

50376  
1993  
147

N° d'ordre : 1100  
50376  
1993  
147

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Génie Civil

par

Oussama BAALBAKI

--- oOo ---

UTILISATION DES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES  
TRAITEES AVEC DU CIMENT PORTLAND :

ETUDE D'EVOLUTION ET D'EVALUATION DES PATES DURCIES  
DE CIMENT PUR ET DE MELANGES DE  
CIMENT ET CENDRES



Soutenue le 07 juillet 1993 devant le jury composé de :

M. J.L. GRANJU	:	Rapporteur
M. J. PERA	:	Rapporteur
Mme A.M. PAILLERE	:	Rapporteur
M. G. CADORET	:	Examineur
M. F. BUYLE BODIN	:	Examineur
M. J.P. HENRY	:	Examineur
M. J. BLONDIN	:	Invité

SCD LILLE 1



D 030 257442 4

## REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au Centre d'Etudes et Recherches du Charbon (CERCHAR) en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique de Lille : département de Mécanique des Matériaux Fragiles, dirigé par Monsieur **J.P. HENRY**. Je tiens à le remercier vivement de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir entrepris toutes les démarches nécessaires pour me trouver ce sujet d'étude. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur **J. PERA**, Directeur de Recherche à l'INSA de Lyon, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il m'a consacré en acceptant d'être rapporteur. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande gratitude.

Je remercie vivement Monsieur **J.L. GRANJU**, Directeur de Recherche à l'INSA de Toulouse, pour ses qualités humaines exceptionnelles, pour avoir accepté d'être rapporteur, et pour sa contribution efficace à cette thèse et l'aide dont il a fait preuve à mon égard. Qu'il trouve ici l'expression de ma haute considération et ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Mme **A.M. PAILLERE**, Directeur de Recherche au L.C.P.C, pour avoir accepté d'être membre du jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je voudrais exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **G. CADORET**, Directeur de Recherche à TECHNODES, pour avoir bien voulu nous apporter la caution de sa compétence en acceptant d'être examinateur dans ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je voudrais manifester ma profonde reconnaissance à Monsieur **F. BUYLE BODIN**, Directeur de Recherche à l'IUT de Béthune, qui a bien voulu honorer ce jury par sa présence. Je l'en remercie sincèrement.

Je voudrais également exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **J. BLONDIN**, Ingénieur de recherche au CERCHAR, pour son accueil chaleureux et amical et les facilités qu'il m'a accordées pour mener à bien cette recherche, pour ses conseils précieux et pour les corrections qu'il a apportées à ce mémoire. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon entière reconnaissance et mes sincères remerciements.

Ce travail s'est déroulé dans une atmosphère agréable grâce aux membres de l'équipe "BOTABACO" du CERCHAR, Messieurs **A. BOCHEUX**, **J. COLIN** et **J.P. TAPELA**. Je les remercie pour leur soutien moral et les aides précieuses. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes amitiés et du plaisir que j'ai éprouvé à travailler en leur compagnie.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous le personnel du CERCHAR et en particulier à Monsieur **J. M. SALOMEZ**, Directeur du CERCHAR, et **B. BRUYET**, Chef de groupe. Je remercie également Mme **C. CANLERS** pour sa sympathie.

Enfin, je tiens à remercier le conseil régional Nord-Pas de Calais et le CERCHAR, dont les aides financières m'ont permis de mener à bien cette étude.

## **Titre:**

Utilisation des cendres volantes sulfo-calciques traitées avec du ciment Portland : Etude d'évolution et d'évaluation des pâtes durcies de ciment pur et de mélanges de ciment et cendres.

## **Résumé :**

L'utilisation d'une cendre volante en mélange avec du ciment Portland présente un intérêt économique dans la mesure où les performances du matériau obtenu en employant ce sous-produit sont satisfaisantes. Les cendres volantes sulfo-calciques de Gardanne sont marquées par une forte teneur en chaux vive qui interdit leur emploi dans les bétons à cause des dégradations provoquées par le gonflement ultérieur des grains de chaux. Nous avons mis au point un procédé breveté permettant d'éteindre la chaux vive présente dans ces cendres. Nous avons réalisé des pâtes durcies par hydratation d'un ciment Portland seul, comme référence et de liants composés d'un mélange de ce ciment et de cendres sulfo-calciques traitées d'une part, et de cendres silico-alumineuses d'autre part. Nous avons étudié l'évolution comparée avec l'âge de la structure poreuse, du degré d'hydratation et de la résistance en compression de ces pâtes durcies en faisant varier le rapport eau/liant. Cette étude nous a permis de dégager le rôle important du degré d'hydratation et du volume des capillaires pour déterminer la résistance à la compression en appliquant la formule de POWERS. Nous avons aussi étudié l'influence de la substitution du ciment par un mélange de cendres sulfo-calcique et silico-alumineuse. Ce mélange est bénéfique pour la résistance à la compression des pâtes durcies à cause des réactions pouzzolaniques qu'il développe. Par un traitement thermique, il a été possible d'accélérer le durcissement et de tester rapidement l'aptitude d'une cendre volante à contribuer au développement des caractéristiques d'un matériau. La substitution d'une partie du ciment par les cendres volantes affecte le durcissement et l'hydratation, en donnant lieu à un changement des caractéristiques physiques et mécaniques des pâtes durcies.

## **Title :**

Use of treated high quick lime fly ash with Portland cement : Evolution and evaluation of pure pastes and blended pastes.

## **Summary :**

The use of fly ash with Portland cement may provide a compromise to obtain acceptable quality of concrete in some cases. The Gardanne plant fly ashes are issued from the combustion of brown coal. The utilization possibilities of these fly ashes are limited because of their natural calcium contents. The quick lime, responsible of deterioration processes, induces pure paste swelling behaviour by hydration after the paste has set up. We have developed a process by which the quick lime can be hydrated into calcium hydroxide in order to reduce or even to avoid expansion phenomena. The evolution of pore structure, compressive strength and the degree of hydration of blended cement pastes were studied. Treated fly ash by the slaking process was used. Comparisons were made with similar results from Portland cement pastes. Tests on samples were made at different water/solid ratios for curing times up to one year. It was shown that direct tests on porosities and measurements of the degree of hydration should lead to the conception of the paste microstructure. POWERS' law was used in determining the compressive strength of plain and blended cement pastes. It was shown that high levels of compressive strength can be achieved at early ages by the accelerated curing conditions. The effect of fly ashes on the properties of hardened pastes can be studied by the curing process. It was also proved that a partial replacement of cement by treated Gardanne and silica-alumina fly ashes had a positive influence on the compressive strength. The experimental results indicated that strength development, pore structure and hydration products were affected by the partial fly ash substitution of Portland cement.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	4
-------------------	---

### **PARTIE I - VALORISATION DES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES DE GARDANNE**

#### **Chapitre 1 - EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE CONTENUE DANS LES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES**

I-1- GENERALITES SUR LES CENDRES VOLANTES.....	6
I-2- LES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES.....	8
I-3- DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE.....	13
I-4- TESTS DE QUALIFICATION DU DEGRE D'EXTINCTION.....	22
I-5- CARACTERISTIQUES DES CENDRES AVANT ET APRES EXTINCTION....	26
I-6- CONCLUSION DU CHAPITRE.....	29

#### **Chapitre 2 - EMPLOI DES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES TRAITEES DANS LES MORTIERS**

II-1- RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ACTION POZZOLANIQUE DES CENDRES VOLANTES.....	30
II-2- CARACTERISTIQUES DU CIMENT ET DES CENDRES UTILISEES.....	34
II-3- CONFECTION DES EPROUVETTES PRISMATIQUES DU MORTIER NORMAL.....	36
I-4- INFLUENCE DES CENDRES VOLANTES SUR LES CARACTERISTIQUES MECANIQUES.....	37
II-5- ESSAIS DE GONFLEMENT.....	39
II-6- ESSAIS DE RETRAIT.....	40
II-7- EFFET DE LA VARIATION DU RAPPORT E/L.....	43
II-8- ESSAIS DE POROSITE.....	43
II-9- VARIATION DU POIDS.....	45
II-10- SYNTHESE DU CHAPITRE.....	47

## **PARTIE II**

### **A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **Chapitre 3 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA RESISTANCE DES BETONS AUX PRINCIPALES AGRESSIONS ET SA LIAISON AVEC LA MICROSTRUCTURE**

III-1-	INTRODUCTION.....	48
III-2-	LE GONFLEMENT DE L'ETTRINGITE.....	49
III-3-	LES PRINCIPALES AGRESSIONS DES BETONS.....	50
III-4-	STRUCTURE POREUSE, PERMEABILITE ET DURABILITE.....	57
III-5-	CONCLUSION.....	57

#### **Chapitre 4 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT DURCIE**

IV-1-	INTERET DE LA CONNAISSANCE DES CARACTERISTIQUES DE LA PATE DE CIMENT DURCIE.....	59
IV-2-	DESCRIPTION DE L'EVOLUTION DES PATES DE CIMENT DURCIES.....	61
IV-3-	RELATIONS ENTRE LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET LA RESISTANCE A LA COMPRESSION.....	65
IV-4-	POROSITE ET CARACTERISTIQUES DE LA TEXTURE POREUSE.....	67
IV-5-	METHODES D'INVESTIGATION DE L'EVOLUTION DES PATES DURCIES.....	68
IV-6-	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	73

### **B- RESULTATS EXPERIMENTAUX**

#### **Chapitre 5 - EVOLUTION COMPAREE DES CARACTERISTIQUES DES PATES DURCIES DE CIMENT PUR ET DE MELANGES DE CIMENT ET DE CENDRES VOLANTES**

V-1-	PROGRAMME EXPERIMENTAL.....	74
V-2-	EVOLUTION COMPAREE DE LA RESISTANCE EN COMPRESSION.....	77
V-3-	EVOLUTION DE LA STRUCTURE POREUSE DES PATES DURCIES.....	77
V-4-	EVOLUTION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE DES PATES DURCIES...	85

V-5-	EVOLUTION DES PATES DURCIES DANS L'EAU .....	85
V-6-	METHODES UTILISEES POUR SUIVRE L'EVOLUTION DE L'ETAT D'HYDRATATION.....	89
V-7-	CONCLUSION.....	93

**Chapitre 6 - CARACTERISATION DES PATES DURCIES PURES ET  
COMPOSEES : RELATIONS ENTRE L'ETAT D'HYDRATATION, LA  
POROSITE CAPILLAIRE ET LA RESISTANCE A LA COMPRESSION**

VI-1-	RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.....	95
VI-2-	METHODE DE CARACTERISATION DES PATES DURCIES PURES ET MELANGEES .....	103
VI-3-	APPLICATION DE LA METHODE DE CARACTERISATION AU CAS DE CIMENT PORTLAND PUR.....	114
VI-4-	EXTENSION DE LA CARACTERISATION AU CAS DES PATES DURCIES MELANGEES.....	115
VI-5-	APPLICATION DE LA METHODE AU CAS D'UN MELANGE DE CENDRES SULFO-CALCIQUES ET SILICO-ALUMINEUSES AVEC LE CIMENT PORTLAND .....	118
VI-6-	RECAPITULATION DE LA METHODE PROPOSEE.....	121
VI-7-	CONCLUSION.....	122

**Chapitre 7 - ACCELERATION DE L'HYDRATATION DES PATES DURCIES**

VII-1-	OBJECTIF.....	123
VII-2-	METHODE UTILISEE.....	123
VII-3-	DURCISSEMENT ACCELERE DES PATES DURCIES PURES .....	124
VII-4-	DURCISSEMENT ACCELERE DES PATES DURCIES COMPOSEES.....	127
VII-5-	ROLE DU CSH.....	129
VII-6-	CONCLUSION.....	130

CONCLUSION GENERALE.....	131
--------------------------	-----

REFERENCES.....	133
-----------------	-----

ANNEXES * .....	137
-----------------	-----

---

\* N.B. seuls les modes opératoires normalisés sont cités en annexes.

## INTRODUCTION

L'utilisation des cendres volantes dans les ciments est connue depuis longtemps. Les caractéristiques physiques et chimiques des cendres volantes doivent satisfaire à des critères précis pour répondre à cette utilisation. En Europe, les cendres font l'objet des normes EN 450, EN 197 et de nombreuses autres normes nationales. Aux Etats-Unis, on distingue trois classes : classe C, classe F et classe N. Plusieurs auteurs ont réexaminé l'évolution des normes américaines ASTM C618 qui a fait l'objet de critiques [1], [2],[ 3]. Par ailleurs, la normalisation des cendres volantes pour l'emploi dans les bétons est une tâche difficile à cause de la variabilité des cendres et de leurs différentes caractéristiques d'une part, et du temps nécessaire pour mettre en évidence la durabilité des matériaux à base de cendres d'autre part. Les réglementations concernant l'utilisation des cendres devraient évoluer en fonction de l'évolution ou de l'apparition des nouvelles générations des cendres. Les recherches, en amont des normes, doivent être orientées de façon à développer des méthodes fiables et rapides à la fois pour garantir les performances des matériaux à base de cendres. L'aptitude d'une cendre volante à l'utilisation dans les ciments doit se définir selon des critères. Notre objectif, à travers l'étude de l'emploi des cendres volantes sulfo-calciques dans les mortiers et les pâtes durcies, est d'essayer de trouver une approche pour définir ces critères.

La première partie de la thèse (chapitres 1 et 2) traite de la valorisation des cendres volantes sulfo-calciques de Gardanne. Le chapitre 1 sera consacré à la présentation des cendres volantes et à la formulation du problème de leur teneur importante en chaux vive qui a empêché jusqu'à présent leur utilisation dans les bétons. Nous avons étudié ce problème en vue de définir un mode de traitement qui devrait permettre d'écartier les risques liés à ce type d'utilisation. Les facteurs d'influence de ce traitement sur ces cendres seront étudiés en vue d'en optimiser les paramètres et de pouvoir envisager des unités industrielles de traitement.

Afin de tirer des renseignements sur les possibilités d'emploi des cendres sulfo-calciques, nous allons utiliser dans le chapitre 2 les cendres issues des différents cycles de traitement en substitution d'un ciment Portland dans les mortiers. Pour apprécier l'influence des cendres sur certaines propriétés des mortiers, nous allons varier le taux de substitution de ce ciment par ces cendres.

La deuxième partie de la thèse traite de l'évolution et l'évaluation des caractéristiques des pâtes durcies pures et mélangées. Elle sera composée d'une étude bibliographique (chapitres 3 et 4) et des résultats expérimentaux (chapitres 5, 6 et 7). Dans le chapitre 3, nous allons abordé le problème de la prévision des performances des bétons aux cendres. Une étude bibliographique sur les principales agressions des bétons sera exposée afin de montrer la dépendance de la dégradation

du béton aux caractéristiques de la matrice liante. Ce chapitre servira à justifier l'intérêt d'une bonne connaissance de la microstructure de la pâte durcie. Cette dernière sera l'objet du chapitre 4 consacré à une étude bibliographique sur les phénomènes de l'hydratation et du durcissement.

Les résultats expérimentaux obtenus sur les pâtes durcies seront illustrés dans le chapitre 5. Nous allons effectuer une comparaison des caractéristiques des pâtes durcies pures (100 % de ciment) avec celles composées de mélanges de ciment (85 %) et de cendres sulfo-calciques (15 %) ou de cendres silico-alumineuses (15 %). Ces résultats seront exploités dans le chapitre 6 en se basant sur la théorie de POWERS. Nous allons proposer une méthode de caractérisation des pâtes durcies qui permet de comparer les différents liants hydrauliques obtenus avec des apports de cendres afin d'évaluer ces liants et les cendres qui les composent. Nous examinerons par cette méthode l'influence de substitution du ciment par un mélange de cendres sulfo-calciques et silico-alumineuses sur la microstructure. Nous montrerons que ce mélange pourrait cumuler les avantages respectifs des cendres sulfo-calciques et des cendres silico-alumineuses. Enfin, nous proposerons dans le chapitre 7 d'accélérer le durcissement des pâtes par un traitement thermique pour une évaluation rapide de la pâte durcie et du liant utilisé.

# **PARTIE I**

## **VALORISATION DES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES DE GARDANNE**

**Chapitre 1 - EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE CONTENUE DANS LES  
CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES**

**Chapitre 2 - EMPLOI DES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES  
TRAITEES DANS LES MORTIERS**

## Chapitre 1

# EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE CONTENUE DANS LES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES

*Mots clés : extinction, chaux vive, chaux éteinte, eau de gâchage, pâte normale, expansion à chaud, aiguilles de Le Chatelier, cendres volantes sulfo-calciques.*

*Résumé : Ce chapitre traite de l'extinction des cendres volantes de Gardanne. Son objectif est de mettre en évidence l'intérêt de l'extinction. Les facteurs qui sont favorables à l'extinction la plus complète et rapide sont étudiés.*

---

### I-1- GENERALITES SUR LES CENDRES VOLANTES

#### I-1-1- Présentation

Les cendres volantes sont un sous produit pulvérulent provenant de la combustion des charbons dans les centrales thermiques. Entraînées dans les fumées de combustion, elles sont captées dans les dépoussiéreurs électrostatiques (Annexe 1, figure A1.1). Elles sont de natures différentes, selon leur provenance de différents pays ou de différentes centrales thermiques. Entre les cendres d'une même centrale thermique, on constate aussi des cas de variabilités dues autant à la variabilité des combustibles qu'aux variations de type de chaudières.

#### I-1-2- Classification

Les cendres volantes sont groupées en deux grandes catégories : les cendres sulfo-calciques et les cendres silico-alumineuses. La composition chimique exprimée en oxyde de ces dernières est riche en ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Elles sont dépourvues de propriétés hydrauliques mais elles ont la faculté de fixer la chaux pour former des composés hydratés susceptibles de durcir à long terme. Dans ce cas, elles possèdent un potentiel pouzzolanique. Les cendres sulfo-calciques de Gardanne ont tendance à manifester des propriétés hydrauliques ce qui n'est pas le cas des cendres silico-alumineuses. Les cendres de Gardanne comportent une teneur élevée en chaux libre et en  $\text{SO}_3$ .

En France, les cendres volantes provenant de la combustion de houille sont dites silico-alumineuses et celles qui proviennent de la combustion de lignite à forte teneur en calcaire et en soufre sont dites sulfo-calciques. La figure 1.1 montre la place des cendres volantes dans le système ternaire : CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

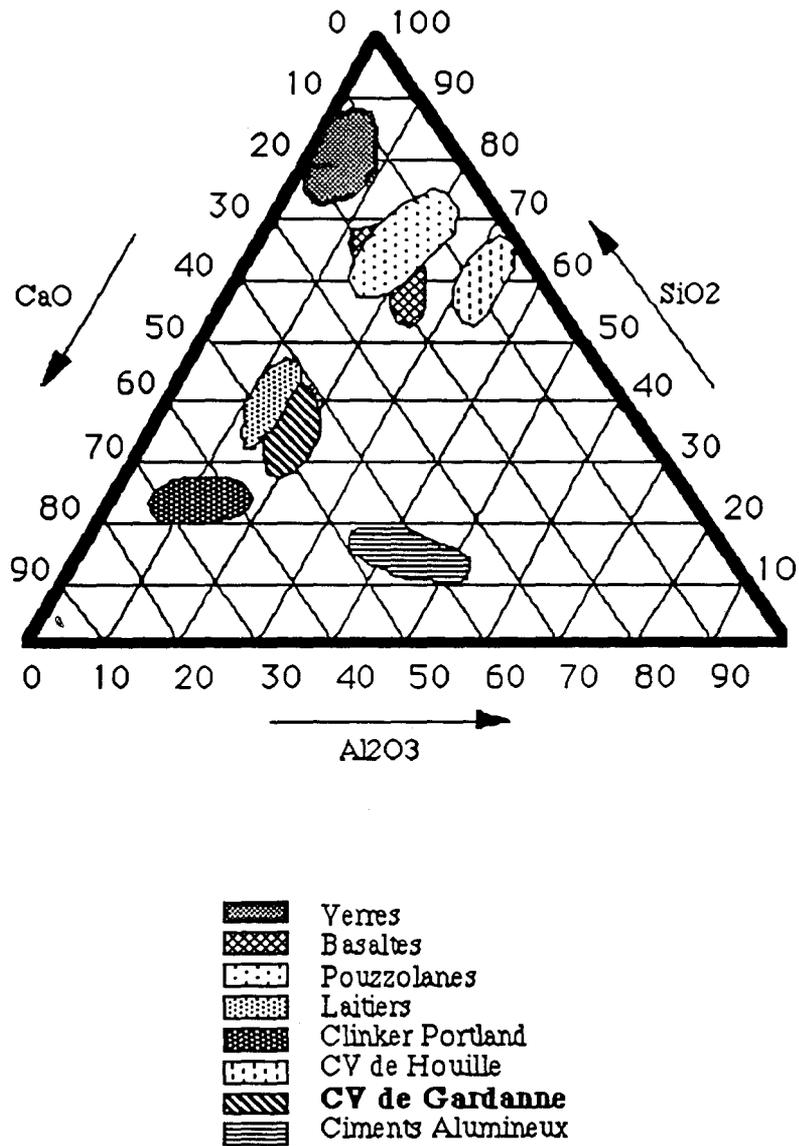


Figure 1.1 - Compositions chimiques comparées

### I-1-3- Production

Une vingtaine de centrales thermiques réparties dans toutes les régions de France produisent actuellement de 3 500 à 5 000 Kt/an dont 45 à 75 % sont utilisées dans le domaine de génie civil (Annexe 1, figures A1.2 et A1.3).

#### **I-1-4- Utilisation**

Malgré la variabilité de leurs propriétés qui limitent parfois leur utilisation, les cendres volantes couvrent une large gamme d'application dans les ouvrages [4]. Elles sont employées dans les constructions routières pour l'exécution des remblais et des assises de chaussées, comme filler pour enduits asphaltiers, comme matières premières des ciments, comme constituants secondaires des ciments, dans les coulis d'injection et dans d'autres utilisations diverses.

### **I-2- LES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES**

Notre étude sera consacrée en grande partie aux cendres volantes sulfo-calciques de lignite riches en chaux vive et qui ont des propriétés hydrauliques. En vue de protéger l'environnement contre la pollution atmosphérique, de nouveaux procédés de combustion sont apparus. Ces nouvelles techniques de combustion consistent à désulfurer les fumées de combustion. Cette désulfuration s'accompagne d'un enrichissement de la teneur en chaux vive qui résulte de l'emploi incomplet de produits désulfurants, calcaire broyé ou chaux d'une part, et d'autre part de la teneur en soufre sous forme de sulfate de calcium. L'accroissement de la production de cette nouvelle génération de cendre justifie l'intérêt que portent les producteurs aux recherches consacrées à leur utilisation et leur caractérisation en vue d'une éventuelle commercialisation dans le marché occupé par les cendres silico-alumineuses. Nous allons donc étudier les possibilités d'utilisation de ces cendres en mélange avec le ciment Portland dans les pâtes et les mortiers.

#### **I-2-1- Les cendres volantes hydrauliques de Gardanne**

Les cendres volantes sur lesquelles nous allons effectuer la majorité de nos travaux sont les cendres volantes hydrauliques de Gardanne du groupe 5 de 600 MWe en service depuis 1984. Elles résultent de la combustion d'un mélange de lignite de Provence, de différents charbons extraits par les Houillères du Bassin du Centre de Midi (H.B.C.M.) de calcaire et de chaux dans les deux groupes de service à la centrale de Gardanne. Le groupe 5 diffère du groupe 4 par son système plus performant de désulfuration des fumées qui consiste à piéger le dioxyde de soufre. Une différence apparaît dans la composition des cendres et en particulier une plus grande teneur en CaO et en SO<sub>3</sub> pour le groupe 5 (tableau 1.1)

	Groupe 4 (250 MWe) %	Groupe 5 (600 MWe) %
SiO <sub>2</sub>	17 - 31	10 - 24
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 16	4 - 12
CaO	37 - 58	40 - 65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 - 8	3 - 5
SO <sub>3</sub>	6 - 11	11 - 16
Chaux libre	18 - 28	23 - 35

**Tableau 1.1-** Composition en oxyde des cendres des groupes 4 et 5

**a - Raisons d'extinction**

La forte teneur en chaux vive qui interdit l'emploi de ces cendres volantes dans les bétons, confère à ces cendres une tendance indésirable au gonflement tardif qui provoque la destruction du béton. Pour trouver une solution à ce problème, il a été jugé primordial au sein du groupe CdF (Charbonnages de FRANCE) de mettre au point une technique d'extinction de la chaux vive contenue dans les cendres volantes pour bénéficier de leur potentiel hydraulique.

**b - Problèmes d'extinction**

Le problème de l'extinction de la chaux vive présente dans les cendres hydrauliques n'est pas tout à fait récent. Beaucoup d'auteurs ont abordé ce sujet. Des recherches ont été conduites par M. Mary, MM.Chapelle et Diernat. Quelques brevets ont été déposés à ce sujet comme celui de Diernat en 1985, celui de Jadot (n° 0 042 793) en 1981 et le brevet FR-A-1 312 537. De tous les brevets portant sur l'extinction des cendres, aucun n'a fait jusqu'à présent l'objet d'une application industrielle. L'extinction des cendres volantes ne constitue pas un problème relatif à la France seule. Des études sur la nécessité d'hydrater les cendres avant leur utilisation ont été entreprises par le CANMET "Canada Centre for Mineral and Energy Technology", l'ASME "American Society of Mechanical Engineers" et l' "IEA Coal Research" [5],[6],[7].

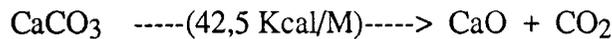
### c - Origine du gonflement

La chaux vive présente dans les cendres volantes sulfo-calciques est néfaste. Tant qu'elle n'est pas éteinte, elle est susceptible d'être la cause du gonflement et du foisonnement. En effet, l'opération d'extinction de la chaux donne lieu à une augmentation importante du volume apparent connu sous le nom de foisonnement de la chaux. En général, ce phénomène apparaît lorsqu'une réaction d'hydratation s'effectue par une action de l'eau sur un élément anhydre à l'état solide. Il se forme de l'hydrate de chaux, qui occupe une place accrue en donnant lieu, si cette place est limitée, à de très fortes poussées (Annexe 1, figure A1.4).

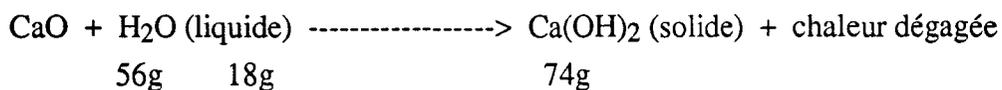
Le volume apparent de la chaux éteinte dépasse le double du volume de la chaux vive. De plus, l'hydratation de grains de chaux se fait lentement, donc les phénomènes de gonflement peuvent survenir plusieurs semaines, voire plusieurs mois après le coulage des bétons à base des cendres non traitées.

### d - Réaction d'extinction

La chaux vive présente dans les cendres est obtenue par décarbonatation des calcaires dans le foyer de combustion. La dissociation du carbonate de calcium s'effectue selon la réaction endothermique suivante :



La réaction d'extinction de cette chaux vive résiduelle est accompagnée par un dégagement de chaleur. La solubilité de CaO diminue avec l'augmentation de la température. La vitesse de l'hydratation est variable selon la quantité de chaux et son état dans les cendres. La chaux vive donne avec de l'eau à 10° C :



### e - Difficultés d'extinction

L'extinction est une opération délicate car il ne faut pas hydrater les silicates et les aluminates calciques. En outre, il est nécessaire de ne pas laisser subsister de chaux vive qui est néfaste car elle est issue d'une combustion à très haute température (1 000° C à 1 400° C) et donc elle s'hydrate lentement.

Une autre difficulté rencontrée avec les cendres sulfo-calciques du groupe 5 de Gardanne tient à ce que la teneur en eau nécessaire à l'extinction est supérieure à celle pour laquelle les réactions hydrauliques se développent en donnant une prise en masse de la pâte.

