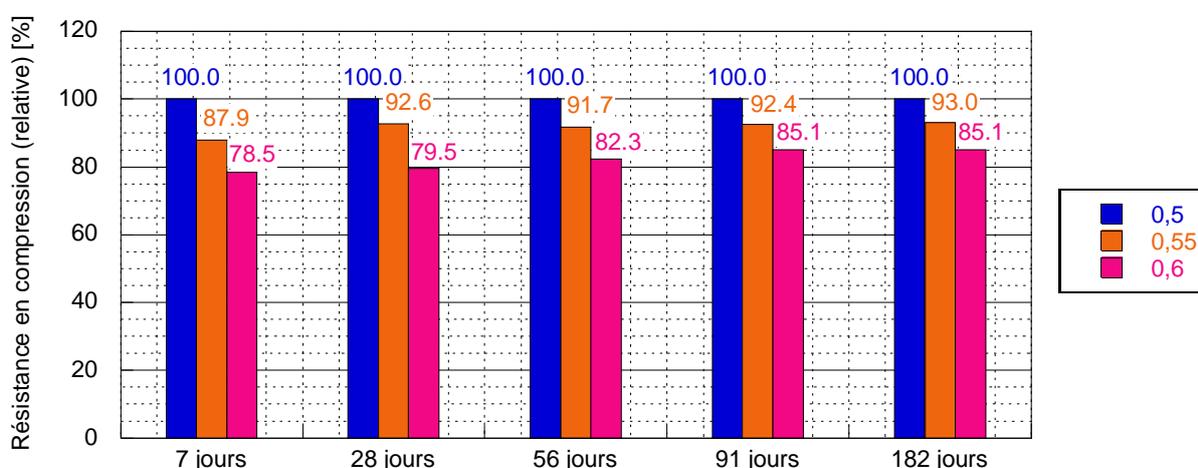


Figure 134- Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression relative du mortier de référence (M0)

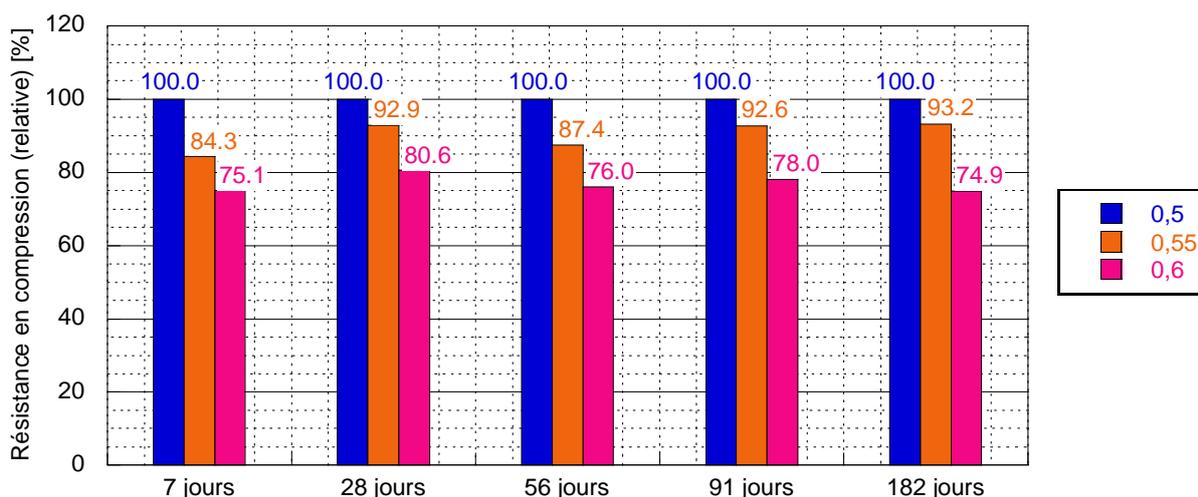


Figure 135- Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression relative du mortier à base de sédiment brut (M30_S2-1B)

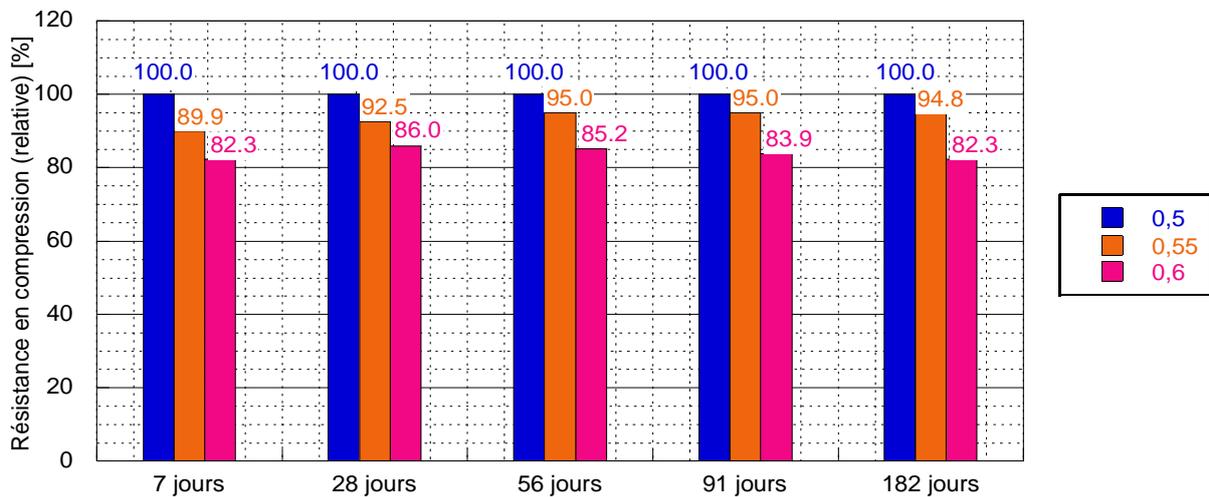


Figure 136- Influence du rapport E/L sur la résistance à la compression relative du mortier à base de sédiment flash (M30_S2-1F)

c) Corrélation entre la résistance à la compression et la masse volumique du mortier

La Figure 137 présente la corrélation entre les résistances à la compression et les masses volumiques des mortiers. Le résultat montre des bonnes corrélations entre ces deux paramètres soit une valeur de $R^2= 0,80$ pour les éprouvettes saturées (éprouvettes d'essai pour la porosité accessible à l'eau) et une valeur de $R^2= 0,82$ pour les éprouvettes non-saturées (éprouvettes d'essai pour la résistance à la flexion et compression).

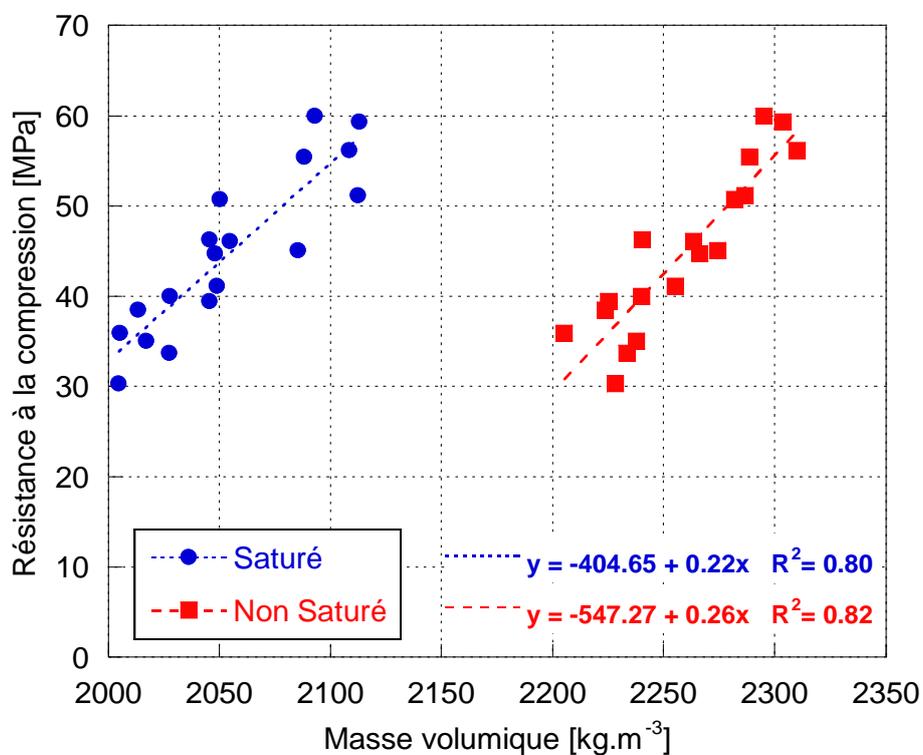
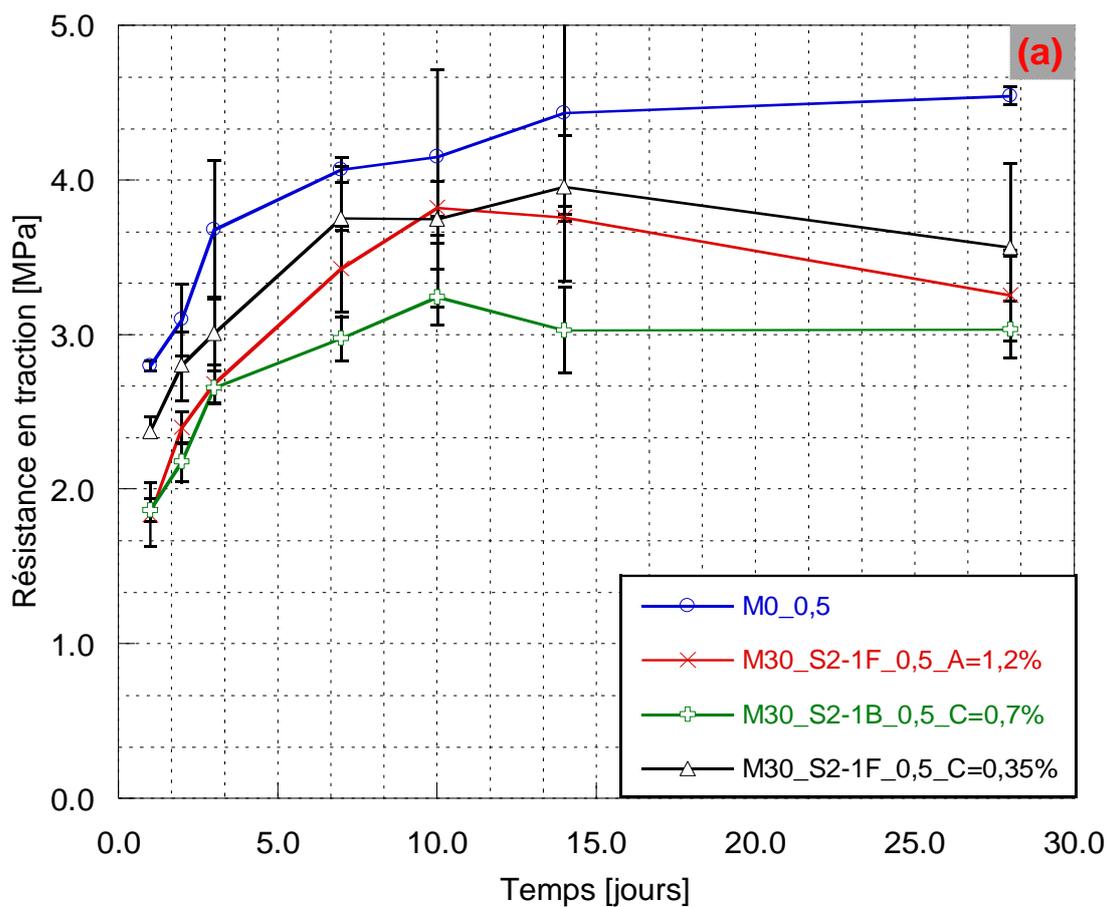


Figure 137- Corrélation linéaire entre les résistances à la compression et les masses volumiques des mortiers

5.2.2. Résistance à la traction

Les résistances à la traction des mortiers par fendage et les pertes de masse sont présentées dans la Figure 138. Les résultats montrent que la résistance à la traction des mortiers augmente avec le temps jusqu'au 14 jours. Ensuite, la résistance du mortier **M0_0,5** continue à évoluer jusqu'à 28 jours tandis que celle du mortier **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** demeure stable. En revanche, une diminution de la résistance à la traction est observée à 28 jours dans le cas du mortier à base de sédiment flash **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**.



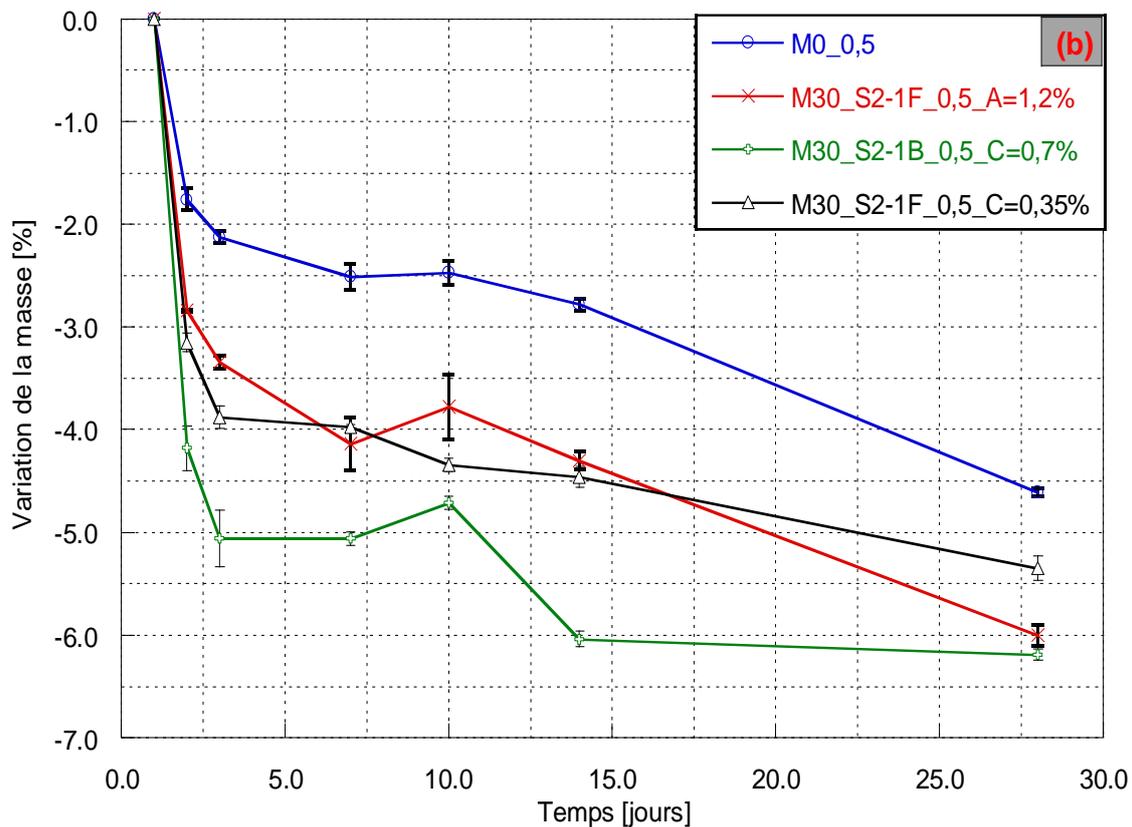


Figure 138-Résistance à la traction par fendage (a) et la perte de masse des éprouvettes (b) en fonction de l'âge du mortier

5.2.3. Module élastique dynamique

Les résultats des mesures du module élastique dynamique sont présentés dans la Figure 139. Ils montrent que le module élastique des mortiers avec sédiments est plus faible que celui du mortier de référence. Cependant, le module élastique du mortier avec sédiment flash est plus élevé que celui du mortier avec le sédiment brut. Ceci peut être expliqué par la porosité plus élevée du mortier avec du sédiment brut. En plus de la porosité, le sédiment semble donner les plus faibles valeurs de module élastique. Les mortiers sont ainsi moins rigides. Une augmentation du module élastique pendant les 7 premiers jours a été observée également sauf pour le mortier à base de sédiment brut. Aucune évolution n'est constatée.

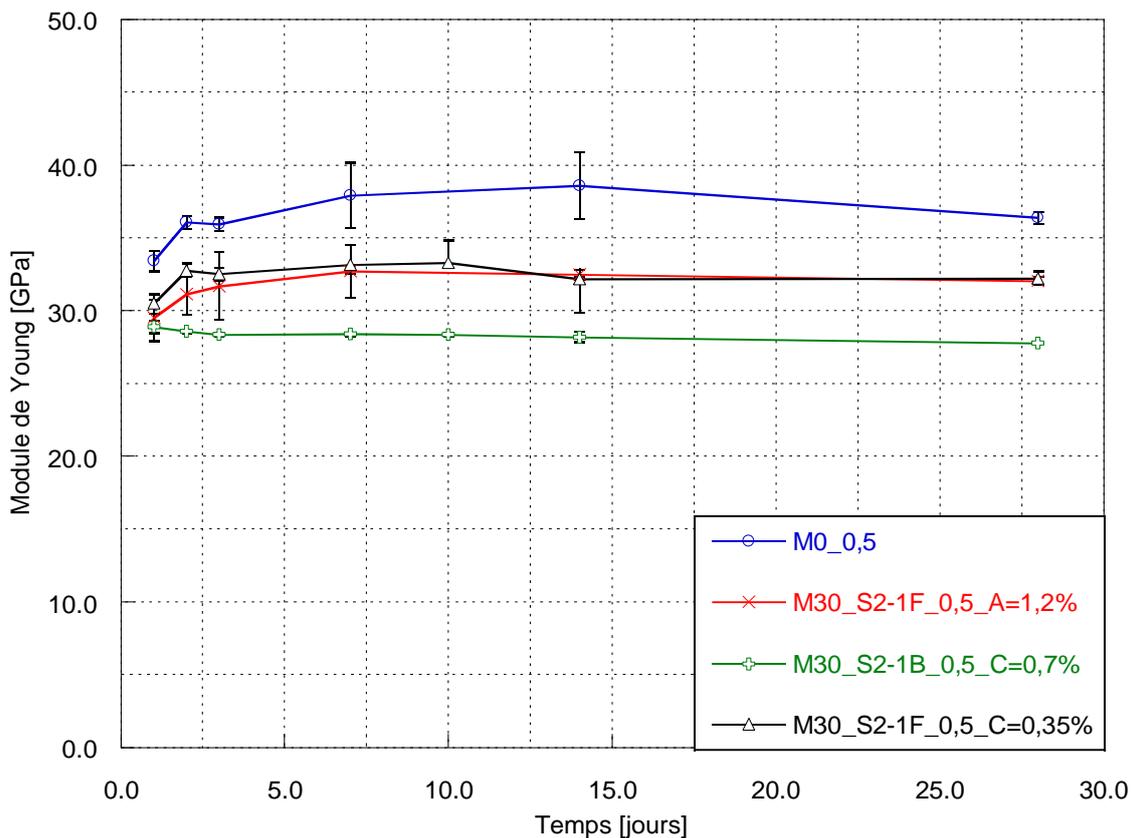


Figure 139- Module de Young dynamique des mortiers

5.2.4. Retrait

5.2.4.1. Retrait total

L'évolution du retrait total des mortiers et de la perte de masse en fonction du temps sont illustrées dans la Figure 140 et la Figure 141. Elle montre qu'au jeune âge, le retrait du mortier **M30_S2-1B_0,5** est le plus important, suivi par le mortier **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** ; les 3 mortiers à base de sédiment flash, et enfin le mortier de référence. En comparant avec le sédiment **M30_S2-1B_0,5**, l'ajout de plastifiant C dans le mortier à base de sédiment brut **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** réduit le retrait à partir de 4 jours même si la perte de masse reste pareille. Par contre, ce n'est pas le cas pour le mortier à base de sédiment flash **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** qui a un retrait toujours proche de celui du mortier **M30_S2-1F_0,5**. En ajoutant 1,2% de plastifiant A au mortier à base de sédiment flash **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**, une réduction du retrait total est observée à partir d'environ deux semaines après démoulage avec une perte de masse très proche de celles des mortiers **M30_S2-1F_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**.

À long terme, le retrait total des mortiers à base de sédiment brut **M30_S2-1B_0,5** et **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** ainsi que celui des mortiers à base de sédiment flash **M30_S2-1F_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** ne change pas significativement. Le mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** semble avoir un comportement de retrait très proche de celui du mortier de référence. Ces résultats peuvent être expliqués par les pertes de masses dues à l'évaporation

de l'eau libre qui n'intervient pas dans la cinétique de l'hydratation. Les résultats montrent également l'effet positif du plastifiant A qui semble réduire le retrait par une réduction de la dessiccation.

En ce qui concerne le retrait total à long terme, le gain de masse a été observé aussi à partir d'un certain moment alors que la déformation des éprouvettes continue à évoluer, ce phénomène peut être probablement expliqué par le retrait de carbonatation. Les moments à partir desquels les gains de masses ont lieu sont regroupés dans le Tableau 45. Ces résultats montrent que ce type de retrait est très dépendant de la composition ou de la formulation des mortiers.

Type de mortier	Âge du mortier au début du gain de masse [jours]
M0_0,5	205
M30_S2-1B_0,5	93
M30_S2-1F_0,5	115
M30_S2-1F_0,5_A=1,2%	101
M30_S2-1B_0,5_A=0,7%	66
M30_S2-1F_0,5_C=0,35%	121

Tableau 45- Âge des éprouvettes de mortiers au début du gain de masse

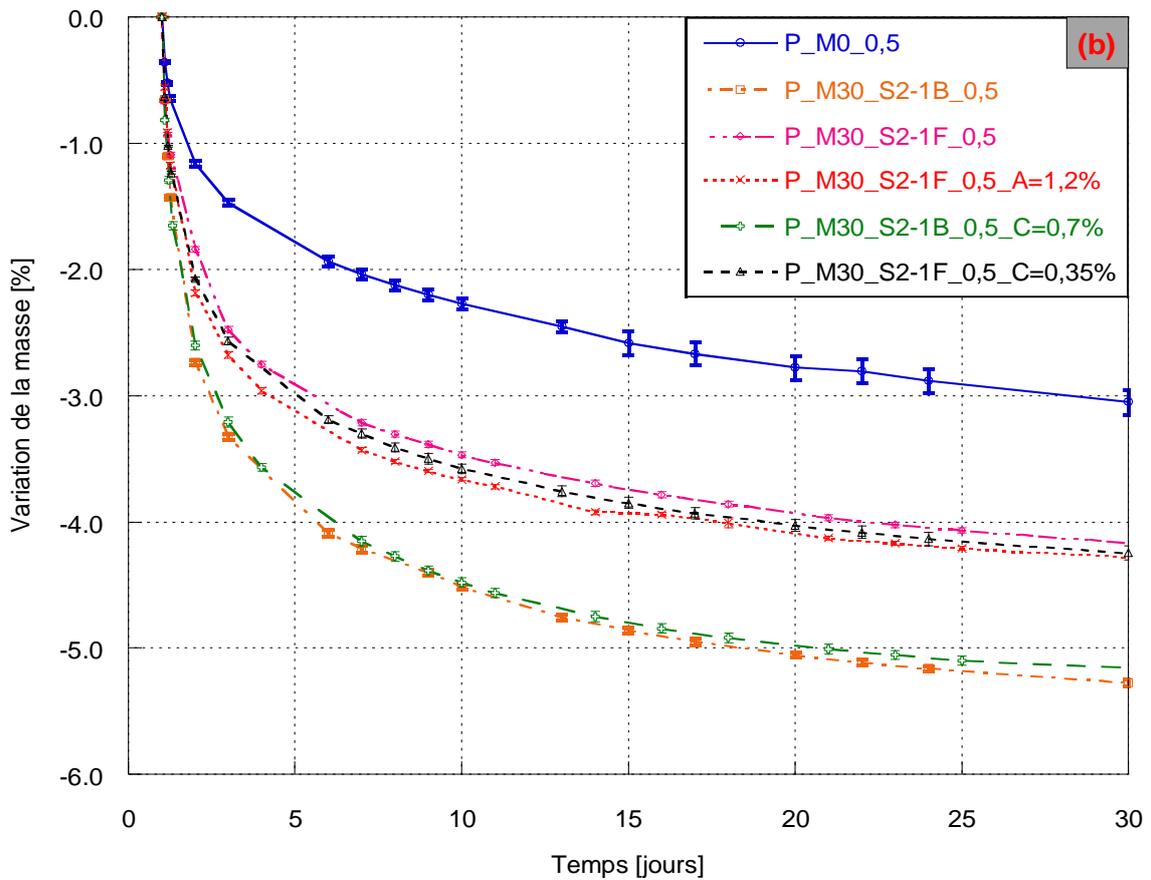
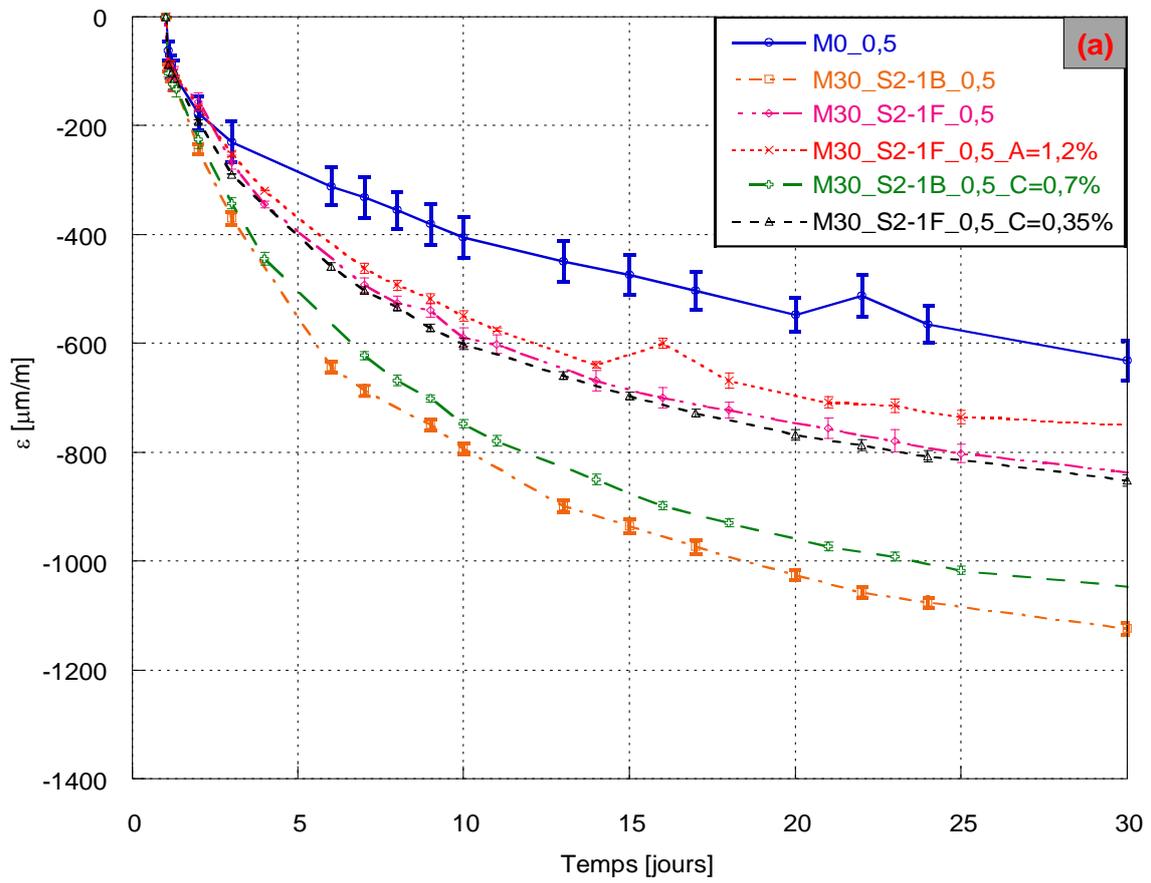


Figure 140- Retrait total des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (a) et les pertes de masse (b) au jeune âge

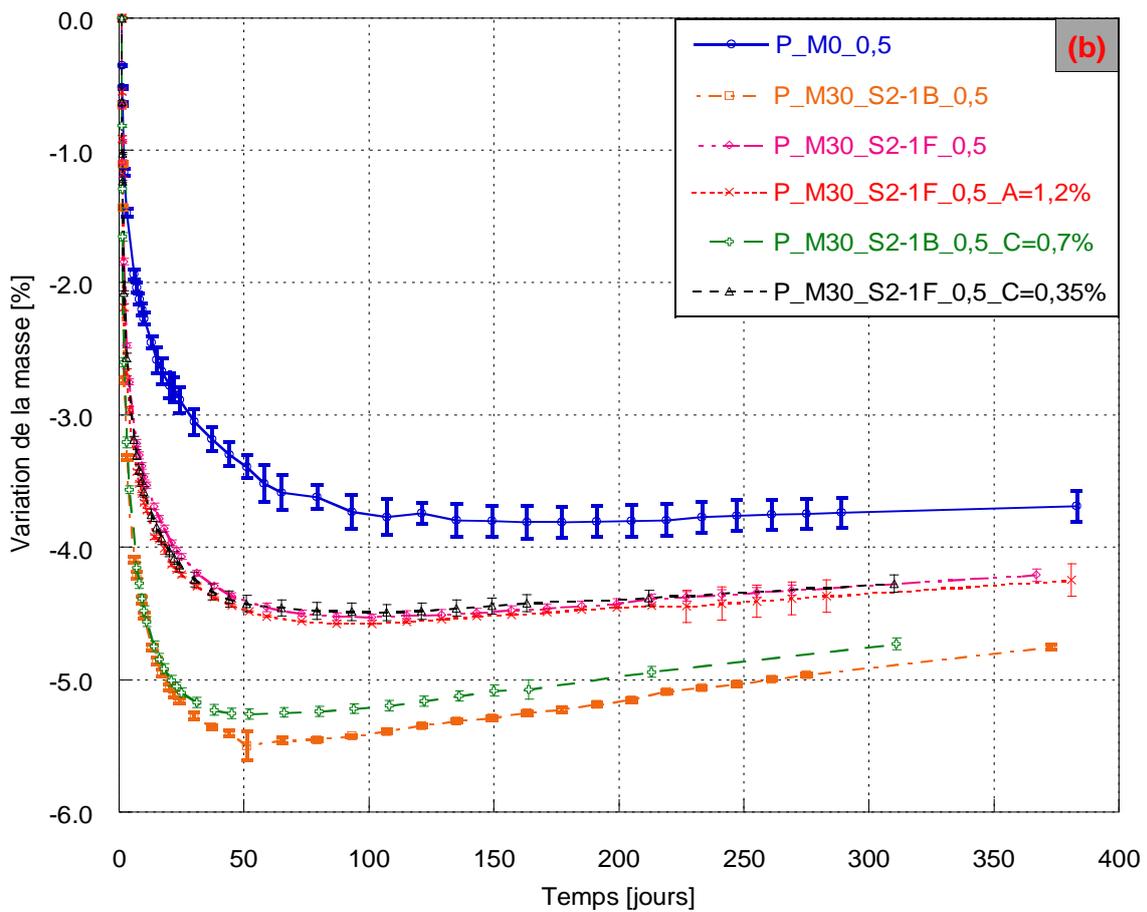
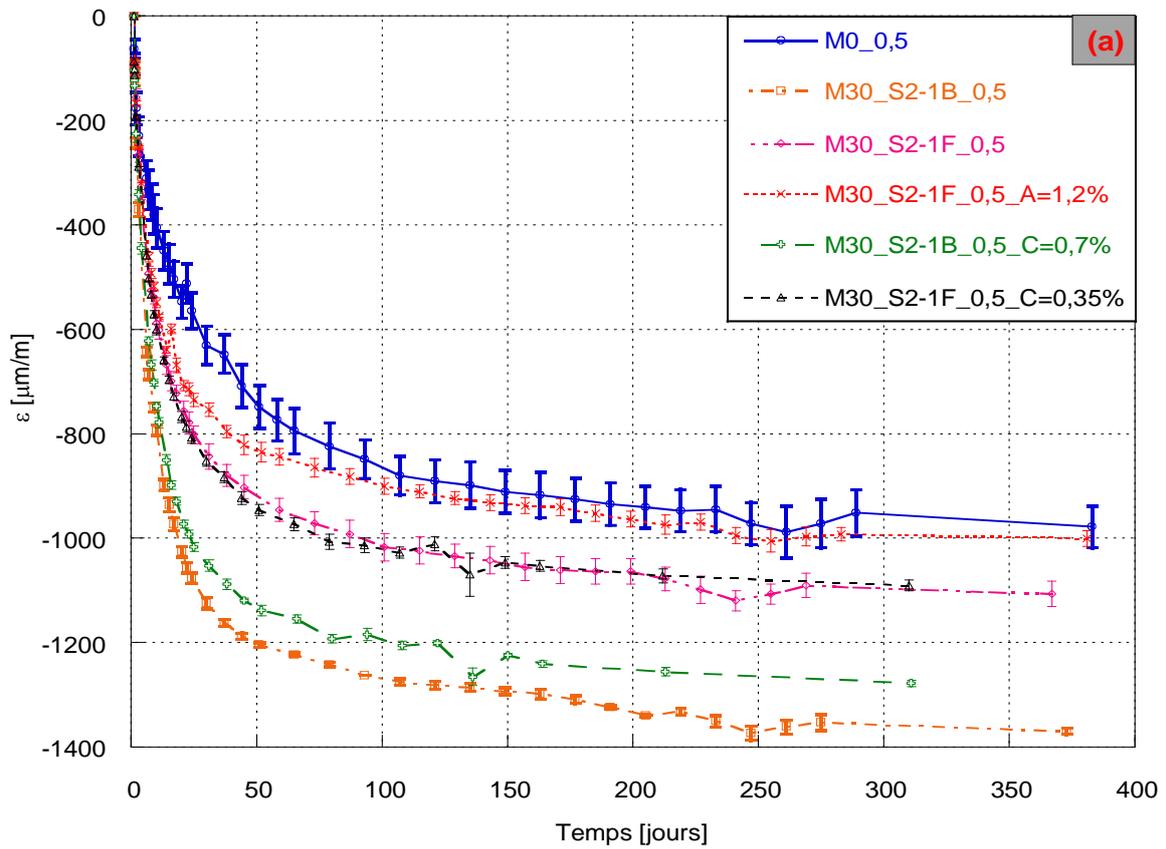


Figure 141- Retrait total des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (a) et les pertes de masse (b) à long terme

5.2.4.2. Retrait endogène

Le retrait endogène est obtenu en isolant les éprouvettes et ainsi en empêchant les échanges d'humidité avec l'ambiance extérieure. Le retrait endogène vient du processus d'hydratation. L'évolution du retrait endogène des mortiers **M0_0,5** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** ; **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et ; **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** est présentée dans la Figure 143 et la Figure 143.