#### **f - Objectifs**

Notre objectif a été, dans une première partie de l'étude, de mettre au point un mode opératoire de traitement afin de pouvoir envisager de créer une unité industrielle d'extinction en sortie de laquelle la cendre serait partiellement ou complètement éteinte, selon le besoin. Pour la valorisation de cette nouvelle génération des cendres, il faut ainsi être capable de réaliser les objectifs suivants :

- accélérer l'hydratation ; c'est à dire le passage de  $\text{CaO}$  à  $\text{Ca(OH)}_2$ ,
- avoir un produit pulvérulent ne posant pas de problème de manutention et n'ayant plus de réserves de pouvoir gonflant, tout en ayant conservé le meilleur pouvoir pouzzolanique et la meilleure potentialité hydraulique.

#### **g - Différentes approches**

Une première approche a été d'humidifier la cendre par un malaxage avec de l'eau de façon à disposer d'un produit pulvérulent. Une autre approche a consisté à humidifier la cendre par aspersion d'eau à plusieurs reprises afin d'incorporer aux cendres l'eau nécessaire à l'hydratation. Ces approches, basées sur un traitement à froid ainsi que d'autres approches que nous n'avons pas mentionnées, nous ont permis de formuler les observations suivantes par rapport aux objectifs retenus :

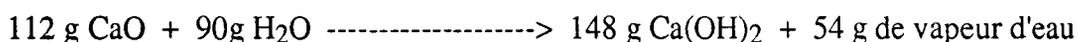
- les cendres traitées par ces méthodes ont donné une pâte qui, après fin de prise, s'est mise à gonfler et à se ramollir dans l'eau. Ce phénomène traduit une perte d'hydraulicité et nous conduit à étudier d'autres solutions,
- une diminution d'expansion ne doit pas engendrer une perte de qualité de produit par une baisse des propriétés hydrauliques et mécaniques,
- un contact important direct avec l'eau n'est pas recommandé car il conduit à l'autoconsommation de chaux libre,
- un traitement à froid tant qu'il n'est pas associé à un traitement à chaud ne peut pas constituer une solution du problème.

## **h - Techniques d'extinction**

L'étude menée sur les cendres volantes hydrauliques de Gardanne nous a permis de mettre au point une technique d'extinction. Le traitement proposé comporte une première phase de préhydratation à température ambiante et avec un pourcentage d'eau soigneusement calculé, avec ou sans additif. La deuxième phase consiste à exposer le mélange dans un récipient à la vapeur saturée sous pression et pour une durée définie. Au cours de cette phase qui s'effectue à une température  $\geq$  à  $130^{\circ}$  C, la chaux vive s'hydrate complètement et l'excédent d'eau apporté lors de la première phase à froid s'évapore. On obtient un produit pulvérulent sec ayant conservé un certain potentiel hydraulique.

Le dégagement de chaleur dû au déclenchement des réactions d'extinction lors du contact entre l'eau et la chaux vive présente dans les cendres pendant la première phase, augmente l'efficacité de l'hydratation. Cependant, la détermination de la quantité optimale d'eau nécessaire à l'extinction dépend de la teneur en chaux vive dans les cendres et de la chaleur de vaporisation. La quantité d'eau doit être dosée avec précaution.

L'application du calcul thermodynamique en utilisant les valeurs de variations d'enthalpie à l'état standard et des chaleurs de vaporisation donne, d'après FIGUACHE (1976), la relation suivante :



Cette équation n'est vérifiée que dans le cas où l'on utilise un matériau particulièrement pur; constitué uniquement de CaO. Le dosage de l'eau sera apprécié expérimentalement dans les conditions représentatives de l'extinction envisagé de façon industrielles, c'est à dire sous pression.

### **I-3- DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES D'EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE**

On a procédé, pour les essais sur le produit traité, au moyen des essais d'expansion à chaud (NF P 15-432). Cet essai est utilisé pour déterminer la stabilité aux expansifs des liants hydrauliques. Les essais sont effectués sur des éprouvettes (cendres + eau) de pâte normale, ayant la forme d'un cylindre de 30 mm de diamètre et par autant de hauteur et maintenu dans leurs moules dites aiguilles de le Chatelier (Annexe 1, figure A1.5). Il est à noter que la pâte normale, d'après la définition donnée par la norme, est une pâte pure de consistance normale, c'est-à-dire telle qu'en mesurant avec l'appareil de Vicat (NF P 15-414) la lecture donnant l'épaisseur de la pâte restant entre l'extrémité inférieure de la sonde et le fond du moule quand celle-ci a cessé de s'enfoncer sous son propre poids soit de  $6 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ .

Certaines cendres comprennent une chaux vive fortement réactive, ce qui n'est pas le cas des cendres de Gardanne. Une partie de cette chaux s'éteint avec l'eau de gâchage avant que la prise ait lieu. La fiabilité de ce test dépend donc de la réactivité des cendres testées. De plus, ce test ne dispose pas d'une précision élevée, car il faut prendre la moyenne des trois mesures qui parfois présentent une dispersion. Par ailleurs, il existe un autre test d'expansion à l'autoclave (ASTM C151). La norme américaine concernant les spécifications des ciments Portland précise que la valeur moyenne de l'expansion des barres de mortier à l'autoclave ne doit pas excéder 0,8% pour tous les types de ciment.

L'écartement des extrémités des aiguilles après 3 heures d'ébullition donne une mesure de l'expansion. Le critère de comparaison du niveau d'extinction de cendres du groupe 5 de Gardanne reste donc l'écartement des aiguilles. Conformément à la norme française NF P 15-422, l'expansion mesurée après 3 heures d'ébullition dans l'eau doit être pour tous les ciments :

< 10 mm sur pâte pure,

< 3 mm sur mortier.

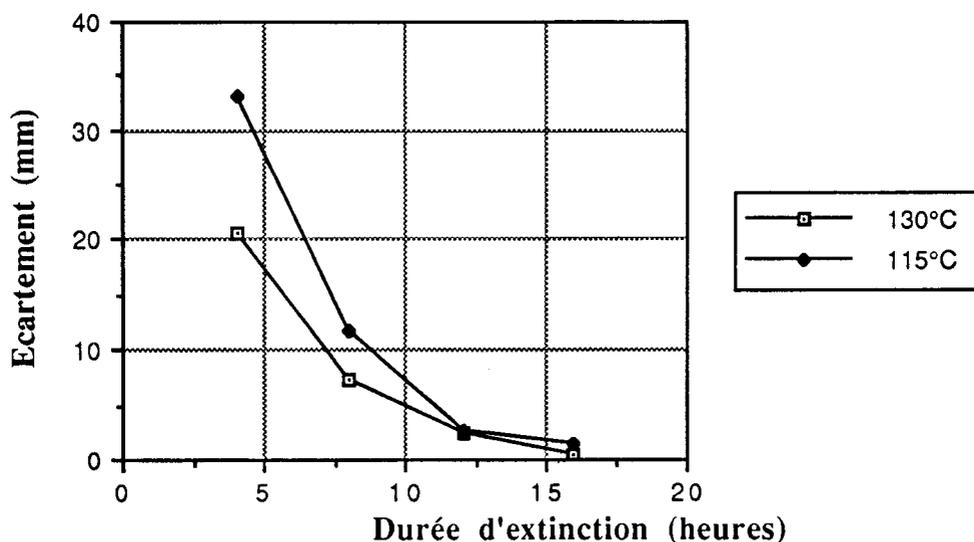
Dans le cas où la cendre est mal éteinte ou très riche en CaO, ce qui pose des problèmes de tenues dans l'eau bouillante, on peut effectuer les mesures sur une pâte fabriquée à partir d'un mélange de ciment et de cendre. A titre d'exemple, sur une cendre brute (non éteinte), on trouve un écartement des aiguilles égale à 135 mm (pâtes : 50 % CPA + 50 % cendres). La cendre volante utilisée pour la détermination des conditions optimales d'extinction a été produite en 1988. C'est une cendre du groupe 5 issue de la combustion de lignite sans ajout de houille (tableau 1.2).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PF
CV 100	10,8	4,65	3,35	60	1,27	11,14	3,35

**Tableau 1.2** - Composition chimique de la cendre de Gardanne à 100 % de lignite

### I-3-1- Influence de la température

En gardant les mêmes conditions de traitement (étuvage sous pression atmosphérique de vapeur saturée) et en faisant varier uniquement la température durant l'extinction de 115° C à 130° C à pression atmosphérique, on obtient une diminution de l'écartement des aiguilles (figure 1.2, voir Annexe 1, tableau A1.1 pour les valeurs). L'augmentation de la température est donc favorable à l'extinction.

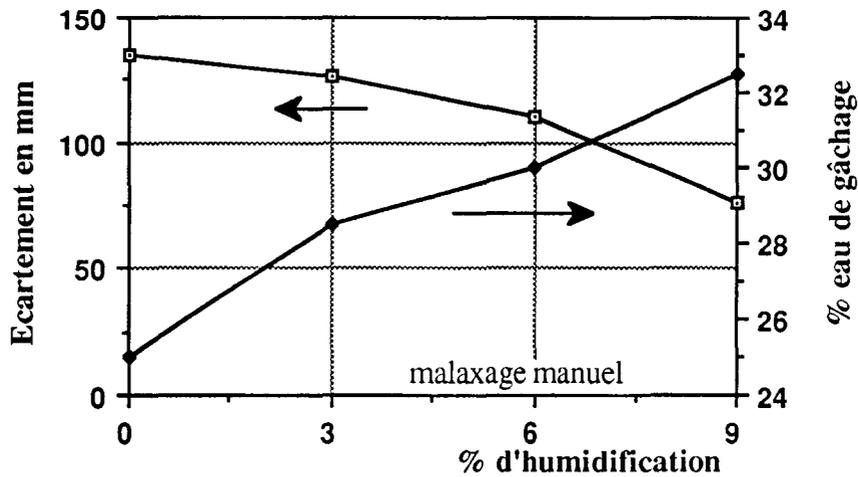


**Figure 1.2** - Influence de la température sur l'écartement des aiguilles

Au-delà de 400° C, l'hydroxyde de calcium se décompose en dégageant de l'eau et en donnant lieu à la formation de l'oxyde de calcium. A l'opposé, il est essentiel de maîtriser une température supérieure à 125° C car, au-dessous de cette température, les silicates et les aluminates de calcium qui confèrent au produit ses qualités d'hydraulicité et sa résistance mécanique risquent d'être attaqués.

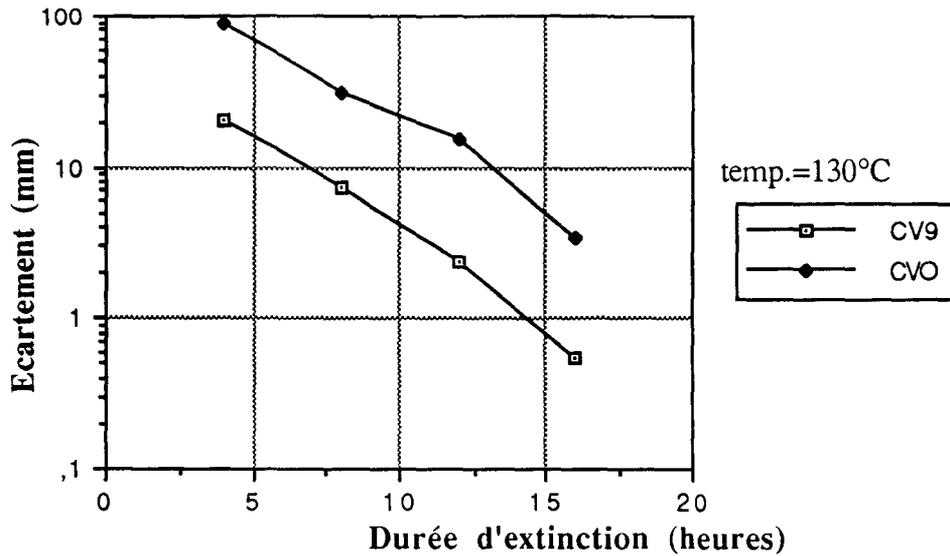
### I-3-2- Influence d'une préhydratation

La figure 1.3 (Annexe 1, tableau A1.2) montre le gonflement important des éprouvettes préparées à partir d'un mélange (cendres-ciment 50-50 à cause des problèmes de tenue dans l'eau bouillante). Les cendres sont humidifiées à 0,3,6, et 9 % d'eau pendant une durée de 12 semaines. L'écartement diminue en fonction du pourcentage de l'eau de préhydratation mais il reste trop important tant que l'extinction à froid n'est pas suivie d'un traitement à chaud. Par ailleurs, on note sur la même figure un accroissement de la teneur en eau de gâchage nécessaire pour la réalisation de la pâte normale au fur et à mesure que le taux d'extinction augmente. On a observé qu'une augmentation du volume des cendres due à la transformation de la chaux vive en chaux éteinte est associée à un pourcentage plus important d'eau de gâchage.



**Figure 1.3** - Influence de la préhydratation non suivie d'un traitement à l'étuve sur l'écartement et pourcentage d'humidification en fonction de l'écartement et de la teneur en eau de gâchage

La figure 1.4 (Annexe 1, tableau A1.3) compare entre CV0 (cendre brute) et CV9 (cendre humidifiée à 9 % pendant 12 semaines). Une différence d'écartement est apparue entre ces deux cendres. Une préhydratation qui précède une opération d'extinction à chaud peut donc augmenter l'efficacité de l'hydratation.



**Figure 1.4** - Influence de la préhydratation suivie d'un traitement à l'étuve sur l'écartement

### I-3-3- Pourcentage optimum de teneur en eau de préhydratation

Pour rechercher la quantité d'eau à introduire lors de la première phase, nous avons fixé les conditions opératoires de la seconde phase et nous avons procédé aux tests d'écartements des aiguilles de le Chatelier sur la cendre traitée. Une teneur optimale d'environ 19 % se dégage de nos essais dont on constate qu'elle est proche du point de changement de consistance de la pâte préparée pendant la première phase (figure 1.5, Annexe 1, tableau A1.4): en-dessous de 19 % la pâte a une consistance sableuse. A titre indicatif, la teneur en eau de gâchage se situe à 21 % pour les cendres non traitées, alors que celle d'une cendre parfaitement éteinte est d'environ 39 %. Pour chaque cendre traitée, la teneur optimale en eau de préhydratation est à rechercher.

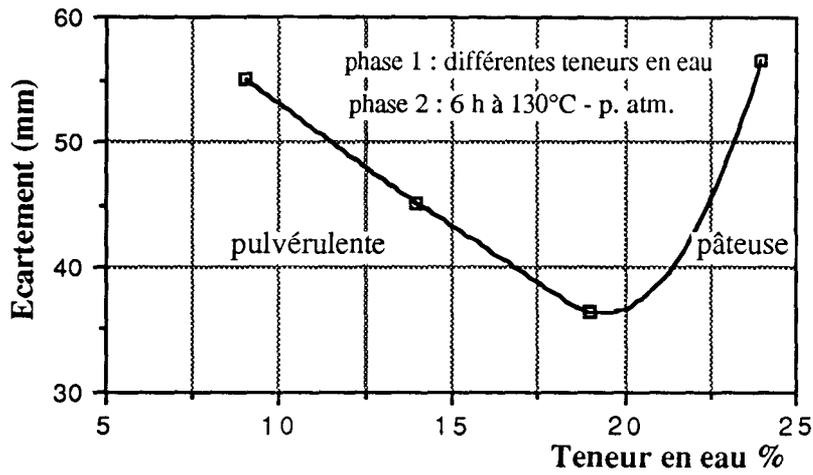


Figure 1.5 - Ecartement en fonction de la teneur en eau de préhydratation

### I-3-4- Action du chlorure de calcium

L'addition de chlorure de calcium doit se faire en solution, par l'eau destinée à la préhydratation avant introduction dans l'étuve. Nous avons fait varier la durée du temps de repos qui sépare les deux phases avec et sans ajout de chlorure de calcium (figure 1.6, voir Annexe 1, tableau A1.5).

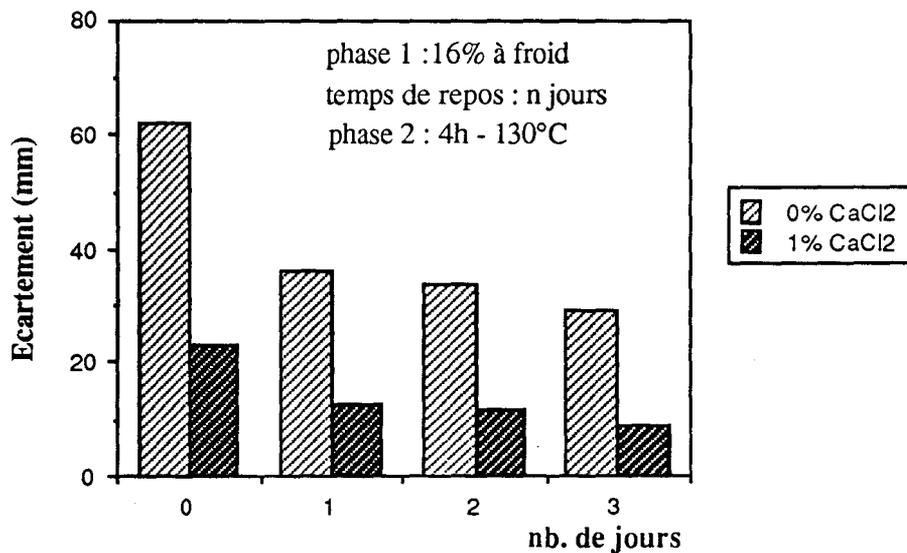


Figure 1.6 - Influence du temps de repos et de l'ajout de 1 % de CaCl<sub>2</sub> sur l'écartement

L'addition de chlorure de calcium a un effet utile au point de vue de l'accélération de l'extinction. On constate que l'ajout de 1 % de  $\text{CaCl}_2$  réduit l'écartement à plus que la moitié. A savoir que l'addition de chlorures est interdite dans les ciments Portland. Le stockage intermédiaire entre la première et la deuxième phase, surtout le premier jour, participe à la réduction de l'écartement. Cependant, un long contact des cendres avec de l'eau n'est pas recommandé puisqu'il contribue à la diminution de la valeur hydraulique du matériau (attaques des silicates et des aluminates). Des photos au microscope électronique effectuées par le CEMEREX ont mis en évidence la différence de morphologie entre deux cendres : celle qui a subi un stockage intermédiaire d'une journée présente une surface rugueuse recouverte de petits cristaux, par contre, celle qui a été dispensée d'un temps de repos entre les deux phases présentent des sphères à surface lisse (Annexe 1, figure A1.6).

### a - Influence de la teneur en $\text{CaCl}_2$

On note que le chlorure de calcium à la dose optimum de 2 % de poids des cendres est un bon accélérateur d'extinction. Au-dessus de 2 % de  $\text{CaCl}_2$  (figure 1.7, Annexe 1, tableau A1.6) la température atteinte par la cendre a été très importante et a provoqué une évaporation rapide de l'eau. Le résultat à 3 % est donné à titre indicatif. La quantité d'eau a été réduite de 16 % à 13 %. On a constaté que lorsque la teneur en  $\text{CaCl}_2$  augmente, il faut baisser la teneur en eau pour garder une consistance sableuse pendant la première phase et éviter un risque de prise en masse avant la deuxième phase.

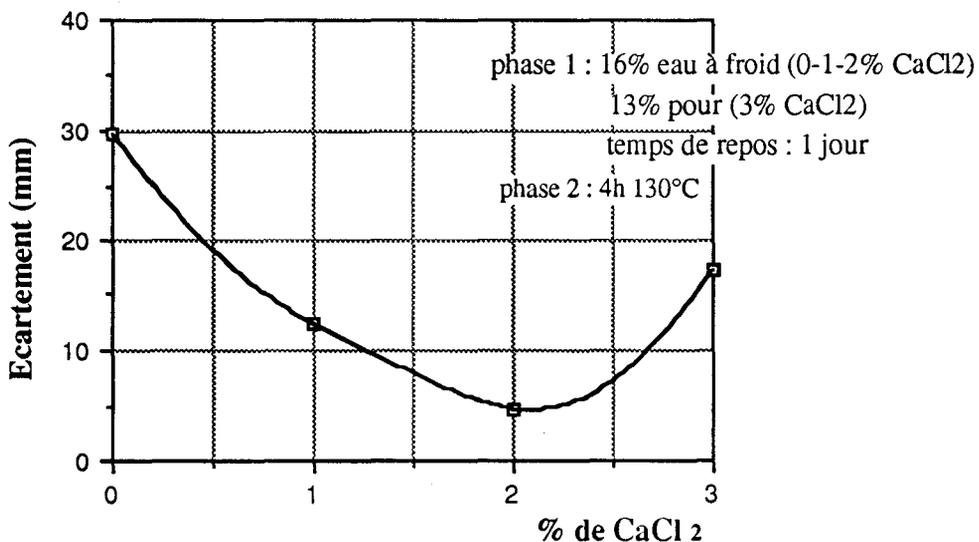


Figure 1.7 - Ecartement en fonction de la teneur en  $\text{CaCl}_2$

## b - Réactivité des cendres

La réactivité s'évalue en mesurant la température atteinte par un volume d'eau connu pour une quantité déterminée de chaux au bout d'un temps  $t$ . C'est la vitesse d'extinction. L'addition du chlorure de calcium fait accroître la réactivité des cendres. L'hydratation de la chaux vive présente dans les cendres s'effectue avec un dégagement important de la chaleur. La vitesse d'hydratation est variable selon la réactivité de chaux contenue dans les cendres volantes. Nous avons étudié l'influence de l'addition de  $\text{CaCl}_2$  dans l'eau de préhydratation à la dose de 1 et 2 % au moyen d'un calorimètre (figure 1.8). Celui-ci est constitué d'un vase de Dewar placé dans une enveloppe rigide et fermée par un couvercle en assurant une bonne étanchéité pour éviter les déperditions thermiques. L'échauffement est mesuré avec un thermocouple qui passe à travers le couvercle. L'addition du  $\text{CaCl}_2$  active les réactions exothermiques.

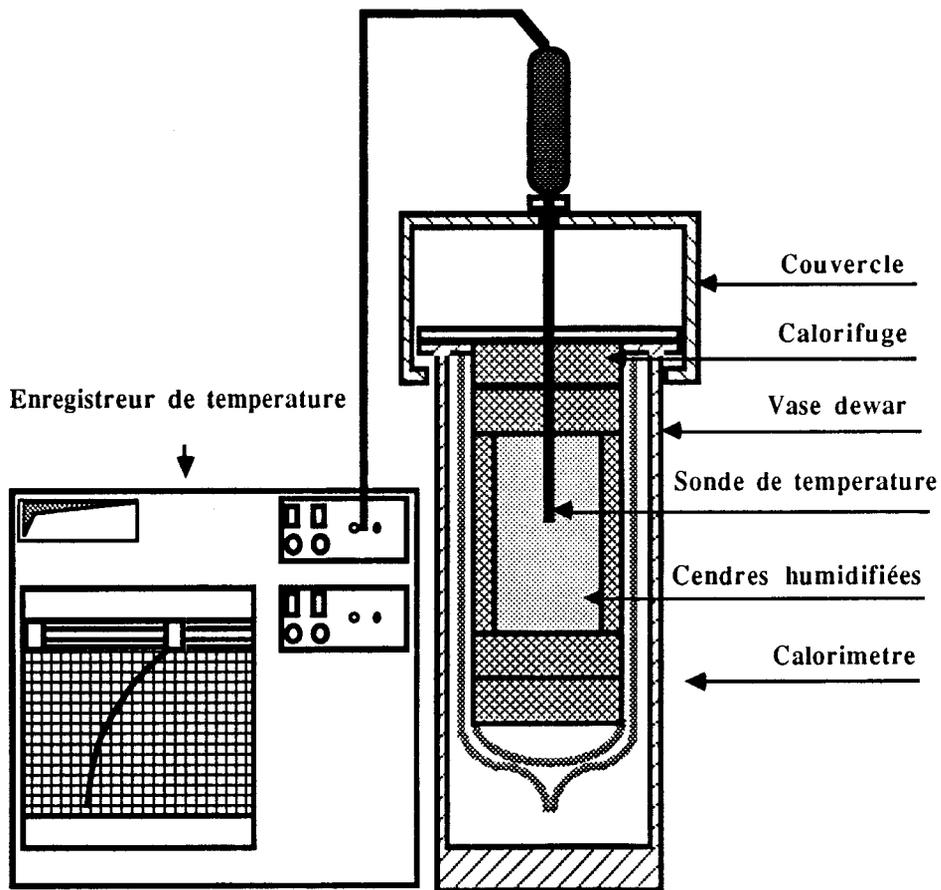


Figure 1.8 - Dispositif de mesure de la réactivité

La réactivité des cendres humidifiées augmente en fonction de la teneur en  $\text{CaCl}_2$  et la température maximale ( $100^\circ \text{C}$  à pression atmosphérique) est atteinte en une durée plus courte (figure 1.9). L'extinction est plus facile lorsque la chaux présente dans les cendres est réactive.

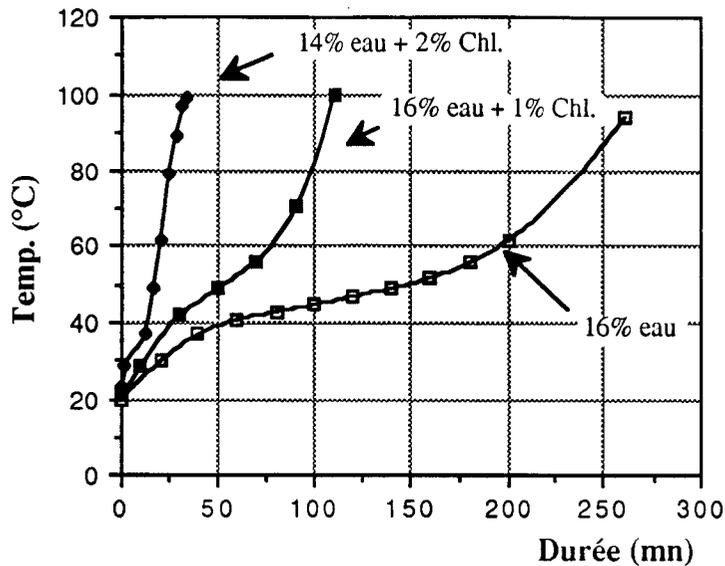


Figure 1.9 - Influence du CaCl<sub>2</sub> sur la réactivité de la cendre de Gardanne

### I-3-5- Effet de la pression de vapeur saturante

Pour étudier l'influence de la pression de vapeur saturante sur la vitesse d'extinction, des essais sous pression de vapeur saturante ont été réalisés par les soins du CERCHAR à l'aide d'un autoclave dont les dispositifs de mesure comprennent :

- un manomètre gradué de 0 à 15 bars,
- une soupape de sécurité qui se déclenche à partir d'une pression de 8 bars.

Les essais ont été faits sur de la cendre produite en 1989, cendre obtenue à partir des mélanges de lignite à 30 % et de charbons de Cévenne (houilles), (tableau 1.3).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	PF
CV (70/30)	15,5	6,7	4,8	57,6	1,47	11,5	0,8

Tableau 1.3 - Composition chimique de la cendre CV70/30

Les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

- une phase de préhydratation à 16 %,
- une phase de traitement à l'autoclave pendant une heure et sous pression allant de 1 à 5 bars, un jour après la préhydratation.

L'élévation de la température de l'eau dans une enceinte hermétiquement close s'accompagne d'une montée en pression de la vapeur dégagée. La relation entre la pression et la température est quantifiée par Duperray (figure 1.10) sous la forme:  $P(\text{bars})=t^4 / 10^8$  (temp. en °C).