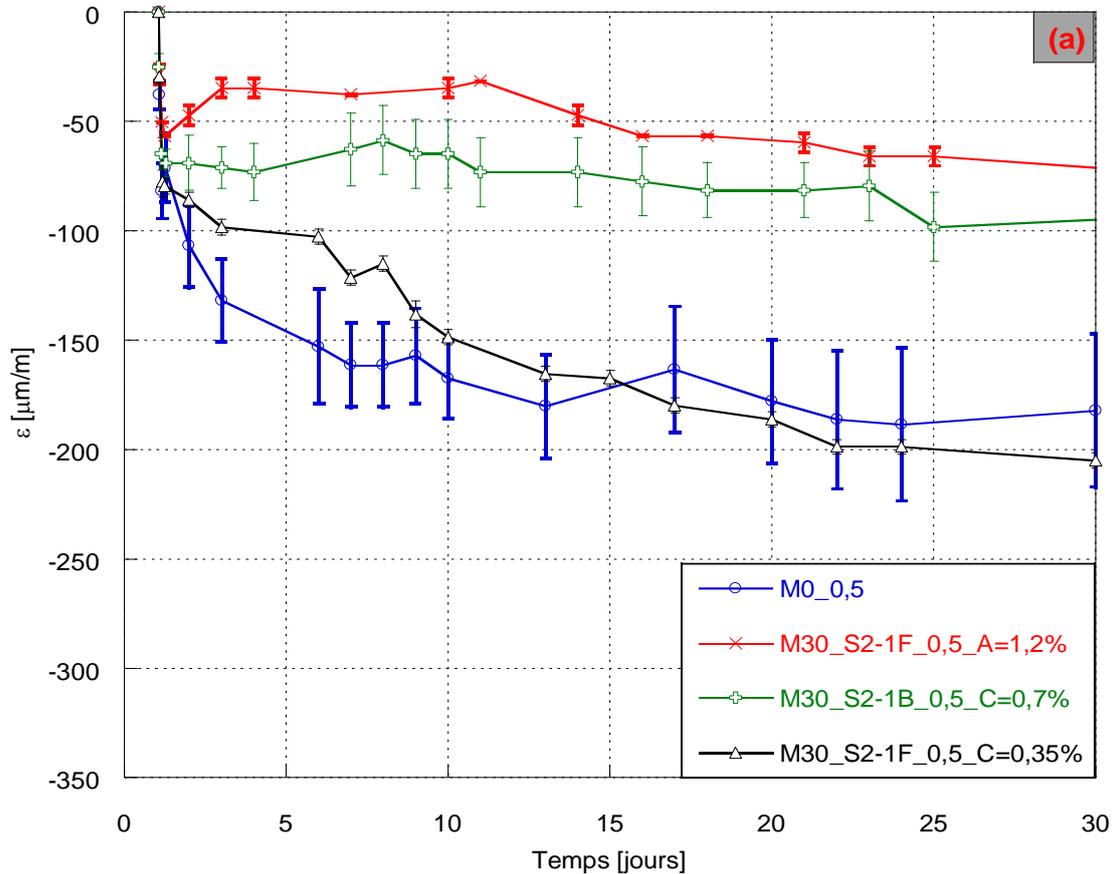


Figure 142- Retrait endogène des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% au jeune âge

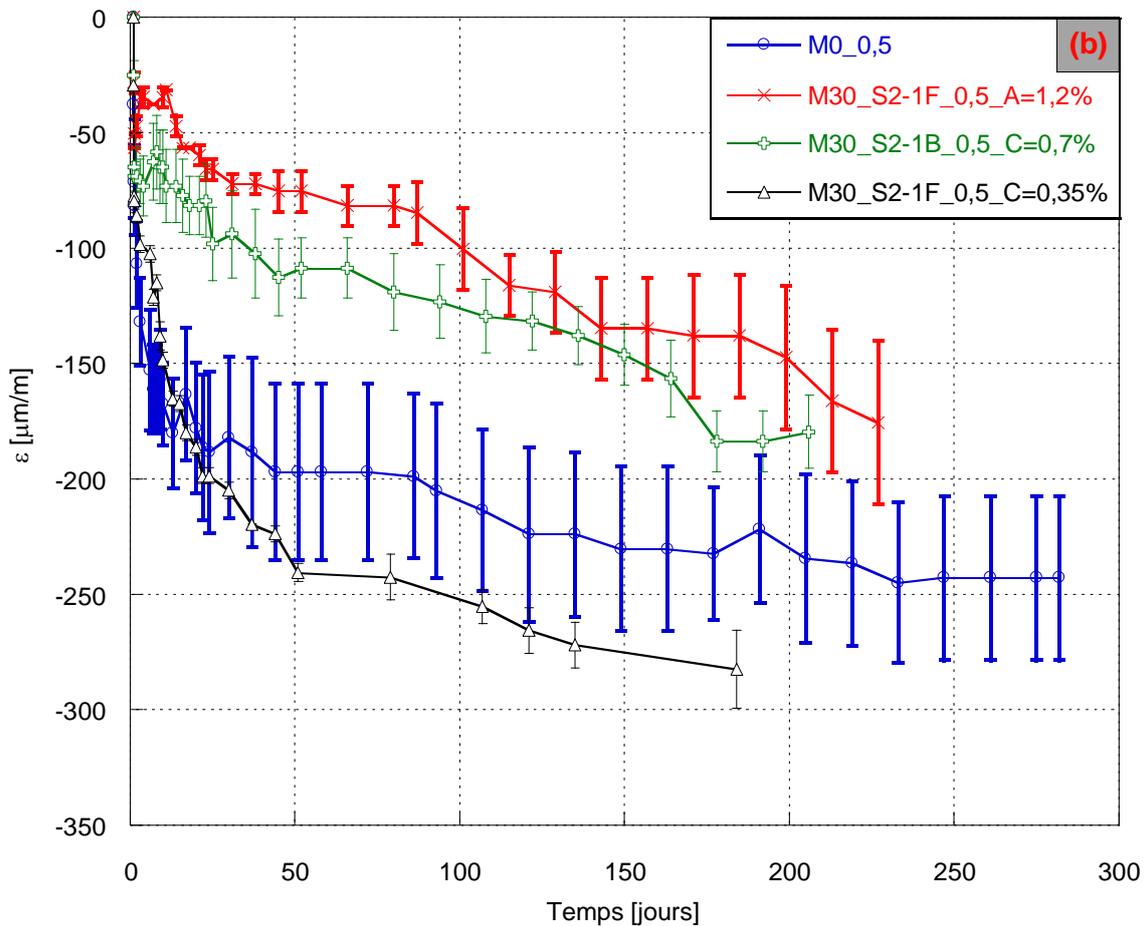


Figure 143- Retrait endogène des mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% à long terme

5.2.4.3. Effet de la cure sur la déformation du mortier durci

Les résultats de retrait endogène des mortiers montrent que le retrait du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** est relativement faible. Une autre série de mortier a été fabriquée en modifiant les conditions de cure durant les 7 premiers jours. La Figure 144 présente le retrait (a) et la perte de masse (b) du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** pour les différentes conditions de cure où la courbe bleu représente les mortiers ayant subi une cure dans l'eau jusqu'à l'âge de 7 jours ; la courbe rouge représente les mortiers ayant subi une cure dans un sac plastique étanche et la courbe noire correspond au retrait total des mortiers présenté précédemment dans la partie 5.2.4.1. Les éprouvettes qui étaient soumises à la cure endogène pendant 7 jours dans un sac plastique présentent un retrait plus important que celles ayant subi une cure pendant 7 jours dans l'eau et ceci bien que les pertes de masse des éprouvettes soient très proches. Les éprouvettes issues de la cure dans l'eau ont un retrait plus important que celles sans cure (20°C et 50% d'HR) à partir d'environ 28 jours et à partir d'environ 15 jours pour les éprouvettes issues de la cure dans le sac plastique.

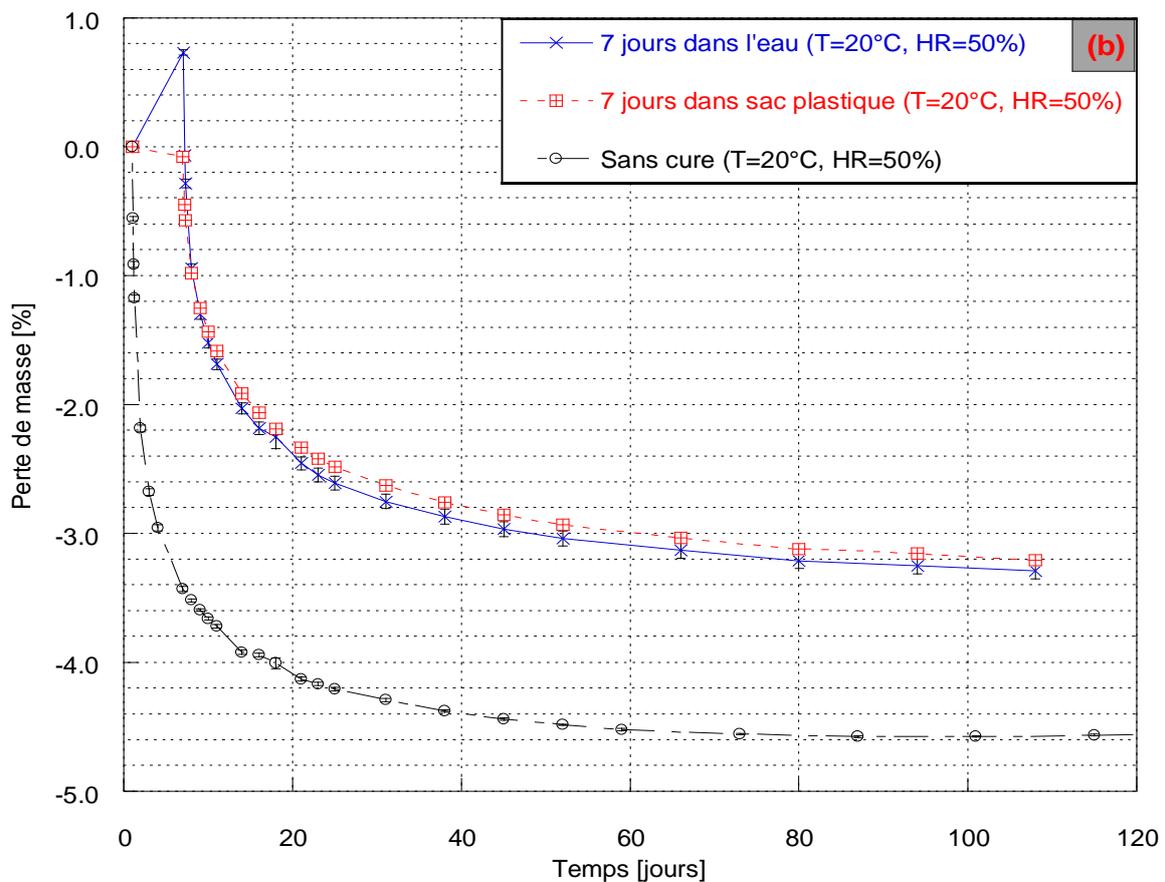
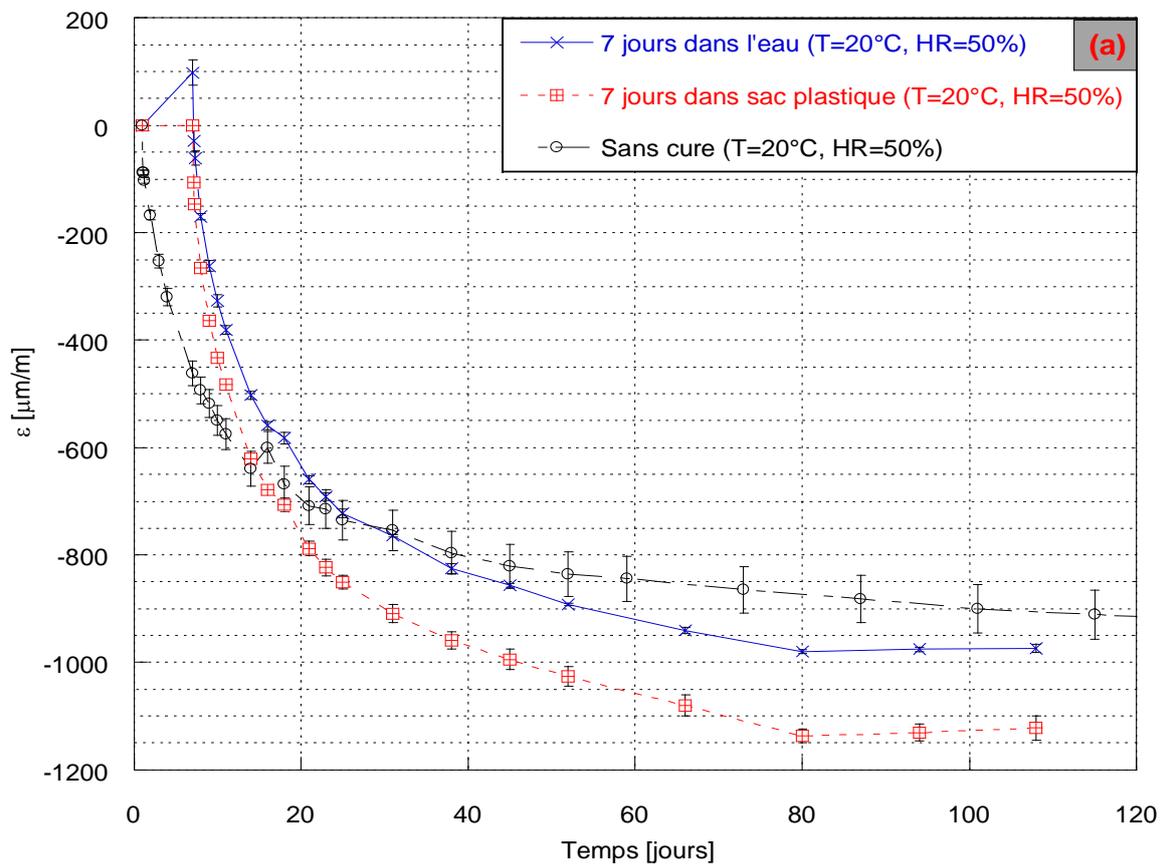


Figure 144- Déformation des mortiers M30_S2-1F_0,5_A=1,2% (a) et ses pertes de masse (b) sous l'effet de différent type de cure

5.3.Conclusion

Dans cette partie, les résistances à la flexion, à la compression, à la traction ainsi que le module d'Young des mortiers avec 30 % de substitution du ciment par du sédiment ont été étudiés. 30 % de substitution du ciment par le sédiment induit une diminution significative de la résistance mécanique et une dégradation de la rhéologie. La chute de la résistance mécanique peut être expliquée par le fait que les 30 % de sédiment rendent plus ferme le mortier et induisent une porosité plus grande mais également par le fait que le sédiment est moins réactif que le ciment. Par contre, quand les plastifiants sont ajoutés, la maniabilité du mortier à base de sédiment s'approche de celle du mortier de référence. L'ajout du plastifiant augmente notablement la résistance mécanique mais cette augmentation diffère d'un plastifiant à un autre avec des écarts très importants. A 28 jours de cure, le mortier à base de sédiment flash avec le plastifiant « A » donne une résistance en compression proche de celle du mortier de référence. L'effet du rapport E/L a également été étudié, trois E/L= 0,5 ; 0,55 et 0,6 ont été testés. Le suivi des variations dimensionnelles des mortiers à l'état durci a permis d'identifier les effets de la substitution du ciment par le sédiment. En particulier, le mortier contenant le plastifiant « A » et le sédiment flash présente un comportement proche de celui du mortier de référence. Différents modes de cure ont été observés et leur impact sur la variation dimensionnelle s'est révélé très important.

Chapitre 6 :

**Etude de la durabilité des mortiers à
base de sédiment brut et calcinés**

Chapitre 6: Etude de la durabilité des mortiers à base de sédiments bruts et calcinés

6.1. Introduction

Dans ce chapitre, la durabilité du mortier durci est étudiée à travers la mesure de certains indicateurs de durabilité comme la porosité, la perméabilité et la diffusion des chlorures. La résistance des mortiers à la carbonatation est aussi testée et analysée.

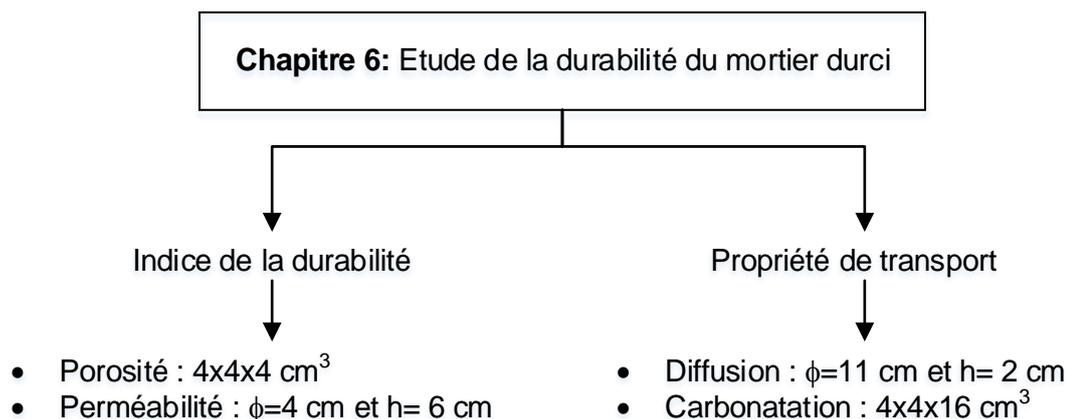


Figure 145- Essais de durabilité menés sur les mortiers durcis

6.2. Résultats et discussion

6.2.1. Porosité accessible à l'eau et masse volumique

a) Séchage à 105 °C

Les résultats de porosité et masse volumique du mortier durci à 7, 28 et 56 jours sont illustrés dans la Figure 146 et la Figure 147.

A 28 jours, en utilisant le sédiment brut, la porosité du mortier **M30_S2-1B_0,5** (18,53 %) a sensiblement augmenté en comparaison à celle du mortier témoin **M0_0,5** (21,86 %), soit 17,97% d'augmentation. Avec la même teneur mais en sédiment flash **M30_S2-1F_0,5**, la porosité augmente moins ce qui peut s'expliquer par la réaction chimique du sédiment flash avec le ciment résultant une microstructure plus dense. En outre, avec la quantité de plastifiant C adéquat (0,7 %), la microstructure du mortier **M30_S2-1B_0,5** devient plus dense avec une porosité de 20,38 % contre 21,86 % pour le mortier **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%**. De plus, en ajoutant 0,35 % de plastifiant C dans le mortier **M30_S2-1F_0,5**, le mortier **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** devient aussi plus dense avec la nouvelle porosité de 20,78 % (contre 19,76 % l'ancienne) à 28 jours. Grâce au plastifiant A et C, le mortier avec le sédiment flash et 1,2 % de plastifiant « A » **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** a une porosité très proche de celle du mortier

avec le sédiment flash et 0,35% de plastifiant « C » **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** à 28 jours et aussi pour toutes les autres échéances.

La masse volumique du mortier est généralement plus faible quand la substitution par le sédiment brut a lieu même avec l'ajout du plastifiant, voir Figure 147. La masse volumique la plus élevée est celle du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** suivie par les mortiers **M30_S2-1F_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** ; ensuite le mortier **M30_S2-1B_0,5** et **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%**. Ceci peut-être expliqué par la masse volumique plus faible du sédiment brut et par la porosité des échantillons.

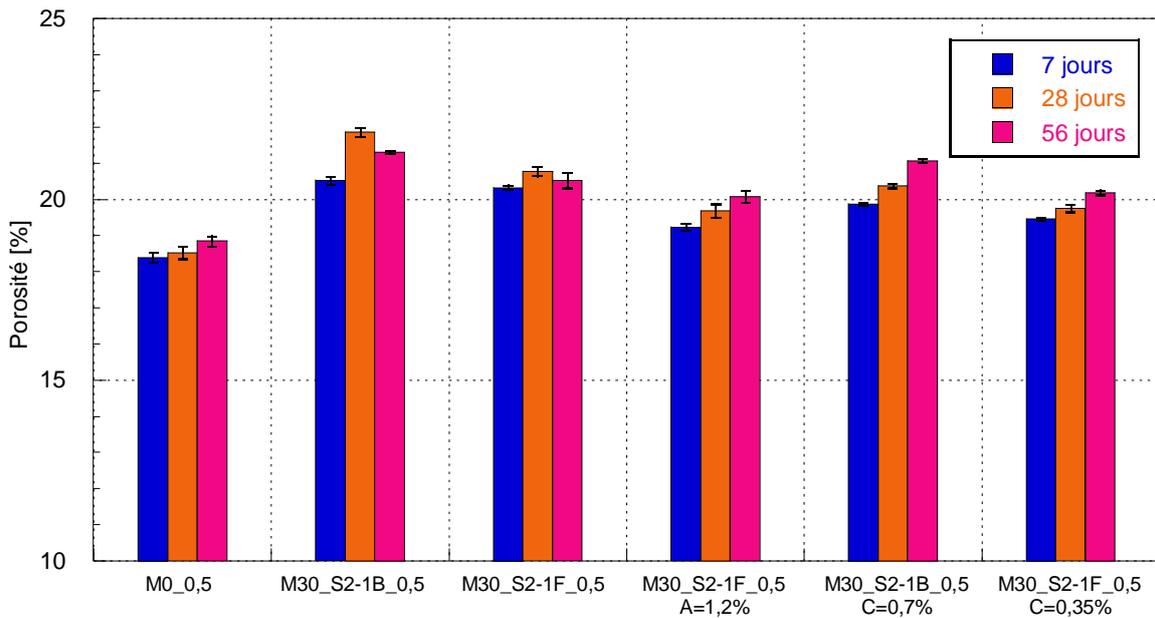


Figure 146- Porosité accessible à l'eau des éprouvettes 4x4x4 cm³ (Séchage à 105°C)

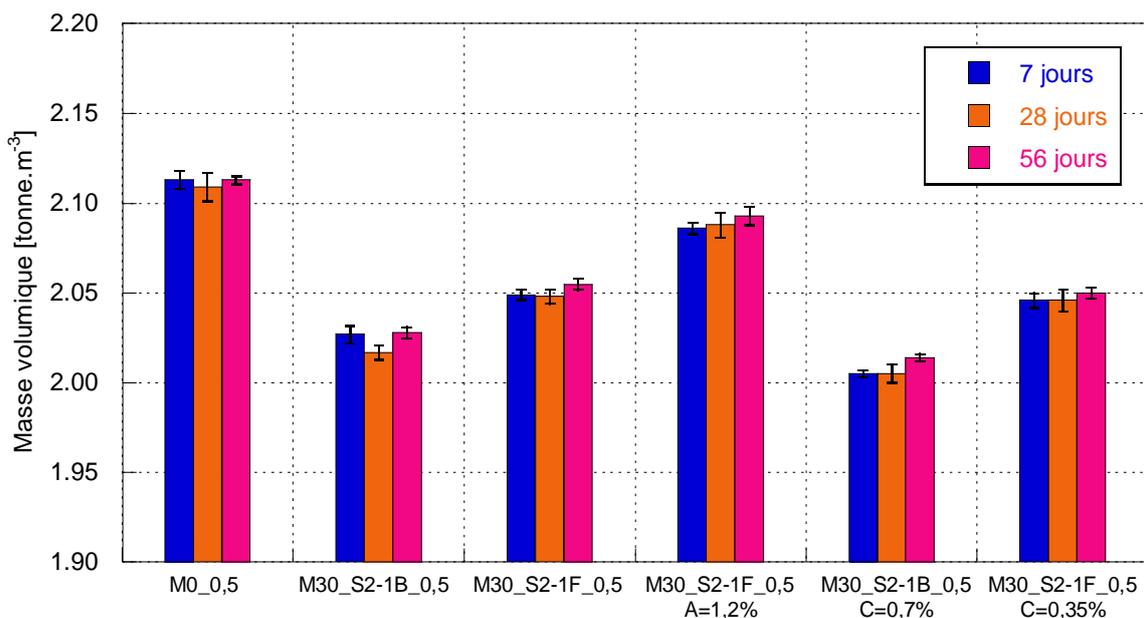


Figure 147- Masse volumique des éprouvettes 4x4x4 cm³ (Séchage à 105°C)

b) Séchage à 45 °C

Les éprouvettes servant à la mesure de la perméabilité au gaz sont aussi utilisées pour la mesure de la porosité avec un séchage à 45 °C. Comme on peut le deviner, le séchage du mortier à 45 °C produit des valeurs de porosité plus faibles que celles du séchage effectué à 105 °C. La Figure 148 illustre les résultats des mesures de la porosité à 45 °C. Le mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** a une porosité plus élevée que celle du **M0_0,5** soit 15,92 % contre 14,13 % avec 1,79 % de différence à 28 jours. La différence devient moins importante à 91 jours, soit 0,99 % d'écart.

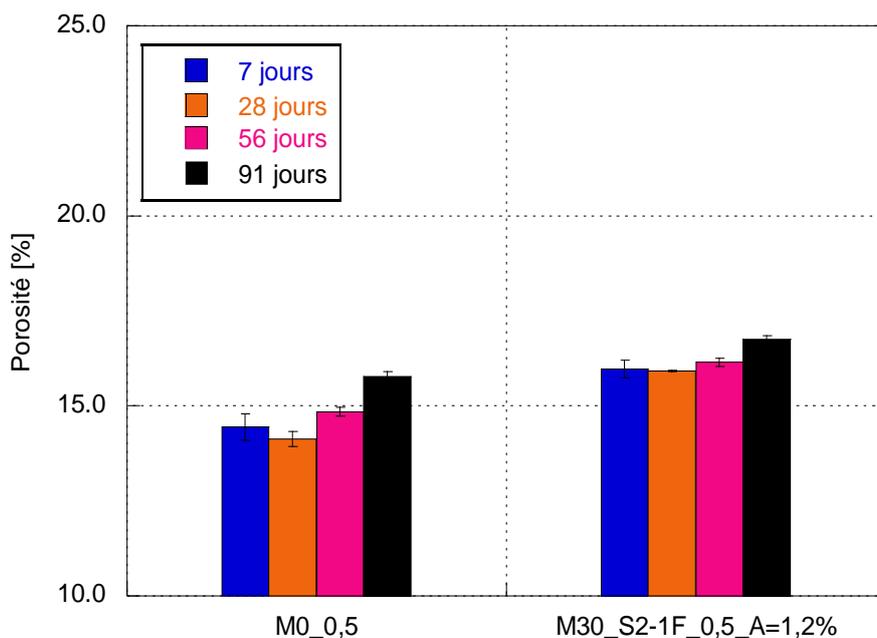


Figure 148- Porosité accessible à l'eau des éprouvettes $\phi = 4$ cm et $h = 6$ cm (Séchage à 45 °C)

c) Effet de la température de séchage sur la mesure de la porosité

En ce qui concerne l'effet du séchage, la comparaison est menée (Figure 149) entre les éprouvettes cylindriques de dimension $\phi = 4$ cm et $h = 6$ cm séchées à 45 °C et les éprouvettes prismatiques de dimension $4 \times 4 \times 4$ cm³ séchées à 105 °C. Les résultats montrent que la porosité mesurée du mortier est plus grande quand la température de séchage est plus élevée. Par exemple, pour le mortier **M0_0,5**, la porosité augmente de 14,13 % (séchage à 45 °C) à 18,53 % (séchage à 105 °C) soit un écart de 4,40 % d'augmentation à 28 jours. Dans le cas du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**, la porosité augmente de 15,92 % (séchage à 45 °C) à 19,69 % (séchage à 105 °C) soit 3,77 % d'écart. Ces deux séries de mortiers séchées à 45°C et 105 °C ont des géométries différentes. Afin de palier à ce paramètre géométrique, des éprouvettes cylindriques de dimension $\phi = 11$ cm et $H = 2$ cm d'une autre série de mortiers **M0_0,5** ; **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** ont été testées à 45 °C et suivies ensuite d'un séchage à 105 °C. Les résultats sont affichés dans la Figure 150. Ils montrent que la porosité des mortiers **M0_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** augmente

seulement d'une valeur de 2,62 % et 2,61 % respectivement, ce qui est plus faible que les résultats précédents.

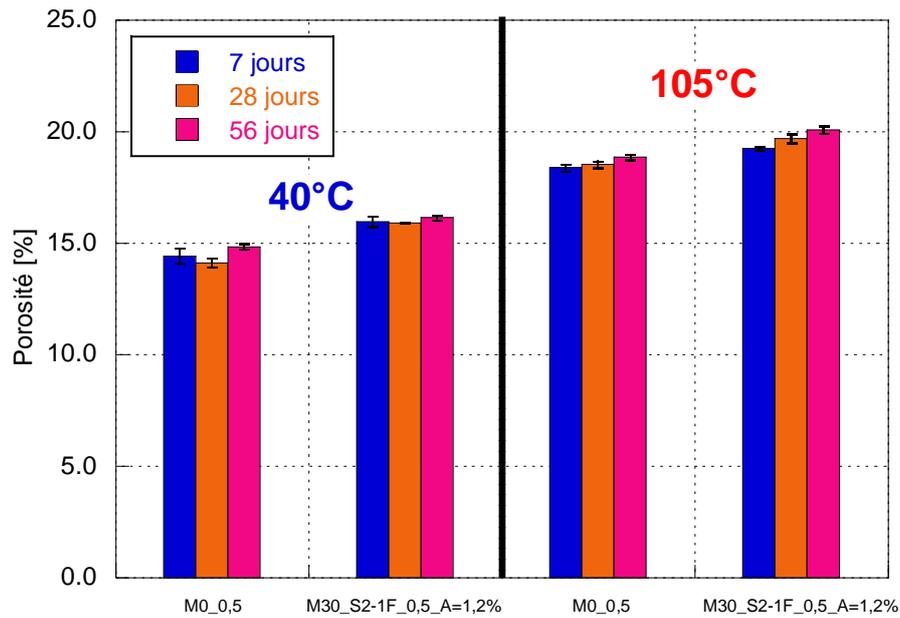


Figure 149- Porosité des mortiers obtenue avec un séchage à 45 °C (Eprouvettes $\phi = 4$ cm et $h = 6$ cm) et à 105 °C (Eprouvettes $4 \times 4 \times 4$ cm³)

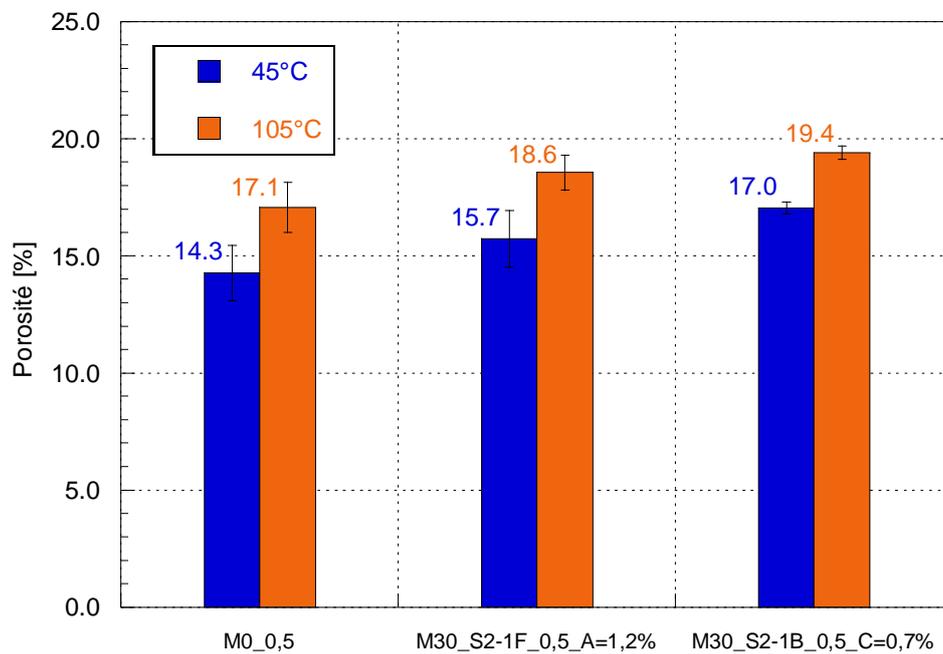


Figure 150- Porosité des mortiers obtenue avec un séchage à 45 °C et à 105 °C (Eprouvettes $\phi = 11$ cm et $h = 2$ cm) à 28 jours de la cure

d) **Corrélation entre la résistance à la compression et la porosité accessible à l'eau**

La Figure 151 présente la corrélation entre les résistances à la compression et les taux de porosité accessible à l'eau des mortiers. Une corrélation très faible ($R^2= 0,32$) est trouvée entre ces deux paramètres.

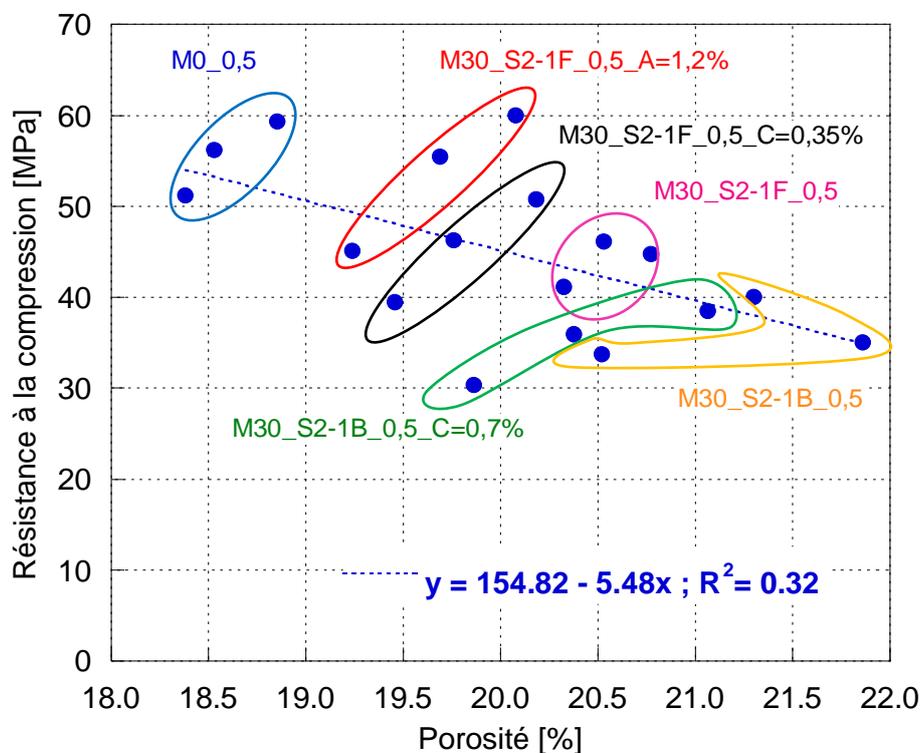


Figure 151- Corrélation linéaire entre les résistances à la compression et les porosités accessibles à l'eau des mortiers (les 3 points correspondent aux échéances d'essai 7 ; 28 et 56 jours)

6.2.2. Porosité par adsorption et désorption

6.2.2.1. Isothermes d'adsorption

La Figure 152 présente les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote des pâtes à 3 jours et 28 jours. Une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption est observée comme pour tous les matériaux cimentaires ((Baroghel-Bouny, 1994)) ce qui montre que le milieu est un milieu mésoporeux.

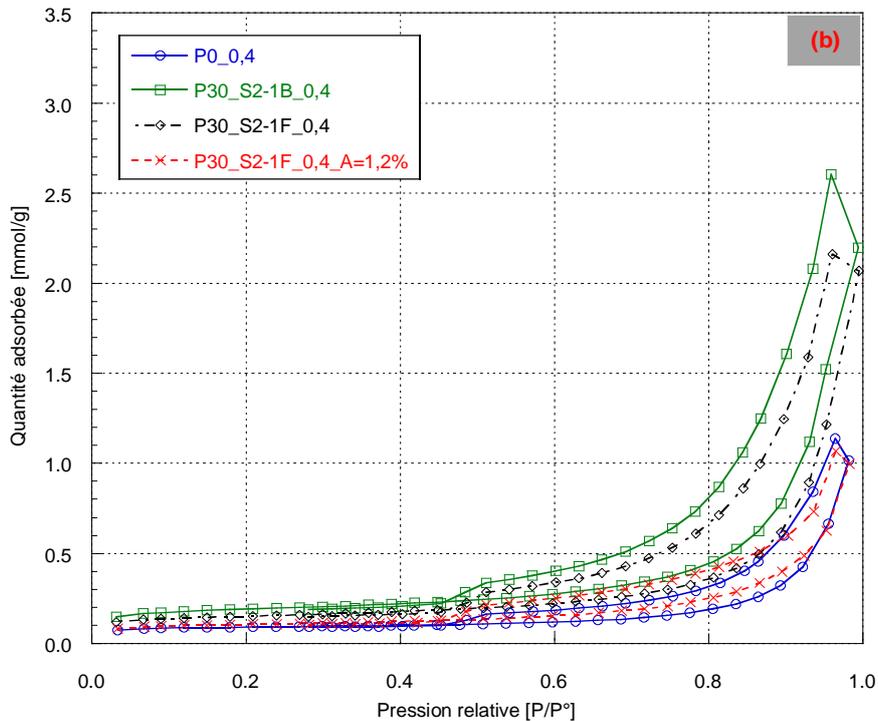
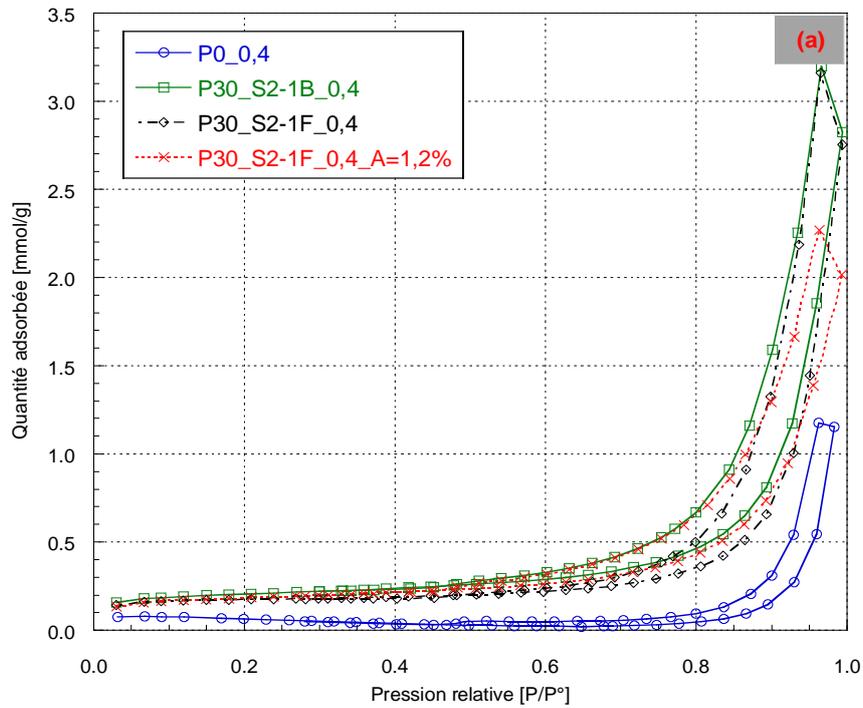


Figure 152- Isothermes d'adsorption-désorption des pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à l'âge de 3 jours (a) et 182 jours (b) ; dégazées à 40 °C pendant 16 h

6.2.2.2. Volume des pores cumulé

La Figure 153 présente le volume cumulé des pores inférieurs à 30 nm des pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à 3 jours et à 182 jours des échantillons dégazés à 40 °C. Les résultats montrent un effet majeur de l'ajout du sédiment

brut ou calciné. L'effet de l'ajout du plastifiant A est également important et vient supporter les résultats de résistance à la compression obtenus.

On observe que les pâtes avec sédiments brut ou calcinés sans plastifiant présentent à 3 jours un volume de pores plus grand que celui de la pâte pure de ciment portland. Cet écart se réduit notablement mais reste important à 182 jours. A 182 jours d'hydratation, la porosité de taille inférieure à 30 nm, de la pâte avec le sédiment flash **P30_S2-1F_0,4** devient plus faible que celle du sédiment brut **P30_S2-1B_0,4**. Ceci montre l'effet de la calcination sur la réactivité du sédiment qui réduit la taille des pores inférieurs à 30 nm.

A partir de la Figure 153, on peut constater également l'effet significatif de l'ajout du plastifiant A. La pâte correspondante présente les plus faibles volumes de pores à 182 jours, plus faibles que celle de la pâte témoin. En revanche au jeune âge, on constate le contraire. Ce résultat montre une évolution importante de la microstructure de cette pâte entre le jeune âge et 182 jours. Ce résultat contribue à expliquer le gain de la résistance à la compression du mortier **M30_S2-1F_0,4_A=1,2%** présenté dans la section 5.2.1.2.

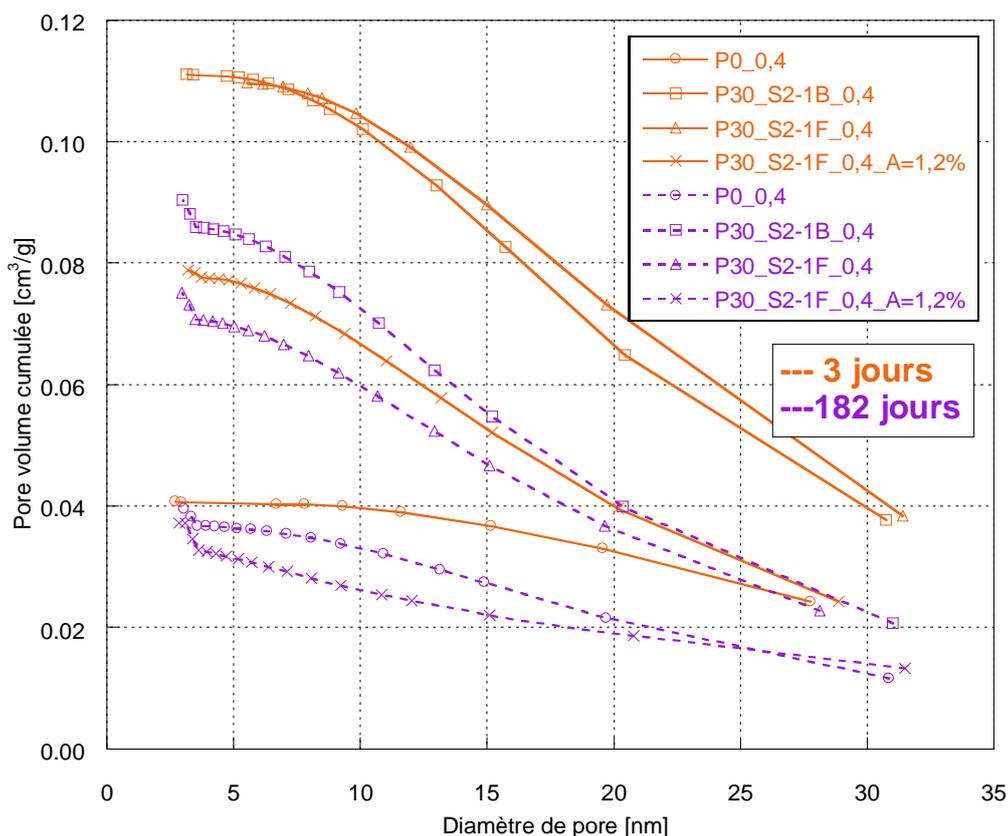


Figure 153- Volume cumulé des pores dans les pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à l'âge de 3 jours et 182 jours; dégazage à 40 °C pendant 16 h

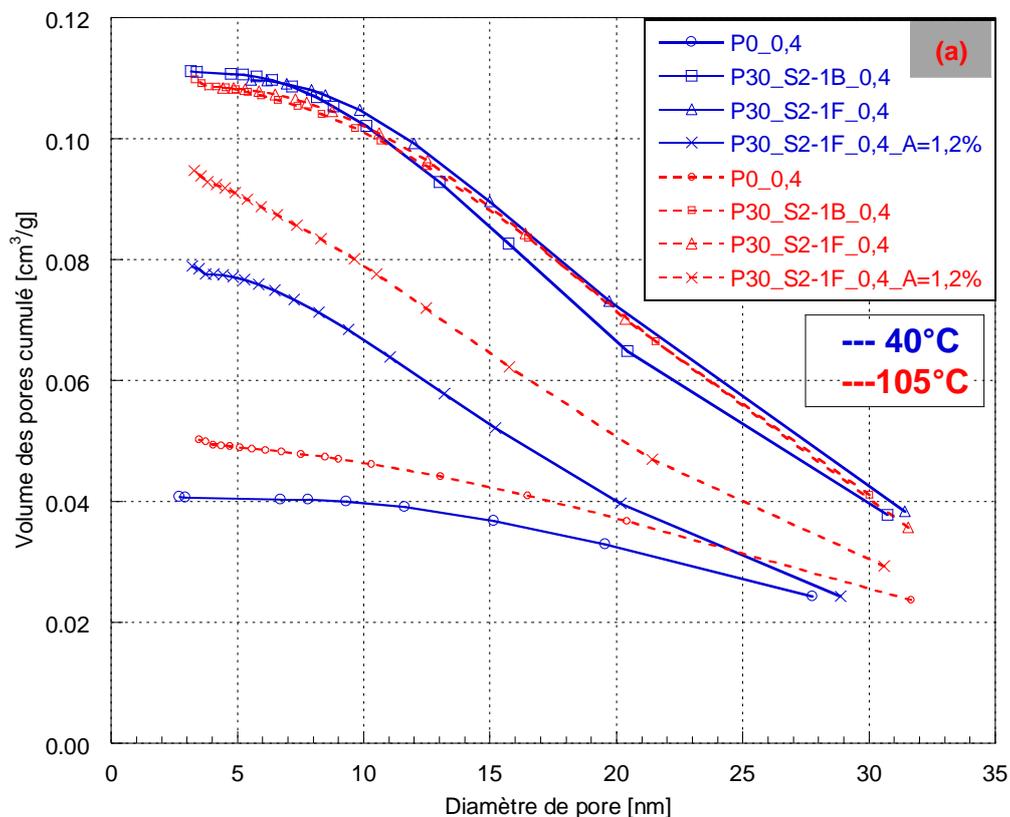
6.2.2.3. Effet de la température de dégazage

La température de dégazage a un impact non négligeable sur la microstructure mais aussi sur la mesure elle-même. La Figure 154 présente l'impact du dégazage à 40 °C et à 105

°C sur les volumes cumulés des pores des pâtes **P0_0,4** ; **P30_S2-1B_0,4** ; **P30_S2-1F_0,4** et **P30_S2-1F_0,4_A=1,2%** à 3 jours et à 182 jours.

A 3 jours d'hydratation, les dégazages à 40 °C et à 105 °C ne donnent pas de différences significatives pour les pâtes à base de sédiment brut ou flash (**P30_S2-1B_0,4** ou **P30_S2-1F_0,4**). Ceci peut être expliqué par le retard des réactions chimiques ou de l'hydratation de la pâte. Pour la pâte de référence P0_0,4 et la pâte à base du sédiment flash avec 1,2% de plastifiant A, un grand écart est observé entre le volume cumulé des pores de la pâte dégazée à 40 °C et celui de la pâte dégazée à 105 °C. A 105 °C, le volume est plus grand, ce qui peut s'expliquer au moins partiellement par la destruction partielle des hydrates par exemple: le C-S-H ou l'ettringite.

À 182 jours, les pâtes dégazées à 40 °C et 105 °C montrent des écarts importants entre les volumes des pores cumulés des pâtes obtenues. Ces différences sont liées à la destruction et la décomposition de certains hydrates. Ces résultats expliquent également la formation des hydrates des pâtes à base du sédiment (sans ajout de plastifiant), elle n'était pas constatée à 3 jours d'hydratation. De plus, le volume des pores de la pâte avec le plastifiant A **P30_S2-1F_0,4_A=1,2%** est très proche de celui de la pâte **P0_0,4** qui présente une forte réduction de volumes des pores entre 3 jours et 182 jours d'hydratation.



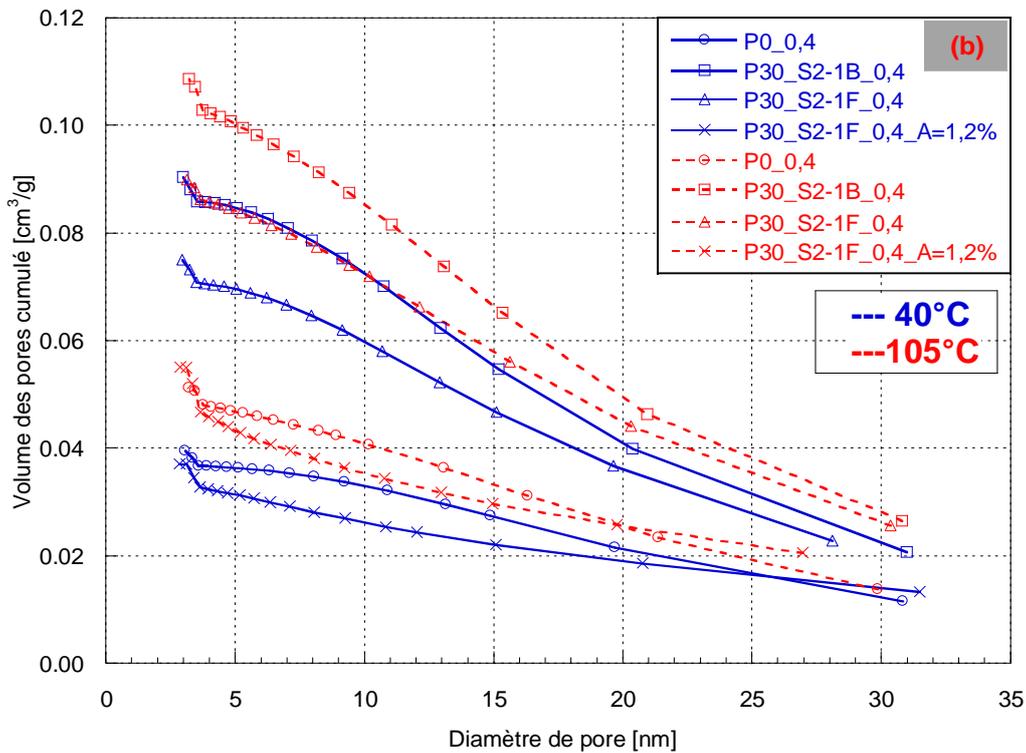


Figure 154- Effet de la température de dégazage (40 °C et 105 °C) sur des volumes des pores cumulés des pâtes P0_0,4 ; P30_S2-1B_0,4 ; P30_S2-1F_0,4 et P30_S2-1F_0,4_A=1,2% à 3 jours (a) et à 182 jours (b)

6.2.3. Coefficient de diffusion effective (D_{eff})

Dans cette partie, deux formulations de mortiers présentant de bonnes propriétés mécaniques ont été retenues ; le mortier de référence **M0_0,5** et le mortier à base du sédiment flash avec plastifiant « A » **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%**.

La Figure 155 présente l'évolution de la concentration des chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps pour les deux mortiers. Le régime stationnaire est atteint beaucoup plus rapidement dans le cas du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** que pour le mortier **M0_0,5** soit environ 200 heures et 300 heures respectivement. À partir des flux d'ions en régime stationnaire ($J_{stationnaire}$), les coefficients de diffusion effective (D_{eff}) des mortiers sont calculés et illustrés dans la Figure 156. Ce résultat montre que le coefficient de diffusion des chlorures dans le mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** est plus grand que celui du mortier de référence avec un facteur de 2,23.

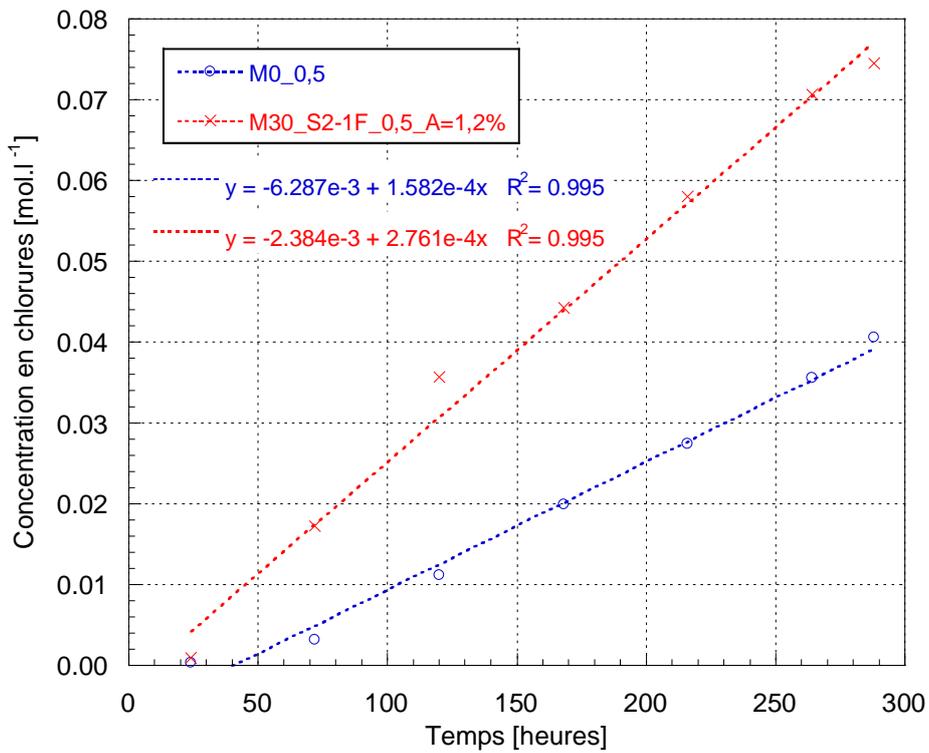


Figure 155- Evolution de la concentration en chlorures pour les mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%

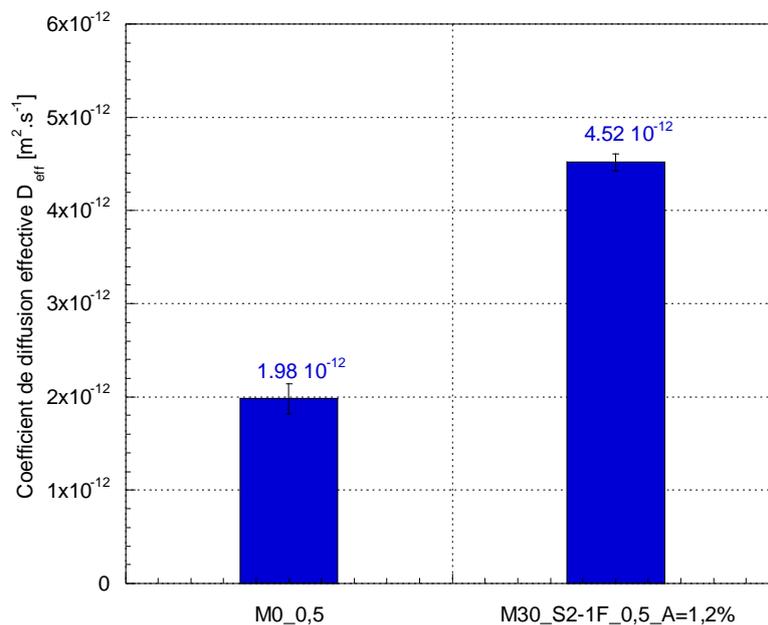


Figure 156- Coefficient de diffusion effective D_{eff} des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%

6.2.3.1. Fixation des chlorures dans la matrice

La Figure 157 présente les teneurs mesurées de chlorures totaux, libres et liés pour les éprouvettes de mortier **M0_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** après les tests de diffusion accélérée. Ces résultats montrent que les teneurs en chlorures libres des deux mortiers sont très proches bien que la teneur en chlorures totaux sont plus élevée dans le cas du mortier

M30_S2-1F_0,5_A=1,2% que **M0_0,5**. Par conséquent, la fixation des chlorures (teneur en chlorures liés) dans la matrice est plus élevée dans le cas du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** que **M0_0,5**. Cette fixation peut être d'origine physique ou/et chimique. Elle montre une interaction plus forte entre la matrice contenant du sédiment et les chlorures que dans le cas du mortier de référence. Les chlorures peuvent notamment être adsorbés sur les feuillets d'argile ou encore être adsorbés sur les C-S-A-H.

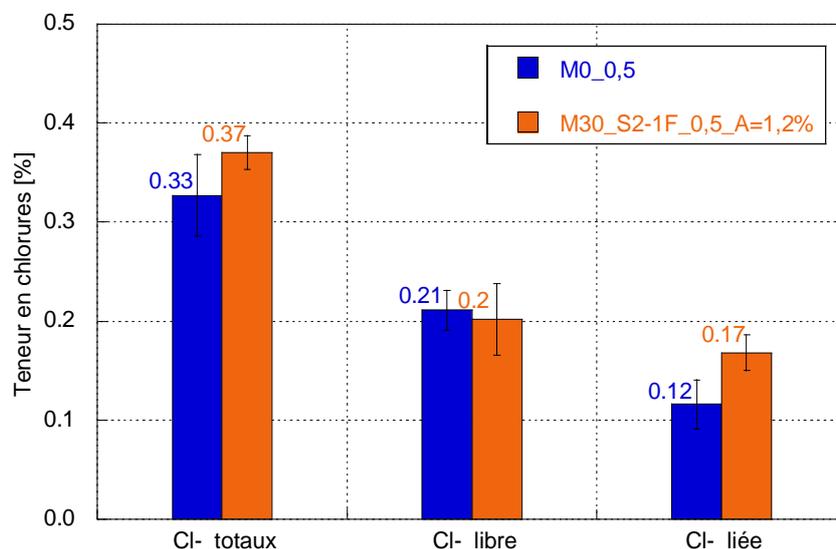


Figure 157- Teneur en chlorures totaux, libres et liés des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%

6.2.4. Perméabilité au gaz

6.2.4.1. Perméabilité et porosité

Les résultats de la perméabilité intrinsèque K_{int} et de la porosité accessible à l'eau ε (séchage à 45 °C) en fonction du temps des mortiers **M0_0,5** et **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** sont présentés dans la Figure 158. Au cours du temps la porosité augmente légèrement et la perméabilité des mortiers diminue, cette diminution de la perméabilité est attribuée à la modification de la microstructure et du réseau poreux en fonction de l'âge du matériau. De plus, le mortier **M0_0,5** est plus perméable que le mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** pour toutes les échéances bien que les éprouvettes soient moins poreuses. Un résultat similaire a été trouvé auparavant par Ez-Zaki pour la perméabilité du mortier à base de ciment avec 33 % d'un mélange de sédiment/coquille (1/2) calciné à 650 °C et à 850 °C (Ez-zaki et al., 2016). Ce phénomène est probablement lié à la distribution des tailles des pores qui doit être différente dans ces 2 mortiers.

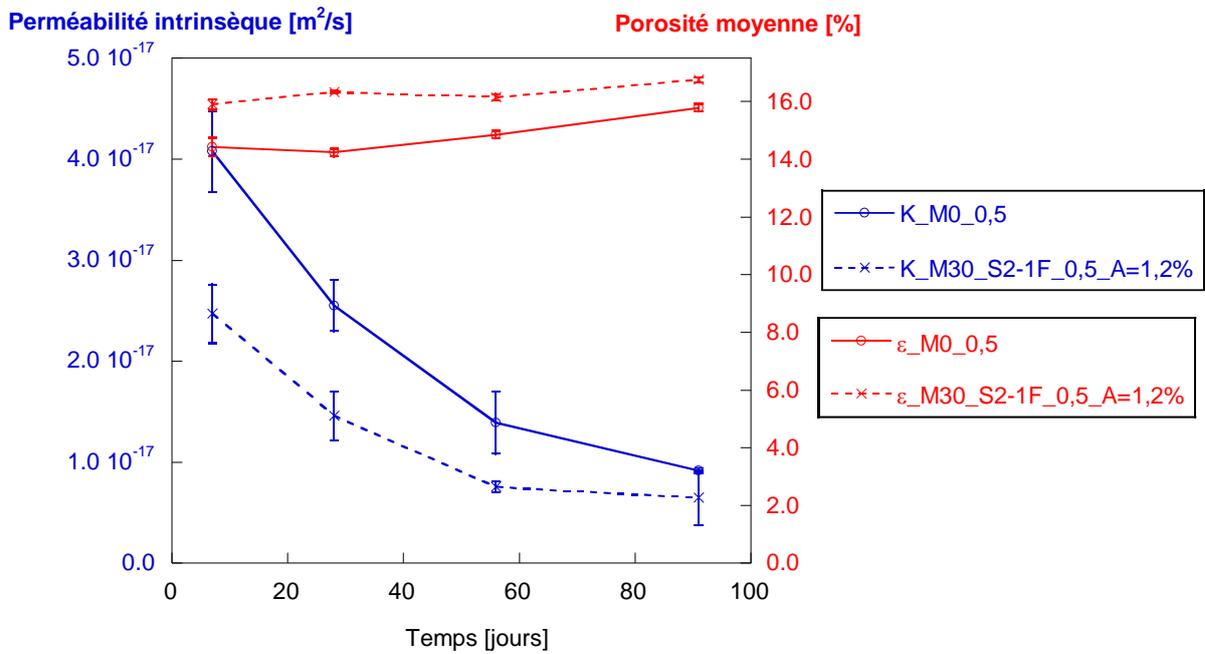


Figure 158- Perméabilité intrinsèque K_{int} et porosité accessible à l'eau ε (séchage à 45 °C) des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%

6.2.4.2. Corrélation entre la perméabilité et la porosité accessible à l'eau

La corrélation linéaire entre la perméabilité et la porosité est élaborée dans la Figure 159. Par rapport aux coefficients R^2 obtenus qui sont très faibles, on peut conclure qu'il n'a pas de corrélation satisfaisante entre la perméabilité intrinsèque et la porosité de l'échantillon.