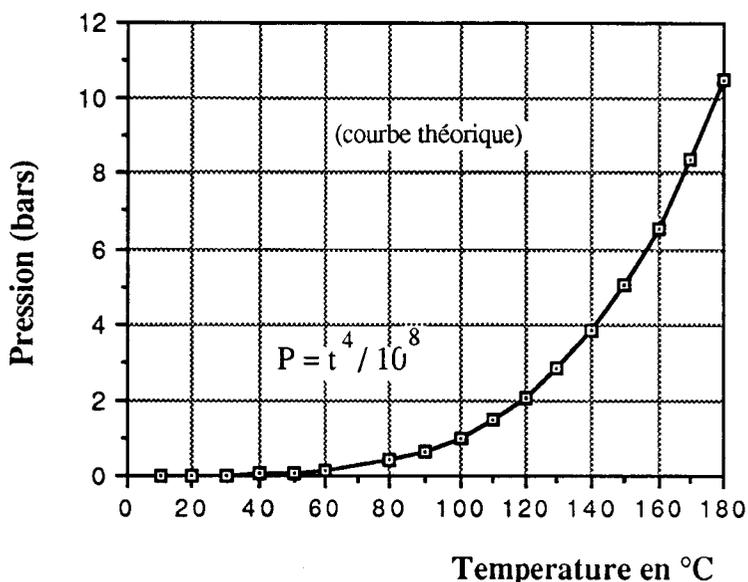
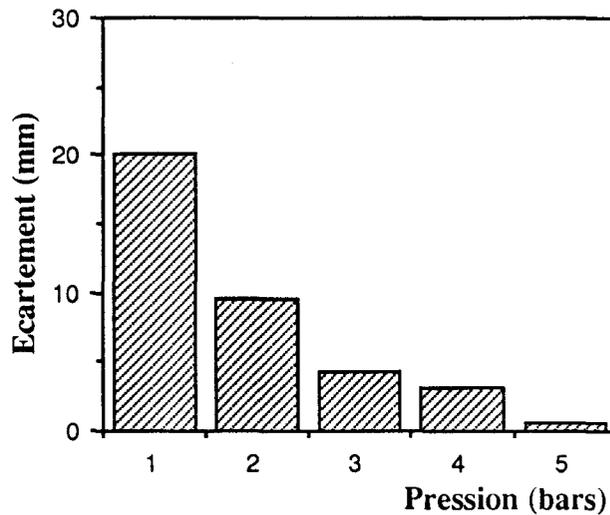


Figure 1.10 - Courbe théorique de la pression en fonction de la température

Il faut noter qu'un traitement à l'autoclave est avantageux du point de vue vitesse d'extinction. A titre d'exemple : pour un même taux d'extinction évalué toujours par l'écartement des aiguilles, on passe de 16 heures à pression atmosphérique (figure 1.4) à 1 heure sous pression de 5 bars (figure 1.11).

La température maximale correspondant à une pression déterminée peut être atteinte en une durée relativement plus courte. Ce système de blocage de vapeur aide à la conservation de la chaleur dégagée et à l'exploitation de l'énergie latente des cendres riches en chaux vive. Le bénéfice de l'énergie de la chaleur latente emmagasinée dans les cendres peut aussi contribuer à l'apport de l'énergie externe.

La pression est un paramètre essentiel à étudier pour la conception d'une enceinte de traitement des cendres sulfo-calciques à l'échelle industrielle. Il faudrait tenir compte du volume initial des cendres brutes qui doit être calculé en fonction de la capacité de l'enceinte et du foisonnement prévu. Il est possible après l'optimisation des paramètres d'obtenir une extinction parfaite en moins d'un quart d'heure.



**Figure 1.11** - Effet de la pression de vapeur saturante sur l'écartement

#### **I-4- TESTS DE QUALIFICATION DU DEGRE D'EXTINCTION**

Les cendres éteintes issues des différents cycles d'extinction ont fait l'objet de plusieurs tests de qualification en vue d'apprécier le taux d'extinction d'une part et l'incidence des conditions d'extinction sur certaines caractéristiques physico-chimiques d'autre part. Mis à part le test des aiguilles de Le Chatelier, on note les tests suivants :

- Diffraction des rayons X,
- Dosage de la chaux libre,
- Analyse thermogravimétrique.

##### **I-4-1- Diffraction des rayons X**

Le dépouillement des diffractogrammes permet de caractériser les éléments cristallisés présents et, dans une certaine mesure, d'en donner leurs pourcentages approximatifs. Chaque minéral fournit un ensemble de raies caractéristiques dont l'identification se fait grâce à des fichiers et des tables. On note la présence de 3 phases cristallines :

- la chaux vive :  $\text{CaO}$ ,
- la portlandite :  $\text{Ca(OH)}_2$ ,
- l'anhydrite :  $\text{CaSO}_4$ .

A mesure que l'extinction est plus importante, on observe l'apparition des pics de  $\text{Ca(OH)}_2$  d'une part et, d'autre part, la diminution en hauteur des pics de  $\text{CaO}$  (figure 1.12). Les pics de  $\text{CaSO}_4$  sont conservés. Les cendres (b) et (c) ne sont pas complètement éteintes et la teneur en eau d'humidification est tellement faible qu'elle ne provoque pas la consommation des sulfates.

L'opération d'extinction a une influence déterminante sur la nature du produit traité (figure 1.13). En effet, sur une cendre (d) traitée uniquement à froid avec une teneur en eau (50 %) supérieure à celle nécessaire à la conversion de la chaux vive en chaux éteinte, on a observé que l'extinction parfaite est accompagnée d'une baisse des hauteurs des pics caractéristiques de  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{Ca(OH)}_2$ , ce qui signifie leur consommation en faveur de la formation de l'ettringite qui fait son apparition (figure 1.13 e). En comparaison avec la cendre (e) : (humidifiée à 9 % et suivie d'un traitement à l'étuve pendant 8 heures sous vapeur d'eau et pression atmosphérique), les pics de sulfates sont conservés alors que l'extinction est parfaite (disparition des pics de  $\text{CaO}$ ). En effet, on note que si la chaux hydratée se trouve en présence du gypse et des aluminates, il se forme un sel double qui est le sulfo-aluminate tricalcique ou l'ettringite à trois molécules de sulfate :  $(\text{CaO})_3.\text{Al}_2\text{O}_3.(\text{CaSO}_4)_3.(\text{H}_2\text{O})_{32}$ . Ce sel est insoluble, c'est le sel de Candlot qui est fortement expansif et qui provoque la destruction des bétons lorsqu'il apparaît après leurs durcissements.

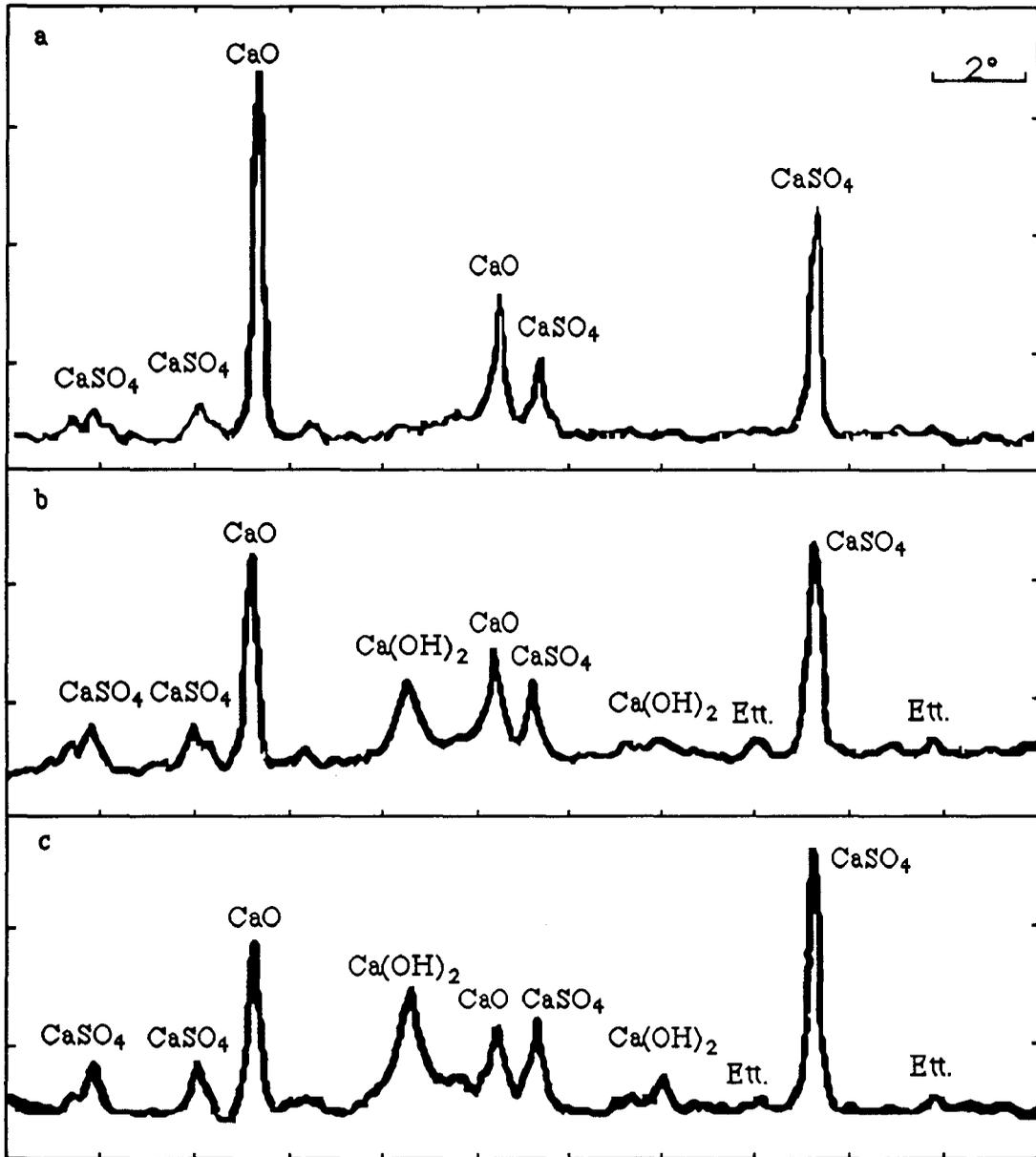
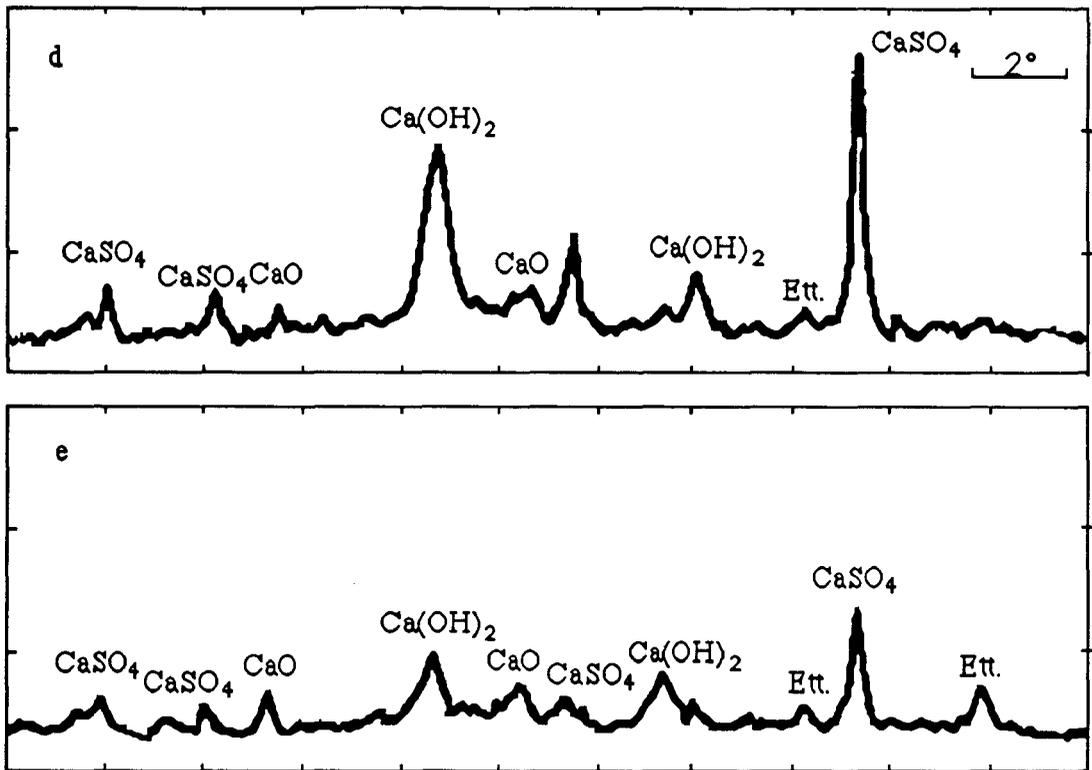


Figure 1.12 - Diffractogrammes d'une cendre brute (a) et des cendres humidifiées à 6 % (b) et 9 % (c)



**Figure 1.13** - Influence du mode d'extinction sur la consommation de la  $\text{Ca(OH)}_2$  et du  $\text{CaSO}_4$

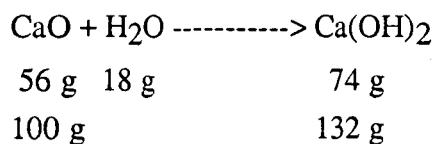
d- Extinction sans consommation de  $\text{Ca(OH)}_2$  et du  $\text{CaSO}_4$

e- Extinction avec consommation de  $\text{Ca(OH)}_2$  et du  $\text{CaSO}_4$

#### I-4-2- Dosage de la chaux libre ( $\text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$ )

Le dosage de la chaux libre à l'eau sucrée "LEDUC" (NF P 15-461) est utilisé pour les ciments. En appliquant cette méthode au cas des cendres, nous avons observé que le dosage de chaux libre ( $\text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$ ) exprimé en  $\text{CaO}$  baisse à mesure que la cendre s'éteint.

D'après les essais de diffractométrie, on observe la disparition des pics de  $\text{CaO}$  sur les cendres éteintes ; (écartement  $< 3$  mm), et l'absence des pics de  $\text{Ca(OH)}_2$  sur la cendre brute. La différence entre la teneur en chaux soluble de la cendre brute et de la cendre parfaitement éteinte, est due à ce que le résultat du dosage est exprimé en  $\text{CaO}$ . L'augmentation de poids des cendres après traitement est attribuée à la fixation des molécules d'eau par la  $\text{CaO}$  :



### **I-4-3- Analyse thermogravimétrique**

La thermogravimétrie permet d'étudier les réactions d'oxydation, de réduction et de carbonatation. Elle a un rôle quantitatif car elle est sensible aux variations de masse et permet de différencier le départ d'eau correspondant à la déshydratation de l'hydroxyde de calcium et à la décarbonatation.

Le départ d'eau est un phénomène progressif, les forces de liaison étant variables, un réajustement thermodynamique nécessite un apport de calories important qui se traduit par un pic bien exprimé. Le pic représentatif de la décomposition de la chaux éteinte se situe dans l'intervalle de température (400 à 480° C). Celui qui représente la dissociation du carbonate de calcium se situe dans l'intervalle (580 à 680° C).

La thermogravimétrie a l'avantage d'offrir une mesure quantitative du taux de fixation de molécules d'eau par le CaO. C'est donc un moyen précis qui permet :

- de calculer directement la teneur en  $\text{Ca(OH)}_2$  par la perte d'une molécule d'eau par mole de chaux à 440° C,
- de vérifier si le traitement a provoqué l'attaque des silicates et des aluminates par l'apparition des pics dans l'intervalle de température (100° C à 400° C),

### **I-5- CARACTERISTIQUES DES CENDRES AVANT ET APRES EXTINCTION**

Les caractéristiques physico-chimiques des cendres volantes après traitement varient radicalement à cause de la conversion de CaO en  $\text{Ca(OH)}_2$ . Les principaux changements des caractéristiques physiques sont l'accroissement important de la surface spécifique interprétée par l'éclatement des grains de chaux qui doublent en volume. Cette augmentation appréciable est accompagnée par une considérable demande en eau de gâchage. Les tableaux 1.4 et 1.5 montrent le changement des caractéristiques de la cendre à 30 % de lignite (CV70/30). On observe aussi l'augmentation de la perte au feu due à la conversion de CaO en  $\text{Ca(OH)}_2$ .

	Composition en Oxyde (%)	
	Avant traitement	Après traitement
SiO <sub>2</sub>	15,6	18,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,98	8,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94	4,00
CaO (total)	57,2	47,8
MgO	0,84	0,86
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,07
K <sub>2</sub> O	0,50	0,87
MnO	0,04	0,05
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,23
SO <sub>3</sub>	12,76	9,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,47	0,39
P.F.(950° C)	0,47	9,39

**Tableau 1.4** - Composition en oxydes de la cendre CV70/30 avant et après extinction

	Avant traitement	Après traitement
Surface spécifique (Blaine-cm <sup>2</sup> /g)	2 000 - 3 000	7 500 - 8 500
densité réelle (cm <sup>3</sup> /g)	2,6 - 2,8	2,4 - 2,6
Eau de gâchage (%) (Pâte normale-Vicat)	20 - 22	38 - 41
chaux libre (%) (Leduc : à l'eau sucrée)	28 - 32	21 - 24
Perte au feu (%) (1 000° C)	0,4 - 0,6	9 - 11

**Tableau 1.5** - Quelques caractéristiques physico-chimiques de la cendre CV70/30

### I-5-1- Granulométrie Laser dans l'alcool isopropylique

Les courbes granulométriques d'une cendre brute et d'une cendre traitée sont obtenues à l'aide d'un granulomètre Laser. Une comparaison entre une cendre brute et une cendre traitée met en évidence le foisonnement important des cendres. On montre sur le même graphique la courbe granulométrique d'un ciment CPA 55 (figure 1.14).

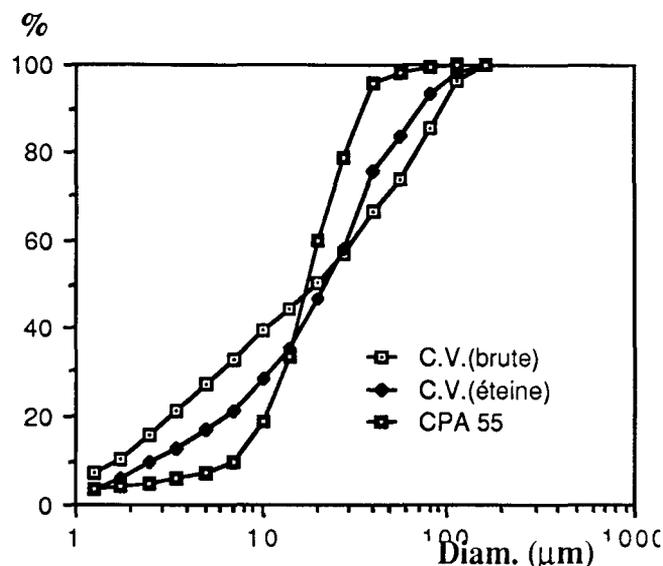


Figure 1.14 - Comparaison des courbes granulaires (cendre brute, cendre éteinte et ciment Portland)

### I-5-2- Surfaces spécifiques

La surface spécifique augmente considérablement après extinction (environ trois fois, voir tableau 1.5). Il faut noter que la valeur de cette surface spécifique dépend de la méthode utilisée. Dans le cas des cendres, il est préférable d'utiliser d'autres méthodes que celle de Blaine qui est plus adaptée aux cas des ciments. Le mode d'extinction a une importance primordiale, il détermine les variations de l'aire spécifique de la cendre éteinte. La quantité d'eau froide introduite pendant la première phase peut être à l'origine des variations. La solubilité d'une partie des grains peut contribuer à l'augmentation de la surface spécifique à cause de la formation des rides et des crevasses. L'augmentation importante de l'aire spécifique des cendres traitées diminue l'ouvrabilité et donc incite à utiliser des plastifiants pour compenser l'accroissement en eau de gâchage.

## **I-6- Conclusion du chapitre**

Connaissant les facteurs d'influence de l'extinction, nous avons dégagé différents modes opératoires en vue d'optimiser les paramètres et aboutir à un traitement applicable au niveau industriel. Le traitement proposé permet aux cendres de Gardanne une valorisation de leurs potentiels hydrauliques et pouzzolaniques. L'opération d'extinction s'effectue en deux phases. Dans le cas de la cendre de Gardanne, la première phase de préhydratation est réalisée avec un pourcentage d'eau (16 à 20%). La deuxième phase peut être réalisée sous pression de vapeur saturante atteignant (20 à 25 bars) pour que l'extinction s'effectue en un temps inférieur à 10 minutes. Une unité industrielle mettant en oeuvre ce traitement a été réalisée.

## Chapitre 2

# EMPLOI DES CENDRES VOLANTES SULFO-CALCIQUES TRAITEES DANS LES MORTIERS

*Mots clés : action pouzzolanique, compression, flexion, retrait , gonflement, variation de poids*

*Résumé : Ce chapitre met en évidence l'intérêt du traitement proposé aux cendres de Gardanne. Il présente les résultats d'une étude comparative mené sur des éprouvettes de mortiers afin de qualifier les cendres traitées en fonction de leur degré d'extinction et de leur taux de substitution.*

---

Dans le but d'expliciter la validité du traitement proposé pour les cendres sulfocalciques et pour les cendres de Gardanne en particulier d'une part, et d'en définir les conditions d'emploi d'autre part, nous avons étudié l'incorporation de cette cendre traitée en substitution de ciment dans les mortiers. Pour cela, nous avons réalisé des séries d'éprouvettes de mortier (4x4x16 cm) avec des cendres volantes traitées pour :

- des essais mécaniques comparatifs : Compression et Flexion,
- des essais de retrait et de gonflement,
- des mesures de variation de masse,
- des mesures de porosité.

Pour apprécier l'influence de l'incorporation des cendres volantes traitées sur les caractéristiques physiques et mécaniques des mortiers, notamment sur la stabilité dimensionnelle et le durcissement, nous avons fait varier le taux de substitution et le degré d'extinction ; les cendres utilisées ont été traitées avec des conditions permettant d'avoir des niveaux d'extinction différents.

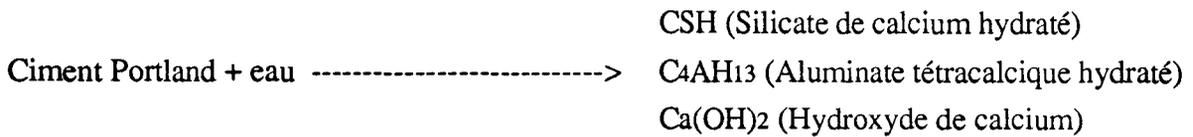
### II-1- RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ACTION POUZZOLANIQUE DES CENDRES VOLANTES

La propriété pouzzolanique est connue depuis l'Antiquité. A l'époque romaine, les pouzzolanes issues des projections volcaniques ont été utilisées pour la construction de plusieurs régions, notamment celle de Rome.

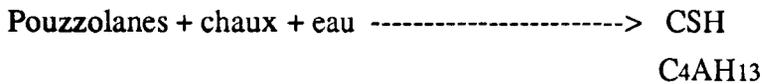
Par mélange avec la chaux hydratée et l'eau, on obtient un matériau qui durcit avec le temps et dont la texture se densifie progressivement en offrant des bonnes caractéristiques mécaniques et physiques à long terme. Ainsi, les matières qui s'hydratent en consommant de la chaux sont dites pouzzolaniques.

Certaines cendres volantes possèdent un pouvoir pouzzolanique. Lors de leur hydratation avec du ciment portland, elles sont capables de donner des composés hydratés ayant des propriétés liantes en attaquant l'hydroxyde de calcium produit par l'hydratation du ciment. Par conséquent, elles contribuent à l'augmentation de la résistance à la compression et au durcissement.

La réaction d'hydratation du ciment Portland \* :



La réaction pouzzolanique :

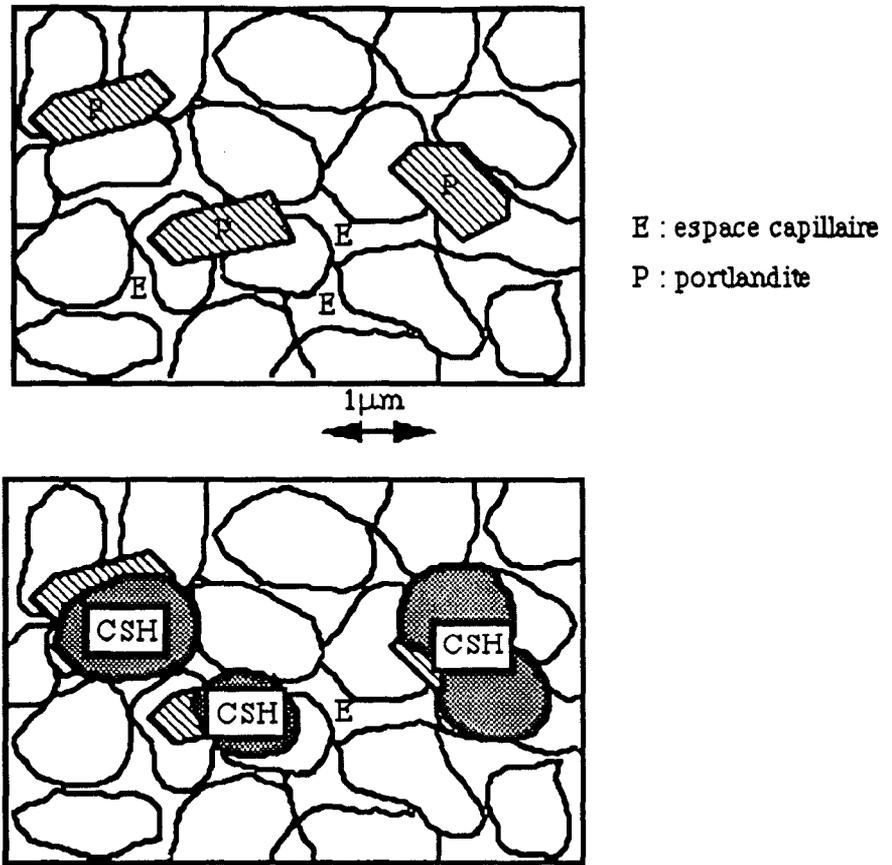


La lenteur des réactions pouzzolaniques se reflète sur le développement de la résistance et sur la chaleur d'hydratation. Ces réactions peuvent être accélérées par la présence des alcalins ou des sulfates solubles et par élévation de la température. L'addition des matières à caractère pouzzolanique affecte les caractéristiques de la structure poreuse et donc les caractéristiques mécaniques par la formation d'hydrates qui remplissent les espaces capillaires (figure 2.1).

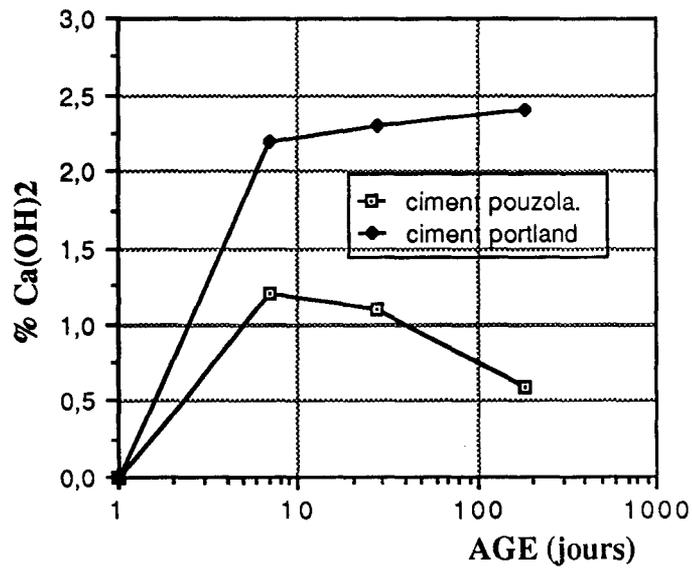
Ce processus de rétrécissement des pores conduit à une diminution de la perméabilité et par conséquent une meilleure résistance aux attaques chimiques. L'emploi des fumées de silice vise l'obtention du même processus. Lorsque la chaux réagit avec le matériau pouzzolanique en formant des cristaux de silicate de calcium hydraté, sa teneur diminue dans le temps au fur et à mesure que les réactions pouzzolaniques progressent (figure 2.2), [8], [9]. L'action pouzzolanique correspond à une attaque calcique d'un matériau. Le mélange ciment Portland-matériau pouzzolanique doit donc présenter des résistances mécaniques qui augmentent en fonction du temps d'une manière différente de celle du ciment Portland seul.

---

\* C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O



**Figure 2.1** - Transformation des cristaux d'hydroxydes de calcium en CSH (remplissage des espaces entre les grains hydratés)



**Figure 2.2** - Consommation de la Ca(OH)<sub>2</sub> en fonction de l'age (mortier 1/3)

L'action pouzzolanique peut être mise en évidence :

- en comparant les courbes de durcissement (figure 2.3) des mélanges Portland-matériau pouzzolanique et Portland-matériau inerte gâchés avec la même quantité d'eau,
- en comparant le coefficient K du formule de Bolomey défini par la norme ENV 206 :

$$R_{c(mel)} = R_{c(cim.)} \cdot G \cdot \left( \frac{C+KF}{E} - 0,5 \right) \text{ avec :}$$

$R_{c(cim)}$  = Résistance en compression du mortier pur (MPa).

$R_{c(mel)}$  = Résistance en compression du mortier avec ajout (MPa).

C = dosage en ciment ( $\text{kg/m}^3$ ).

K = coefficient d'activité liante de la matière ajoutée ou substituée.

F = dosage en fines ( $\text{kg/m}^3$ ).

E = dosage en eau ( $\text{kg/m}^3$ ).

G = coefficient granulaire ( $G \geq 0,5$ )

A un temps de durcissement donné, si le matériau est susceptible d'avoir une action pouzzolanique, le coefficient K calculé à partir de la formule de Bolomey est positif. Par contre, les ajouts ont un effet retardateur lorsque le coefficient K est négatif. La figure 2.3 montre la comparaison des résistances mécaniques obtenues par les deux types de mélanges suivants : Portland-cendre volante (pouzzolanique) et Portland-matériau inerte.

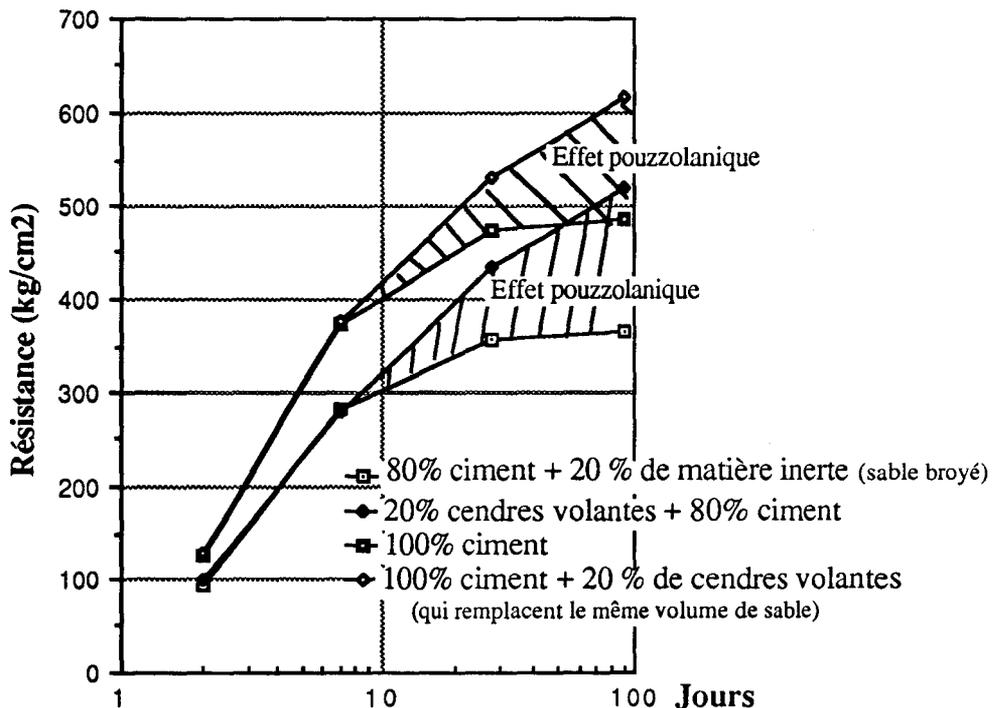


Figure 2.3 - Pouvoir pouzzolanique des cendres (source: Lab. des H.B.N.P.C. de Vendin)

On voit sur ce graphique la manifestation nette d'une action pouzzolanique. Il y a donc une **simultanéité** entre la fixation de la chaux et l'augmentation de la résistance à l'écrasement et à la traction du béton produit. L'action pouzzolanique est en rapport avec le gain de résistance imputable au matériau.

Chapelle [10] a mis au point un essai rapide permettant de connaître chimiquement la quantité de chaux fixée par un matériau, ce qui permet d'évaluer le pouvoir pouzzolanique de ce matériau. Il a aussi été amené à définir l'attaque sulfocalcique des matériaux. Cette réaction s'opère à partir du mélange de chaux hydratée et de sulfate de calcium. Le sulfo-aluminate de calcium hydraté est le cristal qui résulte de l'attaque sulfocalcique de silicates d'aluminium. L'attaque sulfo-calcique peut se produire dans le cas de la cendre de Gardanne riche en chaux hydratée et en sulfate de calcium.

Les produits d'hydratation issus des mélanges ciments-matériaux pouzzolaniques sont qualitativement les mêmes que ceux issus de l'hydratation des CPA seuls. TAKIMOTO et UCHIKAWA affirment qu'il n'existe pas de différence essentielle entre les produits d'hydratation. Cependant la quantité d'hydrates formés et leurs proportions sont différentes en fonction de la nature ou du pourcentage des matières ajoutées ou substituées, ce qui influence la prise et le durcissement. Par suite de la différence de cinétique d'hydratation, le CSH formé par des ajouts pouzzolaniques est plus cristallisé que celui qui se forme rapidement par l'hydratation du CPA et qui est pratiquement amorphe, ce qui modifie la texture de la masse hydratée.

Le remplacement d'une partie du ciment par des matières à caractères pouzzolaniques présente un intérêt économique dans la mesure où ceci permet l'utilisation d'un sous-produit à faible coût énergétique. En général, les performances techniques des CPA composés sont satisfaisantes par rapport à des CPA seuls sauf à court terme.

## **II-2- CARACTERISTIQUES DU CIMENT ET DES CENDRES UTILISEES**

Nous avons utilisé pour nos essais dans ce chapitre un ciment Portland CPA 55 conforme aux normes NF P 15-301. Ce ciment a servi uniquement pour les essais sur les éprouvettes de mortier. Les caractéristiques de ce ciment sont représentées dans le tableau 2.1. Le calcul de la composition potentielle est effectué selon les formules de BOGUE :

Composition en oxydes (%)	
Silice totale : SiO <sub>2</sub>	22
Alumine : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5
Oxyde de fer : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7
Chaux total : CaO	65,7
Magnésie : MgO	0,54
Oxyde de sodium : Na <sub>2</sub> O	0,32
Oxyde de potassium : K <sub>2</sub> O	0,3
Anhydrite sulfurique : SO <sub>3</sub>	1,74
Perte au feu totale	1,82
Pertes et non dosés	0,38
Résidu insoluble	0,4
Chaux libre	1,9
Composition potentielle (%)	
Silicate tricalcique (C <sub>3</sub> S)	52,41
Silicate bicalcique (C <sub>2</sub> S)	22,39
Aluminate tricalcique (C <sub>3</sub> A)	3,77
Alumino ferrite tetracalcique (C <sub>4</sub> AF)	11,26
Sulfate de calcium (CaSO <sub>4</sub> )	2,96

**Tableau 2.1** - Composition chimique et potentielle du ciment Portland

Nous avons opéré sur 4 cendres volantes éteintes (notées A, B, C, D) obtenues lors des essais d'extinction réalisés dans le cadre du programme CdF/HBCM pour la définition d'une unité industrielle de 40 000 t/an sur le site de la centrale de Gardanne. Ces cendres éteintes sont issues de la même cendre brute dont la composition chimique avant et après traitement est donnée dans le tableau 1.2. En raison de la variabilité des conditions opératoires, les cendres obtenues après traitement ont eu des caractéristiques physico-chimiques différentes. Parmi les essais effectués, nous en avons choisi 4 correspondant à 4 degrés d'extinction différents. La composition chimique de ces cendres doit ressembler à celle donnée dans le tableau 1.2 du chapitre 1, mis à part le taux de chaux vive. Les caractéristiques des 4 cendres éteintes (A,B,C,D) issues de la même cendre brute sont données dans le tableau 2.2. Elles sont classées par ordre décroissant de niveau d'extinction.

Notation des cendres	A	B	C	D
Eau de gâchage (%)	40	41,5	37	35,5
Ecartement des aiguilles (mm)	<b>2,5</b>	<b>15,5</b>	<b>22,5</b>	<b>63</b>
Densité réelle (cm <sup>3</sup> /g)	2,56	2,59	2,6	2,59
Perte au feu à 1000° C (%)	9,86	9,68	9,18	8,32
Chaux libre (Leduc) (%)	23	22,7	23,9	24,7

**Tableau 2.2** - Quelques caractéristiques des 4 lots de la cendre éteinte utilisée

La composition des mortiers confectionnés à partir de ces cendres éteintes est résumée dans le tableau 2.3 ci-dessous :

% de ciment	% de cendres	Notation
100	0	0%
85	15	A15%-B15%-C15%-D15%
70	30	A30%-B30%-C30%-D30%

**Tableau 2.3** - Composition des mortiers

### II-3- CONFECTION DES EPROUVETTES PRISMATIQUES DU MORTIER NORMAL

*La norme NF P- 401 définit les conditions (moulage et conservation des éprouvettes) dans lesquelles doivent être réalisés les essais des liants hydrauliques sur éprouvettes en pâte pure ou en mortier. Dans ce chapitre, nous allons opérer uniquement sur des éprouvettes de mortier. Alors que dans la suite de la thèse, nous allons effectuer tous nos essais sur des éprouvettes de pâtes durcies préparées et conservées selon les mêmes conditions.*

Le mortier normal ou mortier 1/3 est constitué en mélangeant une partie du liant en poids et trois parties de sable normal conforme à la norme NF P 15-403 et de l'eau potable. Soit 425 g du ciment, 1350 g de sable et 225 g d'eau. Le mélange est effectué mécaniquement au moyen d'un malaxeur normalisé (NF P 15-411). Il est introduit dans des moules en acier décrits dans la norme NF P 15-413 pour des éprouvettes (4x4x16 cm). Ces éprouvettes sont moulées au moyen d'un appareil de choc (NF P 15-412). Elles sont destinées soit aux essais mécaniques (NF P 15-451), soit aux essais de retrait et de gonflement (NF P15-433). Après démoulage, ces éprouvettes sont conservées :

- immergées dans l'eau à  $20^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$  pour les essais mécaniques et les essais de gonflement.
  - dans l'air à la température de  $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$  (enceinte climatisée) dans le cas des essais de retrait.
- Nous n'avons pas mesuré le degré hygrométrique dans l'enceinte de conservation.

La description des modes opératoires des essais mécaniques (compression/flexion), des essais de stabilité dimensionnelle (retrait/gonflement) et les mesures de variation de poids se trouvent dans l'annexe 2.

## II-4-INFLUENCE DES CENDRES VOLANTES SUR LES CARACTERISTIQUES MECANIQUES

Pour mieux apprécier l'activité des cendres, nous allons tout d'abord garder tous les paramètres constants sauf le pourcentage de substitution du ciment par les cendres. La quantité d'eau de gâchage a ainsi été maintenue constante ( $E/L = 0,5$ ). Nous avons comparé nos résultats avec un rapport eau/liant constant ( $E/L$  en poids) car en comparant à maniabilité constante, il est difficile d'attribuer la part de variation de la résistance en compression due à l'ajout des cendres de celle due à la variation du rapport  $E/L$ . Sachant que l'incorporation de cendre volante dans les mortiers modifie peu le rapport eau/liant nécessaire pour avoir la même maniabilité (mesurer à l'aide d'un maniabilimètre normalisé) d'un mortier normal pur (sans cendres). Pour un même temps d'écoulement qu'un mortier normal (12 secondes), nous avons trouvé :

- $E/L = 0,51$  pour les mortiers à 15 % de substitution (M15)
- $E/L = 0,52$  pour les mortiers à 30 % de substitution (M30).

En revanche, pour étudier l'influence du rapport  $E/L$  sur le durcissement, nous avons effectué des comparaisons à 360 j en faisant varier le rapport  $E/L$  pour chaque cendre utilisée.

### II-4-1- Influence du taux de substitution

Sur les 4 cendres testées, on n'a pas observé une baisse considérable au niveau de la résistance à la compression lorsque le taux de substitution atteint 15 %. Le mortier conserve sa classe moyenne après 28 j de durcissement (figures 2.4 et 2.5, voir Annexe 2, tableau A2-1). Par contre, on assiste à une baisse de la résistance en compression lorsque le taux de substitution s'élève à 30 % surtout aux jeunes âges (2 à 28 j). Cet écart par rapport au mortier témoin (100 % de ciment) diminue à long terme, et s'explique par le fait que les cendres volantes manifestent leur modeste effet pouzzolanique tardivement (à partir du 90<sup>ème</sup> jour) à cause de la lenteur des réactions. Les cendres de Gardanne peuvent aussi jouer un rôle de remplissage, mais cet effet est constant et ne peut donc pas être la cause de la réduction de cet écart. Les mêmes observations ont été enregistrées en ce qui concerne la résistance en traction par flexion (figures 2.6 et 2.7, Annexe 2, tableau A2-2).

## II-4-2- Influence du taux d'extinction

Il s'avère qu'un faible niveau d'extinction ne joue pas un rôle dégradant tant qu'il ne dépasse pas certaine limite tout au moins au niveau des propriétés mécaniques. A l'opposé de ce que l'on peut penser, à partir de 90<sup>ème</sup> jour de durcissement et à 30 % de cendres incorporées, on n'assiste pas à une détérioration tant au niveau de la résistance en compression qu'au niveau de la résistance en traction et ceci même si la cendre est moins éteinte (figures 2.5 et 2.7). Malgré tout, ceci ne nous permet pas de tolérer la présence de chaux vive restante ou non éteinte car il peut y avoir une influence néfaste sur d'autres propriétés telles que le gonflement.

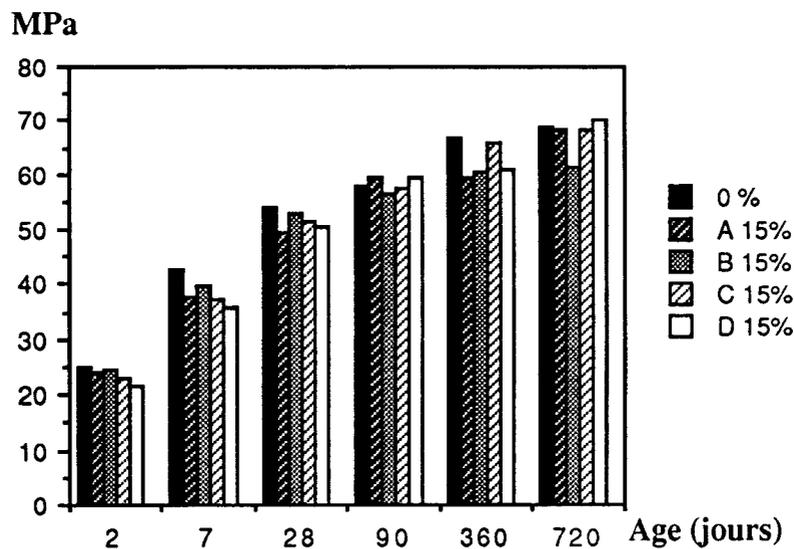


Figure 2.4 - Essais de compression (épr. de mortier, 15% C.V.)

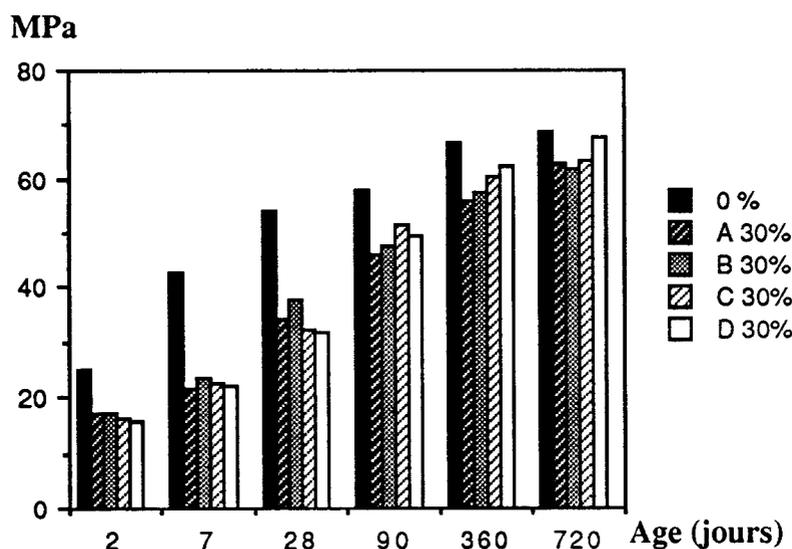


Figure 2.5 - Essais de compression (épr. de mortier, 30% C.V.)

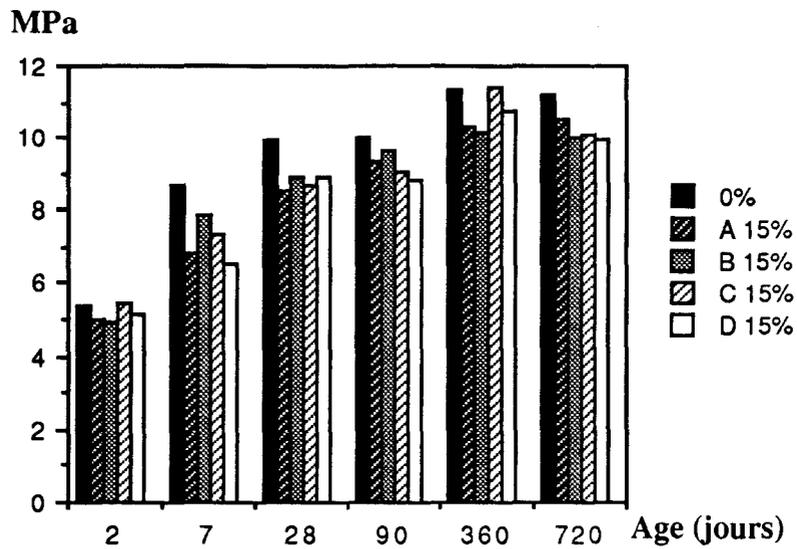


Figure 2.6 - Essais de flexion (épr. de mortier, 15% de C.V.)

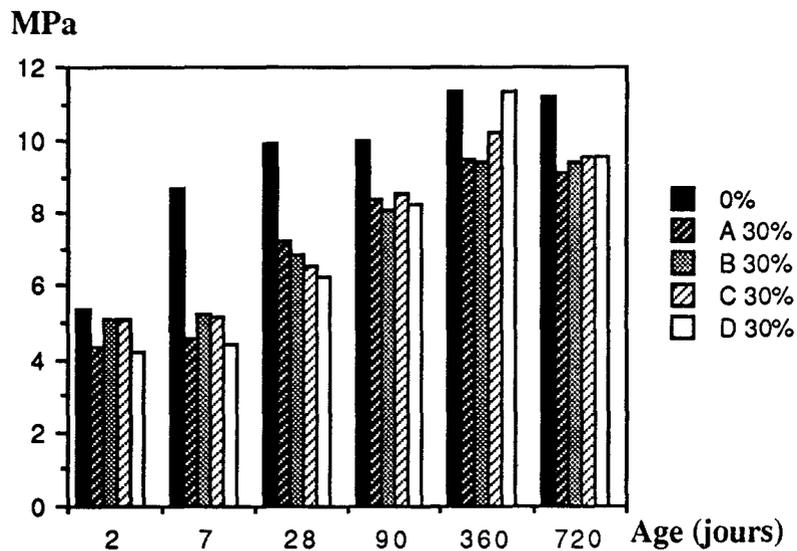


Figure 2.7 - Essais de flexion (épr. de mortier, 30% de C.V.)

## II-5 - ESSAIS DE GONFLEMENT :

Le gonflement sous eau est un phénomène de modification de microstructure. La stabilité dimensionnelle est largement affectée par le taux d'extinction. Le gonflement des éprouvettes 4x4x16 conservées dans l'eau est fonction de la quantité de chaux vive résiduelle. Avec l'âge, l'hydratation des grains de chaux vive se poursuit et les éprouvettes continuent à se dilater lentement (voir Annexe 2, tableau A2.3).

La figure 2.8 montre l'influence du degré d'extinction à 15 % de remplacement de ciment par les cendres. Cette influence se manifeste d'une façon plus importante lorsque le pourcentage de remplacement atteint 30 % surtout lorsque la cendre est mal éteinte (figure 2.9, tableau A2.3).

L'extinction est donc une opération nécessaire pour freiner la formation des composés expansifs. Elle permet l'incorporation d'une plus grande quantité de cendres à la place du ciment. La variation du gonflement des mortiers mixtes par rapport au mortier témoin atteint le maximum à 28 jours puis elle baisse avec l'âge (figure 2.9). La norme NF P 15-433 ne précise pas la valeur limite du gonflement des éprouvettes 4x4x16 qui ne doit pas être dépassée. Il est donc conseillé de procéder à une extinction parfaite (écartement des aiguilles < 3mm) pour éviter tout risque de gonflement ultérieur. Le taux de substitution doit être étudié soigneusement afin de ne pas provoquer l'apparition des composés expansifs. Les teneurs en chaux libre et en sulfate constituent aussi des causes majeures de limitation du pourcentage de cendre incorporée à cause de leur participation à la formation de l'ettringite. La proportion de SO<sub>3</sub> ne doit pas dépasser 5 % selon les normes françaises et américaines. La teneur en SO<sub>3</sub> pour les cendres utilisées n'a pas dépassé 12 %. Pour le ciment Portland utilisé (C<sub>3</sub>A=3,77 %) à :

- 15 % de substitution, la teneur en SO<sub>3</sub> est égale à  $(0,85*1,74 + 0,15*12) = 3,28$

- 30 % de substitution, la teneur en SO<sub>3</sub> est égale à  $(0,85*1,74 + 0,30*12) = 5,08$

## II-6- ESSAIS DE RETRAIT

L'influence des cendres volantes est aussi observée sur le retrait. On note que le retrait des éprouvettes 4x4x16 cm de mortier augmente avec la diminution du degré d'extinction en passant par un maximum, puis il baisse (figures 2.10 et 2.11, voir Annexe 2, tableau A2-4). Cette baisse, observée sur la cendre D, s'explique par le fait que cette cendre est tellement mal éteinte que la chaux poursuit son hydratation par l'eau des pores. Le retrait est donc compensé par le gonflement. La variation du retrait des mortiers mixtes par rapport au mortier témoin diminue avec l'âge (figure 2.11).

En comparant l'effet de substitution du ciment par 30 % de cendres par rapport à 15 % sur le retrait et le gonflement, on constate que l'accroissement de 15 à 30 % du taux de substitution a plus d'influence sur le gonflement que sur le retrait. Nous avons aussi observé que le retrait des éprouvettes augmente rapidement jusqu'à 90 j puis commence à se stabiliser. Contrairement au retrait, le gonflement monte doucement jusqu'à 180 j puis son gradient augmente. Conformément à la norme NF P 15-301, les ciments Portland de classe 55 doivent avoir à 28 j d'âge des retraits mesurés conformément à la norme NF P 15-433 inférieurs à 1000 µm/m. Sur nos essais, nous n'avons pas dépassé la valeur de 1000 µm/m même après deux ans de conservation.

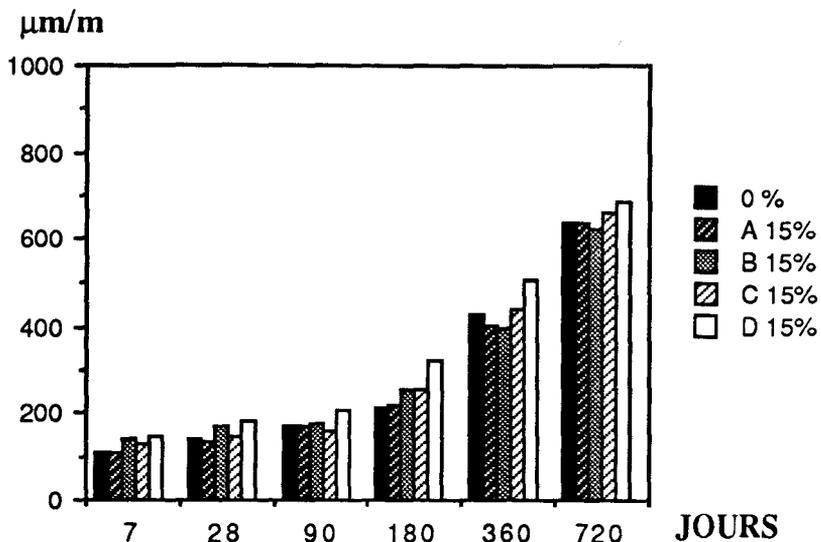


Figure 2.8 - Evolution du gonflement avec l'âge (épr. de mortier, 15% de C.V.)

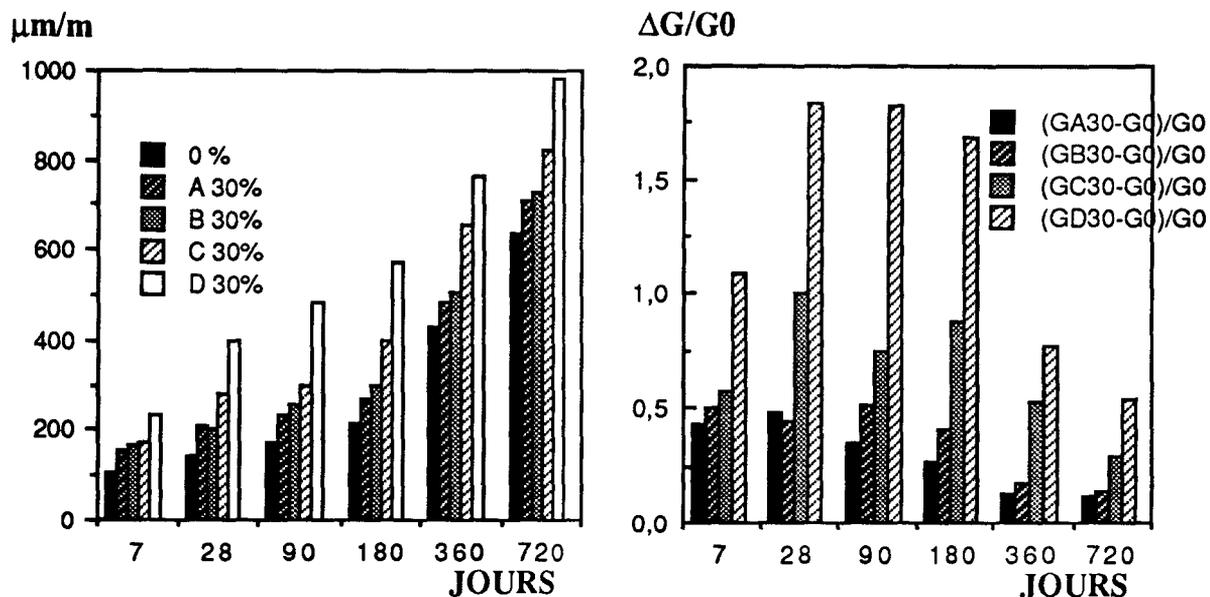


Figure 2.9 - Essais de gonflement à 30 % de C.V., (A gauche : Evolution du gonflement avec l'âge.