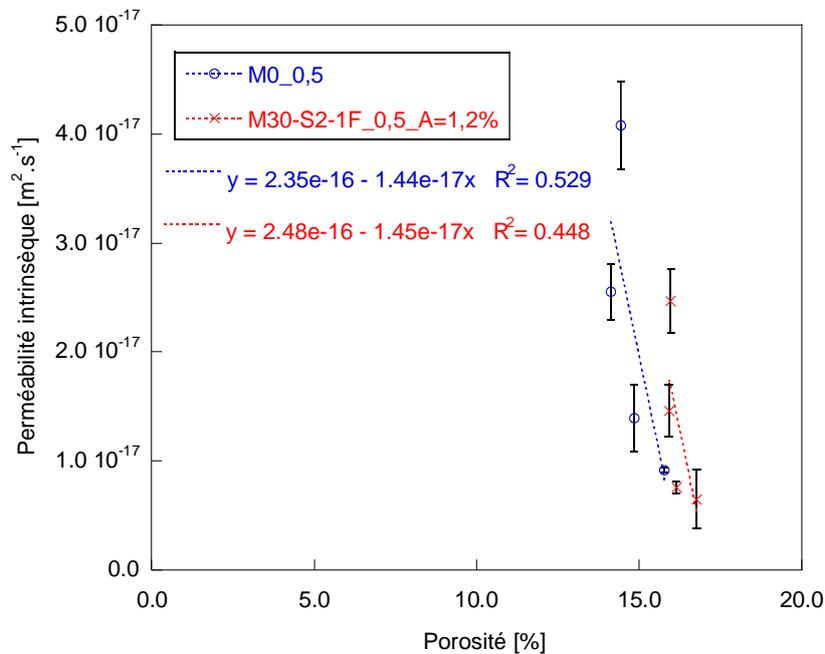


Figure 159- Corrélation entre la perméabilité et la porosité accessible à l'eau des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_0,5_A=1,2%

6.2.5. Carbonatation du mortier

6.2.5.1. Carbonatation accélérée

a) Effet du pré-conditionnement sur la variation de masse

La variation de la masse des éprouvettes pendant le pré-conditionnement (éprouvette de la carbonatation initiale) a été calculée et présentée dans la Figure 160. La variation de masse des éprouvettes de la carbonatation à 7 ; 28 ; et 56 jours sont présentées dans l'ANNEXE V. Ces résultats sont finalement regroupés dans deux figures sous forme de perte de masse pendant l'étuvage (Figure 161) et de gain de masse pendant la conservation (Figure 162). Durant le pré-conditionnement, les éprouvettes ont perdu de la masse après les 14 jours d'étuvage à 45 °C et ont regagné un peu de masse après 7 jours de conservation à $T= 20 \pm 2$ °C et $HR= 65 \pm 5$ %. Le gain de masse est d'environ 6 à 7 % de la masse perdue pour tous les types de mortiers. Les variations de masse sont plus importantes dans le cas du mortier à base de sédiment brut, **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%**, ensuite, les mortiers à base de sédiment flash **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et, le dernier, le mortier de référence **M0_0,5**. Ces pertes de masses sont dues à l'évaporation de l'eau libre des mortiers. Parmi les 4 formulations, c'est le mortier **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** qui contient le moins d'eau liée chimiquement, voir Tableau 40, ce qui explique la quantité importante d'eau libre évaporée pendant l'étuvage.

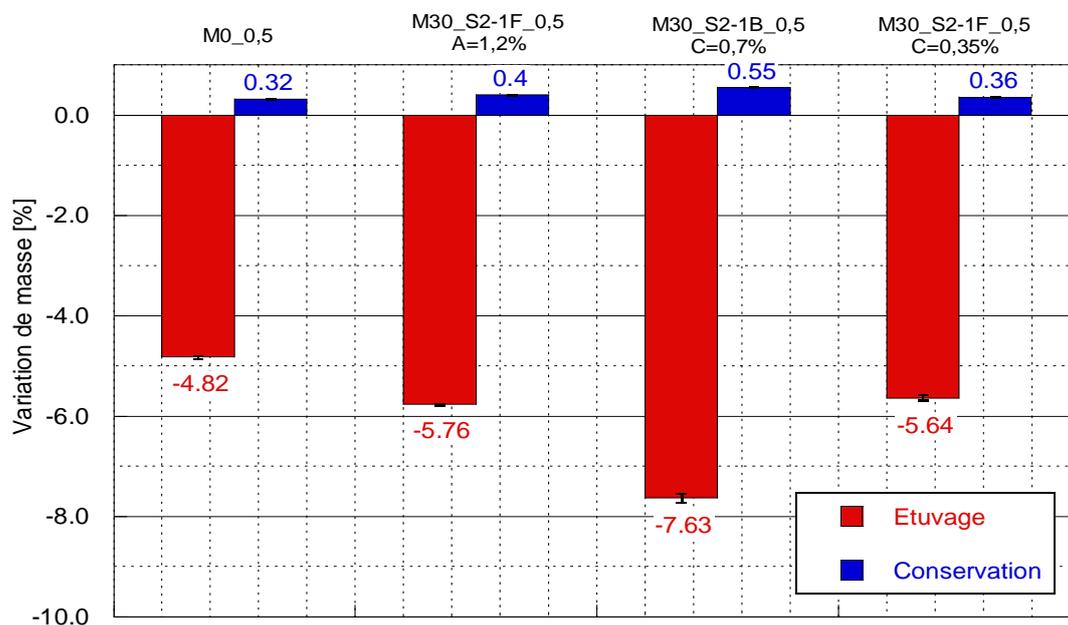


Figure 160- Variation de masse due au pré-conditionnement des éprouvettes de mortiers pour la carbonatation initiale (0 jour)

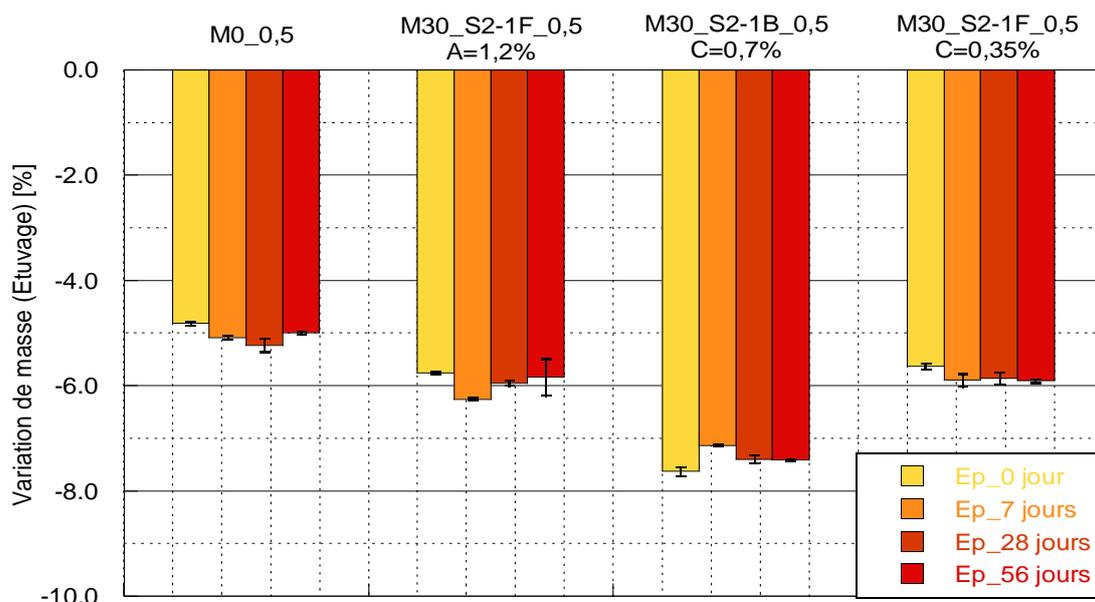


Figure 161- Perte de masse des éprouvettes de mortier due à l'étuvage pendant le pré-conditionnement

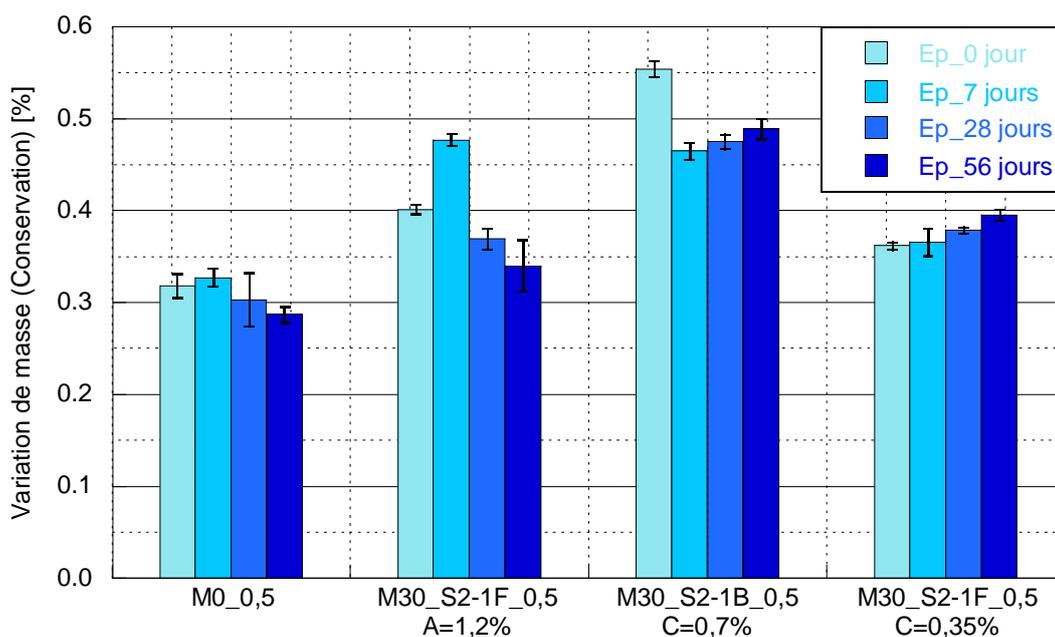


Figure 162- Gain de masse des éprouvettes de mortier dû à la conservation à $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et $HR = 65 \pm 5 \%$ pendant le pré-conditionnement

b) Effet de la carbonatation sur la variation de masse

Durant la carbonatation, les éprouvettes ont globalement gagné de la masse au cours du temps Figure 163. Ceci est très probablement dû à un rééquilibrage hydrique et ensuite à la carbonatation elle-même. Le gain de masse est le plus important pour le mortier **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** ce qui peut être causé par sa microstructure (porosité la plus grande) suivi

par les deux mortiers **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** et **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et enfin par le mortier **M0_0,5**.

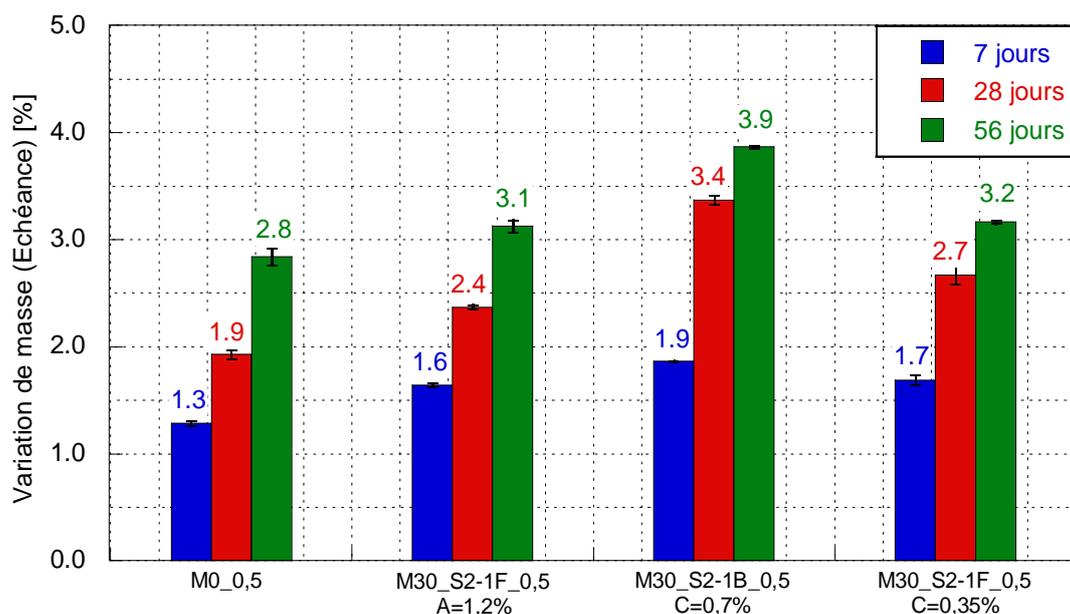


Figure 163- Gain de masse pendant la carbonatation

c) Effet de la carbonatation sur la résistance à la compression

Les résultats dans la Figure 164 montrent l'évolution de la résistance à la compression des mortiers en fonction de la durée de la carbonatation. Ils montrent une augmentation de cette résistance avec la durée de carbonatation et ceci pour tous les mortiers. Cette augmentation est plus importante pour le mortier de référence après 56 jours de carbonatation. Ceci peut être expliqué par la teneur en produits carbonatés et notamment la teneur en portlandite qui est la plus élevée dans le cas du mortier de référence avec 100% de ciment portland. En effet, la carbonatation de la portlandite entraîne la formation de quantité plus importante de calcite qui réduit la porosité grâce à son volume molaire plus grand que la portlandite. Le volume de différents produits de CaCO_3 est présenté dans le Tableau 11(Thiery, 2005).

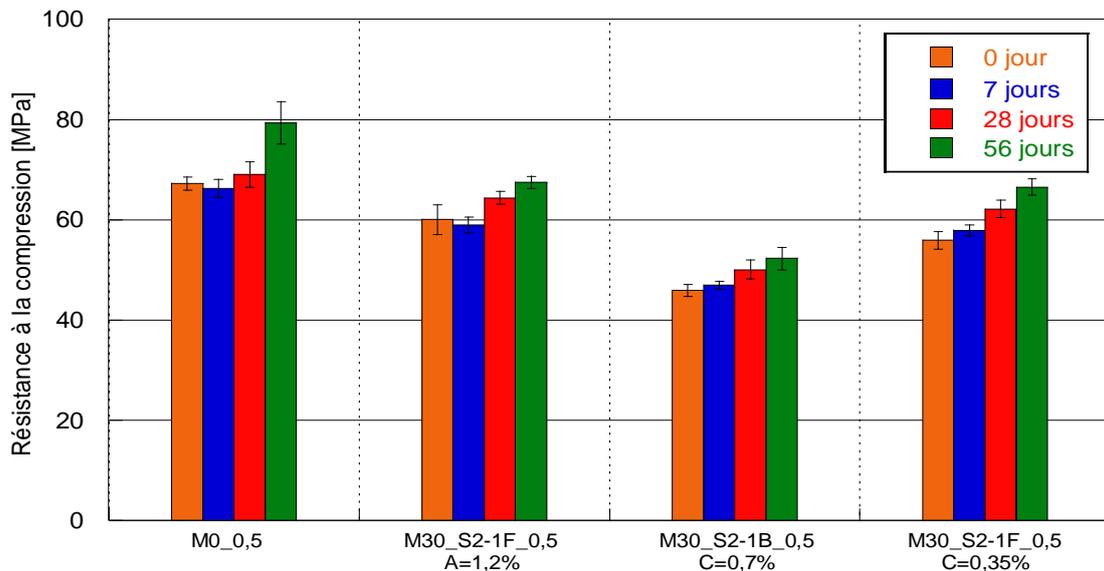


Figure 164- Evolution de la résistance à la compression en fonction de la durée de carbonatation

d) Cinétique de carbonatation accélérée (effet de la substitution sur la cinétique)

Quant à la cinétique de carbonatation, les épaisseurs carbonatées sont relevées pour les différentes surfaces exposées pour chaque éprouvette. Vu les variations entre la surface arasée supérieure (H), la surface du fond du moule inférieure (B) et les surfaces latérales (C), voir Figure 165, les résultats de la cinétique de chaque face sont d'abord exploités indépendamment des autres. La cinétique moyenne pour toutes les surfaces exposées est également calculée et présentée.

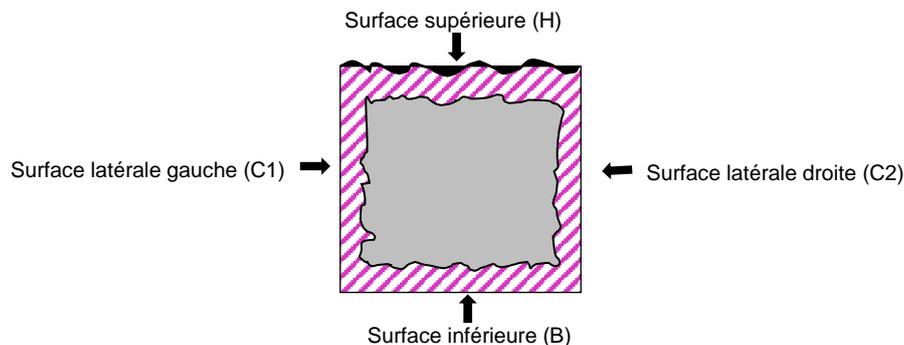


Figure 165- Les surfaces mesurées, surface supérieure (H), surface inférieure (B) et surfaces latérales (C)*

*Épaisseur des surfaces latérales (C) correspond à la valeur moyenne calculée à partir des mesures sur les deux surfaces (C1) et (C2)

Cinétique de la carbonatation accélérée selon la surface exposée

La Figure 166 présente l'épaisseur carbonatée des mortiers **M0_0,5** ; **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** à 7 jours, 28 jours et 56 jours en fonction de leurs surfaces exposées. En général, l'épaisseur de la carbonatation

du mortier est plus élevée sur la surface arasée supérieure (H), suivie par les surfaces latérales (C) et la dernière est la surface inférieure (B). La Figure 167 présente l'évolution au cours du temps de carbonatation accélérée des mortiers en fonction de leurs surfaces exposées. Les coefficients de cinétique de la carbonatation sont regroupés dans le Tableau 46. La valeur du coefficient de cinétique de carbonatation est plus élevée pour le mortier **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** suivie par **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** ensuite **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** et enfin **M0_0,5**. Les coefficients de carbonatation accélérée pour chaque surface H, B et C montrent la non homogénéité de la carbonatation des éprouvettes. Ceci est lié à la variation de microstructure du mortier et notamment à la variation de la porosité de l'éprouvette. La densification de matrice cimentaire peut aussi ralentir la cinétique de la carbonatation.

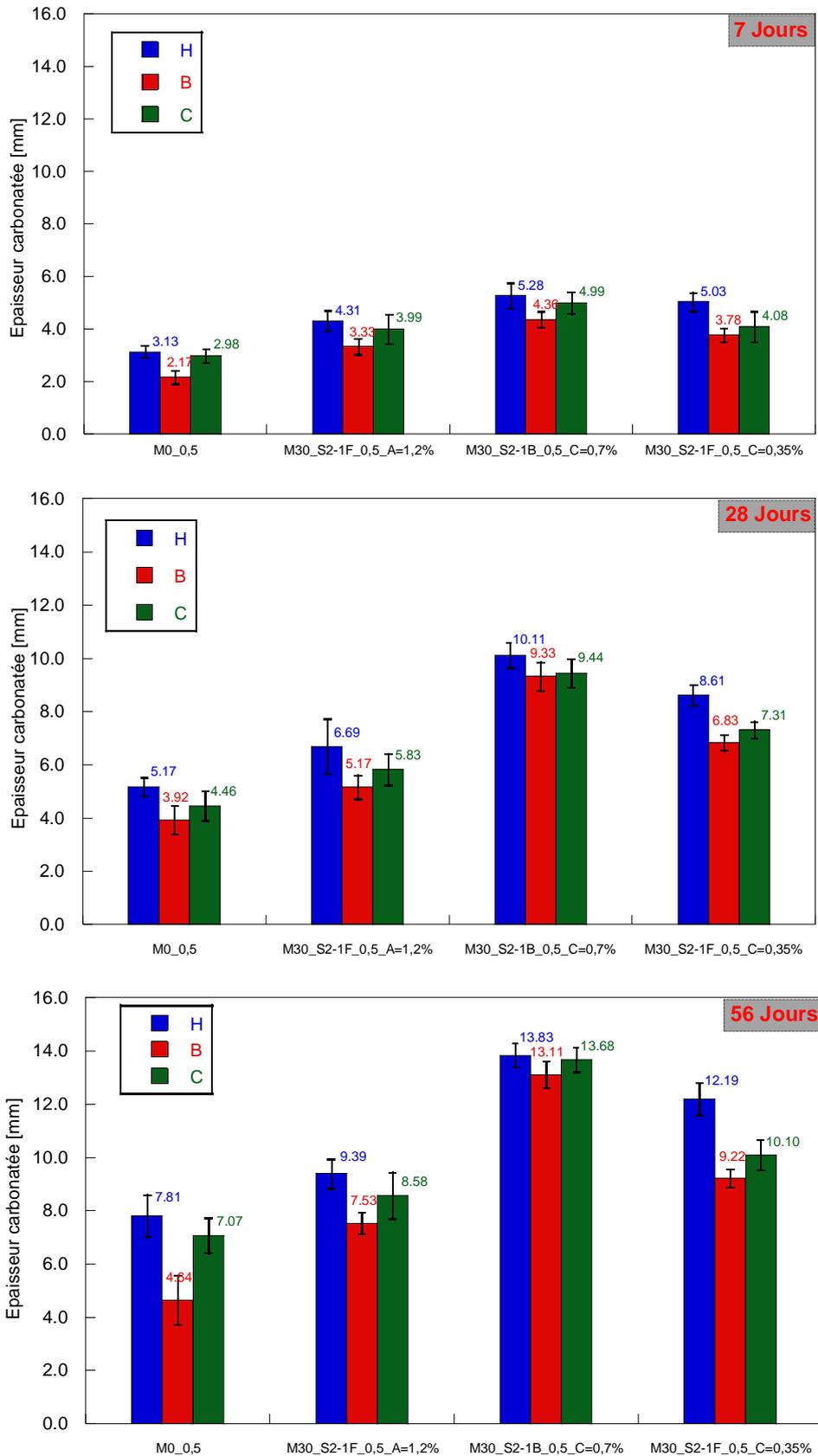


Figure 166- Epaisseur de carbonatation accélérée des différentes surfaces exposées à 7 jours, 28 jours et 56 jours pour les mortiers M0_0,5 ; M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (H : surface supérieure, B : surface inférieure et C : surfaces latérales)

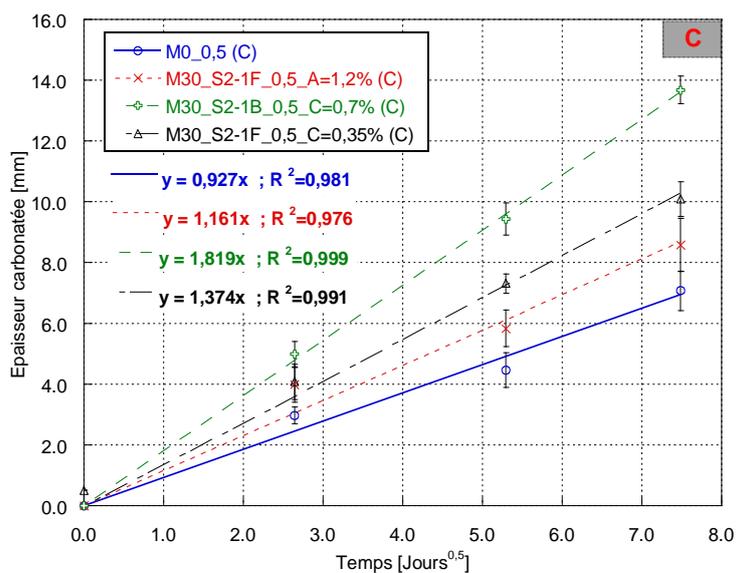
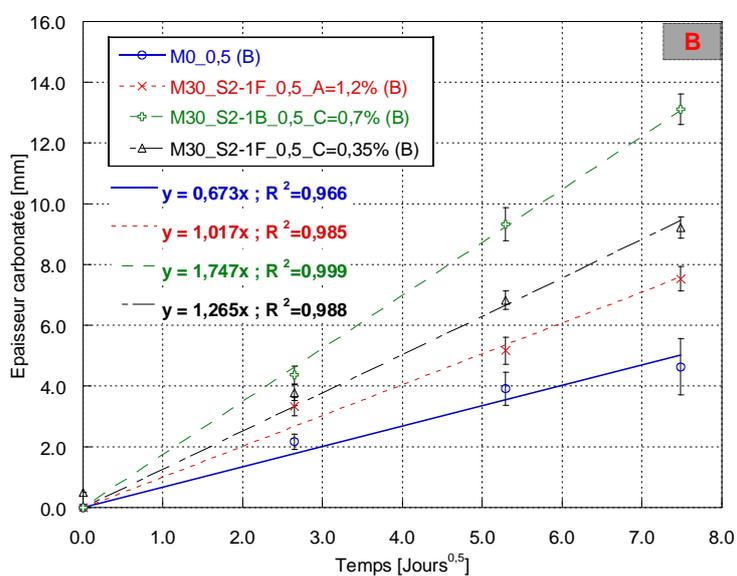
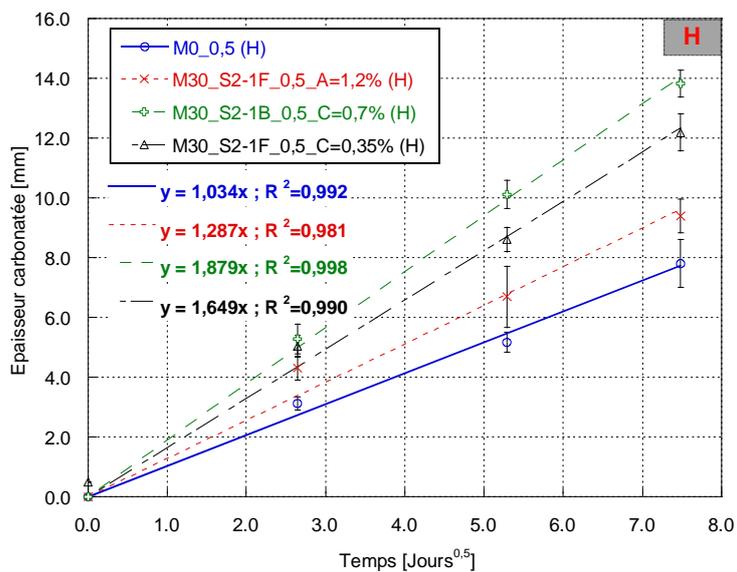


Figure 167- Cinétique de carbonatation accélérée des mortiers selon les surfaces exposées : surface supérieure (H), surface inférieure (B) et surfaces latérales (C) en fonction de la racine carrée du temps

Coefficient de carbonatation accélérée [mm/jour ^{1/2}]				
	H	B	C	Moyenne
M0_0,5	1,034	0,673	0,927	0,861
M30_S2-1F_0,4_A=1,2%	1,287	1,017	1,161	1,098
M30_S2-1B_0,4_C=0,7%	1,879	1,747	1,819	1,810
M30_S2-1F_0,4_C=0,35%	1,649	1,265	1,374	1,315

Tableau 46- Coefficient de carbonatation accélérée en fonction de la surface exposée et coefficient de carbonatation accélérée moyen

Cinétique moyenne de carbonatation accélérée

La Figure 168 illustre l'évolution de l'épaisseur moyenne de carbonatation accélérée des mortiers en fonction de la racine carrée du temps. Les résultats montrent que l'épaisseur carbonatée est bien proportionnelle à la racine carrée du temps. Des régressions linéaires avec $R^2 > 0,98$ sont identifiées et présentées en Figure 168. Les résultats montrent également que la cinétique de carbonatation est croissante dans l'ordre suivant **(M30_S2-1B_0,5_C=0,7%) > (M30_S2-1F_0,5_C=0,35%) > (M30_S2-1F_0,5_A=1,2%) > (M0_0,5)**. Ces résultats peuvent être expliqués par la porosité des mortiers d'une part et par la teneur en portlandite d'autre part.

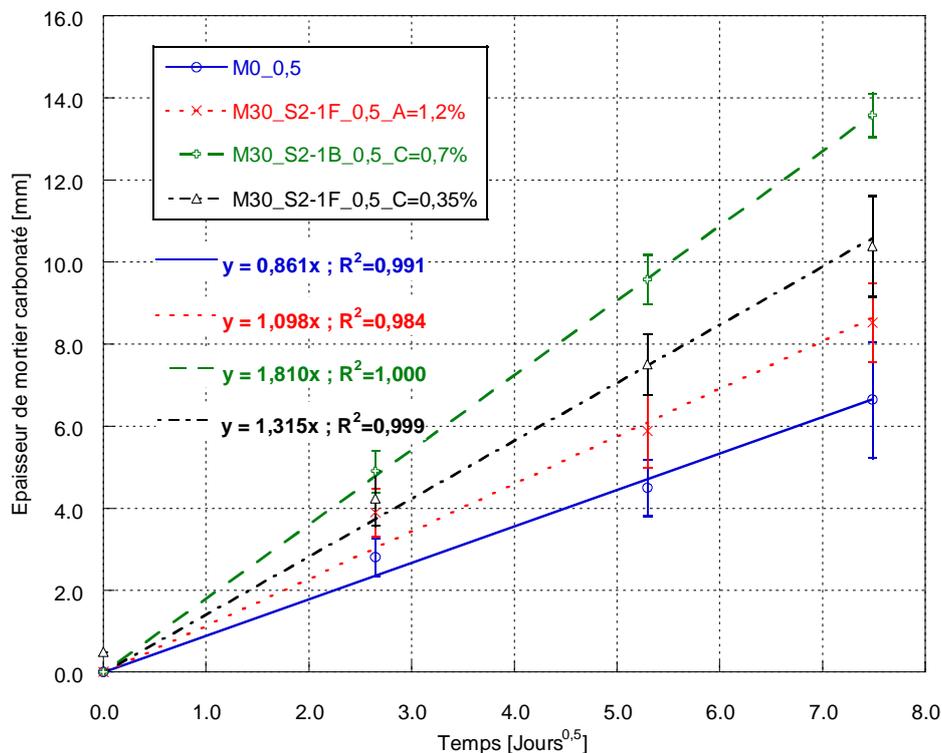


Figure 168- Evolution de la profondeur carbonatée moyenne des mortiers en fonction de la racine carrée du temps et coefficient de carbonatation (carbonatation accélérée)

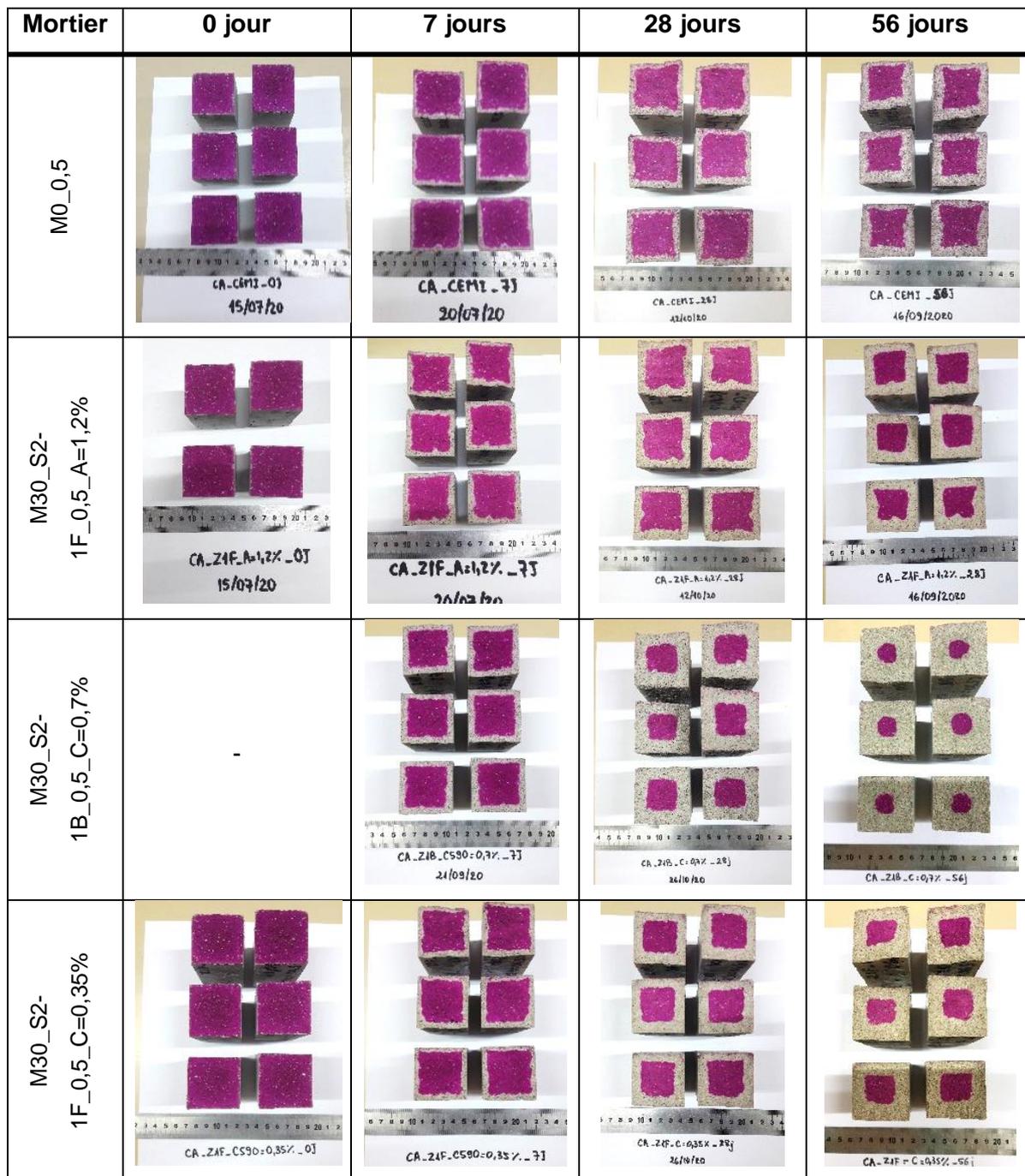


Figure 169- Photos de surfaces fracturées des éprouvettes après la carbonatation accélérée et après pulvérisation de la solution de phénolphtaléine

6.2.5.2. Carbonatation naturelle

a) Cinétique de carbonatation naturelle

La Figure 170 présente les épaisseurs carbonatées des différentes surfaces exposées à 162 jours pour le mortier **M0_0,5** et à 151 jours pour les mortiers **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** ; **M30_S2-1B_0,5_C=0,7%** et **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%**. Elle montre que la cinétique de carbonatation naturelle est différente selon la surface exposée en particulier pour le mortier de référence **M0_0,5**.