A droite : variation du gonflement par rapport au témoin (GX - G0)/G0)

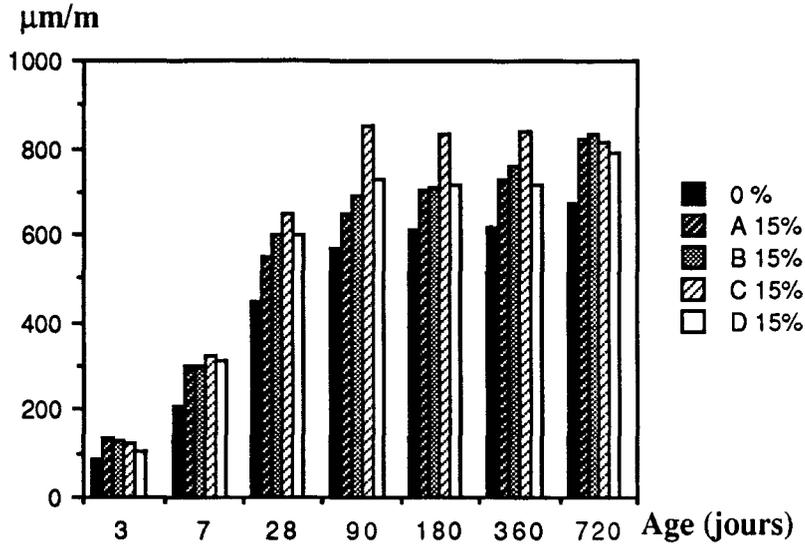


Figure 2.10 - Evolution du retrait avec l'âge (épr. de mortier, 15% de C.V.)

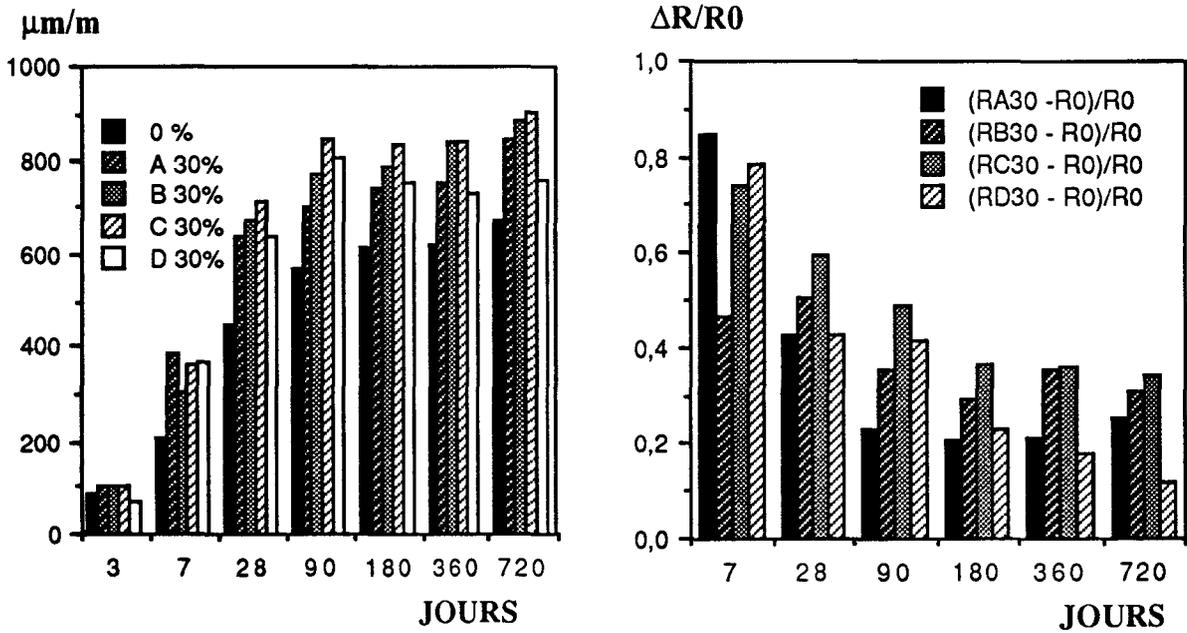


Figure 2.11 - Essais du retrait (ép. de mortier, 30% de C.V.)

(A gauche : Evolution du retrait avec l'âge. A droite : variation par rapport au témoin  $(RX - R0)/R0$ )

## **II-7- EFFET DE LA VARIATION DU RAPPORT E/L**

Nous avons réalisé une série d'éprouvettes de mortier avec les 4 cendres à 15 % et 30 % de substitution. Elles ont été conservées pendant un an dans l'eau à 20° C. Trois rapports E/L ont été étudiés : 0,45, 0,50, 0,55

L'augmentation du rapport E/L de 0,45 à 0,55 fait décroître la résistance en compression. On observe que l'écart de la résistance en compression entre le mortier témoin et les mortiers substitués accroît à mesure que le rapport E/L augmente. Cela peut être dû à l'effet de compacité. Pour un rapport E/L égal à 45 %, la résistance en compression des éprouvettes âgés de 1 an peut dépasser la valeur de celle du mortier témoin M0 aussi bien à 15 % qu'à 30 % (figures 2.12 et 2.13, voir Annexe 2, tableau A.2.5). Il serait intéressant d'utiliser un fluidifiant pour essayer de valoriser les cendres en leur permettant de manifester leur réactivité avec un faible rapport E/L. Celui-ci doit être le résultat d'un compromis entre le coût et la qualité du matériau contenant la cendre.

## **II-8- ESSAIS DE POROSITE**

Nous avons mesuré la porosité sur les demi-prismes qui résultent de l'essai de flexion. Ces éprouvettes, destinées aux essais mécaniques, ont été conservées sous eau à 20 °C. La porosité des mortiers est généralement moins étudiée que celle des pâtes durcies [11]. Nous allons nous limiter à quelques essais de porosité sur les mortiers. Le mode opératoire de l'essai de porosité est détaillé dans le chapitre 4 car nous allons étudier en détail les caractéristiques de la texture poreuse des pâtes durcies. La porosité totale au mercure et la surface totale des pores sont illustrées dans les figures 2.14 et 2.15. Elles s'accroissent avec l'augmentation de pourcentage de cendres et diminuent à mesure que l'hydratation progresse et que le mortier durcit.

- M0 (mortier témoin)
- MA15 et MA30 (substitution à 15 et 30 % par la cendre A).

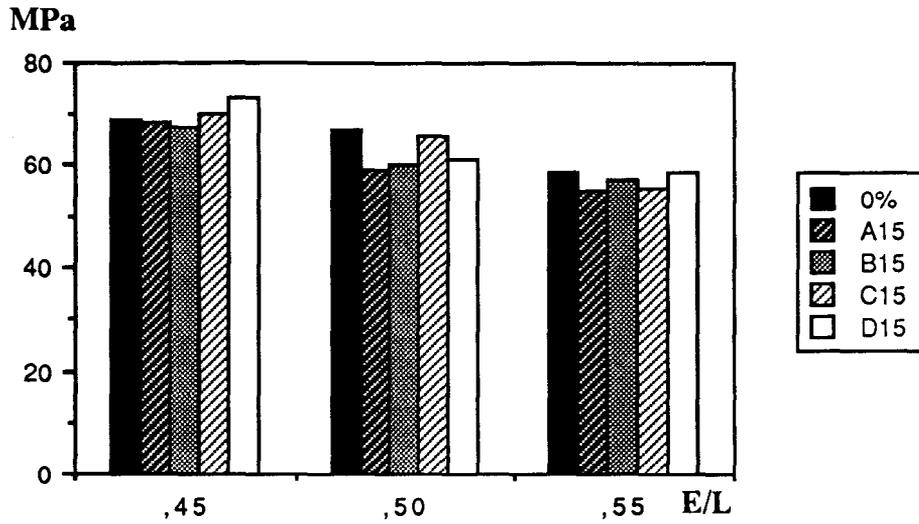


Figure 2.12 - Effet du rapport E/L (Compression à 360 j,épr. de mortier, 15 % C.V.)

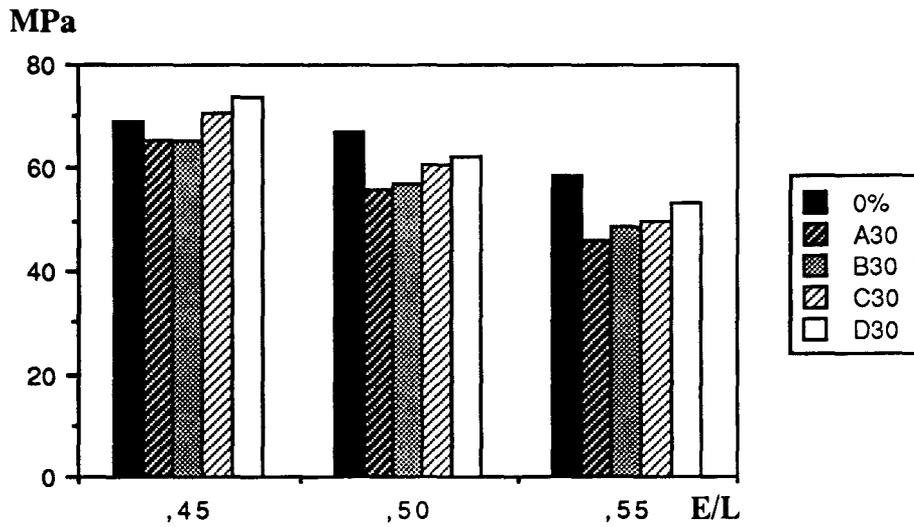


Figure 2.13 - Effet du rapport E/L (Compression à 360 j,épr. de mortier, 30 % C.V.)

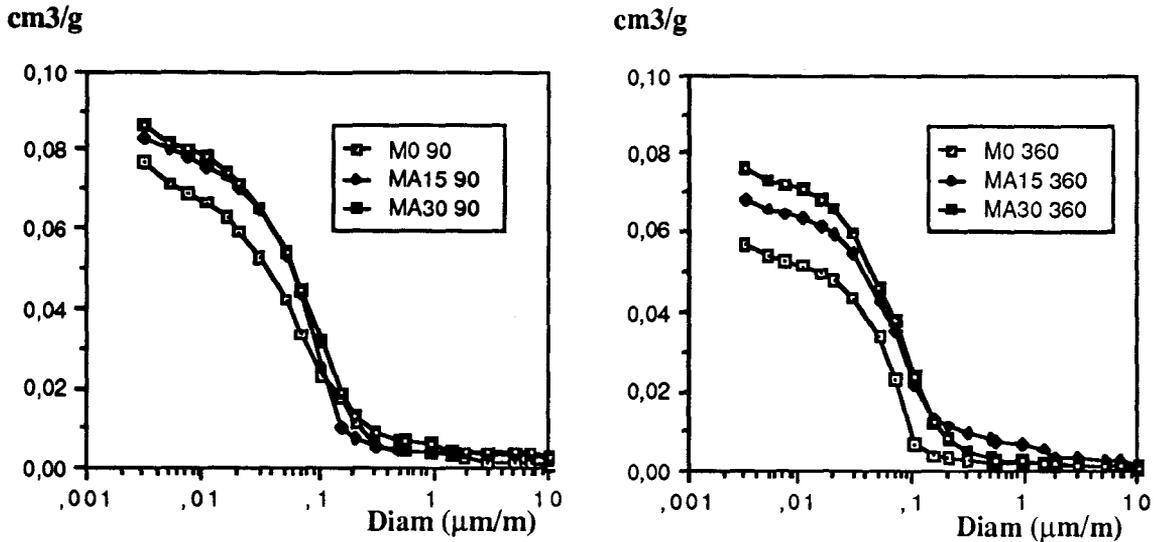


Figure 2.14 - Volume poreux cumulé à 90 j et 360 j (épr. de mortier, 0-15-30 % C.V.)

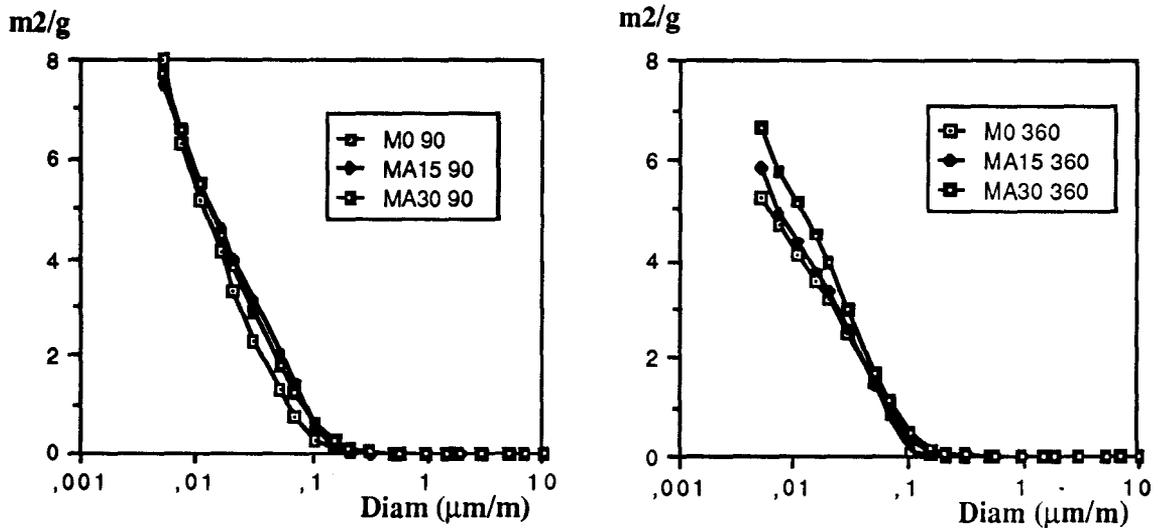


Figure 2.15 - Surface poreuse cumulée à 90 j et 360 j (épr. de mortier, 0-15-30 % C.V.)

## II-9- VARIATION DU POIDS DANS L'EAU

En parallèle avec les mesures de retrait et de gonflement, la variation du poids a été étudié sur les mêmes prismes conservés de deux manières différentes. La température de conservation est de 20° C.

Nous avons représenté dans les figures suivantes, la cendre B (moyennement éteinte) et la cendre D (faiblement éteinte). Le taux de substitution n'a pas beaucoup d'influence sur les résultats. Par contre, la nature de la cendre ou la qualité d'extinction affecte efficacement la variation du poids des éprouvettes. L'emploi des cendres partiellement éteintes fait accroître le poids des éprouvettes conservées dans l'eau.

## **PARTIE II**

### **A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**Chapitre 3 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA RESISTANCE DES BETONS AUX PRINCIPALES AGRESSIONS ET SA LIAISON AVE LA MICROSTRUCTURE**

**Chapitre 4 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT DURCIE**

### **B - RESULTATS EXPERIMENTAUX**

**Chapitre 5 - EVOLUTIONS COMPAREES DES CARACTERISTIQUES DES PATES DURCIES DE CIMENT PUR ET DE MELANGES DE CIMENT ET DE CENDRES VOLANTES**

**Chapitre 6 - CARACTERISATION DES PATES DURCIES PURES ET COMPOSEES : RELATION ENTRE L'ETAT D'HYDRATATION, LA POROSITE CAPILLAIRE ET LA RESISTANCE A LA COMPRESSION**

**Chapitre 7 - ACCELERATION DE L'HYDRATATION DES PATES DURCIES**

L'augmentation du poids est très rapide durant les premiers jours qui suivent le démoulage. Le décalage des résultats entre M0, M15B et M15D commence dès les premiers jours. Après le 180ème jour, l'écart entre les courbes reste constant et l'augmentation continue régulièrement (figures 2.16 et 2.17, voir Annexe 2, tableau A2-6). L'augmentation de poids des mortiers dans le cas de l'emploi des cendres est due à l'augmentation de la porosité fine (pores de diamètre fin), ce qui accroît le phénomène de l'absorption et donc du piégeage de l'eau dans les pores.

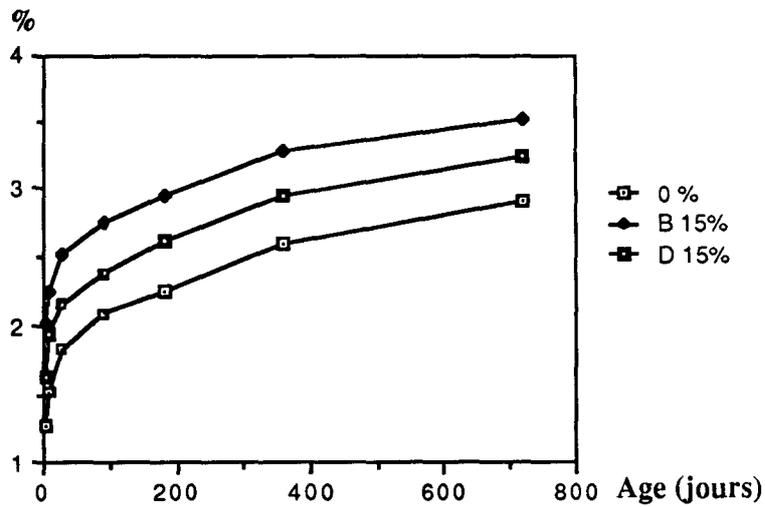


Figure 2.16 - Augmentation de poids (Conservation à l'eau, épr. de mortier, 15 % C.V.)

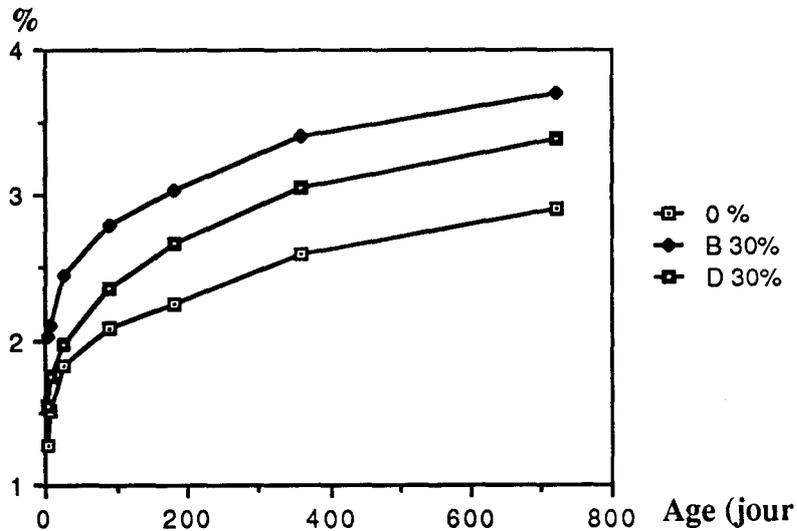


Figure 2.17 - Augmentation de poids (Conservation à l'eau, épr. de mortier, 30% C.V.)

## II-10- SYNTHESE DU CHAPITRE

Les essais réalisés sur mortiers apportent quelques informations sur la possibilité d'emploi des cendres volantes sulfo-calciques, après traitement d'extinction de la chaux vive, dans les mortiers et par suite dans les bétons. Le mortier est en fait le matériau interstitiel du béton. A ce stade, nous ne sommes pas au point de définir les critères sur lesquels se base le schéma de l'emploi de ces cendres. Nous ne connaissons pas non plus tous les risques de dégradations dues à l'utilisation de ce sous-produit et l'influence de cette cendre sur la durabilité du béton. Cependant, ces essais réalisés avec un ciment Portland ( $C_3A=3,77$  et  $SO_3=1,74$ ) nous ont permis de formuler les observations suivantes :

- Le traitement proposé aux cendres riches en chaux vive et particulièrement aux cendres de Gardanne est indispensable surtout si la cendre traitée est destinée à l'utilisation dans les bétons comme substitution du ciment. La présence de la chaux vive peut être la cause principale de dégradation des bétons. Dans des utilisations différentes que les bétons, le niveau d'extinction doit aussi faire l'objet d'étude pour ne pas causer des dégats.
- Nous concluons que le taux de substitution envisageable d'une cendre éteinte telle que la cendre A se situe entre 15 % et 30 %. Entre ces deux pourcentages, une différence considérable au niveau du gonflement est apparue d'autant plus importante que la cendre est moins éteinte. Nous attribuons cette montée à la formation de l'ettringite secondaire. La présence des sulfates facilite cette formation. Les teneurs en chaux libre et en sulfates doivent être contrôlées.
- L'augmentation en poids des mortiers est associée à un gonflement. Elle est due à l'augmentation de la porosité fine. Nous pensons qu'il peut y avoir une relation entre ces deux processus.
- Les cendres volantes ne sont pas efficaces aux jeunes âges. Leur réactivité commence à se manifester après le 90<sup>ème</sup> jour. Elles sont peu pouzzolaniques.

Dans la suite de la thèse, nous allons nous intéresser à la matrice liante ou de la pâte durcie en utilisant un ciment Portland riche en  $C_3A$  pour augmenter le risque de la formation d'ettringite.

## Chapitre 3

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA RESISTANCE DES BETONS AUX PRINCIPALES AGRESSIONS ET SA LIAISON AVEC LA MICROSTRUCTURE

*Mots clés : durabilité, structure poreuse, perméabilité, agressions des bétons.*

*Résumé : Dans ce chapitre, nous mettons l'accent sur l'intérêt de la connaissance de la microstructure dans l'appréciation de la capacité du matériau à résister aux agressions externes.*

---

### III-1- INTRODUCTION

L'emploi des cendres volantes sulfo-calciques dans les bétons soulève la question de la durabilité à cause des modifications qu'elles peuvent apporter au niveau de la microstructure et des risques de futures altérations possibles, à plus ou moins longue échéance. L'objectif de ce chapitre n'est pas de proposer une étude de durabilité des bétons aux cendres mais nous allons simplement mettre en lumière :

*- L'effet de l'utilisation des cendres volantes en général sur la résistance aux attaques chimiques et physiques des bétons par une brève synthèse des travaux et des conclusions des auteurs à ce sujet,  
- La liaison entre les principales agressions du matériau et les caractéristiques de sa structure poreuse. C'est dans cette optique que nous allons aborder ce chapitre en mettant l'accent sur cette liaison et donc sur l'origine du problème afin de mieux le connaître.*

La durabilité du béton peut être évaluée par son aptitude à résister aux agressions externes, qu'elles soient physiques, chimiques et même mécaniques. Elle soulève des problèmes d'une grande complexité. Un ouvrage est d'autant plus durable qu'il résiste aux actions des agents agressifs pendant sa durée de vie prévue. Bien qu'elle soit reliée à la résistance, elle ne peut constituer à elle-seule un critère suffisant pour assurer une bonne performance du béton. Les dégradations observées sur plusieurs constructions en béton risquent de survenir non seulement à des petits éléments mais à des grandes réalisations. Ces dommages peuvent entraîner des frais considérables pour la réparation, voire le remplacement des ouvrages.

C'est donc par définition, des raisons d'ordre économique qui militent en faveur de la durabilité des constructions. Le rôle de la recherche est donc d'assurer cette durabilité dans un contexte économique.

### III-2- LE GONFLEMENT DE L'ETTRINGITE

Nous ne pouvons pas aborder le problème des attaques chimiques sans parler de l'ettringite. Ce dernier, dont le nom vient d'une ville d'Allemagne "Ettringen", est un sel gonflant appelé également "sel de Candlot". Il a été découvert pour la première fois par Lehman en 1874 [12].

Candlot a observé la formation de l'ettringite en laboratoire par mélange de solutions d'aluminate de calcium et de sulfate de calcium. Sa formule est connue pour un nombre important de molécules d'eau, de trente à trente deux molécules d'eau selon les auteurs. C'est le trisulfo-aluminate de calcium :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ . Il est très sensible à une élévation de température et se déshydrate facilement.

L'ettringite est le premier hydrate qui apparaît lors de la prise hydraulique des ciments Portland. Cependant, il faut distinguer entre l'ettringite primaire à caractère liant qui participe à la prise et qui apparaît au cours de l'hydratation du ciment Portland et des ciments sursulfatés avant durcissement, et l'ettringite secondaire formée après la prise d'un matériau hydraulique qui a un rôle expansif néfaste causant les désordres et les dégradations des ouvrages en béton exposés à un environnement riche en sulfates. Celui-ci constitue la cause principale des dégradations des bétons et des mortiers en raison de son caractère expansif. La différence de structure entre l'ettringite primaire et secondaire n'apparaît pas en DRX (Diffraction des rayons X).

De nombreuses théories ont été mises en avant pour expliquer le mécanisme de l'expansion. D'après MEHTA ainsi que A.NEGRO et BACHIORIVICS [13], l'expansion est liée aux propriétés colloïdales de l'ettringite. Les microcristaux constituent un gel qui gonfle par absorption d'eau, ce qui conduit à la conclusion que l'expansion est due à la pression osmotique de l'eau dans le système de particules colloïdales. Selon une autre explication du mécanisme de gonflement, soutenue par la commission 223 de A.C.I.[14], MIKHALON, KALOUSEK et BENTONIS [15] sont d'accord pour dire que l'expansion est provoquée par l'accroissement des aiguilles d'ettringite. Les sphères rayonnantes d'ettringite entrent en contact. La croissance des aiguilles exerce par ses extrémités une force de répulsion sur la matrice provoquant l'éclatement du béton. Il n'existe pas de relations exactes qui lient la quantité d'ettringite formée à l'expansion du ciment .

*L'ettringite est aussi présente lors de l'hydratation de certaines cendres volantes ou de types de ciments à base de laitier de haut fourneau. L'emploi des cendres volantes de Gardanne riches en anhydrite et en chaux hydratée avec du ciment Portland évoque la crainte des possibilités de formation de l'ettringite secondaire à long terme. Il est à noter que par ajout de C<sub>3</sub>A dans des solutions aqueuses contenant du gypse ou de l'anhydrite en excès on peut obtenir de l'ettringite.*

### **III-3- LES PRINCIPALES AGRESSIONS DES BETONS**

L'altération du béton en présence d'agents agressifs, qu'elle soit physique ou chimique, dépend de facteurs qu'il est possible de classer en deux catégories :

- **facteurs internes** : proportion des différents constituants (ciments, granulats, eau), techniques de mise en oeuvre, âge du béton, nature des constituants (caractéristiques physiques et chimiques du ciment et des agrégats).
- **facteurs externes** : conditions climatiques, nature des agents agressifs (minéraux ou organiques), altérations physiques (surcharges, frottement, chocs thermiques, etc...), eau de mer, eaux agressives (acides, bases, solutions saturées).

L'action des attaques chimiques du béton engendre deux types d'effets :

- *dissolution de certains composants de la pâte de ciment, notamment de la portlandite, et même des granulats sous l'action d'eaux agressives [16],[17].*
- *formation de nouveaux composés expansifs entraînant le gonflement et l'éclatement de la structure.*

Les altérations, qu'elles soient externes ou internes s'effectuent plus rapidement sous présence d'une hygrométrie importante. Parfois, il n'est pas évident de distinguer les causes internes de celles externes car elles se produisent simultanément. Par exemple, les altérations internes dues à la formation de gel de silicate expansif en cours de réactions entre alcalins et granulats potentiellement réactifs, sont déclenchées par l'effet d'une humidité excessive. Les constituants du béton, qu'il s'agisse du ciment, du sable, des granulats ou des armatures, sont tous sujets à des agressions à plus ou moins brève échéance.

Il existe plusieurs aspects de la durabilité des bétons aux cendres, l'emploi des cendres volantes peut être défavorable pour les uns et favorable pour les autres. Le taux de substitution peut avoir une grande influence. Il faut donc déterminer le taux de substitution optimal qui offre une meilleure résistance face aux agressions. Nous allons présenter dans ce chapitre les différents attaques des agents agressifs afin d'encadrer les informations sur le problème qui sera posé chaque fois que l'on aura affaire à un nouveau sous-produit.

### **III-3-1- Action des alcalins (réactions liant-granulats)**

#### **a - Problèmes et mécanismes**

Un certain nombre de dégradations survenues à des ouvrages récents ont eu pour cause l'expansion du béton due aux alcalis-réactions. L'apparition d'un réseau de fissures sur les parements est un signal de désordres imputables à ces réactions.

La microfissuration du béton affaiblit la résistance en traction de la pâte. Les réactions chimiques qui se produisent à l'interface liant-granulats provoquent une diminution de la cohésion entre la pâte de ciment et les granulats. Ces réactions engendrent des variations de volume qui se traduisent par une rupture de la pâte. C'est le phénomène du gonflement.

Une grande responsabilité de ce processus est attribuée aux constituants du béton. La nature des granulats et du ciment (% des alcalins) joue un rôle largement déterminant dans ces réactions. D'autres paramètres tels que les proportions des mélanges, les dimensions des particules, l'humidité et la température participent aux mécanismes des réactions alcali-granulats.

Les alcalins présents dans le ciment ou dans certains granulats comme les schistes et les feldspaths se dissolvent dans l'eau de gâchage du béton pour former une solution alcaline ; la solubilité est une fonction croissante du pH et de la température. Le sodium ou le potassium provenant de cette solution réagissent avec la silice des agrégats en présence d'ions OH<sup>-</sup> pour former un gel expansif (CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-nH<sub>2</sub>O) [18],[19],[20]. L'eau de capillarité constitue une solution d'autant plus concentrée en alcalins que le dosage en eau est faible. Les réactions silico-alcalines nécessitent à la fois la présence des granulats réactifs "siliceux ou silicatés" et d'une concentration des alcalins au contact des granulats. L'humidité relative semble être un paramètre essentiel pour entraîner la formation du gel expansif.

Les alcalins sont aussi présents sous forme de sulfates. Les sulfates alcalins libèrent leurs alcalis sous forme d'hydroxyde KOH ou NaOH qui sont sensibles vis-à-vis de la silice. Les aluminates de calcium hydratés peuvent à travers l'action des sulfates former l'ettringite secondaire qui est néfaste pour le béton.

*La portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), considérée comme source principale d'ions OH- et provenant de la pâte du ciment, joue un rôle important dans le béton. Elle sera consommée par le potassium et la silice pour former le gel dit silico-calco-potassique et sera donc remplacée par un produit nocif. Cette consommation fait décroître la perméabilité de la pâte.*

### **b - Effet des cendres volantes**

Plusieurs auteurs ont prouvé la possibilité de contrecarrer l'expansion due aux alcalis-réactions par l'emploi d'ajout pouzzolanique, de fumée de silice et des cendres volantes. Ils considèrent qu'un remplacement supérieur ou égal à 20 % du ciment par des cendres volantes est nécessaire pour réduire l'expansion [21]. PEPPER et MATHER ont montré, pour les différentes cendres volantes sur lesquelles ils ont travaillé, qu'il faut atteindre une teneur minimum de (30 à 52 %) de remplacement pour réduire avec beaucoup d'efficacité l'expansion [22].

*Une réduction des espaces capillaires due à une action pouzzolanique rend difficile la mobilité des ions dans la solution interstitiel. De plus, les ajouts pouzzolaniques ou les cendres volantes, en raison de leur grande finesse, ont tendance à améliorer la compacité du matériau.*

Le temps nécessaire à la fissuration est très long. Il existe une nécessité de développer des méthodes accélérées fiables qui prévoient les futurs risques d'altérations vis-à-vis de la réactivité des granulats. Plusieurs méthodes ont été proposées lors de la 8<sup>ème</sup> conférence sur l'alcali-réaction en 1989, sans pouvoir dégager une méthode fiable qui continue à faire l'objet de nombreuses recherches [23].

Le test ASTM C227 permet de connaître la sensibilité des granulats aux alcalins ; pour un granulat réactif l'expansion dl/l est supérieur à 0,1 % après 6 mois de conservation (38 °C).

Une meilleure compréhension du processus des réactions alcali-granulats pourrait permettre d'identifier les paramètres à prendre en compte pour une meilleure formulation du béton. La question est de savoir quel rôle peuvent jouer les cendres sulfo-calciques au niveau des réaction alcalis-granulat.

### III-3-2- Attaques des sulfates

#### a - Problèmes et mécanismes

Le sol riche en eaux sulfatées présente un milieu agressif pour le béton par la réaction des sulfates avec les composants du ciment donnant lieu à la formation d'ettringite. Cette attaque peut avoir lieu au contact du béton grâce au phénomène d'ascension capillaire. Des précautions nécessaires doivent être prises en compte pour la protection du béton selon le degré d'agressivité du milieu.

La susceptibilité du ciment de résister aux sulfates est très sensible à l'augmentation de la teneur en C<sub>3</sub>A. Une exposition à une solution de 10 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permet de classer les ciments comme résistants ou de mauvaises tenues selon que le pourcentage de C<sub>3</sub>A varie de 6 à 14 %.

L'action de sulfate de sodium sur le silicate tricalcique donne lieu à la formation du gypse et d'un gel amorphe. Avec l'aluminate tricalcique, il y a formation de cristaux de sulfo-aluminate tricalcique puis de l'aluminate de calcium hydraté. De même, le sulfate de magnésium, en présence des silicates, donne un précipité de magnésium hydraté (Mg(OH)<sub>2</sub> insoluble) et il y a formation de cristaux longs.

DUNSTAN indique que si la composition des cendres volantes se situe sur le diagramme d'équilibre dans la zone de mullite, il n'y aura pas de formation d'ettringite. Il ajoute que la résistance aux sulfates dépend principalement de la teneur en CaO et en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par le rapport suivant [24]:

$$R = \frac{(\%CaO - 5)}{\%Fe_2O_3}$$

pour :  $R < 0,75$  correspond à une augmentation de la résistance aux sulfates.

$R > 3$  : on assiste à une chute de la résistance aux sulfates.

## **b - Effet des cendres volantes**

DAVIS et al rapportent que certaines cendres améliorent la résistance aux sulfates, d'autres sont inefficaces, et quelques cendres augmentent les risques de dégradations dues à l'attaque des sulfates. Les travaux de Dikeou en 1967 [25], portés sur des cendres d'origine (charbon bitumineux), ont montré une action efficace sur la réduction de l'expansion.

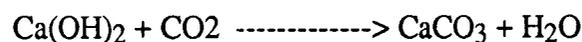
*L'emploi des pouzzolanes dans les bétons joue un rôle considérable pour la prévention contre l'action des sulfates. D'une part, il réduit la perméabilité qui est le facteur le plus impliqué dans ce processus de détérioration, en remplissant les pores par les hydrates, ce qui limite leur continuité. D'autre part, il semble d'après LEA que le CSH produit par les pouzzolanes forme une croûte imperméable qui protège la phase aluminatée. La finesse et la teneur élevée en silice des pouzzolanes accélèrent d'après MATHER leur activité.*

Les tests qui permettent de déterminer le potentiel du liant pour résister contre les sulfates consistent à étudier la variation de la longueur de 7 à 360j des barres de mortier exposées à des solutions différentes des sulfates. *La norme française NF P18-837 décrit l'essai de tenue des éprouvettes de mortier 2x2x16 cm à l'eau de mer et/ou à l'eau à haute teneur en sulfates.* Il existe une contradiction entre DUNSTAN [26] et MATHER [27] sur l'efficacité de certaines cendres volantes pour résister aux attaques des sulfates. Cet important aspect de durabilité est l'une des principales préoccupations de nombreuses recherches.

## **III-3-3- Action du gaz carbonique**

### **a - Processus**

Le béton, en présence d'air, est toujours soumis à la carbonatation. L'hydroxyde de calcium, le silicate d'aluminium et de calcium hydratée de la pâte de ciment réagissent avec le gaz carbonique, sous humidité, pour former la calcite. Ce processus est appelé carbonatation :



L'effet néfaste de la carbonatation vis à vis de la durabilité du béton se résume en 3 points :

- Augmentation de la perméabilité.
- Apparition d'un retrait de carbonatation.
- Dépassivation et corrosion des armatures (à cause de la diminution du pH de la solution interstitielle).

## **b - Effet des cendres volantes**

GEABAUR [28] a indiqué que la profondeur de carbonatation s'accroît à mesure que le rapport E/C augmente (relation linéaire), le dosage en ciment baisse et le taux de substitution par des cendres volantes s'élève.

En 1968, les résultats des essais à long terme au Japon ont montré que les bétons mixtes sont plus sujets au phénomène de carbonatation que les bétons ordinaires. D'autres travaux [29] n'ont pas révélé une différence significative entre les deux bétons.

*La vitesse de carbonatation, étant liée à la perméabilité et à la quantité de  $\text{Ca(OH)}_2$  disponible à la réaction, les bétons à faible perméabilité sont les mieux placés pour faire face à l'agression du gaz carbonique et à toutes les autres agressions.*

### **III-3-4- Action de l'eau de mer**

En milieu marin, les sulfates et les chlorures de l'eau de mer attaquent le  $\text{C}_3\text{A}$  et la  $\text{Ca(OH)}_2$  pour former des composés expansifs (gypse secondaire, ettringite et thaumasite). Le  $\text{MgSO}_4$  et le  $\text{MgCl}_2$  sont les sels les plus nuisibles. La masse cristalline de CSH subit une détérioration due à la dissolution de la chaux. Une immersion permanente du béton est moins dommageable qu'une immersion cyclique ou alternée.

Les désordres causés par l'action de l'eau de mer sur les bétons soulèvent un problème complexe grâce au rassemblement de plusieurs phénomènes d'agressions de nature chimique et physique à la fois (corrosion des armatures, attaques des sulfates, variation de la température, abrasion etc.). La plupart des mécanismes déjà discutés s'y produisent. La recherche dans le domaine de l'influence des cendres volantes sur les bétons exposés à l'eau de mer est en cours de progression.

### **III-3-5- Résistance du béton aux cycles de gel-dégel**

*Les caractéristiques de la structure poreuse (dimension et distribution des pores) sont déterminantes quant à leur influence directe sur le mécanisme de congélation du béton, POWERS et al (1953). Ces caractéristiques sont à leur tour fonction de l'âge et de l'état d'hydratation de la pâte de ciment [30],[31]. La quantité d'eau libre gelable dans les capillaires dépend de la taille et du volume des capillaires et du degré de saturation. Les contraintes créées au sein de la matrice poreuse peuvent entraîner une rupture ou éclatement de la pâte provoquant un endommagement.*

L'emploi des entraîneurs d'air se montre efficace tant au niveau de la résistance à des cycles de gel-dégel qu'au niveau de la durée de vie des structures en béton. VIRTANEN [32] a observé que les cendres volantes n'ont pas un effet considérable contre l'action du gel sur les bétons à égale résistance mécanique et teneur en air ; à savoir que lorsque le remplacement atteint une majeure partie du ciment, il en résulte des conséquences négatives. Un facteur d'espacement des bulles faible permet au béton une bonne tenue au gel.

### **III-3-6- Corrosion des armatures**

La fissuration du béton due aux dégradations d'origines diverses permet aux agents agressifs de pénétrer dans le béton et d'avoir contact avec l'acier. L'enrouillement des armatures dans les bétons résulte de l'action de dépassivation des ions chlorures présents dans la solution interstitielle sur le métal [33].

Est-ce que l'emploi des cendres volantes dans les bétons favorise la corrosion des armatures par leur teneur en soufre ? GILLILAND [34] a indiqué que le soufre existe dans une grande partie sous forme de sulfate dont l'effet est semblable à celui présent dans la composition du ciment Portland. A savoir que la teneur en soufre exprimée en  $SO_3$  est limitée par les spécifications à 5 %.

*L'imperméabilité du béton est la caractéristique qui présente la meilleure garantie pour rendre difficile le contact entre les ions chlorures et l'acier.*

### **III-3-7- Influence des températures élevées sur les bétons**

Certaines structures (enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire par exemple) sont exposées à des températures élevées. NASSER et MARZOUK [35] ont examiné l'influence de la température (à 230° C) sur le comportement des bétons avec et sans cendres. MALHOTRA l'a étudié à 600° C. En général, l'affaiblissement des propriétés mécaniques et structurales est semblable, avec ou sans incorporation des cendres volantes.

### **III-3-8- Résistance à l'abrasion**

La résistance à l'abrasion est une caractéristique recherchée dans des domaines spécifiques de génie civil (pistes d'aéroport, ponts, chaussées, etc.). La résistance à la compression et la dureté de granulat sont deux paramètres essentiels dont dépend la résistance à l'abrasion.

LIU [36]a examiné la résistance à l'abrasion des bétons à 25 % de substitution, peu de différences ont été remarquée. Les informations sont insuffisantes pour en tirer des conclusions et les recherches doivent se poursuivre pour étudier l'influence des cendres sur cette caractéristique.

### **III-4- STRUCTURE POREUSE, PERMEABILITE ET DURABILITE**

Il est évident après tout cela qu'une perméabilité excessive n'est jamais révélatrice d'une bonne durabilité [37],[38]. Une amélioration de la résistance aux agressions chimiques, et particulièrement la réaction alcali-granulats, nécessite une structure poreuse fine et discontinue. L'ensemble des caractéristiques de la structure poreuse (forme, taille et interconnection des pores) détermine la perméabilité. Un béton est d'autant plus durable que sa microstructure est mieux armée contre les agents destructifs. Il s'agit donc de la durabilité de la structure ainsi que de la durabilité intrinsèque du matériau béton.

Tous les auteurs sont d'accord pour dire que le facteur essentiel de mauvaise durabilité des bétons est lié à la facilité qu'ils offrent pour se laisser envahir par des corps agressifs (liquides ou gaz) ; la vitesse de pénétration dépend de la porosité de la structure et surtout de la perméabilité de la pâte de ciment et éventuellement de celle des granulats. Il n'est pas étonnant que la compacité du béton entraîne une diminution des vitesses de diffusions des ions au travers de la matrice et de l'interface pâte de ciment granulat.

### **III-5- CONCLUSION**

Le problème de la durabilité est tellement vaste qu'il est difficile de l'examiner en globalité. Chaque aspect est en lui même un domaine qui mérite d'être étudié avec soin. L'ajout des sous-produits tels que les cendres volantes ne fait qu'accentuer la complexité du problème à cause de l'immense variabilité de leurs caractéristiques physiques et chimiques d'une part, et de la longévité des essais de durabilité à long terme d'autre part. A cela s'ajoute le manque de méthodes fiables et rapides à la fois qui servent à prévoir le comportement du matériau soumis à des conditions du laboratoire simulables à celles du chantier.

L'appréciation du matériau est basée sur la densité de sa matrice liante (structure poreuse fine et imperméabilité) ; c'est une qualité nécessaire pour l'obtention d'un béton à haute performance. Les caractéristiques de cette matrice sont affectées à la suite d'une substitution du ciment Portland par un sous-produit. Cette modification peut être en faveur de la matrice (cas de fumée de silice) comme elle peut être néfaste pour des raisons diverses.

Nous estimons que l'étude de durabilité des bétons aux cendres mérite d'être précédée d'une étude de sa matrice liante. En effet, il faut savoir répondre aux questions suivantes :

- Quel est le rôle joué par les cendres volantes au niveau de l'hydratation du liant et du durcissement ?
- En quoi modifient-elles la structure de la matrice liante ?

L'ensemble des renseignements fournis par la caractérisation de la pâte durcie doit nous aider à concevoir une meilleure formulation du liant hydraulique pour avoir une garantie minimale contre les attaques destructrices. C'est ce que nous allons essayer de développer dans la suite de ce travail.

## Chapitre 4

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT DURCIE

*Mots clés : microstructure, porosité capillaire, degré d'hydratation, hydrates, pâte durcie, résistance mécanique.*

*Résumé : Le durcissement, le remplissage des vides, et l'évolution de l'hydratation d'un liant hydraulique sont détaillées dans ce chapitre afin de proposer les éléments de base de la modélisation des pâtes durcies et les relations entre ses caractéristiques.*

---

Le béton est un matériau poreux dont la structure est constituée de granulats noyés dans une matrice liante. Cette dernière assure la liaison entre les granulats. La microstructure de la pâte de ciment et la nature des liaisons pâte de ciment durcie-granulats sont deux caractéristiques qui déterminent les propriétés mécaniques du béton. Elles reflètent l'image de la qualité du béton. La nature de ces liaisons dépend des caractéristiques de la pâte (nature du ciment, E/C, etc..) et du choix adéquat des granulats (forme, rugosité, potentiel de réactivité chimique), autrement dit de facteurs qu'il est possible de gouverner. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la phase liante en exposant les connaissances acquises sur la microstructure de la pâte de ciment durcie. Notre démarche sera étayée de références bibliographiques empruntées à des auteurs ayant étudié l'hydratation du ciment Portland et l'évolution de la microstructure des pâtes de ciment.

### IV-1- INTERET DE LA CONNAISSANCE DES CARACTERISTIQUES DE LA PATE DE CIMENT DURCIE

Pour étudier le comportement du béton, il est primordial de connaître sa microstructure. La prise, le durcissement et les réactions d'hydratation sont des caractéristiques de la pâte de ciment. La nature du liant hydraulique (composition chimique et finesse en particulier) et le rapport eau/liant sont les deux paramètres qui régissent l'évolution de la pâte durcie.

La matrice du ciment hydraté est une texture poreuse constituée d'un assemblage d'hydrates, principalement de silicates hydratés CSH et de la portlandite cristallisée en plaquettes hexagonales, et des cavités ou espaces capillaires. Après hydratation, le ciment hydraté devient un corps solide poreux caractérisé par la présence de deux familles de pores :

- les capillaires qui sont des espaces vides et des bulles d'air dont la taille va de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ ,
- les micropores qui dépendent de la structure du CSH. Ils représentent la porosité interne des hydrates.

Il existe deux voies principales permettant aux bétons une amélioration de leurs performances mécaniques et physiques :

- densification de la pâte de ciment,
- amélioration des liaisons ou de l'adhérence pâte de ciment-granulats.

La première voie est basée sur le fait que la porosité capillaire est un facteur essentiel qui affecte les propriétés mécaniques et donc la durabilité des matériaux. En conséquence, pour obtenir un béton à haute performance, il faut densifier la pâte de ciment. Pour ce faire, il existe divers procédures qui consistent généralement à :

- réduire le dosage en eau par l'ajout de fluidifiants afin de rendre la pâte plus homogène. La défloculation des grains de ciment a pour avantage de réduire la quantité d'eau nécessaire à la maniabilité,
- éliminer les bulles d'air par serrage et vibration, ce qui permet d'atteindre des niveaux de résistances très élevés,
- utiliser des fumées de silice et du fluidifiant avec le ciment Portland pour obtenir ce que l'on appelle les D.S.P. "Densified System containing homogeneously aranged ultrafine Particles". La fumée de silice réagit comme une pouzzolane à long terme en donnant naissance à un silicate hydraté CSH de porosité plus fine que celui produit par le ciment Portland,
- densifier la pâte de ciment à l'aide des polymères qui ont tendance à former un gel rigidifiant.

Concernant la liaison (pâte de ciment-granulats), elle dépend de la nature minéralogique des granulats et du ciment. A l'interface, au contact de ces deux phases, il existe des composés identifiables par microscopie optique et diffraction des rayons X. Cette zone autour des granulats, appelée auréole de transition, a des caractéristiques différentes de celles au-delà de cette auréole ; (plus grande porosité et concentration de cristaux de grandes dimensions). L'addition de fumée de silice en présence de fluidifiant dans les bétons est un moyen efficace pour la densifier.

Toute déformation de la pâte de ciment entraîne une déformation du béton. La microfissuration spontanée du béton est liée à la déformation de la pâte de ciment dont les mécanismes dépendent essentiellement de la nature de cette liaison qui évolue dans le temps et plus particulièrement au cours des réactions d'hydratation du ciment.

La connaissance des caractéristiques de la pâte durcie est un élément d'information indispensable conduisant à une bonne connaissance du béton. Le matériau liant des bétons, dans les zones où l'organisation des grains de ciment et les hydrates formés n'est pas perturbé par la proximité des granulats, a la même structure qu'une pâte pure. L'hydratation, le remplissage progressif des espaces disponibles et l'acquisition de la résistance s'y développent de la même façon que dans celle-ci [39].

## IV-2- DESCRIPTION DE L'EVOLUTION DES PATES DE CIMENT DURCIES

### IV-2-1- Hydratation du ciment Portland

Le ciment Portland est un mélange de clinker en majeure partie, et de gypse finement broyé. Les principaux constituants sont :

- Le silicate tricalcique  $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$  ou  $\text{C}_3\text{S}$ .
- Le silicate bicalcique  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$  ou  $\text{C}_2\text{S}$ .
- L'aluminate tricalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  ou  $\text{C}_3\text{A}$ .
- L'aluminate ferrite tétracalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$  ou  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Les  $\text{C}_3\text{S}$  et les  $\text{C}_2\text{S}$  représentent environ 75 %. Le constituant principal du ciment portland est le  $\text{C}_3\text{S}$ . Cet élément donne son plein effet dans les premières semaines qui suivent le gâchage. C'est un élément à durcissement rapide. Les principales réactions d'hydratation se représentent schématiquement de la façon suivante :



L'aluminate tricalcique est un élément à prise rapide et également à durcissement rapide, mais avec des performances mécaniques inférieures à celles des silicates tricalciques. Sa présence dans le ciment Portland est à la fois indésirable et inévitable. L'addition du gypse sert à ralentir la prise très rapide de l'aluminate tricalcique. La formation de l'ettringite entraînée par le déclenchement de l'hydratation est suivie par la cristallisation de  $\text{C}_2\text{AH}_8$  et  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  en plaquettes hexagonales. Enfin les cristaux cubiques de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  font leur apparition. Le rôle de régulateur de la prise ou le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est d'empêcher la précipitation immédiate des aluminates pour ne pas bloquer l'hydratation des autres constituants du clinker et du  $\text{C}_3\text{S}$  en particulier. De même,

l'hydratation de  $C_4AF$  en présence du gypse donne naissance à la même série de sulfo-aluminates. Quel que soit le temps de durcissement, les degrés d'hydratation des constituants du ciment sont classés par ordre croissant selon YOUNG [40] et LEA :  $C_2S$  -  $C_4AF$  -  $C_3S$  -  $C_3A$ .

Les deux silicates  $C_3S$  et  $C_2S$  donnent le même hydrate CSH. Il se forme par dissolution et cristallisation à partir de la solution. A l'observation microscopique, il se présente en feuillets très minces qui s'enroulent sur eux mêmes en formant des tubes creux. Cette cristallisation recouvre progressivement les grains anhydres.

Il existe deux types de CSH [41] : le CSH I et le CSH II. Le CSH II est le composé silicaté le plus pauvre en chaux. Le CSH I est le plus riche en chaux. Ces deux composés sont assez semblables (spectres analogues). Bien qu'ayant des teneurs en eau et des rapports  $CaO/SiO_2$  variables, il semble que se soit le composé le plus riche en chaux qui se forme dans les ciments durcis. Les produits d'hydratation obtenus CSH I sont comparables au minéral naturel très rare appelé tobermorite. Différentes formes cristallines d'un même minéral peuvent coexister. Le CSH constitue une masse poreuse de cristaux qui se développe à partir de la surface des grains anhydres.

Dans la masse de CSH, on trouve des cristaux d'ettringite noyés. Le trisulfoaluminate ou ettringite, cristallisé en gros cristaux bien formés et non poreux, recouvre les grains anhydres d'une couche protectrice et retarde leur hydratation.

L'hydroxyde de calcium ou la portlandite, cristallisé sous forme de plaquettes hexagonales empilées, s'installe entre les grains de ciment partiellement hydratés. Ils occupent les espaces libres (larges pores). Il existe aussi sous forme amorphe.

On conclut que les constituants hydrauliques donnent en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécanique résistante.

#### **IV-2-2- La prise et le durcissement**

Que se passe-t il après le gâchage ?

La prise résulte des phénomènes physico-chimiques qui se déclenchent au moment où l'eau se met en contact avec les grains du ciment. Le temps de prise est le temps qui sépare le début de gâchage et le raidissement de la pâte évalué à l'aide de l'appareil de Vicat. Ce raidissement est assuré par l'établissement des ponts d'hydrates cristallisés, notamment l'ettringite. Le début de prise dépend essentiellement du rapport initial E/C.

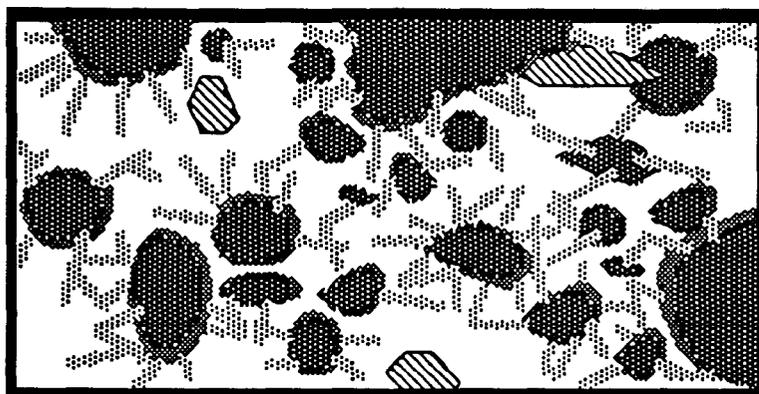
La microstructure évolue en fonction du temps et de la formation des hydrates. Quelques minutes après le gâchage, les deux hydrates (CSH et Ettringite) se forment. Au départ les grains de ciment commencent à s'hydrater, il y a formation de CSH. Cette formation se poursuit lentement. L'ettringite se forme à la périphérie des grains de ciment, deux heures après le commencement de l'hydratation, il se trouve en quantité importante [42]. Le gypse s'épuise à cause de la formation très rapide d'ettringite.

L'hydratation progresse, la portlandite précipite au bout de quelques heures. La vitesse de germination de la portlandite est moins rapide que celle des CSH. Les couches de CSH à la surface des grains de clinker ainsi que les cristaux de l'ettringite et de la portlandite, commencent à s'interpénétrer, le matériau se densifie : c'est le début de prise. Lorsque l'ettringite commence à se dissoudre, les réactions s'accélèrent et les couches de CSH se développent rapidement et se rejoignent (figure 4.1). Après une demi-journée d'hydratation, la pâte de ciment se trouve dans cette situation. Elle a donc atteint sa phase de durcissement lent. Un mois après, le matériau s'est densifié et les CSH constituent l'élément essentiel de la matrice du béton.

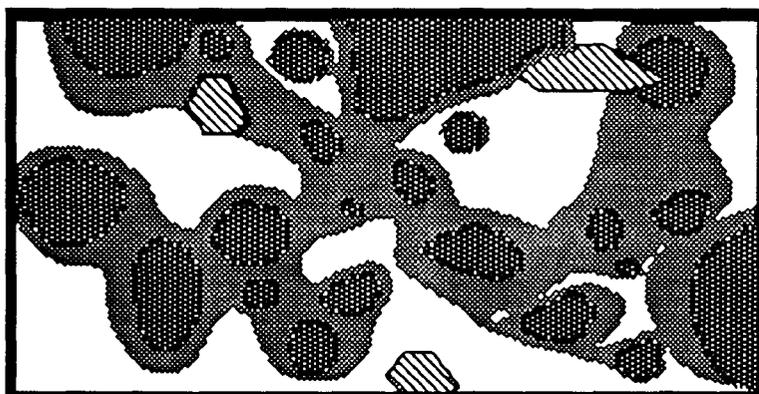
#### **IV-2-3- Remplissage progressif des pores**

L'évolution de la porosité est corrélée à l'évolution des volumes d'anhydres, d'eau et des hydrates. La structure de la pâte de ciment subit des modifications importantes au cours de l'hydratation. A la fin de la prise, l'anhydre est partiellement hydraté. La taille des grains joue un rôle important dans l'hydratation. Les grains dont le diamètre est inférieur à 30  $\mu\text{m}$ , s'hydrateront entièrement alors que les autres ne s'hydrateront pas à coeur.