Dans le cas de la carbonatation naturelle, pour les mortiers à base de sédiment, la surface supérieure (H) est généralement une surface plus carbonatée par rapport à celle du fond du moule, surface inférieure (B), qui elle-même est plus carbonatée que les surfaces latérales (C), contrairement au cas de la carbonatation accélérée. Par contre, dans le cas du mortier de référence **M0_0,5**, l'épaisseur carbonatée de la surface supérieure demeure plus grande que celle des faces latérales qui sont plus grandes que la face du fond du moule ou la surface inférieure comme ce qui a été trouvé pour la carbonatation accélérée.

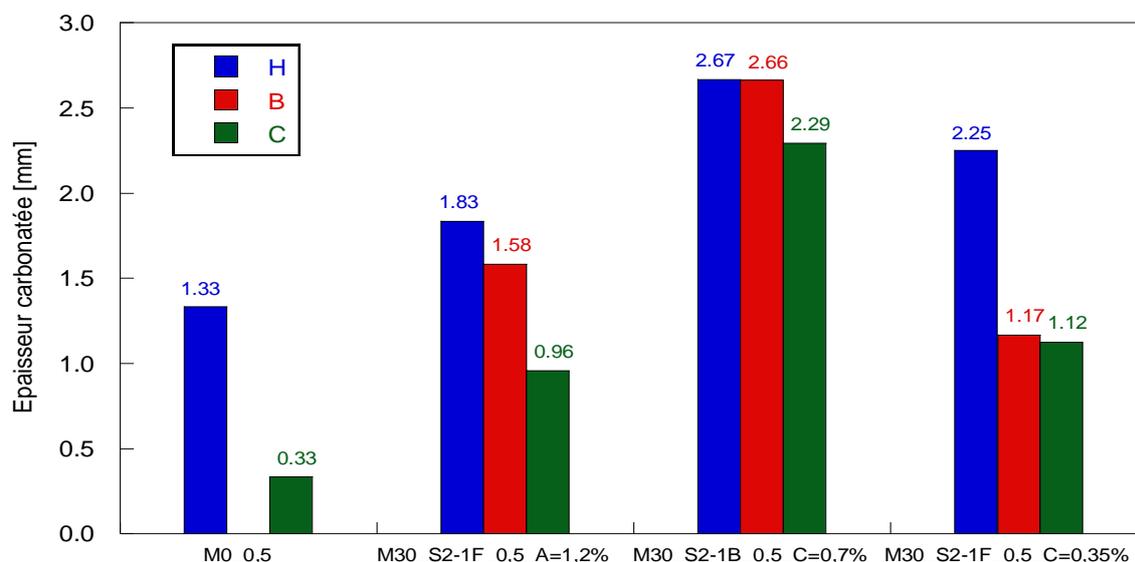


Figure 170- Epaisseur de carbonatation naturelle des différentes surfaces exposées 162 jours pour le mortier M0_0,5 et 151 jours pour les mortiers M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% (H : surface supérieure, B : surface inférieure et C : surfaces latérales)

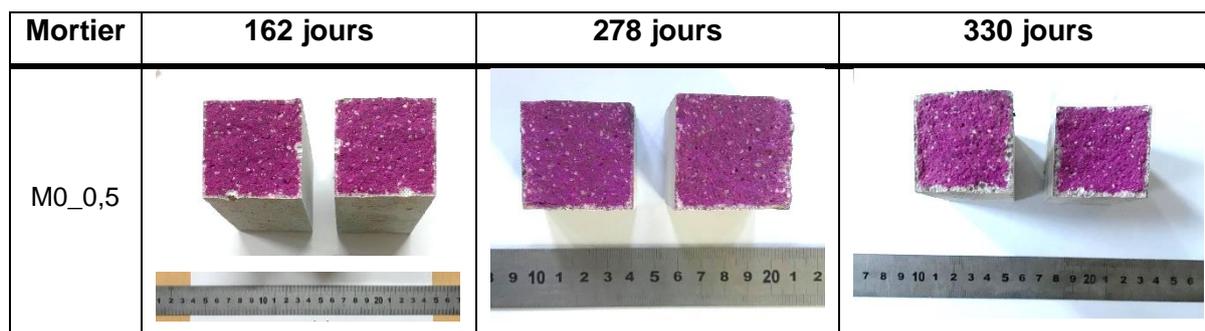


Figure 171- Photos de surfaces fracturées des éprouvettes du mortier M0_0,5 après la carbonatation naturelle et après pulvérisation de la solution de phénolphtaléine

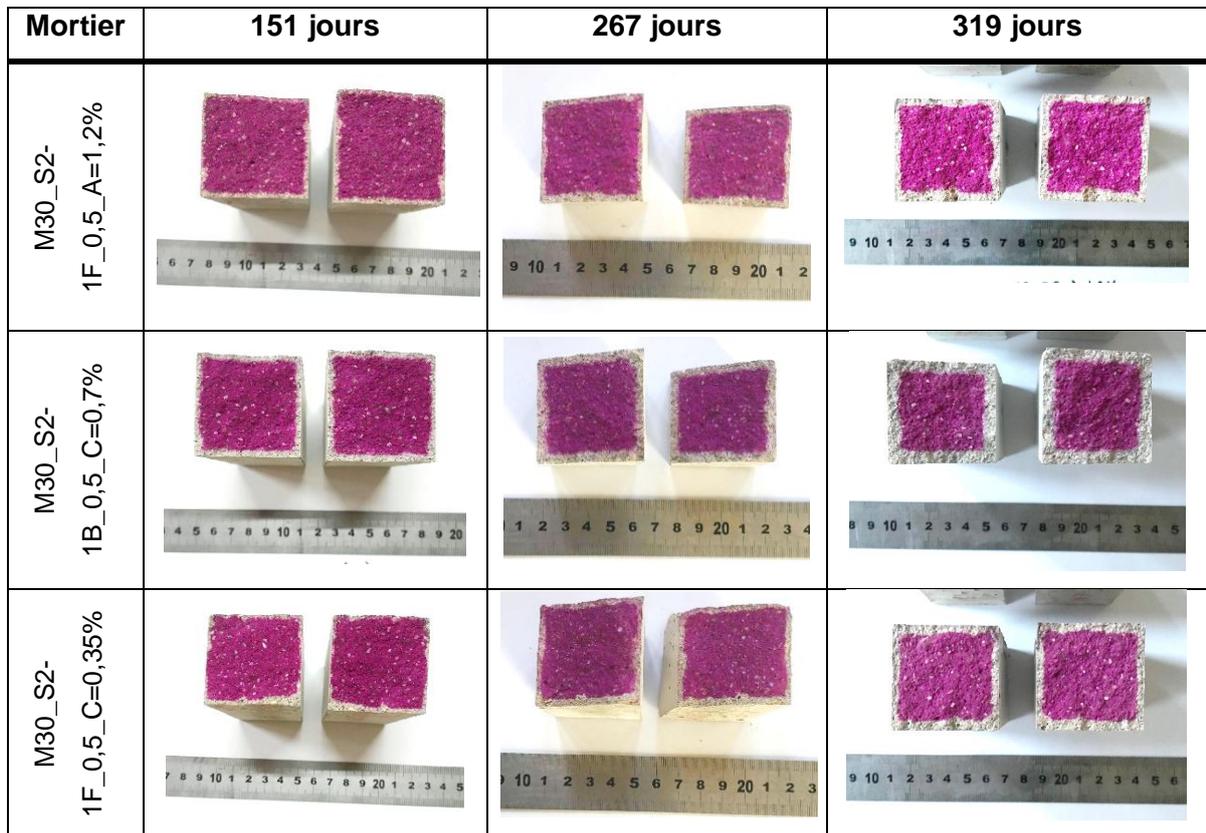
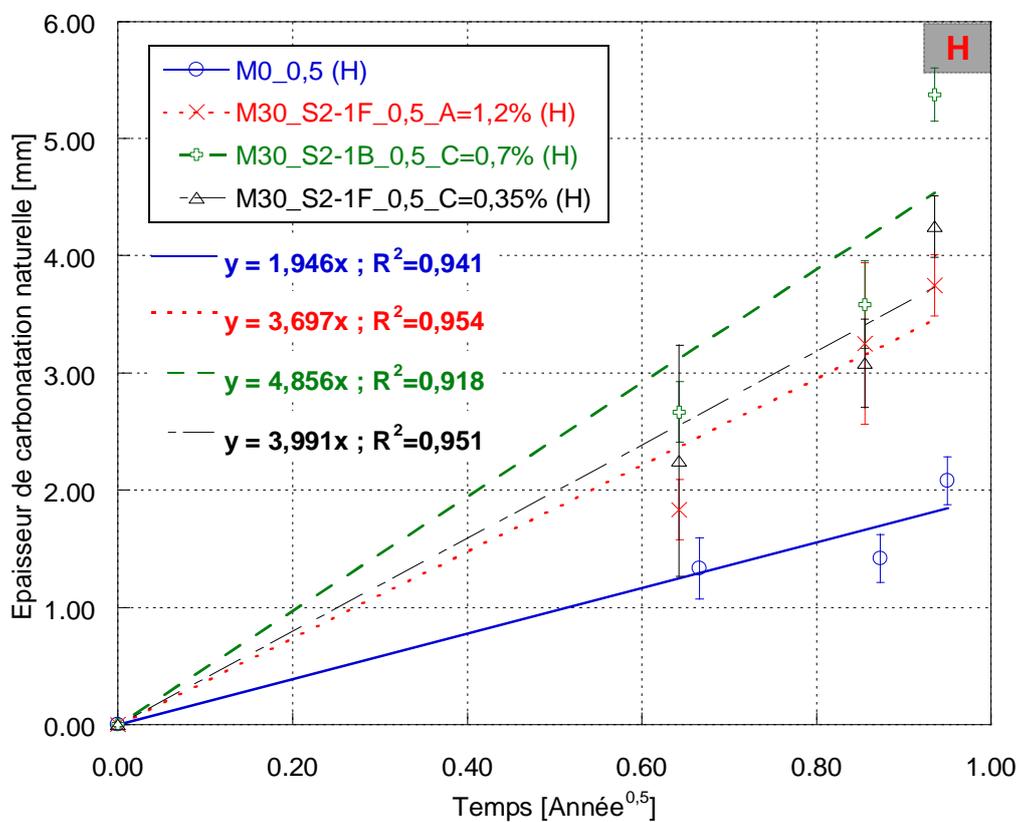


Figure 172- Photos de surfaces fracturées des éprouvettes des mortiers M30_S2-1F_0,5_A=1,2% ; M30_S2-1B_0,5_C=0,7% et M30_S2-1F_0,5_C=0,35% après la carbonatation naturelle et après pulvérisation de la solution de phénolphtaléine



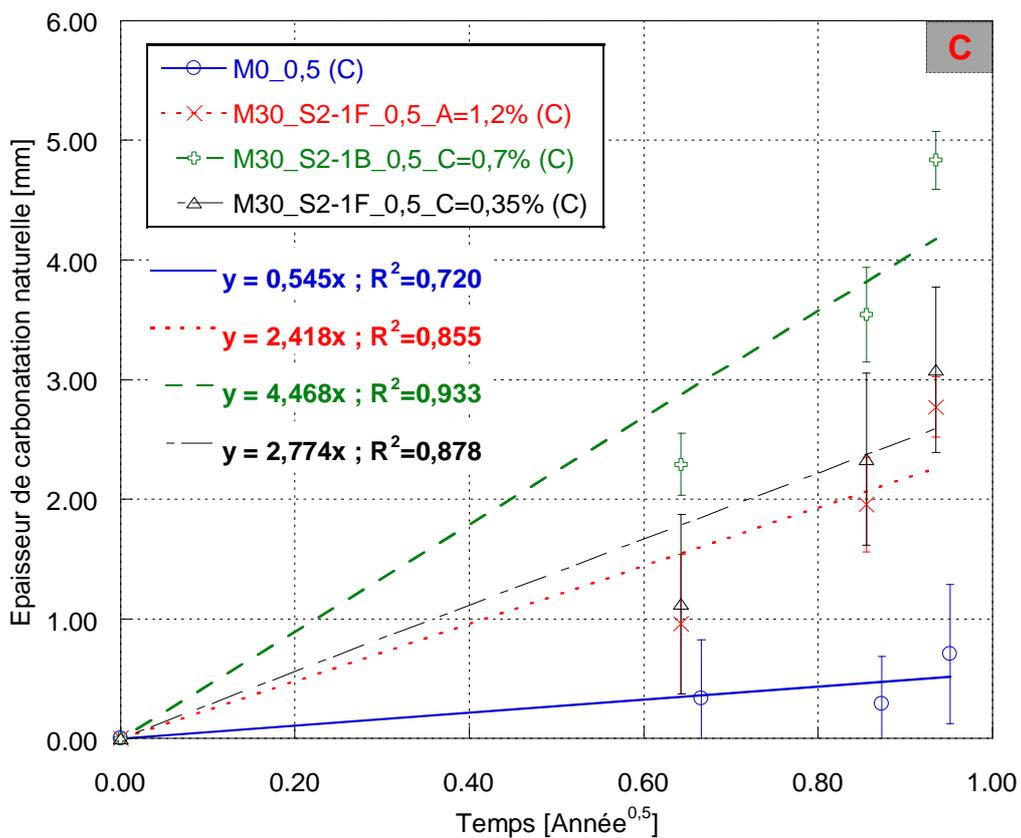
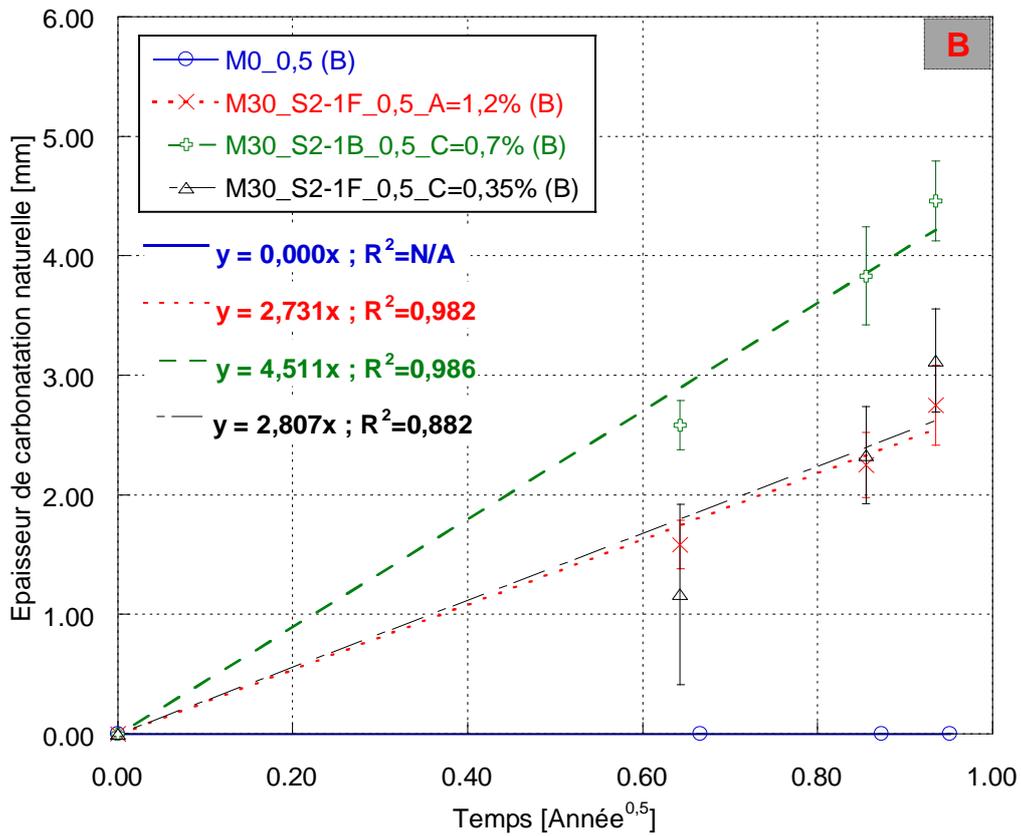


Figure 173- Evolution de l'épaisseur de carbonatation naturelle des mortiers selon les surfaces exposées : surface supérieure (H), surface inférieure (B) et surfaces latérales (C) en fonction de la racine carrée du temps

Coefficient de carbonatation naturelle [mm/année ^{1/2}]				
	H	B	C	Moyenne
M0_0,5	1,946	0,000	0,545	0,759
M30_S2-1F_0,4_A=1,2%	3,697	2,371	2,418	2,816
M30_S2-1B_0,4_C=0,7%	4,856	4,511	4,468	4,576
M30_S2-1F_0,4_C=0,35%	3,991	2,807	2,774	3,087

Tableau 47- Coefficient de carbonatation naturelle en fonction de la surface exposée et coefficient moyen de carbonatation naturelle

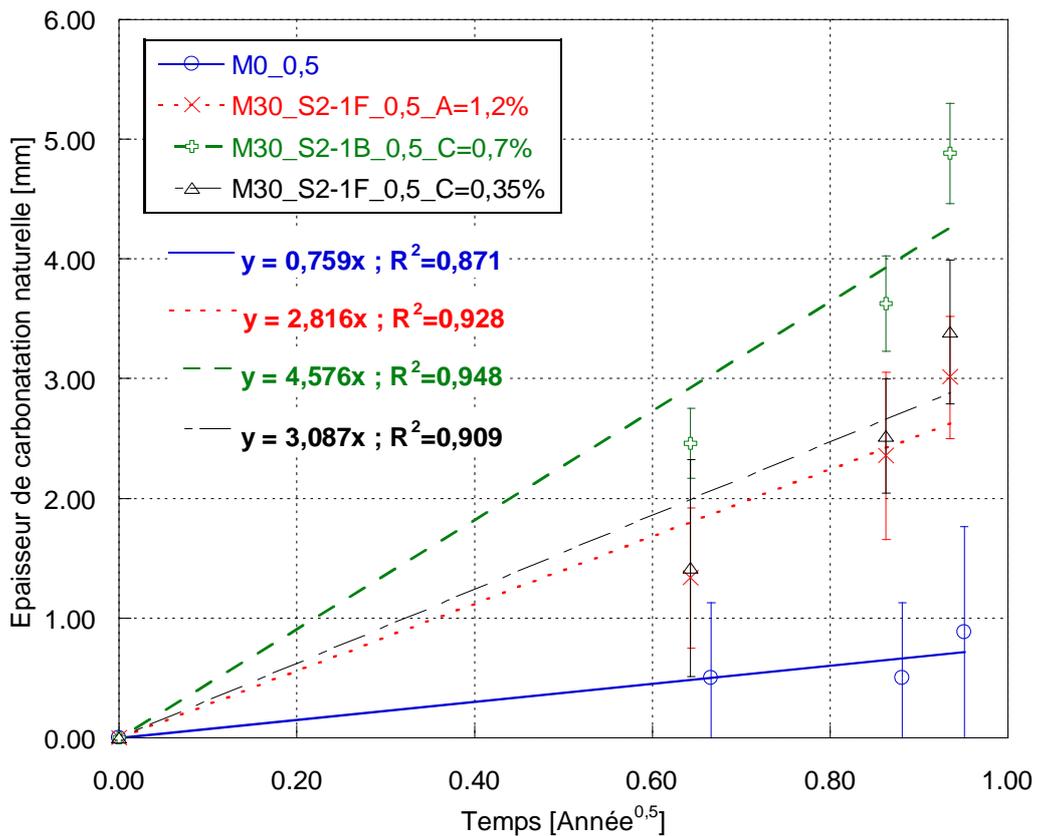


Figure 174- Evolution de la profondeur carbonatée moyenne des mortiers en fonction de la racine carrée du temps et coefficient de carbonatation (carbonatation naturelle)

6.2.5.3. Corrélation entre la carbonatation accélérée et naturelle

La Figure 175 présente la corrélation entre la vitesse de carbonatation accélérée et celle de carbonatation naturelle en fonction des surfaces exposées. Les corrélations obtenues semblent faibles entre la carbonatation accélérée et naturelle avec des valeurs $R^2 = 0,69$; $0,73$ et $0,85$ pour les carbonatations des surfaces C, B et H respectivement. Les facteurs qui lient la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle sont aussi différents avec des valeurs de $2,06$; $2,31$ et $2,50$ pour les surfaces C ; B et H respectivement.

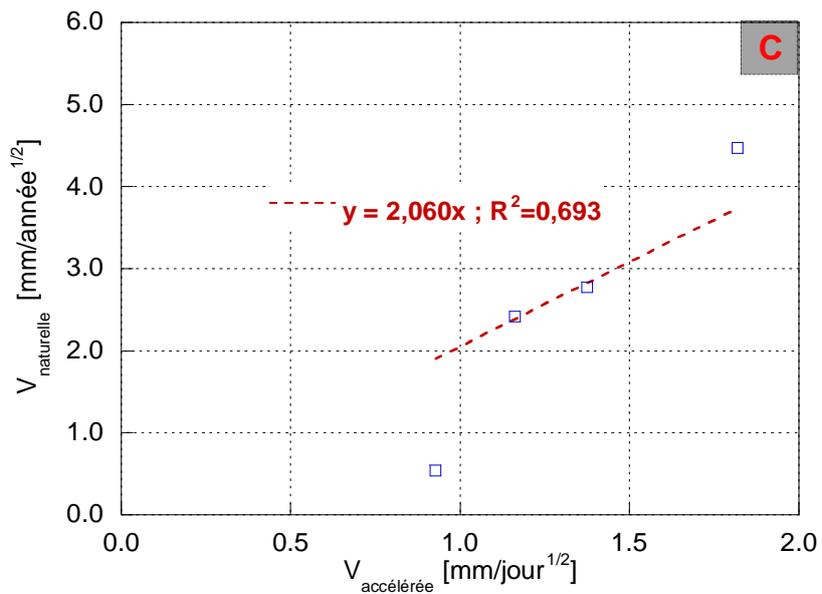
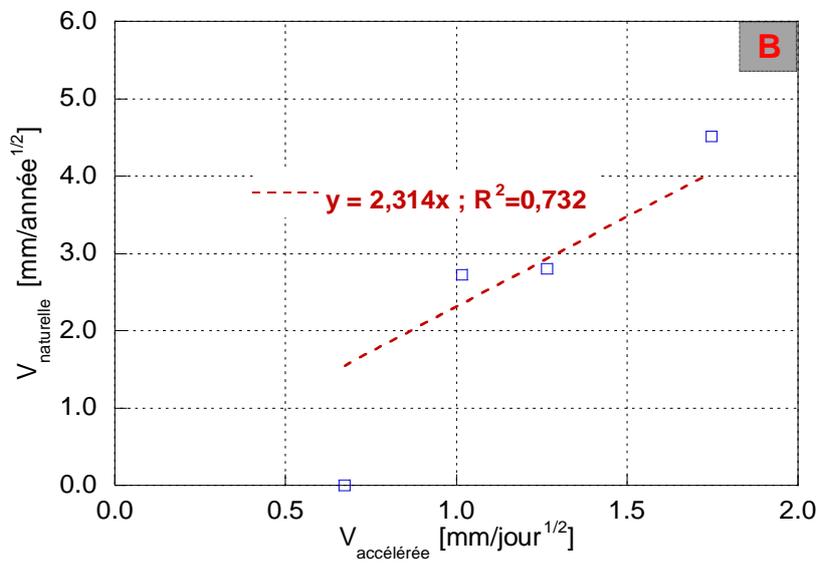
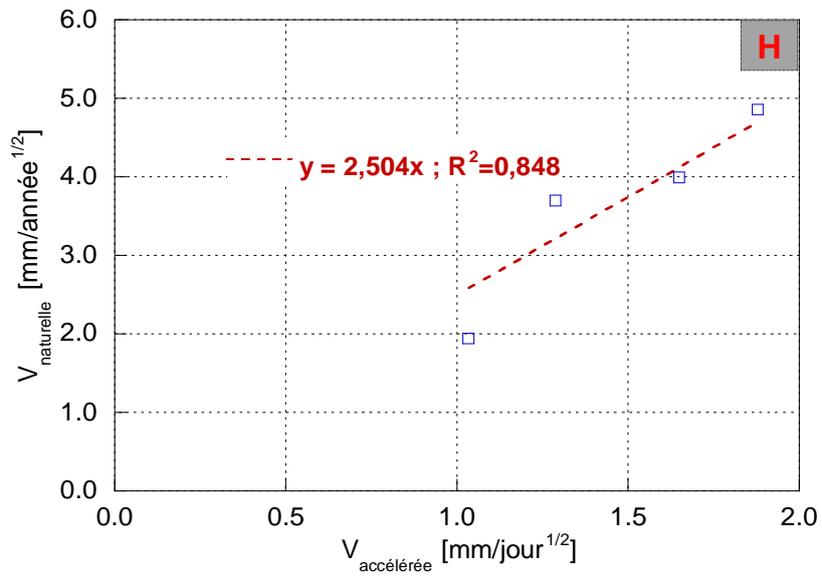


Figure 175- Corrélation entre la vitesse de carbonatation accélérée et celle de la carbonatation naturelle en fonction des surfaces exposées (H : Haut, B : Base et C : Côtés)

La corrélation des valeurs moyennes est présentée dans la Figure 176. Globalement, le facteur de conversion du taux de carbonatation accélérée en taux de carbonatation naturelle est égal à 2,31.

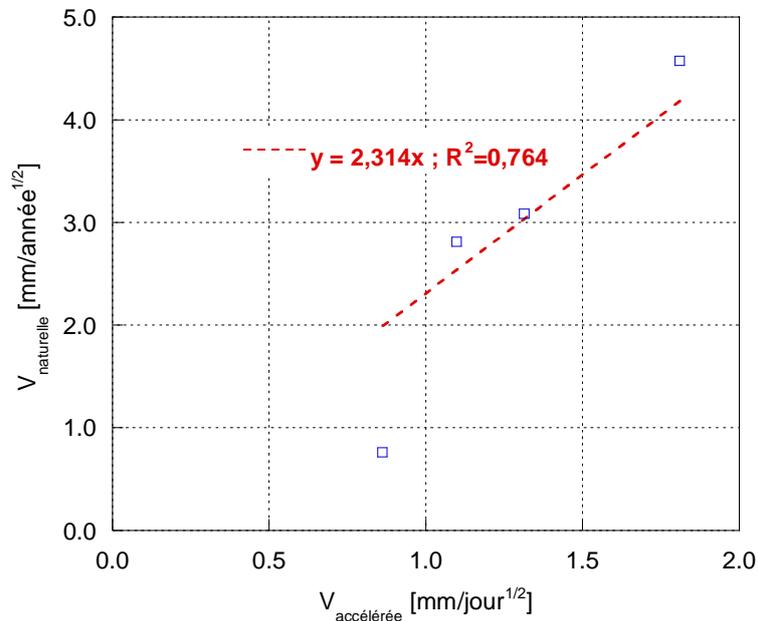


Figure 176- Corrélation entre la vitesse de carbonatation accélérée et la vitesse de carbonatation naturelle (Valeurs moyennes)

6.2.5.4. Effet de la cure sur la cinétique de carbonatation naturelle

La cinétique de carbonatation naturelle dans la partie précédente correspond aux éprouvettes soumises à une cure dans l'eau pendant 28 jours avant d'être exposées dans une salle régulée à température $T = 20 \pm 2$ °C et $HR = 50 \pm 2$ %. La Figure 177 présente la cinétique de carbonatation naturelle en valeur moyenne de toutes les surfaces pour les éprouvettes qui ont servi à l'étude du retrait. Ces éprouvettes ont été exposées directement après le démoulage à $T = 20 \pm 2$ °C et $HR = 50 \pm 2$ %. Les résultats montrent que la cinétique de carbonatation naturelle des éprouvettes du mortier **M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** est plus importante que celle du mortier **M30_S2-1F_0,5_C=0,35%** ce qui est différent des résultats de carbonatation naturelle des éprouvettes soumises à une cure dans l'eau de 28 jours. Ceci peut être dû au degré d'hydratation qui est différent en fonction de la cure.

Les résultats présentés dans le Tableau 48 mettent en évidence l'impact de la cure sur la cinétique de carbonatation naturelle. Le coefficient de carbonatation naturelle du mortier de référence ayant subi une cure de 28 jours dans l'eau est seulement 17,7 % en comparaison avec celui sans cure. Un résultat similaire a été trouvé par (Fattuhi, 1988) pour des éprouvettes en béton à base du ciment portland dans des conditions de carbonatation accélérée.

Globalement, la cure de 28 jours dans l'eau permet aux mortiers de plus résister à la carbonatation et notamment aux mortiers à base de sédiment. Cet impact est moins prononcé dans le cas du mortier de référence, ceci peut être expliqué par la cinétique d'hydratation qui est plus lente quand le sédiment est ajouté dans la formulation.

	$K_{naturelle}$ (cure) [mm/année ^{1/2}]	$K_{naturelle}$ (sans cure) [mm/année ^{1/2}]	$K_{naturelle}$ (cure)/ $K_{naturelle}$ (sans cure)
M0_0,5	0,759	4,292	17,7%
M30_S2-1F_0,4_A=1,2%	2,816	7,763	36,3%
M30_S2-1B_0,4_C=0,7%	4,576	9,206	49,7%
M30_S2-1F_0,4_C=0,35%	3,087	6,691	46,2%

Tableau 48- Cinétique de carbonatation naturelle pour les éprouvettes avec cure ($K_{naturelle}$ (cure)) et pour les éprouvettes sans cure ($K_{naturelle}$ (sans cure))

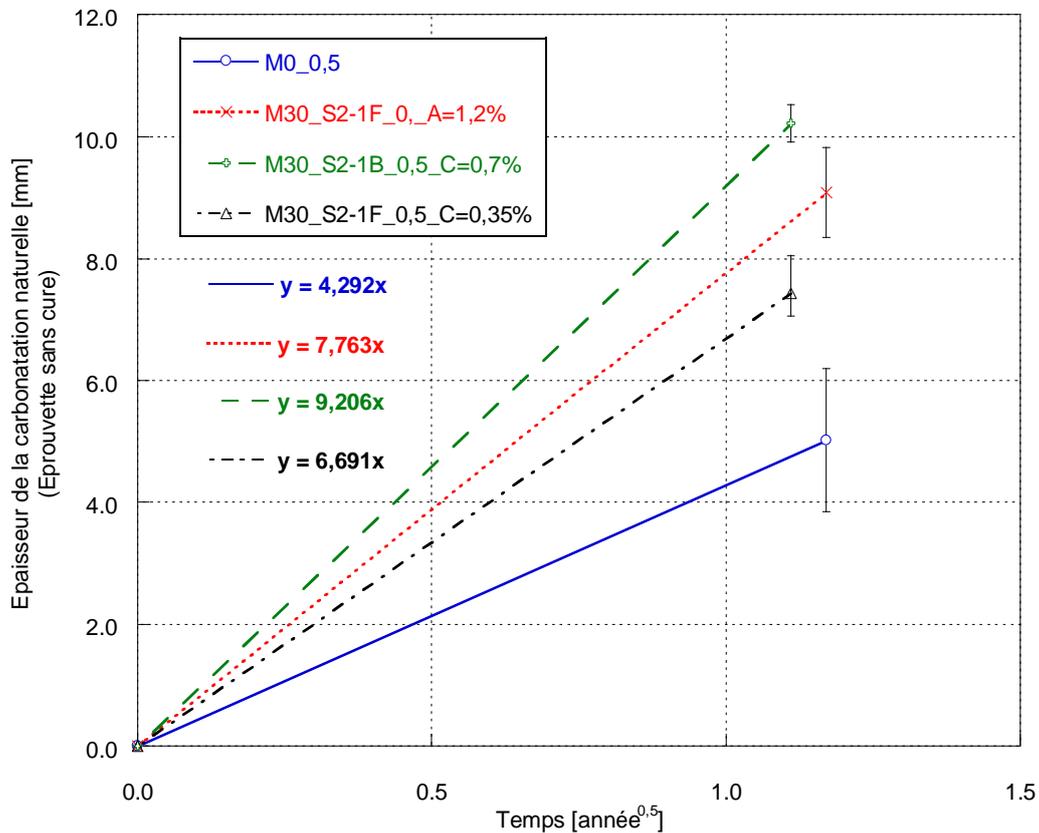


Figure 177- Régressions linéaires de l'évolution de la profondeur de carbonatation naturelle des mortiers **sans cure** (valeur moyenne des 4 surfaces exposées)

6.3.Conclusion

Seul le mortier à base de 30 % de sédiment avec plastifiant « A » est choisi pour étudier l'effet du sédiment sur la durabilité parce que ce mortier a la résistance mécanique la plus importante. Les résultats de la mesure de la porosité accessible à l'eau montre que l'ajout du sédiment augmente la porosité du mortier. La température de séchage a aussi un effet sur la valeur de la porosité mesurée, par exemple, une augmentation d'environ 2,6 % est constatée en passant la température de séchage de 45 °C à 105 °C.

Pour le même mortier (30 % de sédiment et plastifiant « A »), la perméabilité est plus faible que celle du mortier de référence.

Les tests de migration des chlorures montrent une augmentation du coefficient de diffusion effectif et la fixation des chlorures dans la matrice cimentaire. Cette augmentation est également observée par les chercheurs dans le cas où les cendres volantes sont utilisées.

Concernant la carbonatation, deux types d'essais sont réalisés, carbonatation accélérée et carbonatation naturelle. Les environnements pour chaque type d'essai sont $T= 25 \pm 2$ °C, $HR= 65 \pm 5$ %, et $[CO_2]= 3 \pm 0,1$ % pour la carbonatation accélérée et $T= 20 \pm 2$ °C, $HR= 50 \pm 2$ %, et $[CO_2]= 0,035 \pm 0,002$ % pour la carbonatation naturelle. Les résultats montrent que la profondeur de carbonatation est différente en fonction des surfaces exposées, par exemple, la surface arasée est la surface la plus carbonatée. L'effet de 30 % de substitution du ciment par le sédiment augmente la cinétique de carbonatation. La corrélation entre la carbonatation naturelle et accélérée est établie. Enfin, la cure a aussi un effet sur la cinétique de carbonatation, à titre d'illustration, les éprouvettes sans cure sont carbonatées plus rapidement que celles avec cure dans l'eau pendant 28 jours. Il faut aussi noter que les mortiers à base de sédiment ont toujours une cinétique de carbonatation plus importante que celle du mortier de référence.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La fabrication du ciment portland génère de fortes émissions de CO₂ et nécessite une utilisation de ressources naturelles non renouvelables (calcaire et argile). De plus, la température de cuisson élevée de 1450 °C nécessite des sources d'énergie importantes. Dans le but de réduire l'impact environnemental de la fabrication du ciment, des nouveaux ajouts en substitution partielle du ciment portland sont de plus en plus utilisés. Parmi les plus connus, on peut citer la fumée de silice, les cendres volantes, le métakaolin ou encore le laitier de haut fourneau. Ces additions bien connues ne sont pas suffisantes pour répondre aux besoins mondiaux actuels du secteur de la construction. Le développement de nouveaux ajouts présente aujourd'hui des enjeux importants. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

L'objectif de cette thèse a été de valoriser le sédiment provenant du piège de Lyvet sur la Rance comme matériau en substitution partielle du clinker ou du ciment portland dans les matériaux cimentaires. Le principe adopté est basé sur l'activation des argiles contenues dans le sédiment par un traitement thermique adapté (calcination). Les travaux expérimentaux conduits au cours de cette thèse permettent d'émettre les conclusions suivantes.

A- Caractérisation du sédiment brut et quantification des minéraux

Les sédiments étudiés proviennent de la zone de stockage et de décantation des sédiments issus du piège de Lyvet sur la Rance. Deux prélèvements de sédiment ont été réalisés, un premier sur des sédiments ayant décantés pendant **6 ans** (sédiment S1) et un second sur des sédiments décantés durant **18 mois** (sédiment S2-1 et S2-2). Les différents sédiments ont été d'abord caractérisés d'un point de vue physico-chimique et minéralogique. Les résultats de la caractérisation physico-chimique montrent une variabilité qui reste modérée de la distribution granulométrique, la masse volumique absolue, la teneur en carbonate de calcium et la teneur en chlorures des différents sédiments. Une décantation assez longue permet de diminuer sensiblement la teneur en chlorures. L'étude ensuite a été menée sur un seul sédiment, le sédiment S2-1. Son analyse minéralogique a montré que le sédiment contient un mélange de quartz, de carbonates de calcium et d'argiles et micas de types illite, muscovite et kaolinite. La quantification des minéraux a été ensuite réalisée par la méthode Rietveld sur les diffractogrammes de DRX et ensuite comparée à celle basée sur les analyses ATG-DTG et les analyses d'images de cartographies élémentaires obtenues par MEB-EDS. Les résultats montrent que les minéraux présents sont : albite, anorthite, aragonite, calcite, clinocllore, halite, illite, muscovite, kaolinite et quartz avec environ **35%** d'argiles (**kaolinite+illite**). Ces argiles peuvent être activées par une calcination appropriée.

B- Caractérisation du sédiment calciné

Une température fixe de 700 °C a été choisie permettant une déhydroxylation de certaines argiles. Deux modes de calcination ont été étudiés : calcination au four standard et calcination au four flash. Une caractérisation physico-chimique et minéralogique des sédiments calcinés a été réalisée. Les principaux résultats sont :

- La calcination diminue la surface BET du sédiment et augmente son diamètre moyen. Cette augmentation est plus importante après la calcination au four comparée à la calcination flash
- Les calcinations flash et statique permettent la fixation des chlorures dans le sédiment. Le taux lié est plus important dans le cas de la calcination statique.
- La calcination au four pendant une heure ou plus décompose totalement les carbonates de calcium tant dis que la calcination flash ne décompose qu'une partie, permettant ainsi d'obtenir un matériau à plus faible émission de CO₂.
- Les deux modes de calcination permettent d'éliminer totalement la matière organique, de transformer la kaolinite en métakaolinite et de déhydroxyler partiellement l'illite en la transformant très probablement en méta-illite.

C- Réactivité

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour étudier la réactivité chimique du sédiment et l'influence du mode de calcination sur cet indicateur. Deux méthodes basées sur la mesure de la consommation de la chaux hydratée d'un mélange modèle contenant le sédiment ont été utilisées, l'essai Chapelle et le test R3. Les deux méthodes appliquées au sédiment calciné ont donné des résultats parfois contradictoires, montrant la difficulté de la mesure de la réactivité. Le test R3-eau liée paraît fournir des résultats plus cohérents et montre une réactivité du sédiment calciné à 700 °C similaire à celle des cendres volantes. Les résultats d'eau liée-R3 montrent que le sédiment calciné au four flash présente une réactivité plus importante comparée au sédiment brut et au sédiment calciné au four standard.

La réactivité a été également mesurée en suivant l'hydratation et la teneur en portlandite de la pâte de ciment grâce à des analyses thermogravimétriques. Des tests de calorimétrie ont été également réalisés. Les résultats ont montré la sensibilité de la pâte cimentaire au plastifiant utilisé. Une réaction pouzzolanique plus importante a été trouvée pour le sédiment calciné au four flash avec utilisation du plastifiant A.

D- Résistance mécanique et variations dimensionnelles

Le comportement mécanique du mortier avec une substitution de 30 % du ciment par le sédiment brut ou flash a été considéré. L'effet de cette substitution sur la résistance à la flexion, à la compression, à la traction ainsi que sur le module élastique du mortier a été étudié.

Les résultats ont montré que la substitution du ciment par du sédiment diminue la résistance mécanique significativement si aucune amélioration de la rhéologie n'est considérée. En effet, l'ajout de 30 % de sédiment rend plus ferme le mortier et induit ainsi une porosité plus grande. Quand la maniabilité du mortier à base de sédiment est approchée de celle du mortier de référence à l'aide des plastifiants, la résistance à la compression augmente. Deux plastifiants différents ont été utilisés (A et C). L'effet du plastifiant sur la résistance à la compression est notable et diffère d'un plastifiant à un autre. L'écart peut être très important. Le mortier à base de sédiment flash avec 1,2 % du plastifiant « A » a fourni des résistances en compression semblables au mortier de référence dès 28 jours de cure. L'effet du rapport E/L a également été étudié, trois rapports E/L ont été considérés : 0,5 ; 0,55 et 0,6.

L'étude des variations dimensionnelles des mortiers à l'état durci a permis d'identifier l'effet de l'ajout du sédiment. Ici aussi, le mortier contenant le plastifiant A a présenté un comportement proche du mortier de référence. Deux modes de cure différents ont été étudiés. Les résultats montrent l'impact majeur du mode de cure sur les variations dimensionnelles.

E- Durabilité

L'effet de l'ajout des sédiments sur la durabilité a été étudié sur le mortier qui a présenté les meilleures résistances mécaniques, à savoir le mortier à 30 % de sédiment en substitution partielle du ciment portland contenant le plastifiant A. Les résultats ont été comparés à ceux du mortier témoin. Ils montrent que l'ajout du sédiment augmente la porosité accessible à l'eau mais cette augmentation dépend également du plastifiant utilisé. L'effet de la température de séchage sur la mesure de la porosité a été également étudié, deux températures ont été considérées : 45 °C et à 105 °C. Les résultats montrent une augmentation d'environ 2,6 % de la porosité en passant de 45 °C à 105 °C.

Malgré une porosité plus élevée dans le cas du mortier à base de sédiment flash (plastifiant A), la perméabilité de celui-ci est plus faible que celle du mortier de référence. Ce résultat a été relié aux mesures de la distribution des pores obtenue par adsorption d'azote sur les échantillons des pâtes.

Les résultats des tests de migration des chlorures montrent une augmentation du coefficient de diffusion effectif et une augmentation de la fixation des chlorures dans la matrice contenant les sédiments. Ce type de comportement est observé dans les ciments avec ajouts et notamment de type cendres volantes.

L'étude de l'effet de l'ajout des sédiments sur la résistance à la carbonatation du mortier a été réalisée en considérant deux conditions : accélérée et naturelle. La carbonatation accélérée a été réalisée dans un environnement à $T = 25 \pm 2$ °C et $HR = 65 \pm 5$ % avec $[CO_2] = 3 \pm 0,1$ % alors que la carbonatation naturelle a été réalisée dans un environnement à $T = 20$

± 2 °C et HR= 50 ± 2 % avec $[\text{CO}_2]= 0,035 \pm 0,002$ %. Les résultats montrent que la profondeur de carbonatation est différente en fonction des surfaces exposées des échantillons, la surface arasée étant la surface la plus carbonatée. La substitution de 30 % du ciment par du sédiment brut ou flash augmente la cinétique de carbonatation. Des corrélations ont été établies entre la carbonatation naturelle et la carbonatation accélérée. L'effet de la cure a aussi été considéré. Les résultats montrent que la cinétique de carbonatation sans cure est largement plus rapide que celle des éprouvettes après une cure dans l'eau pendant 28 jours. Cette différence est plus prononcée dans le cas du mortier à base de sédiment.

En conclusion, ce travail a montré le grand potentiel que présentent les sédiments comme matériau pour la substitution partielle du ciment portland. Cette substitution a plusieurs vertus notamment la réduction des déchets, la réduction des émissions de CO_2 et la protection de ressources minérales non renouvelables. Le sédiment calciné à 700 °C au four flash peut être utilisé dans la fabrication des ciments composés mais également directement dans les mélanges cimentaires (mortiers, bétons) en remplacement partiel du ciment portland. Avec une adjuvantation appropriée, les résistances mécaniques peuvent être très importantes.

En perspectives de ce travail, plusieurs aspects peuvent être développés. Il serait notamment intéressant de faire varier le taux de substitution du ciment par le sédiment calciné au four flash et de rechercher le taux optimal pour diverses applications. Il serait également intéressant d'approfondir plus encore l'étude sur les effets des plastifiants sur l'hydratation des composites ciment-sédiment et sur le développement des propriétés mécaniques. La substitution du ciment par le sédiment flash dans le béton et ses effets sur l'auréole de transition serait un point important à étudier également. Enfin, notre étude de durabilité n'a pris en compte qu'une principale pathologie à savoir la corrosion des armatures en s'intéressant à la carbonatation et au coefficient de diffusion des chlorures, il serait intéressant d'étudier d'autres dégradations comme la lixiviation et la réaction alcali granulat (RAG).

REFERENCES

- Abdulkareem, O.M., Ben Fraj, A., Bouasker, M., Khelidj, A., 2018. Effect of chemical and thermal activation on the microstructural and mechanical properties of more sustainable UHPC. *Construction and Building Materials* 169, 567–577. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.214>
- Agostini, F., 2006. Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins (These de doctorat). Ecole Centrale de Lille.
- Amar, M., Benzerzour, M., Abriak, N.-E., Mamindy-Pajany, Y., 2017a. Study of the pozzolanic activity of a dredged sediment from Dunkirk harbour. *Powder Technology* 320, 748–764. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.055>
- Amar, M., Benzerzour, M., Abriak, N.-E., Mamindy-Pajany, Y., 2017b. Study of the pozzolanic activity of a dredged sediment from Dunkirk harbour. *Powder Technology* 320, 748–764. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.055>
- Ambroise, J., Murat, M., Pera, J., 1985. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. *Cement and Concrete Research* 15, 83–88. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90011-0)
- Andrade, C., 1993. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. *Cement and Concrete Research* 23, 724–742. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90023-3)
- Anger, B., Moulin, I., Commene, J.-P., Théry, F., Levacher, D., 2017. Fine-grained reservoir sediments: an interesting alternative raw material for Portland cement clinker production. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 23. <https://doi.org/10.1080/19648189.2017.1327890>
- Antal, D., Húlan, T., Štubňa, I., Záleská, M., Trník, A., 2017. The influence of texture on elastic and thermophysical properties of kaolin- and illite-based ceramic bodies. *Ceramics International* 43, 2730–2736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.100>
- Antoni, M., 2013. Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone. EPFL, Lausanne. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-6001>
- Aouad, G., Laboudigue, A., Gineys, N., Abriak, N.E., 2012. Dredged sediments used as novel supply of raw material to produce Portland cement clinker. *Cement and Concrete Composites* 34, 788–793. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.008>
- Araujo, J., da, S., Acchar, W., Gomes, U., 2004. Thermal Decomposition of Illite. *Materials Research* 7. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392004000200024>
- ASTM C1897-20, 2020. Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/C1897-20>
- Auroy, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Charpentier, T., Moskura, M., Bourbon, X., 2018. Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research* 109, 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.012>
- Avet, F., Snellings, R., Alujas Diaz, A., Ben Haha, M., Scrivener, K., 2016. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research* 85, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>
- Baroghel-Bouny, V., 1994. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons - Méthodes, analyse, interprétation.
- Beckstrom, B.D., Leavitt, D.R., Mensinger, M.C., Peck, E., Stern, E.A., 2014. Thermal Treatment for Reclamation and Beneficial Use of Contaminated Sediments.
- Beddaa, H., Ben Fraj, A., Lavergne, F., Torrenti, J.M., 2019. Effect of potassium humate as humic substances from river sediments on the rheology, the hydration and the strength development of a cement paste. *Cement and Concrete Composites* 104, 31 p. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103400>

- Benamara, L., Ouhba, K., Hamwi, A., 2015. Élaboration d'une pouzzolane de synthèse à partir des sédiments de barrage. *Déchets, sciences et techniques*. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1144>
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Brice, D.G., Kilcullen, A., Duxson, P., van Deventer, J.S.J., 2012. Accelerated carbonation testing of alkali activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. *Cement and Concrete Research* 42, 1317–1326.
- Bich, C., 2005. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique (These de doctorat). Lyon, INSA.
- BLPC_217_75-84, 1998. Etude comparative de la durabilité des bétons B30 et B80 des ouvrages jumeaux de Bourges- II. Etude expérimentale de la pénétration des chlorures par différentes méthodes.
- Brown, G., Norrish, K., 1952. Hydrous micas. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* 29, 929–932. <https://doi.org/10.1180/minmag.1952.029.218.04>
- Burwell, R.L., 1977. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II Heterogeneous Catalysis, in: Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P.B. (Eds.), *Advances in Catalysis*. Academic Press, pp. 351–392. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60074-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60074-7)
- Cabane, N., 2004. Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation (phdthesis). Université Jean Monnet - Saint-Etienne.
- Caré, S., 2008. Effect of temperature on porosity and on chloride diffusion in cement pastes. *Construction and Building Materials* 22, 1560–1573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.018>
- Caude, G., Vindimian, E., Clément, P., Pillet, D., 2017. Gestion sédimentaire de l'estuaire de la Rance | Rapports publiés du CGEDD (No. 010860–01).
- Cerema, 2020a. Enquête dragage 2016.
- Cerema, 2020b. Enquête dragage 2017.
- Cerema, 2019. Enquête dragage 2015.
- Cerema, 2018. Enquête dragage 2014.
- Cerema, 2017a. Enquête dragage 2012.
- Cerema, 2017b. Enquête dragage 2013.
- Chakchouk-Mtibaa, A., Samet, B., Mnif, T., 2006. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science* 33, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.03.009>
- Chaussadent, T., 1999. Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé. Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées- Série ouvrage d'art.
- Chen, H.-J., Yang, M.-D., Tang, C.-W., Wang, S.-Y., 2012. Producing synthetic lightweight aggregates from reservoir sediments. *Construction and Building Materials* 28, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.051>
- Chen, J., Wang, J., He, R., Shu, H., Fu, C., 2021. Experimental Study on Effective Chloride Diffusion Coefficient of Cement Mortar by Different Electrical Accelerated Measurements. *Crystals* 11, 240. <https://doi.org/10.3390/cryst11030240>
- Chinchón-Payá, S., Andrade, C., Chinchón, S., 2016. Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein. *Cement and Concrete Research* 82, 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.12.010>
- Cimbéton T50, 2000. Voiries et aménagements urbains en béton, Tome 1. Conception et dimensionnement : T50. Cimbéton, Paris.
- Claverie, M., Martin, F., Tardy, J.P., Cyr, M., De Parseval, P., Grauby, O., Le Roux, C., 2015. Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination: Formation of spherical particles. *Applied Clay Science* 114, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.031>
- CMEBA, 2017. Les équipements du cmeba [WWW Document]. Scanmat | Université de Rennes 1. URL <https://scanmat.univ-rennes1.fr/les-equipements-du-cmeba> (accessed 1.27.21).
- Colin, D., 2003. Valorisation de sédiments fins de dragage en technique routière (These de doctorat). Caen.

- Copeland, L.E., Hayes, J.C., 1970. The determination of non-evaporable water in hardened portland cement paste. *Portland Cement Assoc R & D Lab Bull.*
- Dalton, J.L., Gardner, K.H., Seager, T.P., Weimer, M.L., Spear, J.C.M., Magee, B.J., 2004. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resources, Conservation and Recycling* 41, 227–241. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.10.003>
- Dang, T.A., 2011. Valorisation des sédiments marins bretons comme matériaux de construction (These de doctorat). Rennes, INSA.
- Dang, T.A., Kamali-Bernard, S., Prince, W.A., 2013. Design of new blended cement based on marine dredged sediment. *Construction and Building Materials* 41, 602–611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.088>
- DATA LAB, 2020. Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde 88.
- De Blasio, C., 2019. Thermogravimetric Analysis (TGA), in: De Blasio, C. (Ed.), *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology, Green Energy and Technology*. Springer International Publishing, Cham, pp. 91–102. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7
- De Weerd, K., Plusquellec, G., Belda Revert, A., Geiker, M.R., Lothenbach, B., 2019. Effect of carbonation on the pore solution of mortar. *Cement and Concrete Research* 118, 38–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.004>
- Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Goetz-Neunhoffer, F., Neubauer, J., 2012. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research* 42, 1389–1400. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.009>
- Drouet, E., 2010. Impact de la température sur la carbonation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques (phdthesis). École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan.
- Du, H., Dixit, A., Pang, S., 2020. Potential of Marine Clay for Cement Replacement and Pozzolanic Additive in Concrete. pp. 57–65. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_7
- El Fadili, M., Messenger, M., 2015. Enquête dragage 2011.
- Elimbi, A., Tchakoute, H.K., Njopwouo, D., 2011. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymers. *Construction and Building Materials* 25, 2805–2812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>
- Ez-zaki, H., Diouri, A., Kamali-Bernard, S., 2016. Transport properties of blended cement based on dredged sediment and shells. *Advanced Materials Letters* 2017, 481–485. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1434>
- Fattuhi, N.I., 1988. Concrete carbonation as influenced by curing regime. *Cement and Concrete Research* 18, 426–430. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90076-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90076-2)
- Faure, A., 2017. Capacité d'un sédiment à se substituer à la fraction argileuse de la matière première de l'industrie des liants hydrauliques (These de doctorat). Limoges.
- Fernandez, R., Martirena, F., Scrivener, K.L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research* 41, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>
- Garg, N., Skibsted, J., 2019. Dissolution kinetics of calcined kaolinite and montmorillonite in alkaline conditions: Evidence for reactive Al(V) sites. *Journal of the American Ceramic Society* 102. <https://doi.org/10.1111/jace.16663>
- Gridi-Bennadji, F., 2007a. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblage muscovite-kaolinite (These de doctorat). Limoges.
- Gridi-Bennadji, F., 2007b. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblage muscovite-kaolinite = Mullite materials with an organized microstructure from kaolinite – muscovite assemblages. Limoges.
- Grim, R.E., Bradley, W.F., 1940. Investigation of the Effect of Heat on the Clay Minerals Illite and Montmorillonite*. *Journal of the American Ceramic Society* 23, 242–248. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1940.tb14263.x>
- Gualtieri, A.F., Ferrari, S., 2006. Kinetics of illite dehydroxylation. *Phys Chem Minerals* 33, 490–501. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0092-z>

- Guggenheim, S., Chang, Y., Koster van Groos, A., 1987. Muscovite Dehydroxylation—High-Temperature Studies. *American Mineralogist*; (USA) 72:5–6.
- Hamer, K., Karius, V., 2002. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. *Waste Management* 22, 521–530. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00048-4)
- Hamouche, F., 2018. Influences des matières organiques sur les propriétés physiques et le comportement mécanique des sédiments de dragage en vue d'une valorisation dans les travaux publics (phdthesis). Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai.
- He, C., Osbaeck, B., Makovicky, E., 1995a. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25, 1691–1702. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00165-4)
- He, C., Osbaeck, B., Makovicky, E., 1995b. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25, 1691–1702. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00165-4)
- He, T., Da, Y., Xu, R., Yang, R., 2019. Effect of multiple chemical activators on mechanical property of high replacement high calcium fly ash blended system. *Construction and Building Materials* 198, 537–545. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.287>
- Hornain, H., 2007. *GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons*. Presses des Ponts.
- Houst, Y., 1997. Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste. Proc. 4th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete.
- Houst, Y., 1996. The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments* 2.
- Houst, Y., Wittmann, F., 1989. Retrait de Carbonatation.
- Huet, B., 2005. Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport. (phdthesis). INSA Lyon.
- Húlan, T., Trník, A., Medved, I., 2017. Kinetics of thermal expansion of illite-based ceramics in the dehydroxylation region during heating. *J Therm Anal Calorim* 127, 291–298. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5873-0>
- Húlan, T., Trník, A., Štubňa, I., Bačík, P., Kaljuvee, T., Vozár, L., 2015. Development of Young's modulus of illitic clay during heating up to 1100 C. *Mater Sci (Medžiagotyra)* 21, 429–34.
- Hutin, A., 2020. Les milieux poreux en ingénierie de réservoir. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.28454.88647>
- Jacques Beauchamp, 2005. cours de sédimentologie - chapitre 3 [WWW Document]. URL <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours-sed/sed-3.htm> (accessed 3.11.21).
- Juenger, M.C.G., Snellings, R., Bernal, S.A., 2019. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. *Cement and Concrete Research* 122, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>
- Junakova, N., Junak, J., 2017. Sustainable Use of Reservoir Sediment through Partial Application in Building Material. *Sustainability (Switzerland)* 9. <https://doi.org/10.3390/su9050852>
- Kamali-Bernard, S., Bernard, F., Abriak, N.-E., Degrugilliers, P., 2008. Marine dredged sediments as new materials resource for road construction. *Waste Management* 28, 919–928. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.027>
- Kameche, Z.E.-A., Ghomari, F., Choinska, M., Khelidj, A., 2014. La perméabilité relative aux gaz : Une propriété de transport importante contrôlant la durabilité du béton partiellement saturé. *MATEC Web of Conferences* 11, 01020. <https://doi.org/10.1051/mateccconf/20141101020>
- Kamimura, K., Sereda, P.J., Swenson, E.G., 1965. Changes in weight and dimensions in the drying and carbonation of Portland cement mortars. *Magazine of Concrete Research* 17, 5–14. <https://doi.org/10.1680/mac.1965.17.50.5>
- Karam, R., 2019. Valorisation de sédiments marins non calcinés dans un liant alcali-activé à base de Laitier de Haut-Fourneau.
- Klinkenberg, L.J., 1941. The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases.

- Konan, K.L., Soro, J., Andji, J.Y.Y., Oyetola, S., Kra, G., 2010. Etude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente 11.
- Lafhaj, Z., Samara, M., Agostini, F., Boucard, L., Skoczylas, F., Depelsenaire, G., 2008. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials* 22, 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.023>
- LCPC N°58, 2002. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons_ Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire.
- LEGISFRANCE, 2006. Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement - Légifrance [WWW Document]. URL <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000423497/2021-08-24/> (accessed 8.24.21).
- Leguyader, C., 2013. Enquête dragage 2010.
- Leguyader, C., Colin, F., 2012. Enquête dragage 2009.
- Lemma, R., Castellano, C.C., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Rahhal, V.F., Irassar, E.F., 2018. Thermal Transformation of Illitic-Chlorite Clay and Its Pozzolanic Activity, in: Martirena, F., Favier, A., Scrivener, K. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, RILEM Bookseries. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 266–272.
- Lemma, R., Irassar, E.F., Rahhal, V., 2015. Calcined Illitic Clays as Portland Cement Replacements, in: Scrivener, K., Favier, A. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, RILEM Bookseries. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 269–276. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_33
- Leo, E., Alexander, M., 2020. Potential of Selected South African Kaolinite Clays for Clinker Replacement in Concrete. pp. 9–17. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2806-4_2
- Levacher, D., Colin, D., Perroni, A., Duan, Z., Sun, L., 2006. Recyclage et valorisation de sédiments fins de dragage à usage de matériaux routiers. <https://doi.org/10.5150/jngcgc.2006.058-L>
- Li, X., Snellings, R., Antoni, M., Alderete, N.M., Ben Haha, M., Bishnoi, S., Cizer, Ö., Cyr, M., De Weerd, K., Dhandapani, Y., Duchesne, J., Haufe, J., Hooton, D., Juenger, M., Kamali-Bernard, S., Kramar, S., Marroccoli, M., Joseph, A.M., Parashar, A., Patapy, C., Provis, J.L., Sabio, S., Santhanam, M., Steger, L., Sui, T., Telesca, A., Vollpracht, A., Vargas, F., Walkley, B., Winnefeld, F., Ye, G., Zajac, M., Zhang, S., Scrivener, K.L., 2018. Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1. *Mater Struct* 51, 151. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1269-x>
- Lin, I.J., Somasundaran, P., 1972. Alterations in properties of samples during their preparation by grinding. *Powder Technology* 6, 171–179. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(72\)80074-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(72)80074-3)
- Lion, M., Skoczylas, F., Lafhaj, Z., Sersar, M., 2005. Experimental study on a mortar. Temperature effects on porosity and permeability. Residual properties or direct measurements under temperature. *Cement and Concrete Research* 35, 1937–1942. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.02.006>
- Lothenbach, B., Weerd, P.D. and K.D., 2018. Thermogravimetric analysis, in: *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press, pp. 196–231. <https://doi.org/10.1201/b19074-5>
- Loudini, A., Ibnoussina, M., Omar, W., Limam, A., Turchanina, O., 2020. Valorisation of dredged marine sediments for use as road material. *Case Studies in Construction Materials* 13. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00455>
- Marot, F., 1997. Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques (thesis). <http://www.theses.fr>. Le Havre.
- Martin-Calle, S., 1989. Pouzzolanite d'argiles thermiquement activées : influence de la minéralogie et des conditions de calcination (These de doctorat). Lyon, INSA.
- Mazzucato, E., Artioli, G., Gualtieri, A., 1999. High temperature dehydroxylation of muscovite-2M 1 : a kinetic study by in situ XRPD. *Physics and Chemistry of Minerals* 26, 375–381. <https://doi.org/10.1007/s002690050197>

- Meinhold, R.H., Salvador, S., DAVIES, T., SLADE, R., 1994. A comparison of the kinetics of flash calcination of kaolinite in different calciners. Elsevier.
- Meunier, A., 2005. Clays. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b138672>
- Millot, G., 1970. Geology of Clays: Weathering · Sedimentology · Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-41609-9>
- Mohammed, S., Elhem, G., Mekki, B., 2016. Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars. *Applied Clay Science* 132–133, 711–721. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.027>
- Moodi, F., Ramezani-pour, A.A., Safavizadeh, A.Sh., 2011. Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins. *Scientia Iranica* 18, 906–912. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.07.011>
- Murat, M., Comel, C., 1983. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 13, 631–637. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90052-2)
- Murat, M., Gielly, J., 1969. Observations expérimentales relatives à l'étude des réactions de déshydratation et de déshydroxylation des minéraux argileux par mesures de conductivité électrique et analyse thermique. *Bulletin du Groupe français des Argiles* 21, 151–176. <https://doi.org/10.3406/argil.1969.1114>
- Murphy, H., 1939. The rôle of kaolinite in phosphate fixation. *Hilgardia* 12, 341–382.
- Nasr, M., 2016. Évaluation des propriétés thermiques de la plateforme du Saint-Laurent : mesures au laboratoire et approche diagraphique. (masters). Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec.
- NF EN 196-1, 2016. Méthode d'essais des ciments - Partie1: Détermination des résistances. 35p.
- NF EN 196-5, 2013. Méthodes d'essais des ciments - Partie 5 : Essai de pouzzolanité des ciments pouzzolaniques 11p.
- NF EN 196-9, 2004. Méthode d'essai des ciments - Partie9: Chaleur d'hydratation_Méthode semi-adiabatique 20p.
- NF EN 197-1, 2012. Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.
- NF EN 206, 2014. Béton - Spécification, performance, production et conformité - Complément national à la norme NF EN 206. Afnor EDITIONS.
- NF EN 480-2, 2006. Adjuvants pour béton, mortier et coulis, Méthodes d'essai - Partie2: Détermination du temps de prise 9p.
- NF EN 1097-7, 2008. Essai pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 7: Détermination de la masse volumique absolue du filler_Méthode au pycnomètre 11P.
- NF EN 12390-6, 2012. Essais pour béton durci - Partie 6 : détermination de la résistance en traction par fendage d'éprouvettes.
- NF EN 12880, 2000. Caractérisation des boues : Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau. 9p.
- NF P18-459, 2010. Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique 9p.
- NF P18-513, 2012. Additions pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité 19p.
- NT BUILD 492, 1999. Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments (NT BUILD 492). NORDTEST. URL <http://www.nordtest.info/wp/1999/11/21/concrete-mortar-and-cement-based-repair-materials-chloride-migration-coefficient-from-non-steady-state-migration-experiments-nt-build-492/> (accessed 1.17.22).
- Odler, I., 1998. 6 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, in: Hewlett, P.C. (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 241–297. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50018-7>
- Ouhba, K., Benamara, L., Hamoui, A., Hamwi, A., Loÿe-Pilot, M.D., 2014. Conception of a synthesis pozzolan from sediment dams calcined (Case: Gargar dams). *MATEC Web of Conferences* 11, 01023. <https://doi.org/10.1051/matecconf/20141101023>