5microns



t = 2 h



t = 1/2 jour

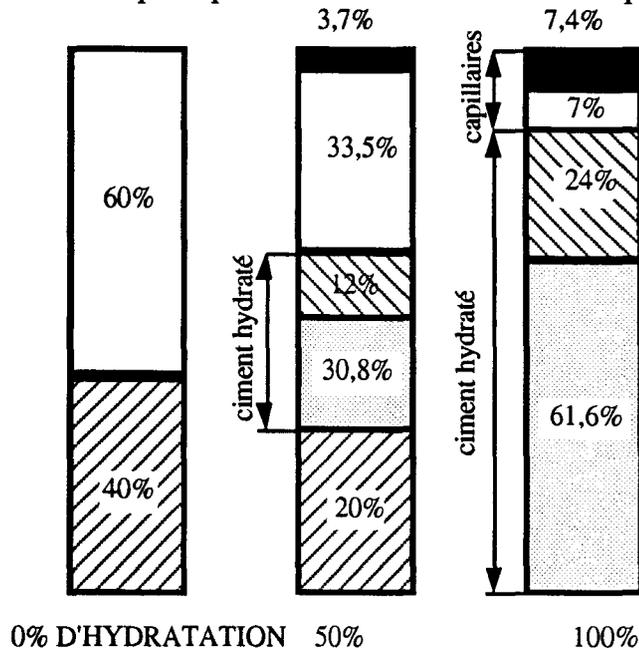
-  capillaires
-  grains anhydres
-  C S H
-  ettringite
-  portlandite

Figure 4.1 - Evolution de la microstructure

L'hydratation se poursuit et les amas d'hydrates continuent à augmenter en volume en remplissant progressivement les capillaires. La résistance à la compression augmente à mesure que l'hydratation progresse et que le volume des capillaires diminue. Ce remplissage progressif des pores capillaires par les hydrates résulte du fait que le volume apparent de la pâte durcie reste à peu près constant alors que le volume des hydrates augmente (figure 4.2). Le volume absolu total diminue ; c'est le phénomène de contraction.

D'après POWERS, la masse totale de l'eau, y compris celle retenue dans les micropores, est d'environ 35 % de la masse anhydre. Pour assurer une hydratation totale de l'anhydre, il faut un rapport E/C > 0,35 alors que l'eau nécessaire à l'hydratation complète de l'anhydre est de 20 % en masse. La différence est due à l'excès d'eau piégé dans les pores. Il a montré que la porosité minimale des hydrates formés est de l'ordre de 26 % en volume.

La formation continue des CSH dont certains auteurs appellent la "colle" du béton, est à l'origine de l'acquisition progressive de la résistance en compression. Il importe de souligner que le développement des bétons passe par la réalisation et donc la conception de sa microstructure.



LEGENDE

-  Eau de porosité de l'hydrate
-  Eau de capillarité
-  Ciment anhydre
-  Hydrate
-  Capillaires vides

**Figure 4.2-** Bilan volumique à 0 %, 50 % et 100 % d'une pâte à E/C=0,48 et conservée sans échange avec l'extérieur, [NEVILLE]

### IV-3- RELATIONS ENTRE LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET LA RESISTANCE A LA COMPRESSION

Dans la littérature, il existe différentes relations qui lient l'évolution de la résistance à la compression à la porosité. En effet, l'origine de la résistance mécanique de la pâte de ciment durcie n'est pas suffisamment connue. La matrice de la pâte durcie est constituée des pores et des cristaux microscopiques. Les travaux de nombreux chercheurs indiquent que la porosité ainsi que la nature des liaisons entre les particules microscopiques sont les facteurs essentiels dont dépend la résistance. Il ressort de leurs travaux que la résistance à la compression et le module d'élasticité sont des fonctions exponentielles de la porosité capillaire.

Parmi les relations qui traduisent l'évolution de la résistance en fonction des caractéristiques physiques, on cite :

La formule de RYCHKEWITCH :

$$R_c = R_{max} \exp(-An) \quad (1)$$

$R_{max}$  : représente une caractéristique relative au ciment utilisé. Elle est égale à la résistance maximale à porosité nulle.

$A$  : est un coefficient qui évolue avec le temps du durcissement. Pour chaque âge,  $A$  est égale à une constante.

$n$  : représente la porosité capillaire du matériau. A une porosité nulle ( $n=0$ ) est associée une résistance  $R_c = R_{max}$ .

Nous reviendrons en détail sur la formule de RYSHKEWITCH et le modèle proposé par GRANJU.

Formule de POWERS :

$$R_c = R_{max} X^S \quad (2)$$

Elle est capable de traduire l'acquisition de la résistance en fonction du remplissage progressif des pores par les hydrates.

$X = \text{volume apparent (gel)} / ((\text{volume apparent (gel)} + \text{volumes capillaires}) \Leftrightarrow \text{"gel / space ratio"}$

La valeur  $X = 1$  est significative d'une porosité capillaire nulle et par suite d'une résistance maximale égale à  $R_{max}$ . Cette dernière est entièrement attribuée au gel formé. En revanche, pour une porosité élevée, la résistance tend vers 0 quand  $X$  tend vers 1. La valeur de l'exposant dépend du ciment utilisé. Les résultats de BEAUDOIN et al ont montré qu'il est possible d'appliquer ce type de relation aux pâtes de ciment avec des ajouts [43]. Nous allons revenir sur l'application de la formule de POWERS à nos résultats.

Formule de BALSCHIN :

$$R_c = R_{max} (1-n)^A \quad (3)$$

$n$  et  $A$  ont la même signification précédente. Les deux formules (2) et (3) se ressemblent.

GRUDEMO [44] a fait une distinction entre l'influence des capillaires, des pores et des microfissures. Il propose la loi empirique suivante :

$$R_c = KX^6 \quad (4)$$

$$X = (V_{csh} + 1/2 V_{anhydre}) / V_{total}$$

K est une constante qui correspond à  $R_{cmax}$

avec  $V_{total} = V_{anhydre} + V_{CSH} + V_{CH} + V_{porosité \text{ du CSH}}$

Il existe aussi d'autres types de relations empiriques.

#### IV-4- POROSITE ET CARACTERISTIQUE DE LA TEXTURE POREUSE

La porosité est le rapport des volumes des vides au volume total du solide, alors que l'indice de vide est le rapport des vides aux volumes des éléments pleins. Par ailleurs les parois de certains pores sont inaccessibles : on est donc amené à distinguer une porosité ouverte et une porosité fermée. La séparation est généralement beaucoup moins nette qu'il n'y paraît. En effet, à côté des pores totalement fermés et des pores totalement ouverts, il existe certains pores dont les ouvertures ne peuvent être franchies, même par des molécules d'un gaz suffisamment petites et possédant une énergie suffisante.

##### IV-4-1- Origine des pores

les pores sont dus aux causes suivantes :

- Le volume des hydrates est inférieur à la somme des volumes des composants (ciment + eau). On assiste à une diminution de volume absolu des constituants après la prise et le durcissement.
- La quantité d'eau de gâchage nécessaire à l'obtention d'une bonne ouvrabilité est supérieure à celle nécessaire à l'hydratation. Une partie de cette eau en excédent s'évapore ; le départ de l'excès d'eau laisse la place à des vides.

##### IV-4-2- Classification des pores

On distingue généralement plusieurs classes des pores. les limites varient selon les auteurs. Lorsque les rayons vont en décroissant. D'après POWERS, on peut admettre que les pores de diamètres inférieurs à 10 nm sont les pores du gel et que le volume capillaire est égal au volume des pores de diamètres supérieurs à 10 nm.

#### **IV-4-3- Surfaces et volumes poreux spécifiques**

Le volume poreux total, l'aire et la répartition des pores (la porosité différentielle) sont les trois grandeurs caractéristiques d'une texture poreuse. Il y a aussi la forme des pores, l'homogénéité, et l'anisotropie de la texture qui permettent de donner une image représentative.

La surface spécifique et le volume poreux n'augmentent pas de pair. Si les pores sont fins, leur volume est faible par rapport à la surface ; par contre, un corps dont les volumes sont larges a un volume important relativement à la surface. La comparaison de l'aire  $A$  et du volume  $V$  permet donc d'obtenir une indication sur les dimensions moyennes. On peut assimiler la porosité totale à un seul pore cylindrique de longueur  $L$  et de rayon  $r$ .

$$A = 2\pi rL$$

$$V = \pi r^2 L$$

$$\text{Le diamètre moyen} = 2V/A.$$

Différentes représentations des spectres de porosité peuvent être adoptées :

- Les courbes différentielles volumiques :  $dv/dr = f(r)$ .
- Les courbes différentielles surfaciques :  $da/dr = f(r)$ .
- Les courbes cumulatives intégrales en volume et en surface.

#### **IV-5- METHODE D'INVESTIGATION DE L'EVOLUTION DE PATES DE CIMENT DURCIES**

##### **IV-5-1- Détermination des caractéristiques de la texture poreuse**

Il existe différentes techniques permettant de déterminer les caractéristiques texturales d'un matériau poreux. Leur diversité est due au fait qu'elles sont basées sur des théories et méthodes différentes. Chacune de ces techniques est spécialisée dans un domaine de diamètres des pores déterminé ; d'où leur complémentarité.

Certaines techniques ne font pas une distinction entre porosité fermée et porosité ouverte. Parmi ces techniques, on cite : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et à transmission et la diffusion des rayons X. Cette dernière est la plus spécifique pour l'étude de la porosité. Les techniques qui permettent d'étudier la porosité ouverte ou accessible reposent sur la pénétration d'une matière (gaz ou mercure) dans les pores.

Plusieurs méthodes, techniques d'adsorption gazeuse, basées sur l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption sont utilisées : D.K.R - B.J.H. - B.E.T.- "t". L'adsorption physique est un phénomène de condensation des molécules de gaz (adsorbat) sur la surface d'un solide. Elle est d'autant plus importante que la pression augmente et que la température diminue.

Pour un couple adsorbat-adsorbant, la détermination expérimentale d'une isotherme se fait par point : A température constante, on calcule le volume adsorbé correspondant à la pression relative (Pression relative=Pression d'équilibre/Pression saturée). La désorption s'effectue de la même manière.

Nous avons utilisé pour nos essais de porosité la technique de porosité au mercure qui est la plus utilisée.

### **a - Description des essais de porosité au mercure**

Les propriétés d'un matériau dépendent du volume total des pores et de leur distribution en taille. La porosimétrie est un outil essentiel pour caractériser un matériau. La détermination des volumes et la répartition des pores en volumes et surfaces se font à l'aide d'un porosimètre à mercure (Micromeritics : modèle 9200) en assimilant les pores à des cylindres de rayons équivalents décroissants. La mesure du volume de mercure injecté grâce à une suite de pressions données offre un moyen de déterminer les importances relatives d'une ou des différentes classes de pores.

#### **a.1 - Théorie des remontés capillaires**

La pénétration du mercure dans un tube capillaire plongé dans un récipient de mercure est fonction de la pression absolue (P) qui doit être proportionnelle au rayon capillaire r (figure 4.3).

Selon la loi de Jurin :  $P = \frac{2 \cdot T \cdot \cos\beta}{r}$ . Avec  $\beta$  : l'angle de contact interfacial entre le mercure et le matériau ( $\beta = 130^\circ$  C) et T est la tension superficielle.

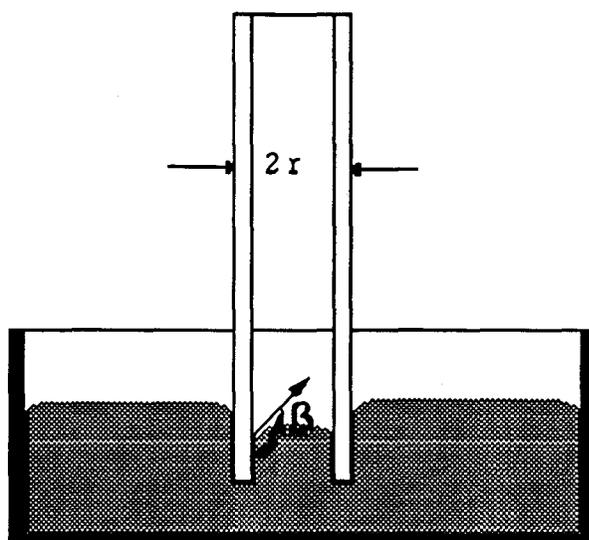


Figure 4.3 - Représentation schématique de la théorie

### a.2 - Caractéristiques du porosimètre utilisé

Le porosimètre utilisé (Annexe 3) est un instrument automatique dont la pression maximale d'injection de mercure atteint environ 60000 PSIA soit 414 MPa (4140 bars). Il comporte quatre postes à basse pression et deux postes à haute pression. Les postes à basse pression effectuent le dégazage, le remplissage du mercure, la pressurisation jusqu'à 30 PSIA (2 bars) et la mesure de pénétration de mercure dans le pénétromètre (cellule porte-échantillon) à chaque cycle automatique.

### a.3 - Le pénétromètre

La figure 4.4 montre un pénétromètre qui se compose d'une tige, d'un collier de maintien avec ressort et d'un bouchon en acier inoxydable. La tige est reliée à un cylindre porte-échantillon. Cette tige est constituée d'un capillaire en verre de diamètre intérieur précis et régulier.

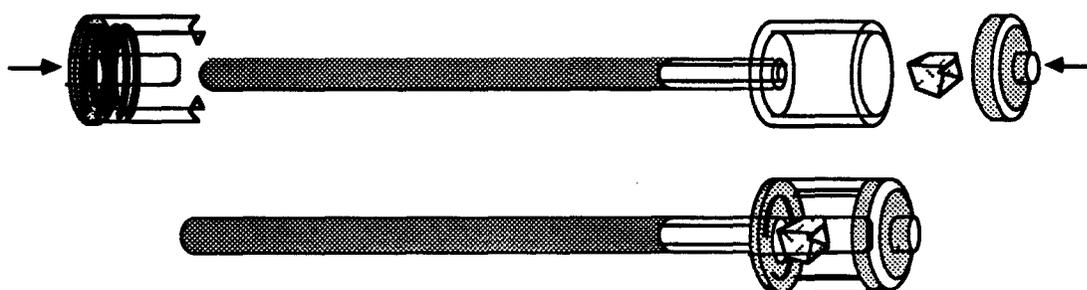


Figure 4.4 - Pénétromètre avec ses accessoires

Ce tube permet de mesurer avec précision le volume de mercure ayant pénétré dans l'échantillon en mesurant le changement de capacité entre la colonne de mercure dans le capillaire et la gaine conductrice sur la surface externe du tube. Lorsque le pénétromètre est rempli, puis pressurisé isostatiquement, le mercure pénètre dans l'échantillon et recule dans le capillaire.

#### **a.4 - Préparation de l'échantillon**

Les échantillons testés en porosité proviennent des pastilles cylindriques d'environ 1 cm d'épaisseur et de 5 cm de diamètre préparées avec la même pâte destinée à la fabrication des éprouvettes 4x4x16. Elles ont été coulées et damées en parallèle avec les moules prismatiques pour mieux apprécier la corrélation entre la résistance et la porosité. Les essais mécaniques et les essais de porosité ont été réalisés aux mêmes dates. L'échantillon testé est séché à l'étuve à 105 °C pour extraire l'eau évaporable. Après séchage, on pèse un morceau de 1,2 à 1,5 g et on l'introduit dans le pénétromètre approprié.

#### **a.5 - Fonctionnement de l'analyseur**

L'échantillon est placé dans le pénétromètre approprié. Celui-ci est alors pesé et introduit dans un poste à basse pression, le cycle de dégazage et de remplissage de mercure est réalisé automatiquement par l'instrument. Les données de pénétration sont acquises et mises en mémoire. Une fois l'analyse basse pression terminée, le pénétromètre est transféré dans un poste haute pression. L'instrument augmente automatiquement aux valeurs désignées dans le tableau et équilibre chaque point pour le temps sélectionné, le "micro-computer" vérifie la pression et intervient pour maintenir une pression constante. L'opérateur peut se servir de deux tableaux de pressions différents contenant chacun jusqu'à 86 valeurs. Ces tableaux de pressions peuvent aisément être modifiés à tout moment.

A la fin du cycle haute pression, l'ensemble des données basse et haute pression sont regroupées. Après la montée en pression, l'instrument retourne automatiquement à la pression atmosphérique, les valeurs provenant des analyses basse et haute pression sont rapprochées, réduites et imprimées. Si l'on désire déterminer les valeurs de la densité, il est nécessaire de peser le pénétromètre chargé avec l'échantillon et le mercure au moment du transfert de la basse à la haute pression. On obtient en fin de l'essai :

- le volume total introduit : c'est le volume maximum de mercure pénétré dans les vides à la pression maximale,
- la surface totale des pores : c'est la sommation des surfaces latérales assimilées à des cylindres,

- le diamètre médian des pores : c'est le diamètre auquel correspond une quantité égale à 50 % de la surface ou des volumes des pores pour des diamètres supérieurs ou inférieurs à celle du diamètre médian,
- la densité réelle : c'est la densité calculée selon le volume réel de l'échantillon sans pores,
- la densité apparente : c'est la densité calculée selon le volume apparent avec pores.

Les courbes des résultats d'analyses en fonction des diamètres des pores sont :

- volumes cumulés ,
- surfaces cumulées,
- volumes différentiels,
- surfaces différentielles.

#### **b - Méthode B.J.H (BARRET, JOYNER, et HALENDA) [45]**

A partir de l'isotherme de désorption qui présente une hystérésis, on peut déterminer la porosité différentielle des pores de diamètre allant de 1 à 40 nm. A la pression saturée, les pores sont tous remplis. Pendant la désorption, la pression diminue et les pores se vident progressivement et l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores diminue. Il est possible de connaître le rayon des pores à partir de la diminution du volume de condensat capillaire correspondant au pas de désorption.

#### **c - Méthode B.E.T (BRUNAUER, EMMET, TELLER)**

Elle est utilisée pour la détermination des surfaces spécifiques (interface gaz-solide). Elle est basée sur la formation de plusieurs couches d'adsorbat. La connaissance du volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon.

### **IV-5-2- Etat d'hydratation de la pâte de ciment durcie**

La connaissance de la quantité d'hydrates formés après hydratation du liant ou le degré d'hydratation apporte une information essentielle pour la caractérisation de la pâte durcie. Le développement des hydrates au dépens de la consommation des anhydres est accompagné par une diminution du volume des vides et amélioration de la résistance à la compression. Les caractéristiques du béton sont étroitement liées à la quantité et la nature des hydrates qui résultent des réactions d'hydratation. La détermination du niveau d'hydratation peut être évaluée selon diverse méthodes :

### **a - Diffraction des rayons X**

Elle consiste à mesurer la hauteur ou l'aire de pic. L'intensité des pics caractéristiques de chacune des phases  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , est comparée à celle d'un étalon inerte. Le degré de réactivité hydraulique est donc déterminé par la décroissance de l'intensité des raies de phases anhydres, il peut aussi être obtenu par la croissance de  $Ca(OH)_2$ , produit d'hydratation des silicates de  $C_3S$  plus particulièrement aux brèves échéances. En admettant que le rapport CSH/portlandite reste constant. Cette façon de procéder est peu précise car, d'une part les hydrates peuvent être modifiées par une carbonatation, d'autre part la hauteur relative des différents pics de la portlandite s'avère fluctuante. On peut mesurer la hauteur ou l'aire d'un grand nombre de pics et faire une moyenne pondérée d'après GLASSER et LACHOWSKI.

### **b - Analyse thermogravimétrique**

La mesure se fait sur un échantillon finement broyé. Le pic de la portlandite est bien marqué. L'aire du pic caractéristique de la portlandite rapporté sur celui d'un échantillon conservé pendant une durée assez longue (2 à 3 ans) donne une indication sur le degré d'hydratation de l'échantillon. En admettant que la portlandite et le CSH restent en proportion constante, on en tire le degré d'hydratation. L'ATG semble plus fiable que la DX d'après la comparaison faite par GLASSER.

### **c - Mesure de la proportion d'eau non évaporable**

L'eau non évaporable est extraite par calcination à  $1000^\circ C$  d'une pâte séchée à une température de  $105^\circ C$  pendant 24 h. Elle représente une mesure globale de la quantité d'eau liée chimiquement des hydrates plus l'eau interstitielle contenue dans les pores les plus fins.

Le degré d'hydratation global est égal au rapport de la proportion d'eau non évaporable dans la pâte sur la proportion d'eau non évaporable d'une pâte de même ciment totalement hydratée.

## **IV-6- CONCLUSION DU CHAPITRE**

Une connaissance approfondie de la microstructure du béton, de son évolution dans le temps et de sa modification sous l'influence de l'environnement peut être un moyen d'évaluation de sa tenue et de sa durabilité. Par ailleurs, la connaissance des mécanismes de l'évolution chimique et mécanique de la microstructure, nous ouvre la voie de développement des liants hydrauliques.

## Chapitre 5

# EVOLUTION COMPAREE DES CARACTERISTIQUES DES PATES DURCIES DE CIMENT PUR ET DE MELANGES DE CIMENT ET DE CENDRES VOLANTES

*Résumé : Les résultats expérimentaux obtenus sur les pâtes durcies pures et mélangées sont présentés dans ce chapitre. On s'intéresse à la description et l'évolution des caractéristiques de ces pâtes durcies.*

---

Dans ce chapitre, nous allons comparer l'évolution des propriétés mécaniques et physiques des pâtes durcies de ciment Portland riche en  $C_3A$  à celles préparées avec des liants composés de 85 % de ce ciment et de 15 % de cendres volantes sulfo-calciques et silico-alumineuses respectivement. Les objectifs de l'étude des pâtes durcies à travers cette comparaison, sont de :

- tester l'influence des cendres volantes sur les caractéristiques des pâtes durcies (Résistance en compression, porosité capillaire et degré d'hydratation) en vue d'évaluer leur rôle.
- déterminer la résistance en compression en fonction des caractéristiques des pâtes durcies (pures et composées). Ce point sera l'objet du chapitre suivant. Dans ce chapitre, on se limite à la description des résultats.

### V-1- PROGRAMME EXPERIMENTAL

Nous avons examiné l'évolution des caractéristiques mécaniques et physiques des pâtes pures et des pâtes mélangées, conservées dans l'eau à 20°C, en fonction de leur âge et de la variation de leur teneur en eau, à savoir :

- la résistance à la compression,
- les caractéristiques de la texture poreuse (taille, volume, surface, et distribution des pores).
- l'état d'hydratation,
- la teneur en portlandite,
- le gonflement et la variation du poids des éprouvettes (4x4x16).

*Les prescriptions des normes françaises définissant les conditions de confection des éprouvettes prismatiques sont les mêmes pour les pâtes durcies que pour les mortiers. Nous avons adopté le même mode opératoire et la même préparation des moules 4x4x16.*

Nous avons réalisé trois séries d'éprouvettes prismatiques (4x4x16) de pâtes durcies. Ces pâtes durcies sont fabriquées avec un rapport E/L variant de 0,25 (*consistance dure*) jusqu'à 0,37 (*consistance très molle*). Les séries de moules ont été préparées pour des essais à différents âges (7-28-90-360 jours) avec différents rapports E/L (eau/liant en poids) pour chaque âge :

- pâtes pures : 0,25-0,28-0,30-0,35-0,37.
- pâtes composées : 0,28-0,30-0,33-0,35-0,37.

Nous avons adopté les notations suivantes figurant dans le tableau 5.1. P15G et P15S signifie une pâte composé d'un ciment substitué à 15% par les cendres sulfo-calciques de Gardanne et les cendres silico-alumineuses respectivement. P0 est une pâte pure à 100 % de ciment.

ciment %	endre %	nature des cendres	notation
100 ciment a*	0	-	P0
85 ciment a*	15	sulfo-calcique	P15G
85 ciment b*	15	silico-alumineuse	P15S

**Tableau 5.1-** Composition des pâtes durcies (P0, P15G et P15S)

### V-1-1- Caractéristiques des constituants de base

Les éprouvettes de pâtes durcies ont été fabriquées avec un ciment Portland (classe 55). La composition potentielle est effectuée selon les formules de BOGUE (cf. NF P.15317). Les ciments Portland utilisés ont des faibles teneurs en C<sub>3</sub>S par rapport à la somme totale des silicates. *La cendre sulfo-calcique utilisée présente un écartement d'aiguilles de Le Chatelier égale à 8mm (pâte : 30 % de ciment et 70 % de cendre). Nous n'avons pas utilisé de CaCl<sub>2</sub> pour*

---

\* voir tableau 5. 2

accélérer l'extinction. La composition en oxydes du ciment ainsi que celle des cendres sulfo-calciques et silico-alumineuses est représentée dans le tableau 5.2 :

	Composition chimique (%)			
	silico-alumineuses (S)	sulfo-calciques (G)	ciment Portland-a	ciment Portland-b
SiO <sub>2</sub>	45,30	16,00	20,45	20,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,80	7,50	6,35	6,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,85	3,85	2,45	2,70
CaO (total)	6,90	49,15	63,50	63,15
MgO	1,12	1,15	0,86	0,85
Na <sub>2</sub> O	0,59	0,15	0,26	0,25
K <sub>2</sub> O	4,35	0,98	1,28	1,08
TiO <sub>2</sub>	0,70	/	/	/
PF à 1000° C			1,5	2,2
PF 600/ 600-1000° C	1,8 - 4,25	6,4 - 4,25		
SO <sub>3</sub>	0,35	10,45	2,85	2,87
Pertes et non dosés	0,99	0,12	0,5	0,3
	Certaines caractéristiques			
S.S. (BLAINE cm <sup>2</sup> /g)	4930	7870	3960	4150
densité réelle	2,6	2,4	3,1	3,1
chaux libre	néant	23,6	0,9	1,6

composition potentielle	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub>
ciment a	39,64	27,87	14,06	7,46	4,85
ciment b	33,77	31,77	14,07	8,22	4,88

**Tableau 5.2-** Compositions et caractéristiques des cendres et des ciments utilisés

**Notes :** Toutes les pâtes durcies qui se trouvent dans ce chapitre et dans le reste de ce travail sont fabriquées avec ces mêmes liants (ciment a, ciment b, cendre (G), cendre (S)).

## V-2- EVOLUTION COMPAREE DE LA RESISTANCE EN COMPRESSION

Les figures 5.1 et 5.2 montrent respectivement l'évolution de la résistance en compression avec l'âge des trois séries P0, P15G et P15S en fonction du rapport liant/(liant + eau) en volume ou T et la comparaison entre ces séries avec des rapports E/L constants (voir tableau A3.1, Annexe 3) :

$$T = \frac{\text{liant}}{\text{liant} + \text{eau}} = \frac{1}{1 + e} = \frac{1}{1 + e/l} \text{ avec liant} = \text{ciment} + \text{cendre} \text{ et } e/l = E/L (\text{en poids}) \times d_l (\text{densité du liant}).$$

$$\text{Pour 15 \% de substitution} \Rightarrow d_l(\text{liant}) = 0,85.d_{ci}(\text{ciment}) + 0,15.d_{ce}(\text{cendre})$$

La résistance augmente en fonction du temps de durcissement et du rapport T. Nous avons constaté par comparaison des séries P0 et P15G que la substitution de 15 % de ciment par des cendres sulfo-calciques provoque une baisse de la résistance en compression à court terme (7 j et 28 j). Cette différence a tendance à disparaître avec le temps (ex : 90 j et 360 j). Ceci montre que ces cendres ne peuvent être considérées comme une matière inerte, tout au moins à long terme.

Dans le cas de remplacement avec des cendres silico-alumineuses, on observe d'après la figure 5.1, à 7j et 28j, une baisse de la résistance à la compression par rapport à la série P0 et même par rapport à la série P15G. Au niveau des contraintes de rupture en compression, on peut conclure que les pâtes durcies préparées avec la cendre silico-alumineuse ne sont pas meilleures que celles préparées avec la cendre sulfo-calcique de Gardanne mais la finesse de cette dernière lui offre une tendance à jouer un effet particulier de remplissage.

## V-3- EVOLUTION DE LA STRUCTURE POREUSE DES PATES DURCIES

### V-3-1- Volume poreux capillaire (Vc)

Le volume des pores est une caractéristique importante. Son évolution met en évidence la progression ou le développement des réactions d'hydratation. Plusieurs auteurs ont étudié la porosité des pâtes durcies avec ajout des cendres [46],[47],[48],[49],[50]. Les valeurs du volume poreux total et de la surface totale correspondent à une pression maximale égale à 241,5 MPa ( $d=5,14$  nm) et non pas à 414 MPa ( $d=3$  nm) pour éviter les risques de fluctuation dues à l'endommagement sous haute pression de la pâte durcie. Il est évident que la porosité des pâtes durcies est strictement liée à l'âge et au rapport T. Le volume capillaire est d'autant plus petit que ce rapport augmente et que l'âge progresse (figure 5.3, voir tableau A3.2, Annexe 3). On considère par volume capillaire (Vc) le volume des pores dont le diamètre est supérieur à 10 nm.