- Papadakis, V.G., Vayenas, C.G., Fardis, M.N., 1991. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science* 46, 1333–1338. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85060-B](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85060-B)
- Park, D.C., 2008. Carbonation of concrete in relation to CO₂ permeability and degradation of coatings. *Construction and Building Materials* 22, 2260–2268. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.032>
- Pei, Y., Agostini, F., Skoczylas, F., 2017. The effects of high temperature heating on the gas permeability and porosity of a cementitious material. *Cement and Concrete Research* 95, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.01.003>
- Perraton, D., Aitcin, P., Carles-Gibergues, A., 1999. Mesure de la permeabilite aux gaz des betons : permeabilite apparente et permeabilite intrinseque . Partie II - Etude de l'influence de la taille des eprouvettes et de la variabilite des resultats dans le cas d'un BHP. *BULLETIN DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSEES*.
- Powers, T.C., Brownyard, T.L., 1946. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *JP* 43, 249–336. <https://doi.org/10.14359/15301>
- Ramaroson, J., 2008. Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques. INSA Lyon.
- Ray, R.C., Travers, M.W., 1923. The effect of long grinding on quartz (silver sand). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 102, 640–642. <https://doi.org/10.1098/rspa.1923.0021>
- Reis, R., Camões, A., Ribeiro, M., 2019. Using Thymolphthalein for Accelerated Carbonation Testing of High Volume Fly Ash Cementitious Blends: Selected Papers of the 8th International RILEM PhD Workshop held in Marne-la-Vallée, France, September 26-27, 2016. pp. 17–30. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90236-4_2
- Rouessac, F., 2004. Analyse chimique - 6ème édition - Méthodes et techniques instrumentales modernes.
- Roy, S.K., Poh, K.B., Northwood, D. o., 1999. Durability of concrete—accelerated carbonation and weathering studies. *Building and Environment* 34, 597–606. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(98\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(98)00042-0)
- Rozière, E., Loukili, A., Cussigh, F., 2009. A performance based approach for durability of concrete exposed to carbonation. *Construction and Building Materials* 23, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.01.006>
- Samara, M., Lafhaj, Z., Chapiseau, C., 2009. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. *Journal of Hazardous Materials* 163, 701–710. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.153>
- Scherb, S., Beuntner, N., Thienel, C., 2018. Reaction Kinetics of Basic Clay Components Present in Natural Mixed Clays. pp. 427–433. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_69
- Schöler, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Zajac, M., 2015. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. *Cement and Concrete Composites* 55, 374–382. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001>
- Schomburg, J., Zwahr, H., 1997. Thermal differential diagnosis of mica mineral group. *Journal of Thermal Analysis* 48, 135–139. <https://doi.org/10.1007/BF01978972>
- Schwartzentruber, A., Catherine, C., 2000. La méthode du mortier de béton équivalent (MBE)—Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvantés. *Mat. Struct.* 33, 475–482. <https://doi.org/10.1007/BF02480524>
- Shah, V., Bishnoi, S., 2018. Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete. *Construction and Building Materials* 178, 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.162>
- Skibsted, J., Snellings, R., 2019. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. *Cement and Concrete Research* 124, 105799. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799>
- Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., Dhandapani, Y., Durdzinski, P., Elsen, J., Haufe, J., Hooton, D., Patapy, C., Santhanam, M., Scrivener, K., Snoeck, D., Steger,

- L., Tongbo, S., Vollpracht, A., Winnefeld, F., Lothenbach, B., 2018. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. *Mater Struct* 51, 172. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1298-5>
- Snellings, R., Cizer, Ö., Horckmans, L., Durdziński, P.T., Dierckx, P., Nielsen, P., Van Balen, K., Vandewalle, L., 2016. Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments. *Applied Clay Science* 129, 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.019>
- Snellings, R., Horckmans, L., Van Bunderen, C., Vandewalle, L., Cizer, Ö., 2017. Flash-calcined dredging sediment blended cements: effect on cement hydration and properties. *Mater Struct* 50, 241. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1108-5>
- Sposito, R., Beuntner, N., Thienel, K.-C., 2020. Characteristics of components in calcined clays and their influence on the efficiency of superplasticizers. *Cement and Concrete Composites* 110, 103594. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103594>
- Stumm, W., Morgan, J.J., 2012. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons.
- Swenson, E.G., Sereda, P.J., 1968. Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement. *Journal of Applied Chemistry* 18, 111–117. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010180404>
- Tang, C.-W., Chen, H.-J., Wang, S.-Y., Spaulding, J., 2011. Production of synthetic lightweight aggregate using reservoir sediments for concrete and masonry. *Cement and Concrete Composites* 33, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.008>
- Taylor, H.F.W., 2003. *Cement chemistry*, 2. ed., repr. ed. Telford Publ, London.
- Thiery, M., 2005. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques (These de doctorat)*. Marne-la-vallée, ENPC.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, G., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research* 37, 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tironi, A., Trezza, M., Scian, A.N., Irassar, E., 2014. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117, 547–556. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3816-1>
- Toutlemonde, F., Le Maou, F., 1996. *Protection des éprouvettes de béton vis-à-vis de la dessiccation - Le point sur quelques techniques de laboratoire*. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*.
- Trezza, M.A., Tironi, A., Irassar, E.F., 2018. Thermal Activation of Two Complex Clays (Kaolinite-Pyrophyllite-Illite) from Tandilia System, Buenos Aires, Argentina, in: Martirena, F., Favier, A., Scrivener, K. (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, RILEM Bookseries. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 469–474. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_75
- Vedder, W., Wilkins, R.W.T., 1969. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. *American Mineralogist* 54, 482–509.
- Verbeck, G., 1958. Carbonation of Hydrated Portland Cement. *Cement and Concrete*. <https://doi.org/10.1520/STP39460S>
- Von Greve-Dierfeld, S., Lothenbach, B., Vollpracht, A., Wu, B., Huet, B., Andrade, C., Medina, C., Thiel, C., Gruyaert, E., Vanoutrive, H., Saéz del Bosque, I.F., Ignjatovic, I., Elsen, J., Provis, J.L., Scrivener, K., Thienel, K.-C., Sideris, K., Zajac, M., Alderete, N., Cizer, Ö., Van den Heede, P., Hooton, R.D., Kamali-Bernard, S., Bernal, S.A., Zhao, Z., Shi, Z., De Belie, N., 2020. Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC. *Mater Struct* 53, 136. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>

- Wang, D., Abriak, N.-E., Zentar, R., 2016. Dredged Marine Sediments Used as Novel Supply of Filling Materials for Road Construction. *Marine Georesources & Geotechnology* 35. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2016.1198945>
- Wilson, I., 2007. Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskitesepiolite, and common clays. *Clays Clay Miner.* 55, 644–645. <https://doi.org/10.1007/BF03406033>
- XP P18-458, 2008. Essai pour béton durci - Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté.
- XP P18-461, 2012. Essai sur béton durci - Essai accéléré de migration des ions chlorure en régime stationnaire - Détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorure 11p.
- Yacoub, A., Djerbi, A., Fen-Chong, T., 2019. The effect of the drying temperature on water porosity and gas permeability of recycled sand mortar. *Construction and Building Materials* 214, 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.128>
- Zhang, J., Scherer, G., 2011. Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research - CEM CONCR RES* 41, 1024–1036. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>
- Zhao, Z., Benzerzour, M., Abriak, N.-E., Damidot, D., Courard, L., Wang, D., 2018. Use of uncontaminated marine sediments in mortar and concrete by partial substitution of cement. *Cement and Concrete Composites* 93, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.010>

ANNEXE I

Listes de produits chimiques utilisées pour le test R3

Produits	Formule	Marque	Pureté [%]	Poids moléculaire [g/mol]
Carbonate de calcium	CaCO ₃	Acros organics	99,0	100,09
Hydroxide de calcium	Ca(OH) ₂	Acros	98,0	74,09
Hydroxide de potassium	KOH	Acros		56,11
Sulfate de potassium	K ₂ SO ₄	Acros	+99,0	174,25

Tableau 49- Produits chimiques utilisés dans le cas du test eau liée (test R3) du groupe RILEM TC-TRM



USINE DE SAINT PIERRE LA COUR

CEM I 52,5 N CE CP2 NF

 Déclaration de
Performance n°
0333-CPR-4602

SERVICES EXCLUSIFS

Centre de Relation Clientèle

0 825 888 425

Service 24h/24 et 7j/7

NF EN 197-1 NF P 15-318



CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)			MV (g/cm ³)	SSB (cm ³ /g)	Demande en eau (%)	L*	Q41h (J/g)
			1 jour	2 jours	28 jours					
Val. moyenne	145	1	25,4	37,2	63,6	3,12	4035	26,1	50,0	375
Val. garantie	> 80	< 10		> 18	> 50					

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

	Valeur moyenne	Valeur garantie		Valeur moyenne
SO ₃ (%)	3,1	≤ 4,5	Alcalis actifs suivant la norme NF P 18-454 (%)	0,8
Chlorures Cl ⁻ (%)	0,04	≤ 0,1	Vc coefficient de variation des alcalis actifs	0,04
Perte au feu (550°C) (%)	1,2	≤ 5		
Insolubles (%)	0,3	≤ 5		
S ⁻ (%)	0,01	≤ 0,2		

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :

Ciment Portland Saint Pierre La cour		98%	Constituant secondaire		2%
C3S + C2S (%)	77		Fines de cuisson		
CaO/SiO ₂	3,1				
MgO (%)	1,1				
C3S (%)	63				
C2S (%)	14				
C3A (%)	9				
C4AF (%)	9				
			Total des constituants		100%

AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	4,6
Agent de mouture ADM3 - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,04
Réducteur de Chrome ⁶ soluble - nature : solide - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,2

LIVRAISON EN VRAC

 A member of
LafargeHolcim


Date de révision : 03/01/2019

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de LafargeHolcim Ciments et ne peuvent être reproduites, partiellement ou totalement, sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif; ils sont susceptibles de varier dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de LafargeHolcim Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site Internet www.lafarge-france.fr

ANNEXE II

Protocole de fabrication de pâte du ciment et de mortier

Pâte de ciment

Pour la confection, les matériaux secs dans lesquels il y a le ciment et le sédiment ont été pesés. Les matériaux secs ont été mélangés jusqu'à obtenir un mélange homogène, puis mélangés avec de l'eau déminéralisée pendant 4 minutes en utilisant un malaxeur avec une vitesse de rotation de 1600tr/min. La Figure 178 illustre le type d'agitateur, la cuve et la palette en hélice utilisés pour la fabrication de la pâte. Le temps zéro a été enregistré au moment de contact des liants avec de l'eau. Ensuite, les pâtes ont été versées dans des flacons étanches fermés par un couvercle en plastique, en plus d'un film de paraffine.



Figure 178- Ensemble de l'agitateur (a) et palette en hélice (b) utilisés pour la fabrication de la pâte

Mortier

Pour la procédure de mélange, on introduit d'abord les matériaux secs (sédiment et ciment) dans la cuve et on effectue le mélange manuellement avec une spatule jusqu'à homogénéisation. Ensuite, on verse de l'eau dans la cuve et on mélange à petite vitesse pendant 30 secondes. Puis on introduit le sable régulièrement pendant les 30 secondes suivantes, puis on mélange à grande vitesse pendant 30 secondes. On arrête le malaxeur et on mélange le mortier en récupérant tout le mortier adhérant aux parois et au fond de la cuve. Cette étape ne doit pas dépasser 90 secondes. Enfin, on relance le malaxeur à la grande vitesse pendant 60 secondes.

Après mélange, des moules sont remplis selon la norme en utilisant une table à choc, voir Figure 179(b). La surface finale est ensuite soigneusement lissée.



Figure 179- Malaxeur (a) et la table à choc (b) utilisés pour la fabrication et la mise en place du mortier

ANNEXE III

Les mesures de la perméabilité apparente des mortiers

Les résultats ci-dessous représentent les résultats de mesure de la perméabilité apparente des mortiers de références **M0_0,5** (Figure 180) et des mortiers à base du sédiment flash avec le **A M30_S2-1F_0,5_A=1,2%** (Figure 181) à 7 ; 28 ; 56 et 91 jours.

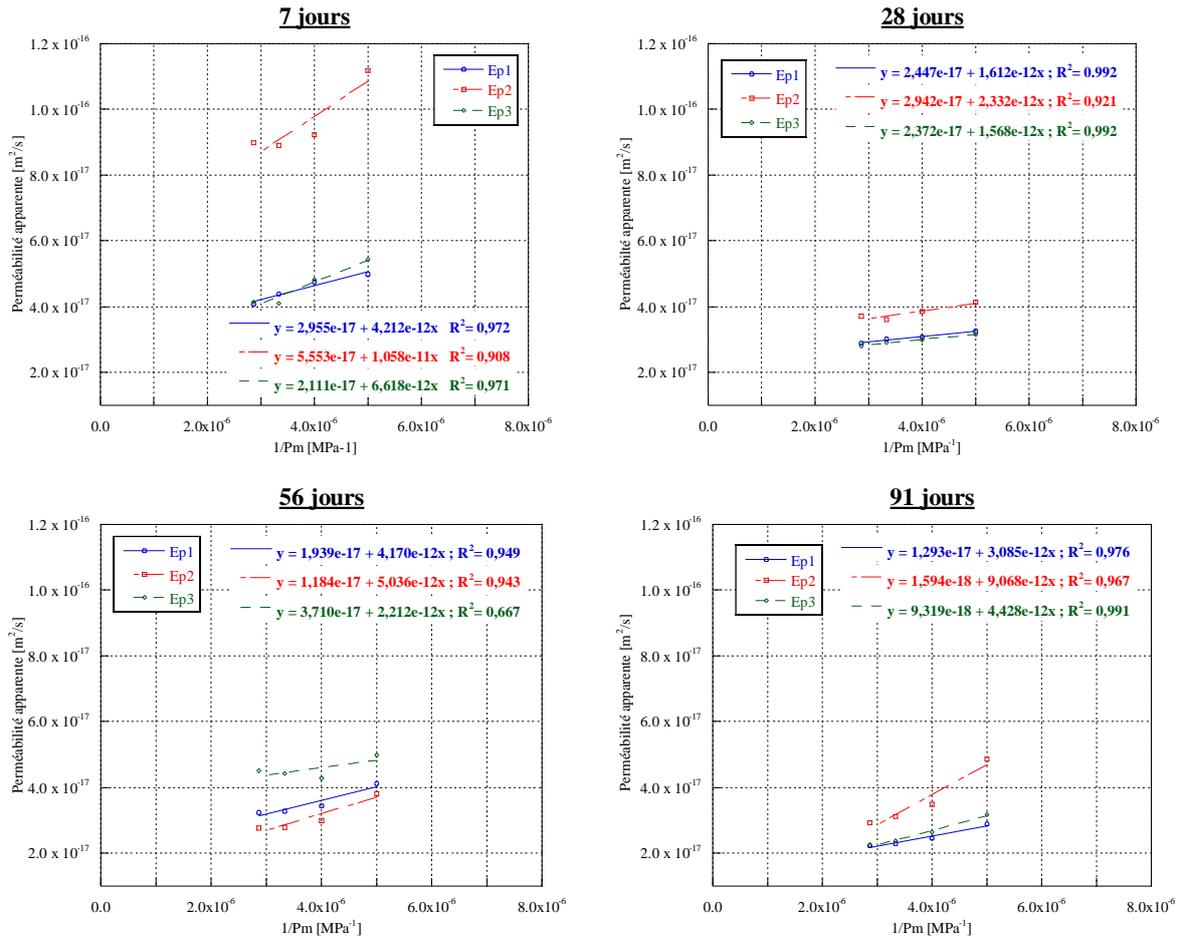


Figure 180- Perméabilité apparente des mortiers de référence **M0_0,5** à 7 ; 28 ; 56 et 91 jours

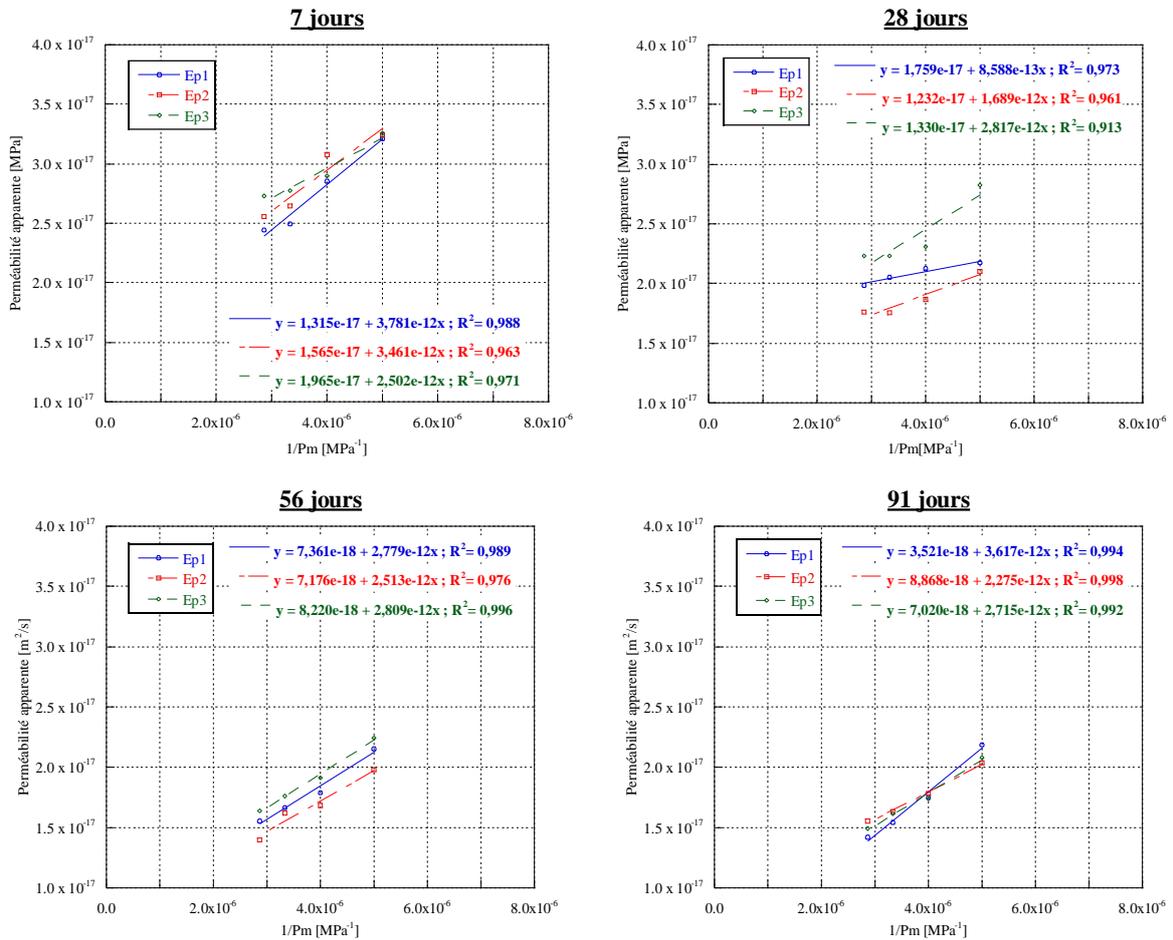


Figure 181- Perméabilité apparente des mortiers M0_S2-1F_0,5_A=1,2% à 7 ; 28 ; 56 et 91 jours

ANNEXE IV

Résultats des analyses ATG des pâtes

Les résultats ci-dessous représentent les courbes DTG des analyses ATG des pâtes à rapport E/L=0,5 et E/L=0,4. L'arrêt hydratation des pâtes avec le rapport E/L=0,5 est préparé selon le 1^{er} protocole alors que celui des pâtes avec le rapport E/L=0,4 est préparé selon le 2^{ème} protocole présentés dans la section 2.2.2.2.b).

E/L=0,5

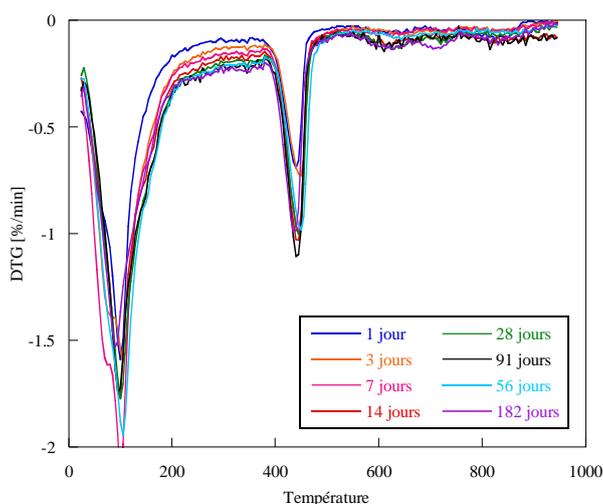
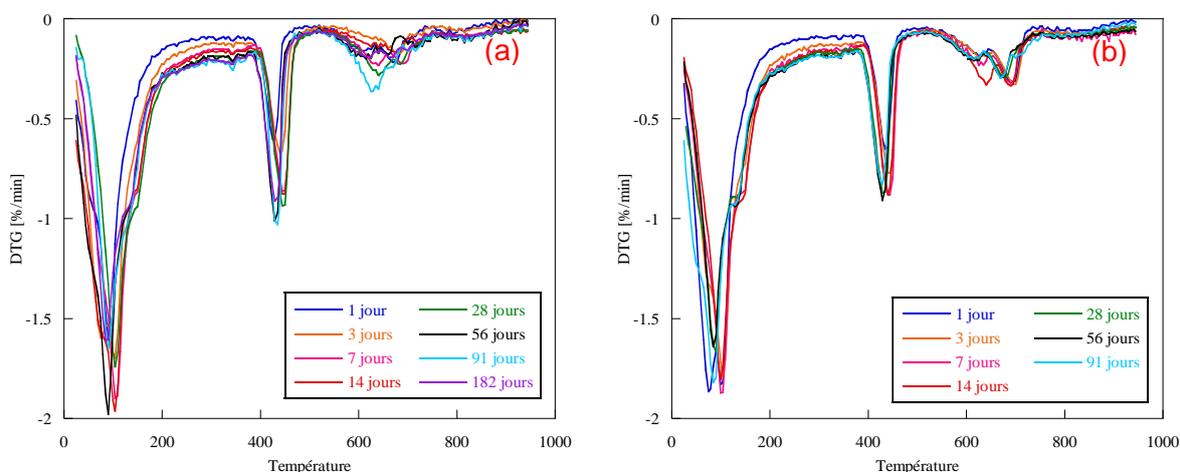


Figure 182- Différentielle de l'analyse TG de la pâte de référence P0_0,5 en utilisant le premier protocole d'arrêt hydratation à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours



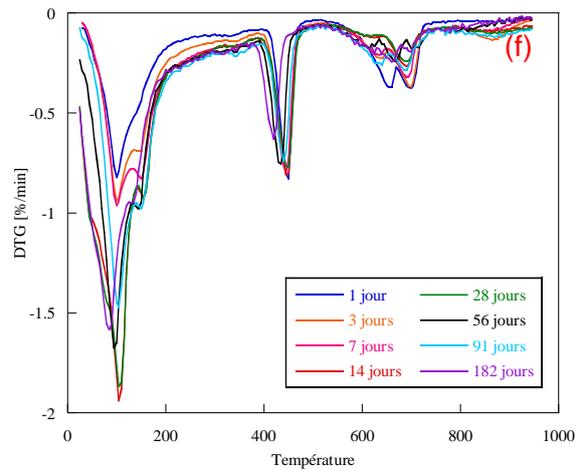
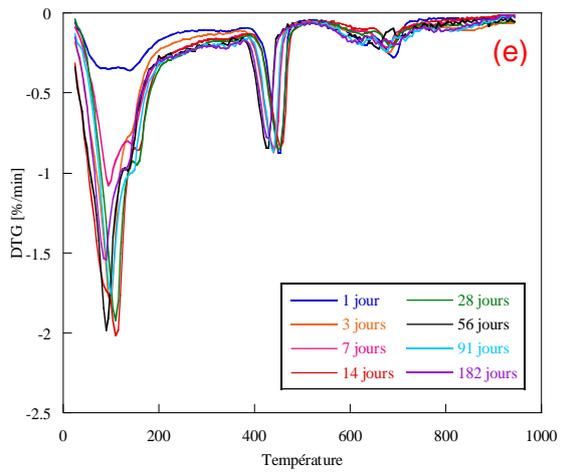
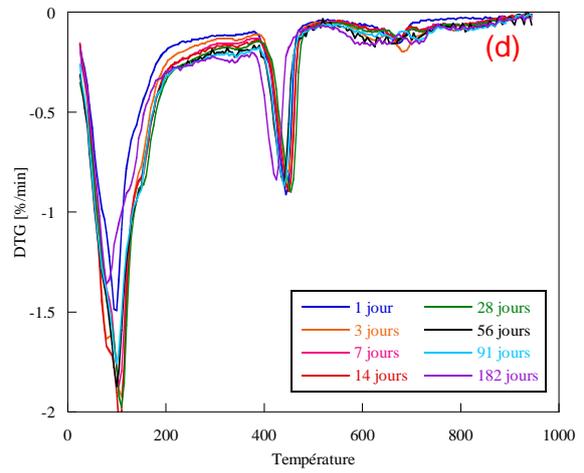
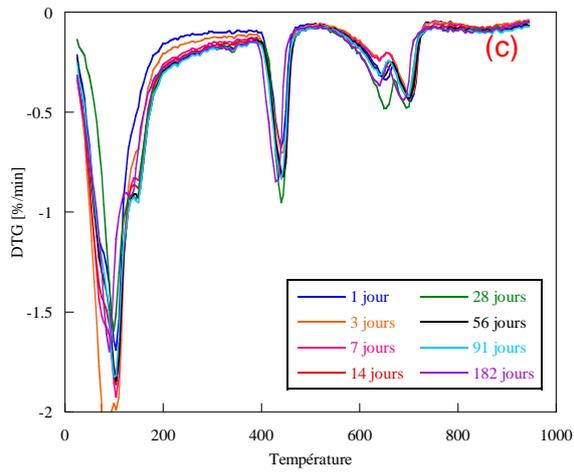
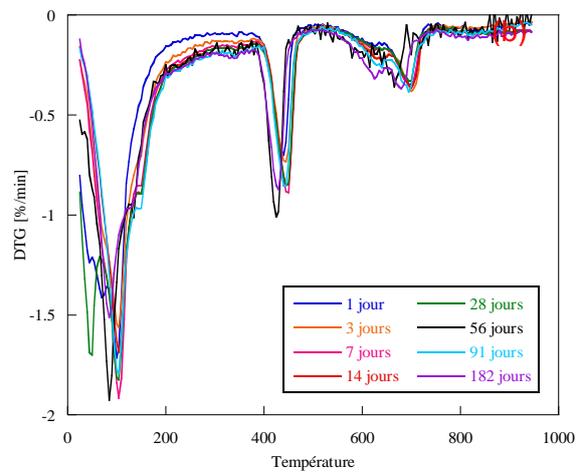
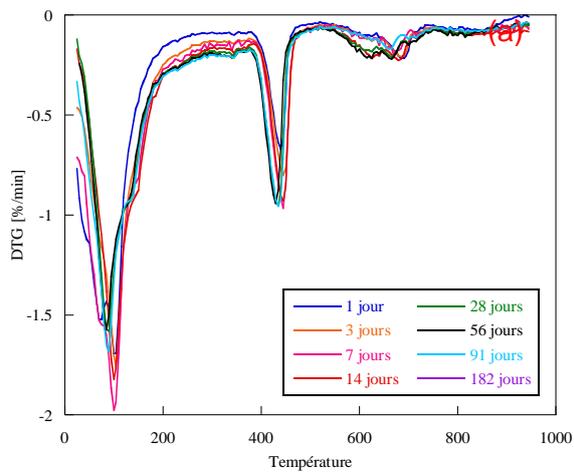


Figure 183- Différentielle de l'analyse TG de la pâte en utilisant le premier protocole d'arrêt
 hydratation : P10_S2-1B_0,5 (a) ; P20_S2-1B_0,5 (b) ; P30_S2-1B_0,5 (c) ; P10_S2-1F_0,5 (d) ;
 P20_S2-1F_0,5 (e) et P30_S2-1F_0,5 (f) à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91
 jours et 182 jours



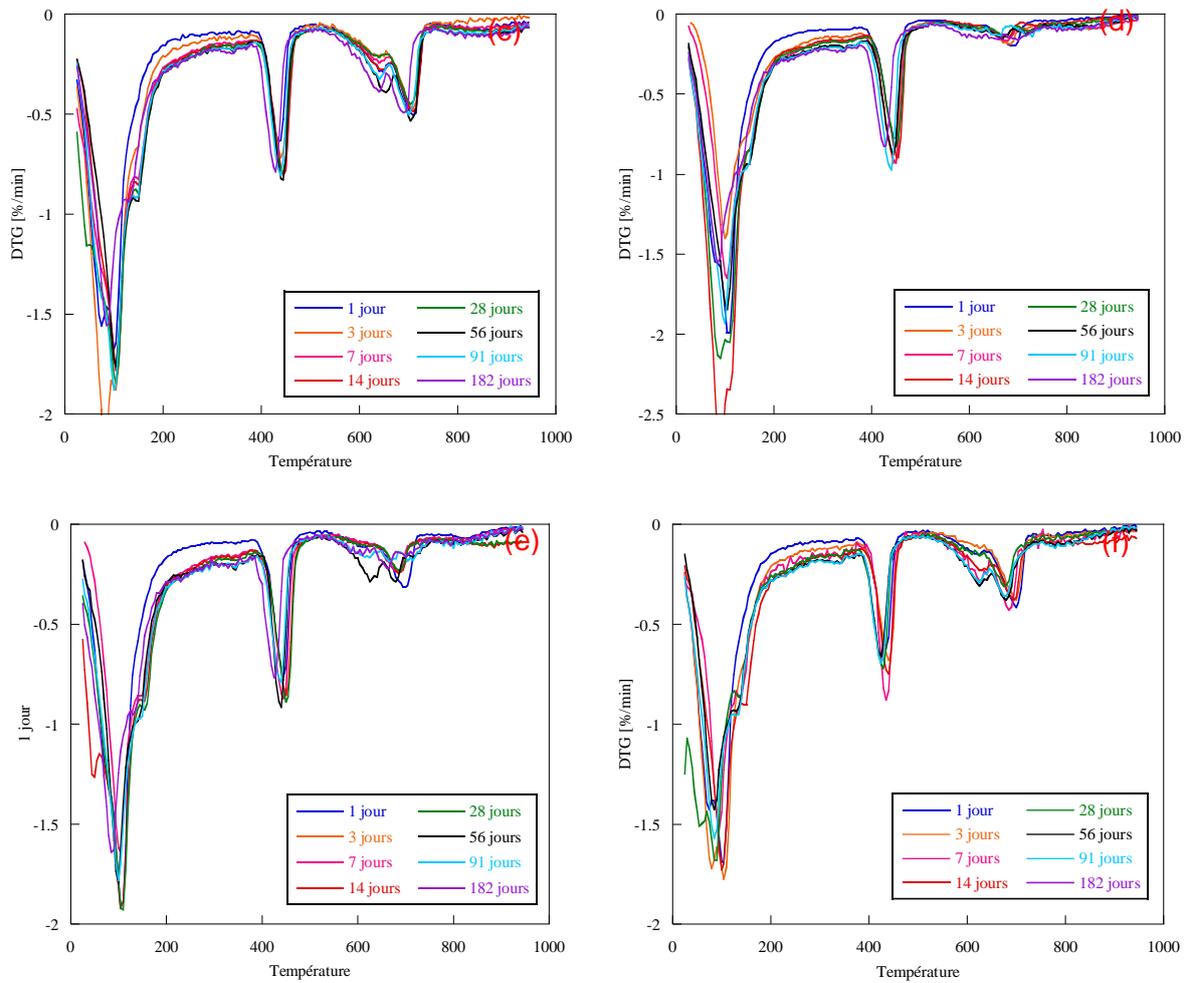


Figure 184- Différentielle de l'analyse TG de la pâte en utilisant le premier protocole d'arrêt
 hydratation : P10_S2-2B_0,5 (a) ; P20_S2-2B_0,5 (b); P30_S2-2B_0,5 (c); P10_S2-2F_0,5 (d);
 P20_S2-2F_0,5 (e) et P30_S2-2F_0,5 (f) à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91
 jours et 182 jours

E/L=0,4

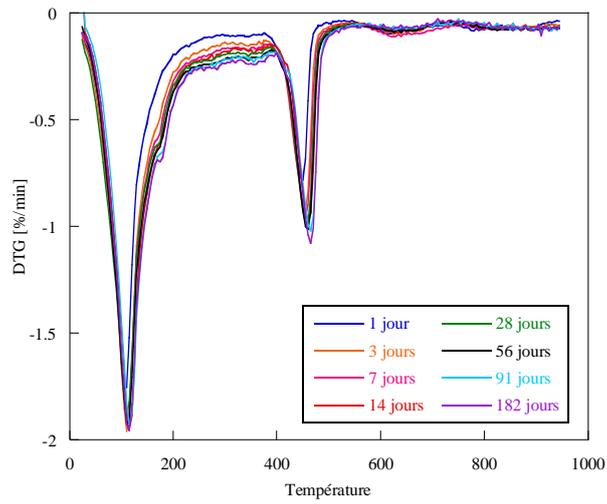
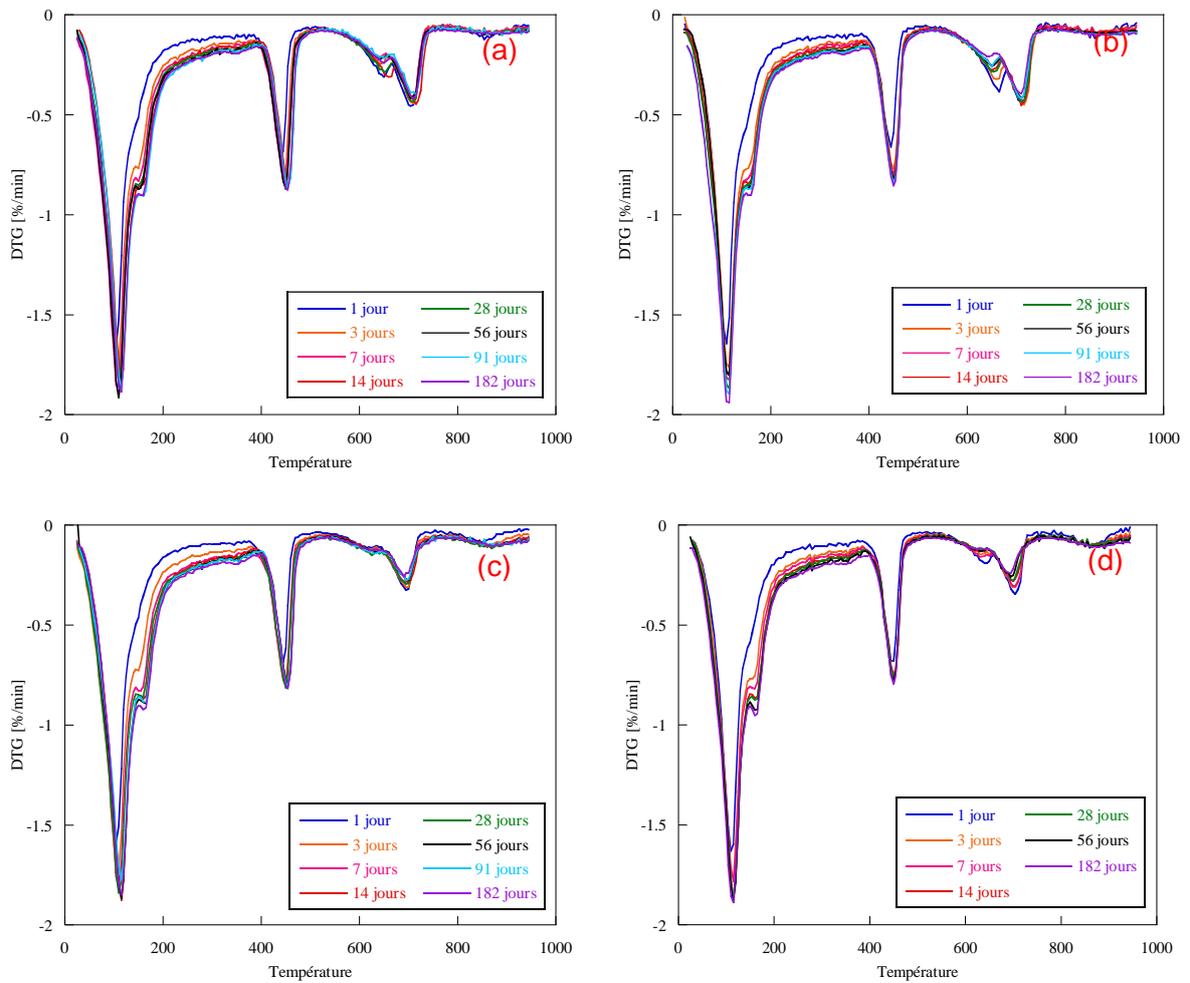


Figure 185- Différentielle de l'analyse TG de la pâte de référence P0_0,4 en utilisant le deuxième protocole d'arrêt hydratation à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours



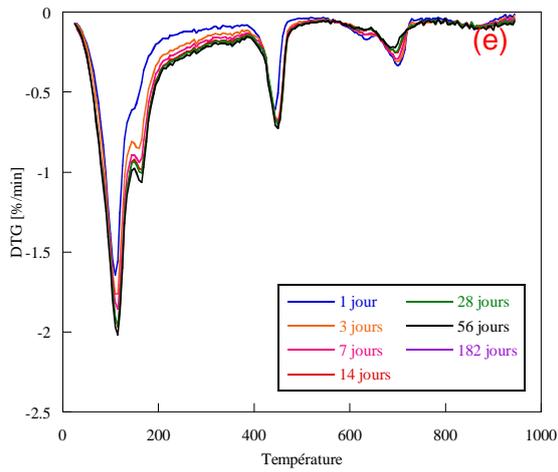
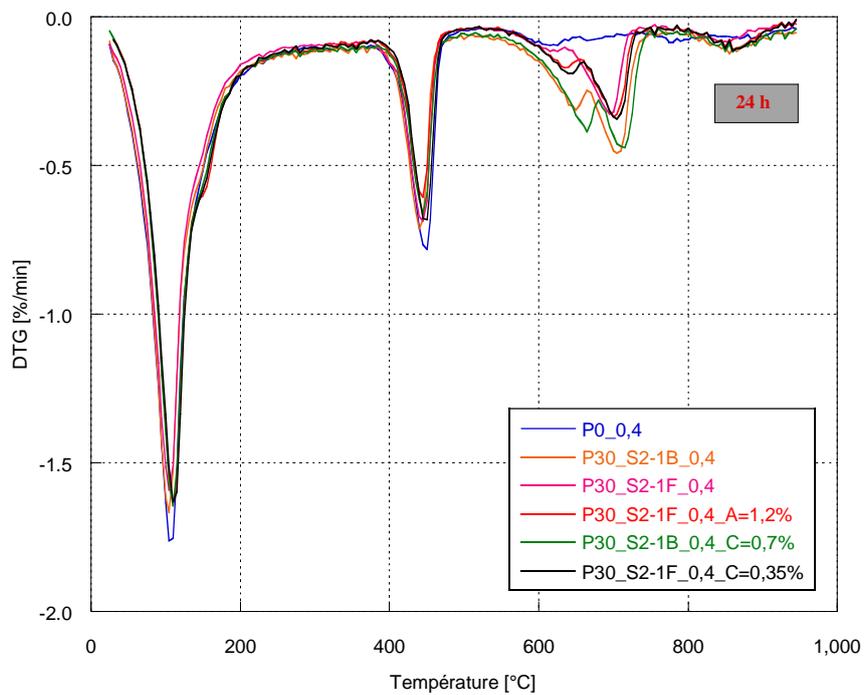
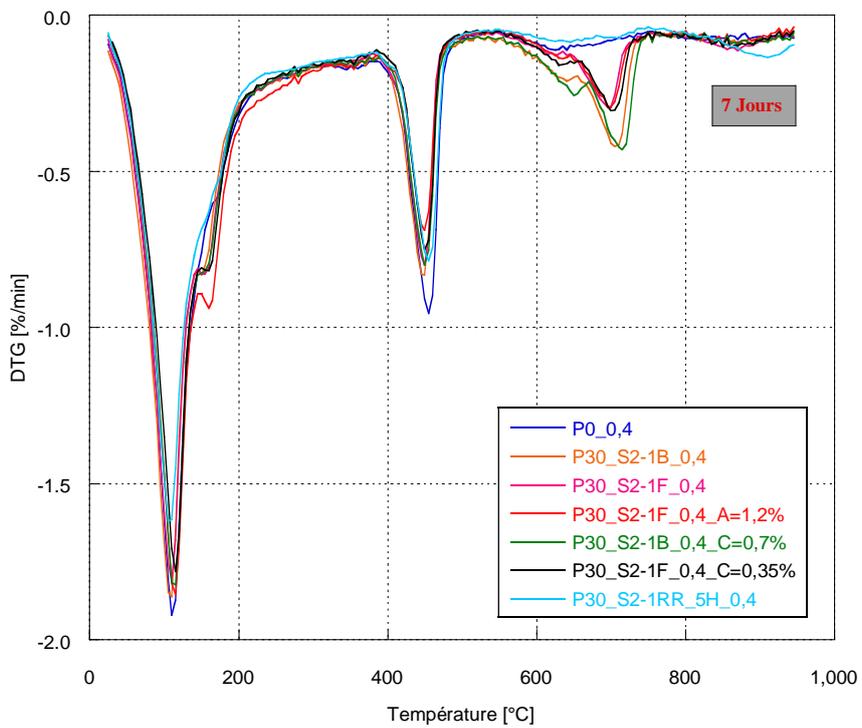
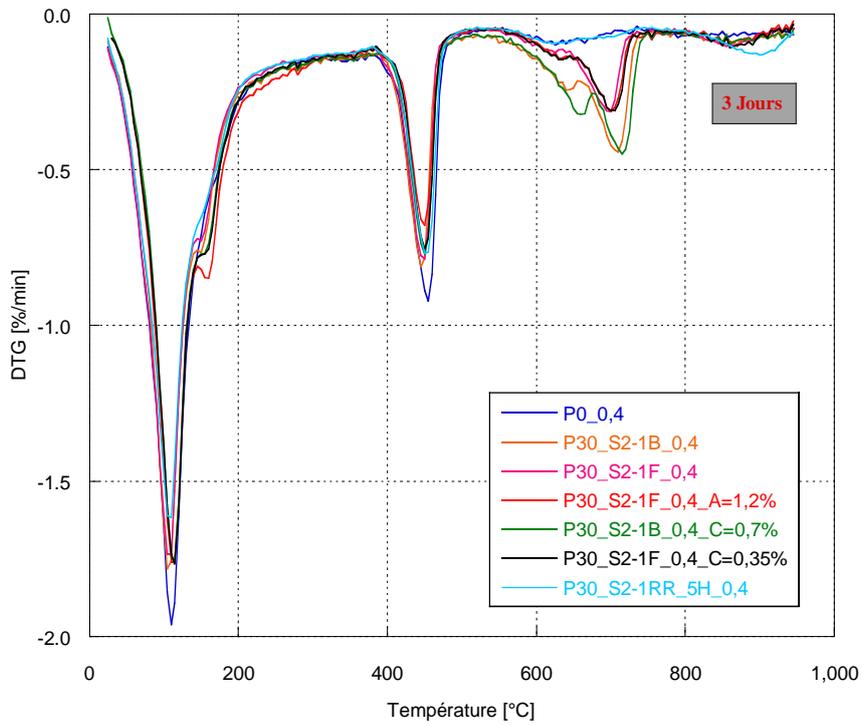
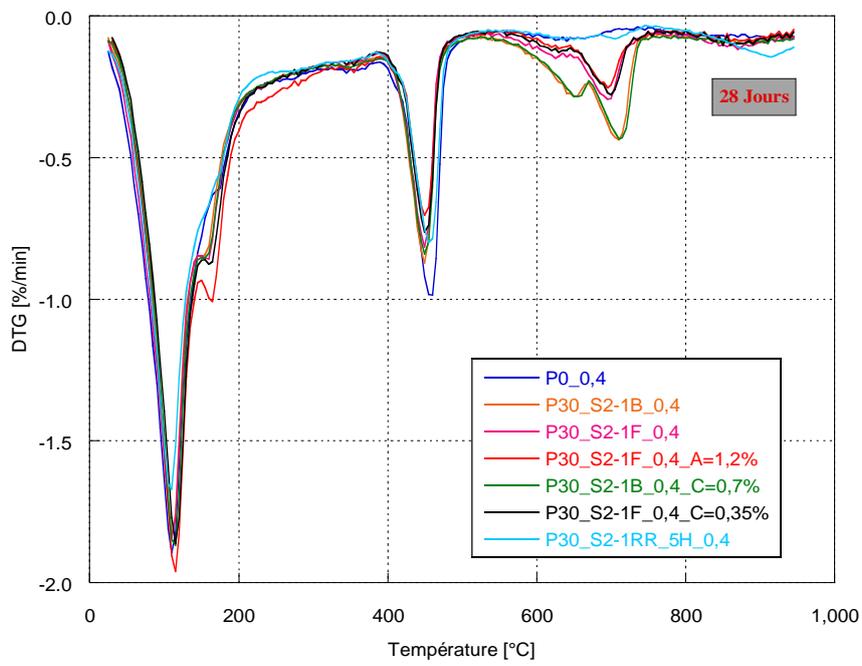
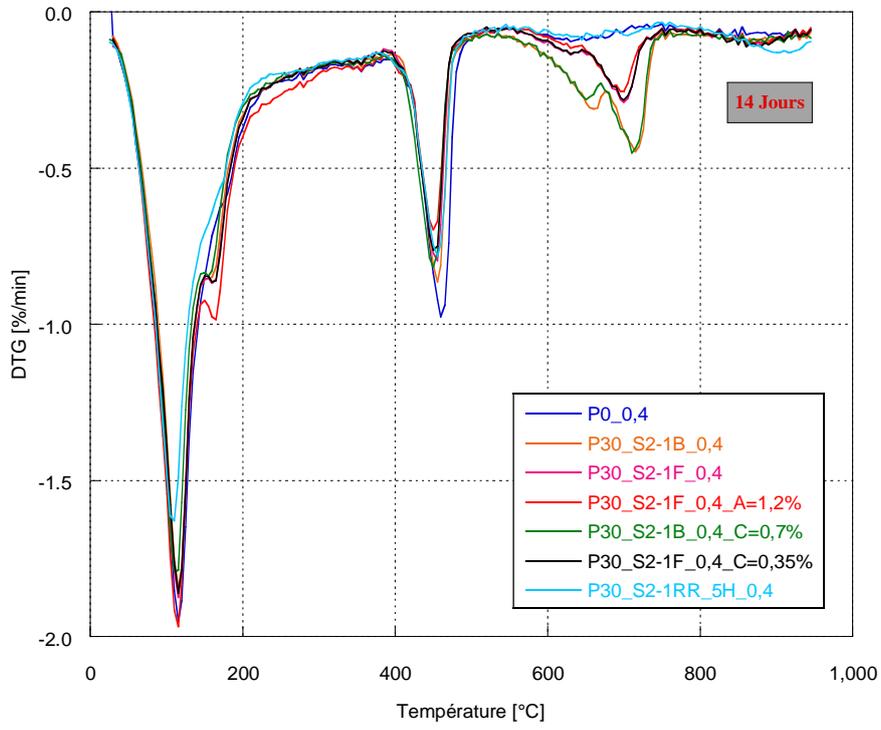
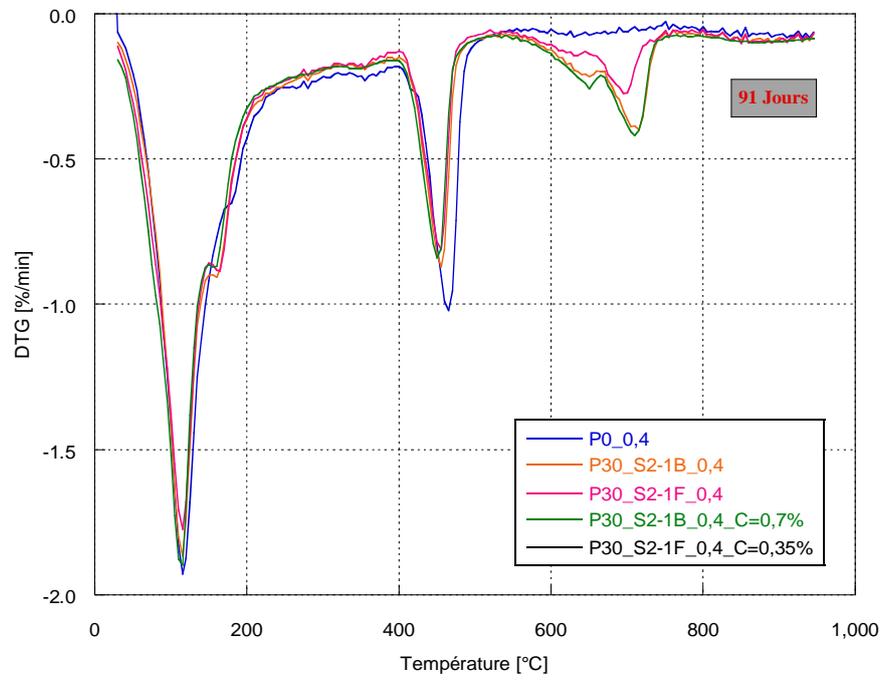
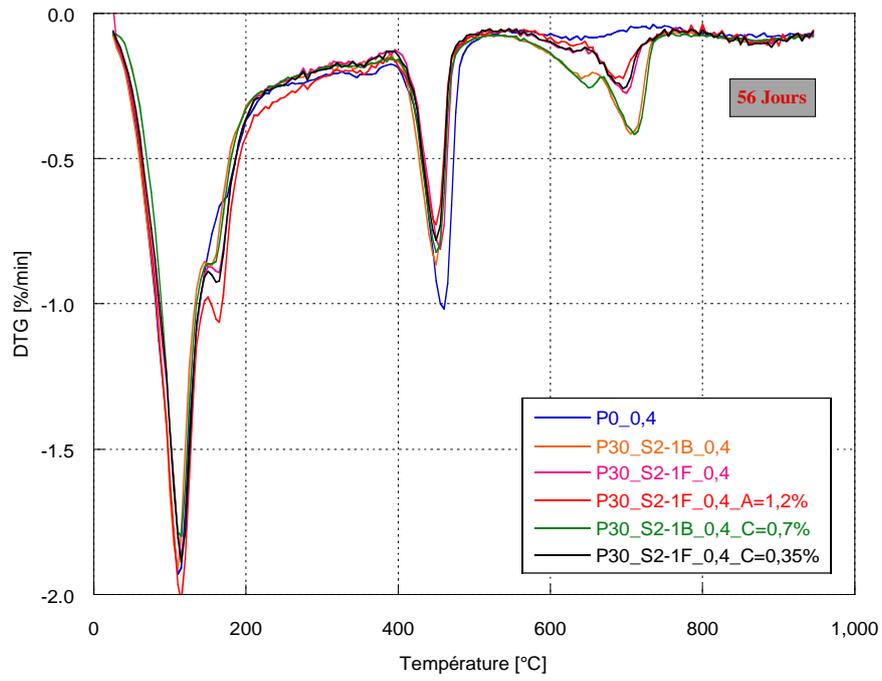


Figure 186- Différentielle de l'analyse TG de la pâte en utilisant le deuxième protocole d'arrêt hydratation : P30_S2-1B_0,4 (a) ; P30_S2-1B_0,4_C=0,7% (b); P30_S2-1F_0,4 (c); P30_S2-1F_0,4_C=0,35% (d); P30_S2-1F_0,4_A=1,2% (e) à 1 jour ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours









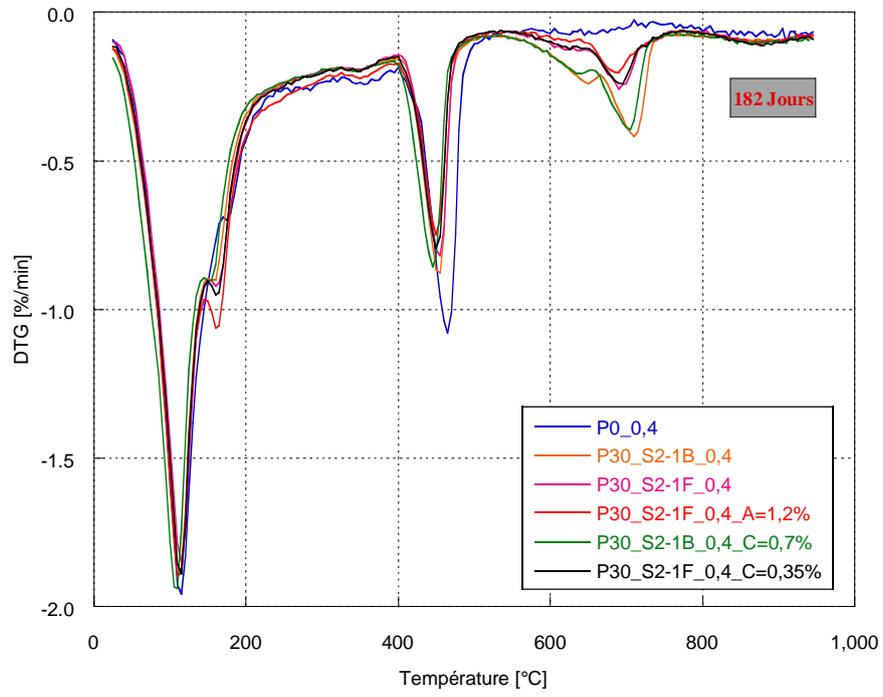
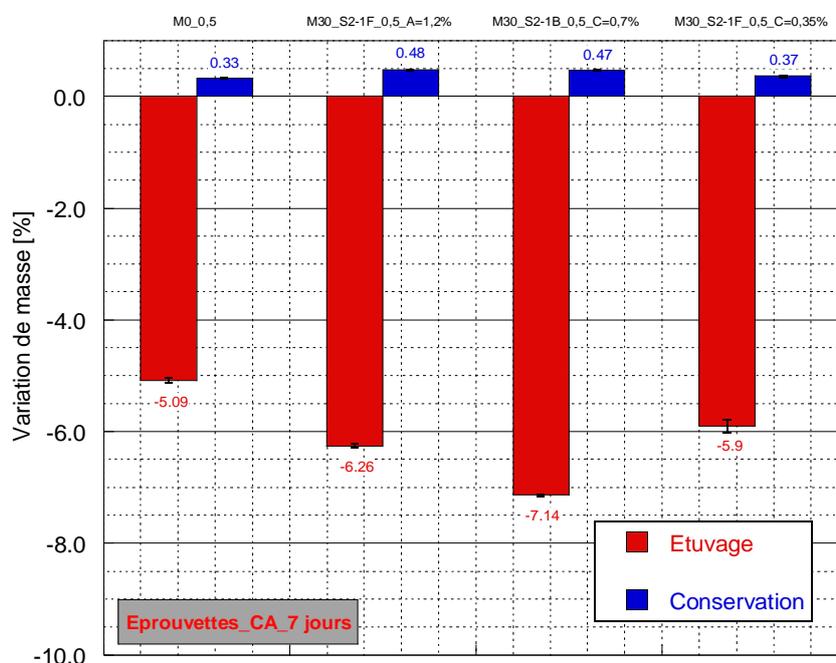
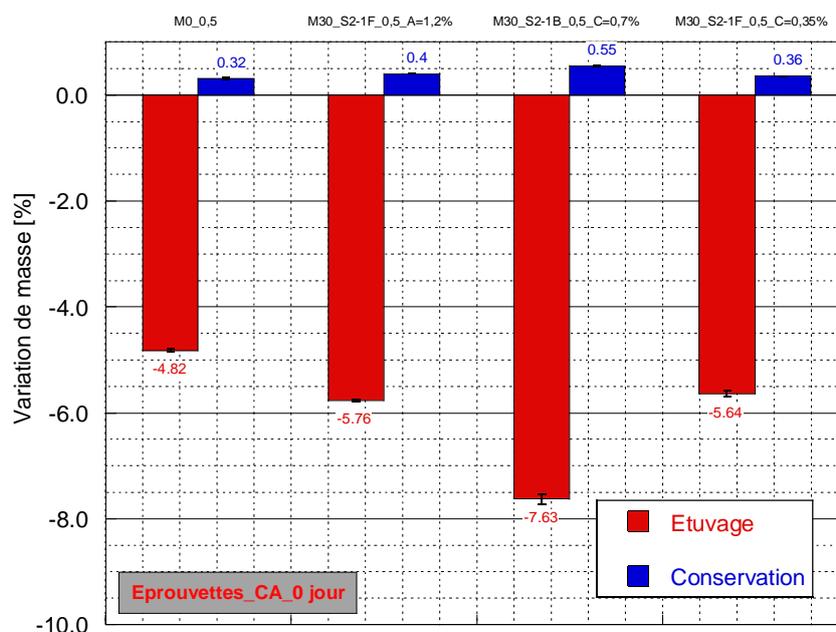


Figure 187- Observation sur l'évolution d'hydrates sur des variétés de pâtes en utilisant le deuxième protocole d'arrêt hydratation à 24 heures ; 3 jours ; 7 jours ; 14 jours ; 28 jours ; 56 jours ; 91 jours et 182 jours

ANNEXE V

Variation de masse des éprouvettes de la carbonatation accélérée

Les résultats ci-dessous représentent les pertes de masses des éprouvettes de la carbonatation accélérée (CA) pendant le pré-conditionnement.



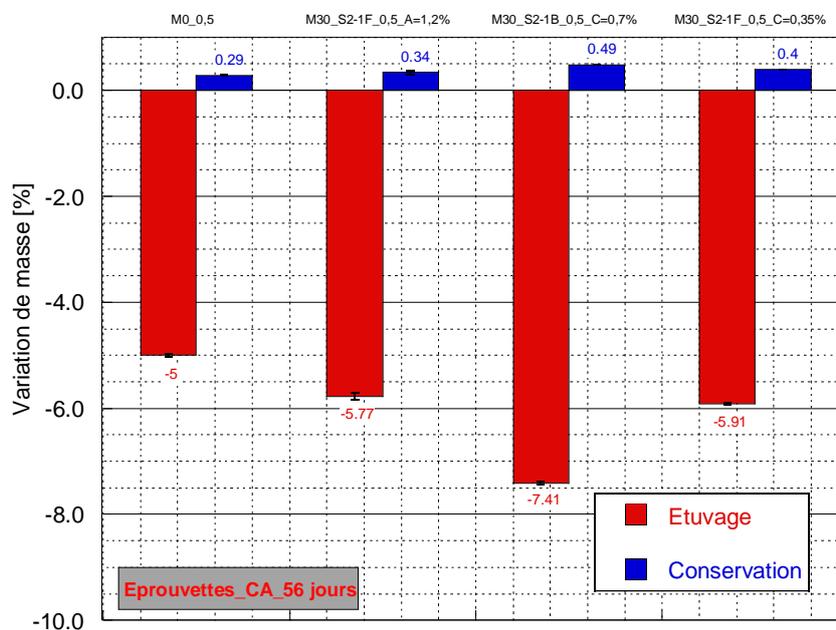
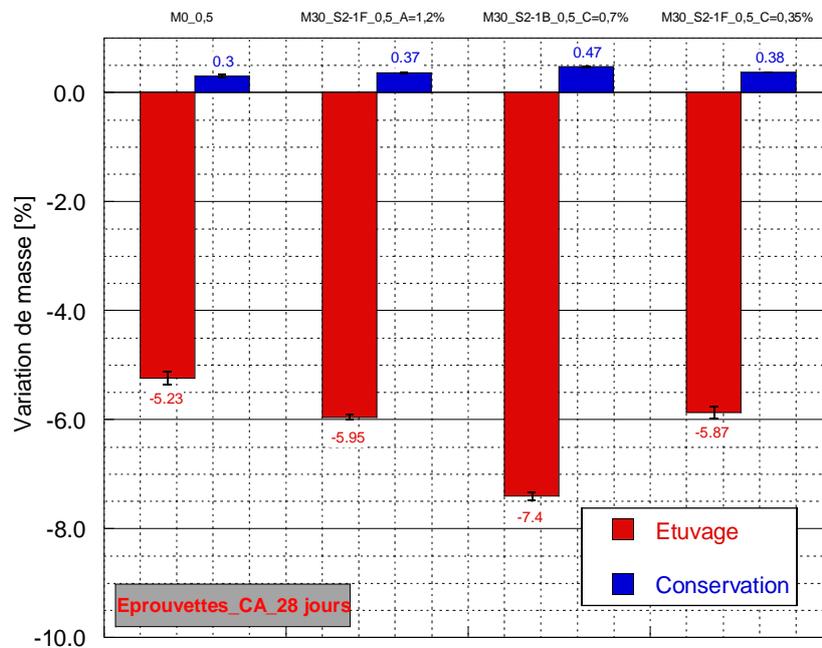


Figure 188- Variation de masse des mortiers due au pré-conditionnement des éprouvettes de la carbonatation accélérée

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Effet de la calcination d'un sédiment sur sa capacité à se substituer partiellement au ciment Portland

Nom Prénom de l'auteur : MUY YEAKLEANG

Membres du jury :

- Monsieur NOUMOWE Albert
- Madame BAROGHEL-BOUNY Véronique
- Monsieur BOUTOUIL Mohamed
- Monsieur ESCADEILLAS Gilles
- Madame KAMALI-BERNARD Siham
- Monsieur OUDADESSE Hassane

Président du jury : *Albert NOUMOWÉ*

Date de la soutenance : 24 Février 2022

Reproduction de la these soutenue

- Thèse pouvant être reproduite en l'état
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 24 Février 2022

Signature du président de jury

Le Directeur par intérim,

Pr. M'Hamed DRISSI



Titre : Effet de la calcination d'un sédiment sur sa capacité à se substituer partiellement au ciment Portland

Mots clés : Sédiment, calcination, caractérisation, réactivité, hydratation, durabilité.

La fabrication du ciment génère de fortes émissions de CO₂ et nécessite une utilisation de ressources naturelles non renouvelables. La température de cuisson élevée de 1450 °C nécessite aussi des consommations d'énergie importantes. Dans le but de réduire l'impact environnemental, le sédiment a été proposé comme un nouvel ajout dans la fabrication de clinker ou comme une substitution partielle du ciment Portland. Ceci confronte également au problème de l'accroissement du volume annuel de sédiment. Cette thèse apporte sur une étude de potentiel d'utilisation le sédiment Lyvet de la Rance comme une substitution partielle du ciment Portland. L'analyse minéralogique du sédiment brut a montré la présence des minéraux argileux comme l'illite, la muscovite et la kaolinite. Afin d'activer ces argiles, deux modes de calcination à 700 °C sont étudiés, la calcination au four standard et la calcination au four flash. L'effet de la calcination sur la

propriété physico-chimique et minéralogique, la microstructure et la réactivité du sédiment est discuté. La calcination flash à 700 °C permet d'augmenter la réactivité du sédiment tout en ne décomposant que partiellement les carbonates de calcium, réduisant ainsi les émissions de CO₂ en comparaison à la calcination statique. L'effet de la substitution de 30 % de ciment par de sédiment brut et flash sur les propriétés mécaniques du mortier a été analysé. Pour un même rapport E/L et avec une adjuvantage appropriée, le mortier contenant du sédiment flash peut atteindre des résistances mécaniques semblables à celles du mortier de référence et ceci dès 28 jours. La durabilité des mortiers à base du sédiment brut et flash est étudiée par des mesures de certains indicateurs de durabilité y compris des essais de carbonatation accélérée à CO₂= 3 % et de carbonatation naturelle.

Title: The influence of calcination on a sediment's potential to be used as a partial substitution for Portland cement.

Keywords: Sediment, calcination, characterization, reactivity, hydration, durability.

The manufacture of cement generates high CO₂ emissions and requires non-renewable natural resources. The high temperature of 1450 °C also requires high energy consumption. In order to reduce the environmental impact, sediment has been proposed as a new addition to clinker production or as a partial substitution of Portland cement. It also confronts the problem of increasing the annual volume of sediment. This thesis studies the potential use of Lyvet sediment from the Rance River as a partial substitution of Portland cement. The mineralogical analysis of the raw sediment showed the presence of clay minerals such as illite, muscovite, and kaolinite. In order to activate these clays, two modes of calcination at 700 °C are studied, standard kiln calcination and flash kiln calcination. The effect of

calcination on the physicochemical and mineralogical property, microstructure, and reactivity of the sediment is discussed. Flash calcination at 700 °C increases the reactivity of the sediment while only partially decomposing the calcium carbonates, thus reducing CO₂ emissions compared to static calcination. The effect of substituting 30% cement with raw and flash sediment on the mechanical properties of the mortar was analyzed. For the same E/L ratio and with appropriate admixture, the mortar containing flash sediment can reach mechanical strengths similar to those of the reference mortar as early as 28 days. The durability of mortars with raw and flash sediment is studied by measuring some durability indicators, including accelerated carbonation tests at CO₂= 3% and natural carbonation.