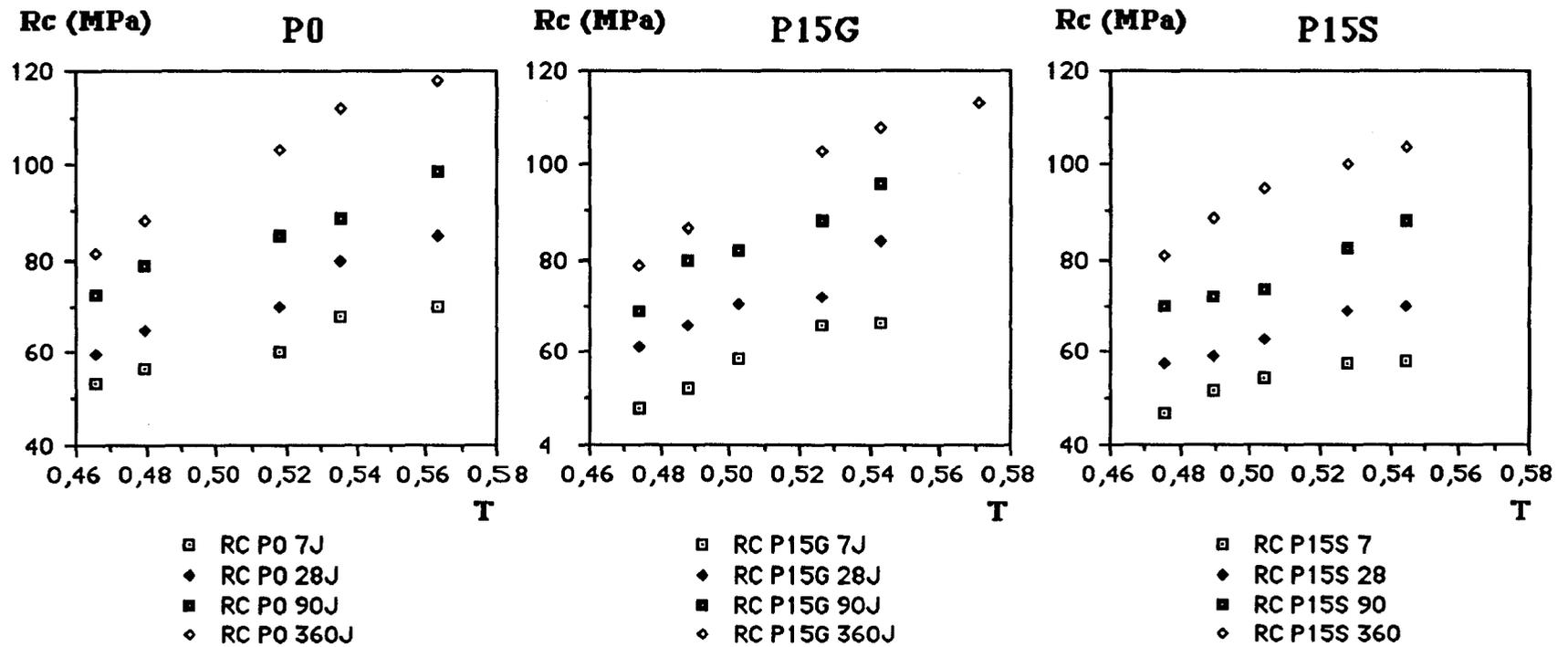
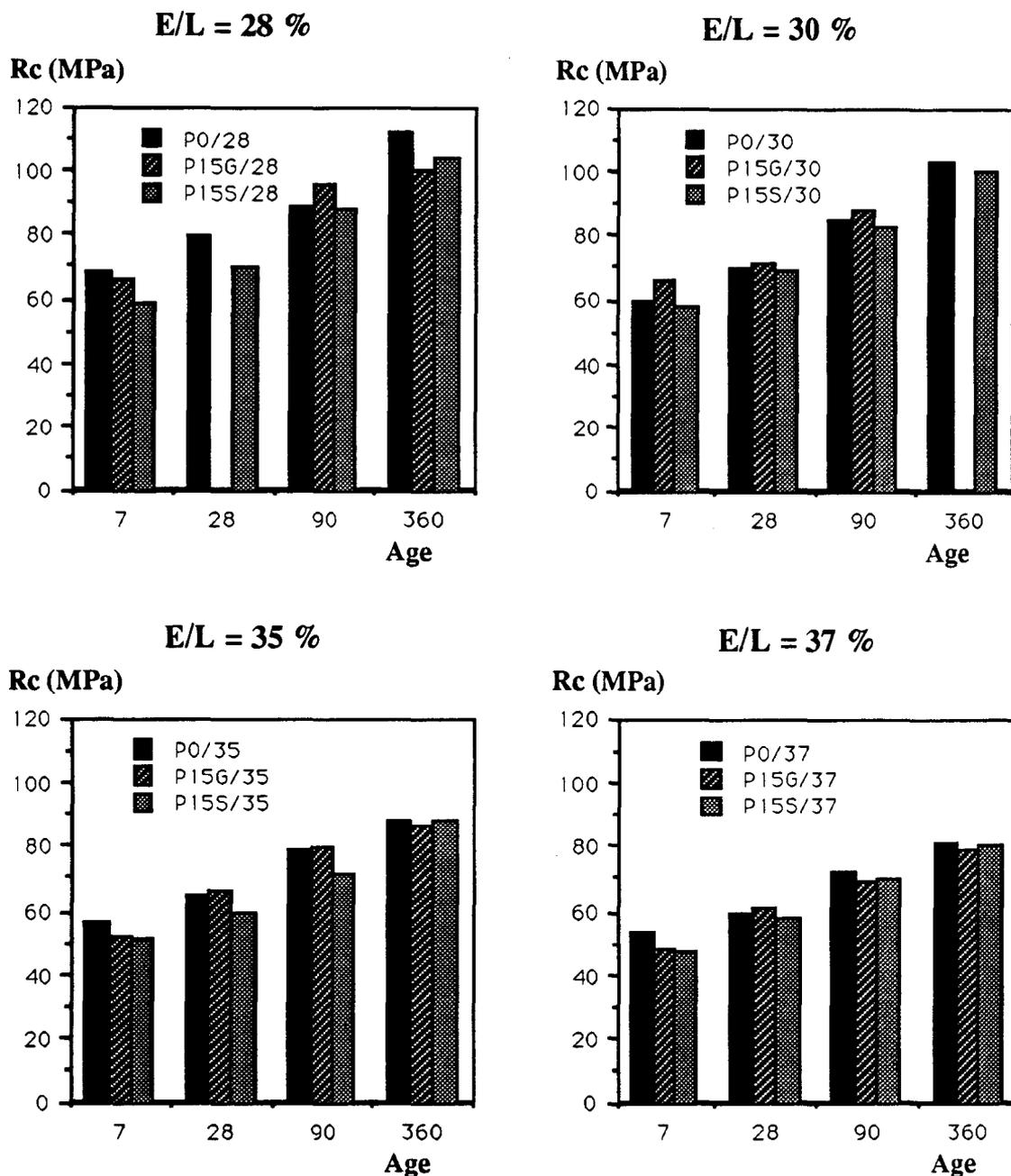


Figure 5.1 - Evolution comparée avec l'âge de la résistance à la compression (séries : P0, P15G et P15S)



**Figure 5.2** - Comparaisons des résistances en compression des pâtes durcies avec l'âge (P0-P15G-P15S : E/L=28, 30, 35, 37%)

D'après la figure 5.4, le volume total poreux des séries P15G est légèrement supérieur à celui des pâtes P0 quel que soit l'âge et le rapport E/L. Pour cela, il existe deux interprétations :

- La première est basée sur le fait que le volume occupé par le gel issu de l'hydratation du ciment anhydre est moins important. La partie du ciment enlevé en est la cause. Par conséquent, les cendres qui ont remplacé une partie du ciment sont incapables de compenser l'effet de foisonnement de cette partie du ciment enlevée,

- La deuxième interprétation repose sur l'idée que les cendres produisent des hydrates ayant une porosité interne remarquable mais sous forme des pores fins, d'où la différence par rapport aux pâtes pures. Cette explication semble être plus raisonnable car d'après les spectres de porosité, l'augmentation du volume poreux commence à apparaître à partir des pores dont le diamètre est inférieure à 40 nm (figure 5.5). Lorsque l'hydratation progresse, on constate que ce sont les larges pores ( $D > 40$  nm) qui diminuent nettement, tandis que les pores de petite taille ( $D < 40$  nm) restent pratiquement constants. Généralement, lorsque le rapport E/L croît à un âge donné, le rapport (volume des grands pores)/(volume des petits pores) augmente.

### V-3-2- Spectres de porosité : Volume différentiel et surface poreuse

Les spectres de porosité mettent l'accent sur les détails des pores. Le volume injecté du mercure est fonction du diamètre des pores. Le volume différentiel donne une précision sur la famille des pores correspondant à une gamme de diamètre qui se détermine par les bords d'un pic. Le déplacement de ce pic avec le temps vers les pores les plus fins et la diminution de sa hauteur sont significatifs du rétrécissement de ces pores.

La figure 5.6 montre l'évolution du volume différentiel de la série P0. On observe un décalage de pic dû à la variation du rapport E/L. Ce décalage disparaît avec le temps. A 360 j, les pics se superposent. Il est à noter que l'axe passant par les sommets des pics correspond toujours au même diamètre de 60 nm quelle que soit la composition de la pâte. L'aire du diagramme du volume différentiel est égale à la surface totale des pores. Les surfaces totales des pores des séries P15G et P15S sont supérieures à celles de la série P0 (tableau A3.3, Annexe 3). Nous n'avons pas représenté les spectres de porosité des séries P15G et P15S car ils ressemblent à ceux de la série P0 avec une légère différence mais les valeurs des surfaces et volumes totaux pour tous les âges et les rapports E/L se trouvent dans le tableau A3.3 (Annexe 3). La substitution du ciment par 15 % de cendres volantes accroît la surface des pores à cause de la formation des hydrates à porosité très fine. Les courbes de surfaces commencent à se séparer à partir du diamètre inférieur à 40 nm et on peut conclure que la variation de la teneur en eau affecte principalement les pores de diamètre inférieur à 40 nm. La proportion de pores de petite dimension est supérieure à celle existant dans les pâtes pures.

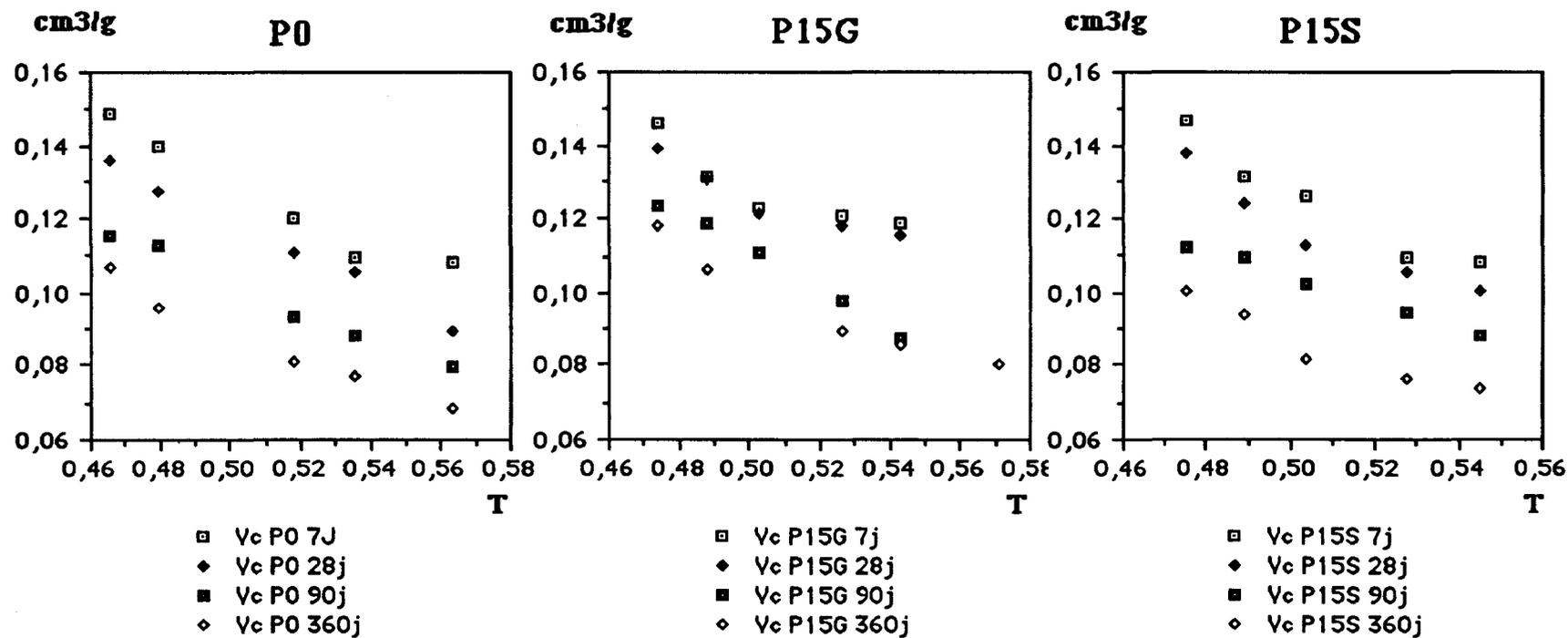


Figure 5.3 - Evolution avec l'âge des volumes capillaires (Séries P0, P15G et P15S)

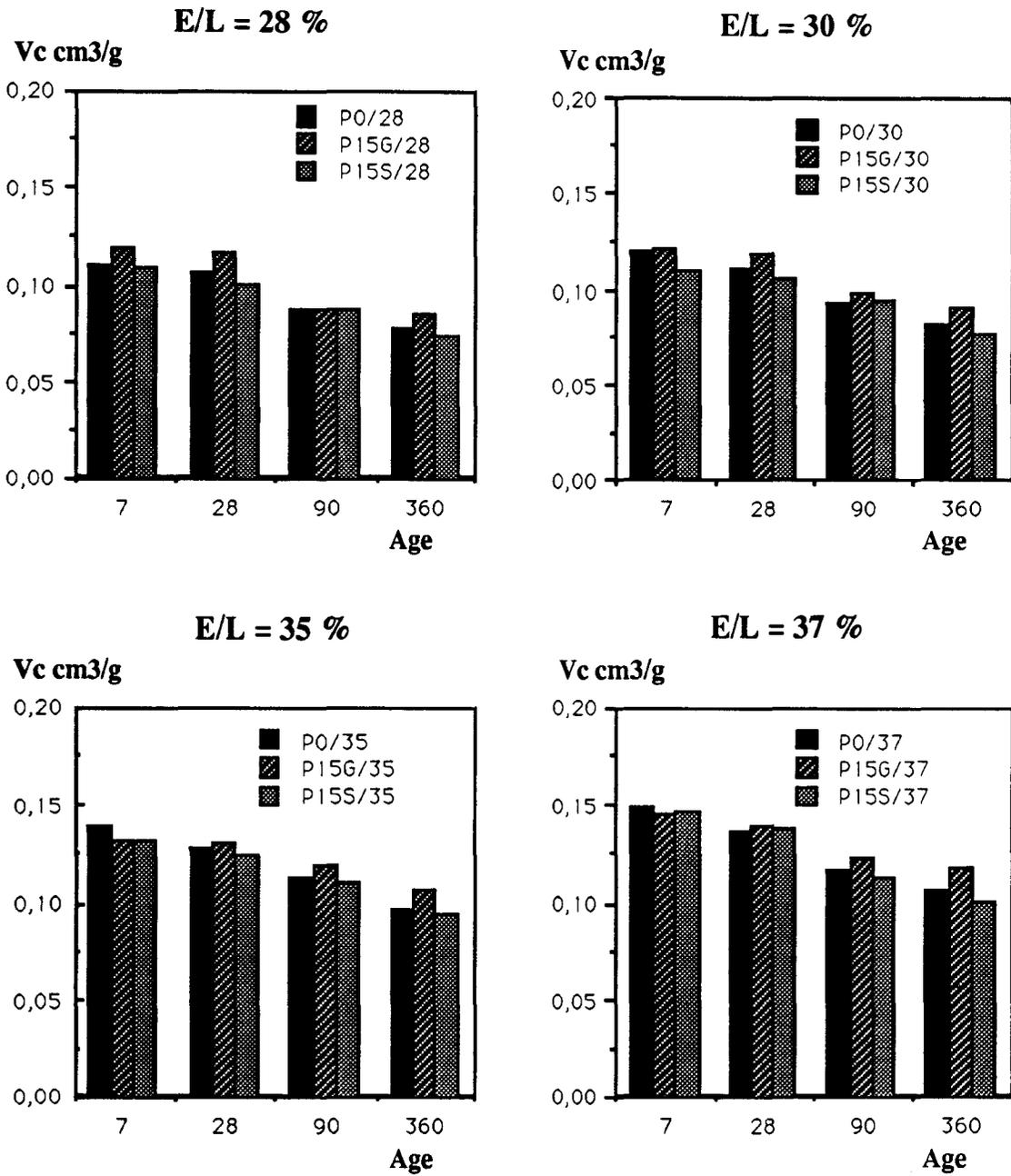
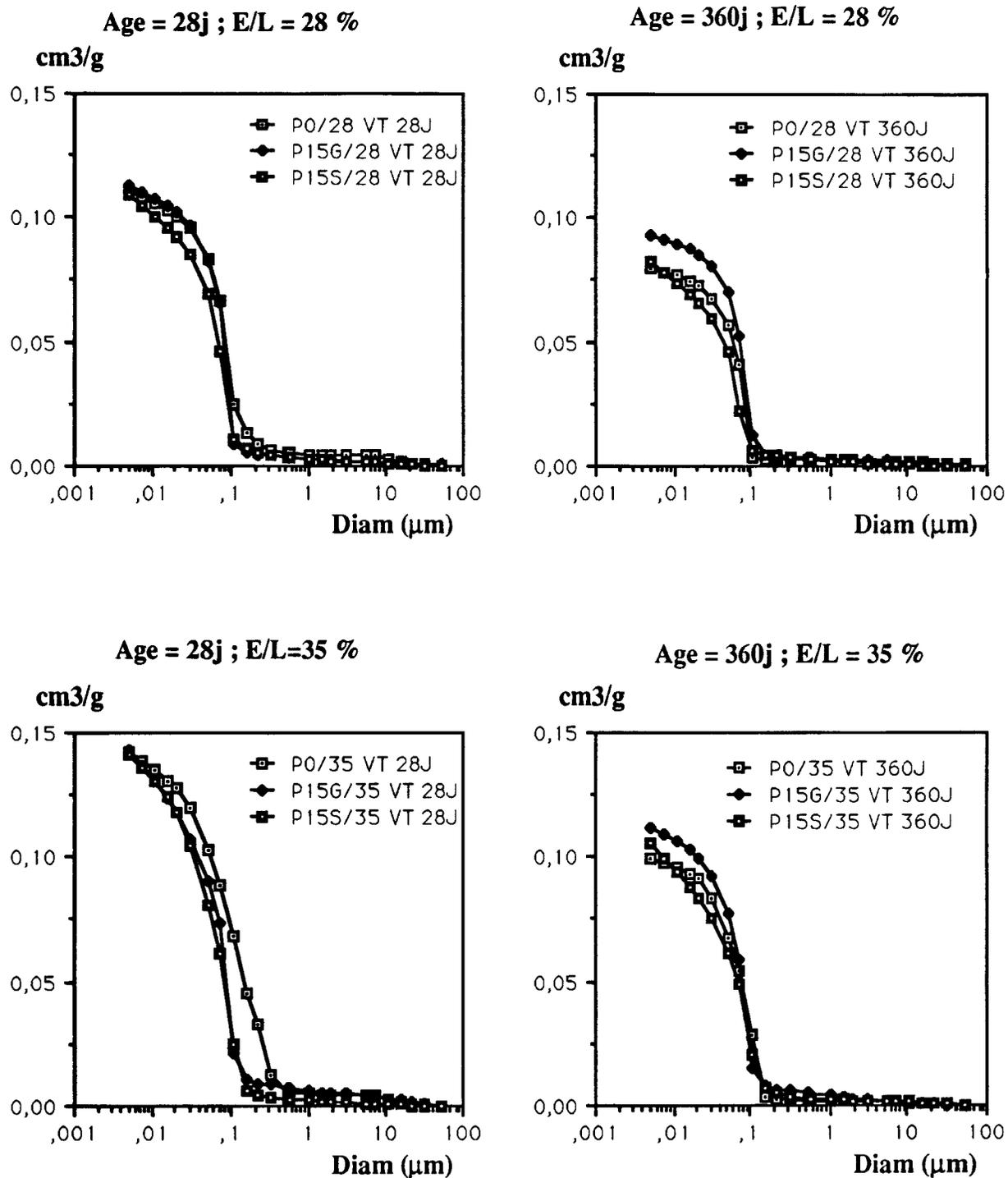


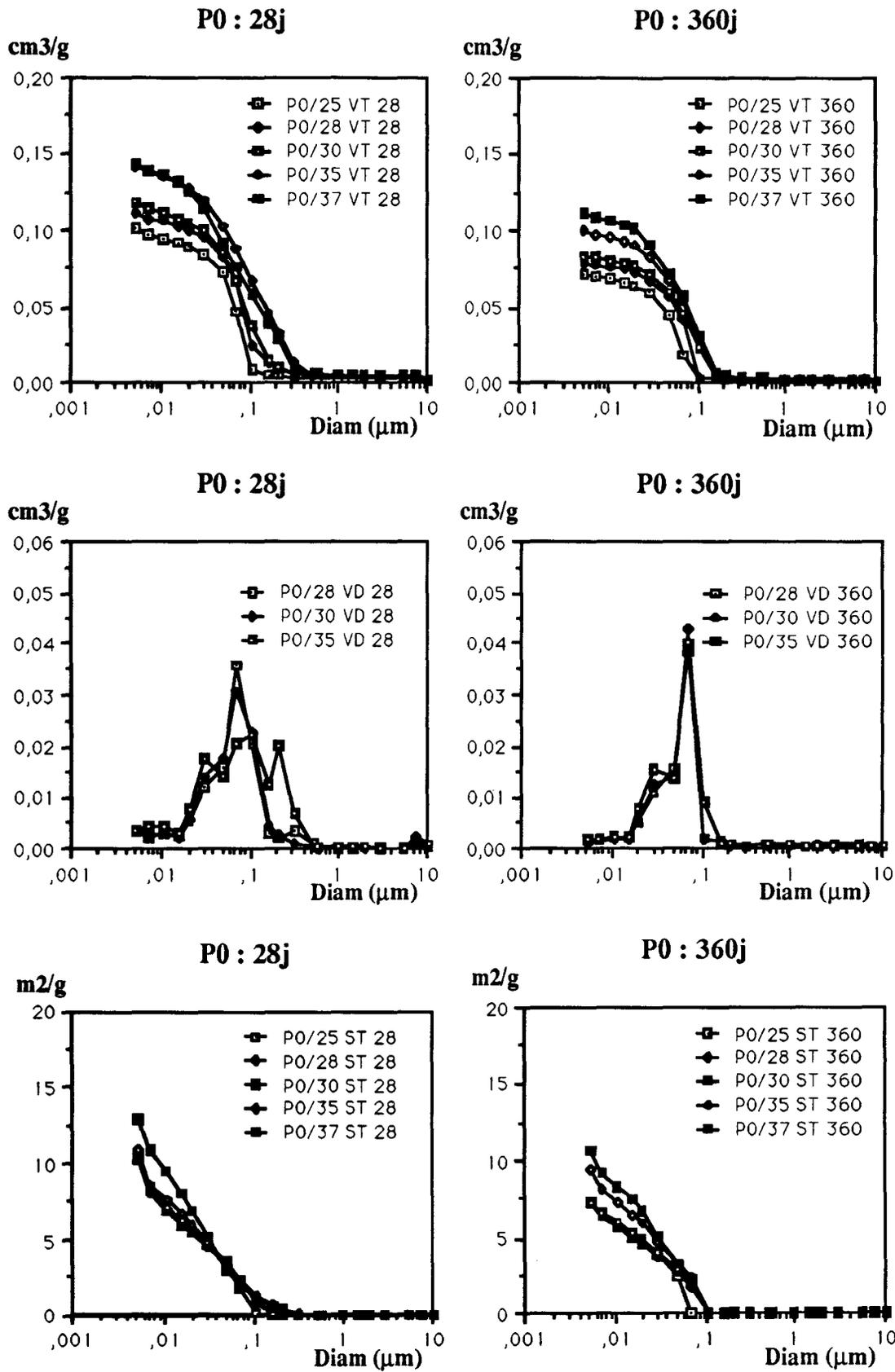
Figure 5.4 - Comparaisons avec l'âge des volumes capillaires (P0-P15G-P15S : E/L=28, 30, 35 et 37 %)



**Figure 5.5** - Comparaisons des volumes cumulés en fonction du diamètre des pores

(P0-P15G-P15S, âge : 28 et 360 j, E/L = 28 et 35 %)

N.B : PX/Y <=> P(%c.v.)/(E/L)



**Figure 5.6** - Evolution avec l'âge du volume poreux total (VT), volume différentiel (VD) et de la surface totale (ST) de la série P0. (E/L=25, 28, 30, 35 et 37 %)

N.B : [P0/X<=>Pâte(0%cv)/(E/L)

#### **V-4- EVOLUTION DE LA TENEUR EN CHAUX LIBRE DES PATES DURCIES**

Le dosage en chaux libre [ $\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ] est effectué selon la méthode dite "Leduc" à l'eau sucrée NF P 15-461 sur des échantillons de pâtes durcies après broyage fin. Comme il s'agit d'un liant hydraté, on dose uniquement la portlandite dégagée des réactions d'hydratation. La figure 5.7 montre l'évolution du taux de portlandite avec l'accroissement de l'âge et de rapport E/L des trois séries P0, P15G, P15S (tableau A3.4, Annexe 3). D'après cette figure, on peut tirer les observations suivantes concernant le taux de portlandite présent dans les pâtes durcies.

- Il augmente avec l'âge puis il diminue pour toutes les séries. Ce qui montre que la portlandite se consomme à long terme.
- Il est plus élevé dans les séries P15G que dans les séries P0. Cela peut être attribué à la présence des cendres sulfo-calciques riches en chaux éteinte qui vient s'ajouter à l'hydroxyde de calcium provenant de l'hydratation du ciment. Si tel est le cas, nous allons nous poser des questions sur le rôle joué par la chaux éteinte présente dans ces cendres ou le risque de sa dissolution.
- En comparant le taux de portlandite de la série P15S par rapport à la série P0, on trouve moins de portlandite dans la série P15S, cela peut s'expliquer par l'enlèvement d'une partie du ciment et donc des réactions d'hydratation en produisant moins de portlandite. Le taux de portlandite est faible par rapport à la quantité de silice présente dans les cendres pour produire des réactions pouzzolaniques.

#### **V-5- EVOLUTION DES PATES DURCIES DANS L'EAU**

Nous avons fabriqué une série d'éprouvette à 3 taux de substitution (0 %-15 %-30 % de cendres sulfo-calciques) et avec E/L=30 %. Cette série a été conservée dans l'eau à 20° C pour étudier certaines caractéristiques telles que la porosité et résistance à la compression ainsi que le gonflement des éprouvettes 4x4x16.

##### **V-5-1- Structure poreuse**

L'évolution de la structuration de la pâte durcie est la conséquence de l'évolution de la formation des produits hydratés. Les figures 5.8 et 5.9 (tableau A3.5, Annexe 3) illustrent le volume poreux et la surface des pores. Une légère augmentation du volume poreux et de la surface totale des pores est apparue à mesure que le taux de substitution augmente. La formation de l'ettringite due à la présence des sulfates dans la cendre en est la cause [51],[52],[53].

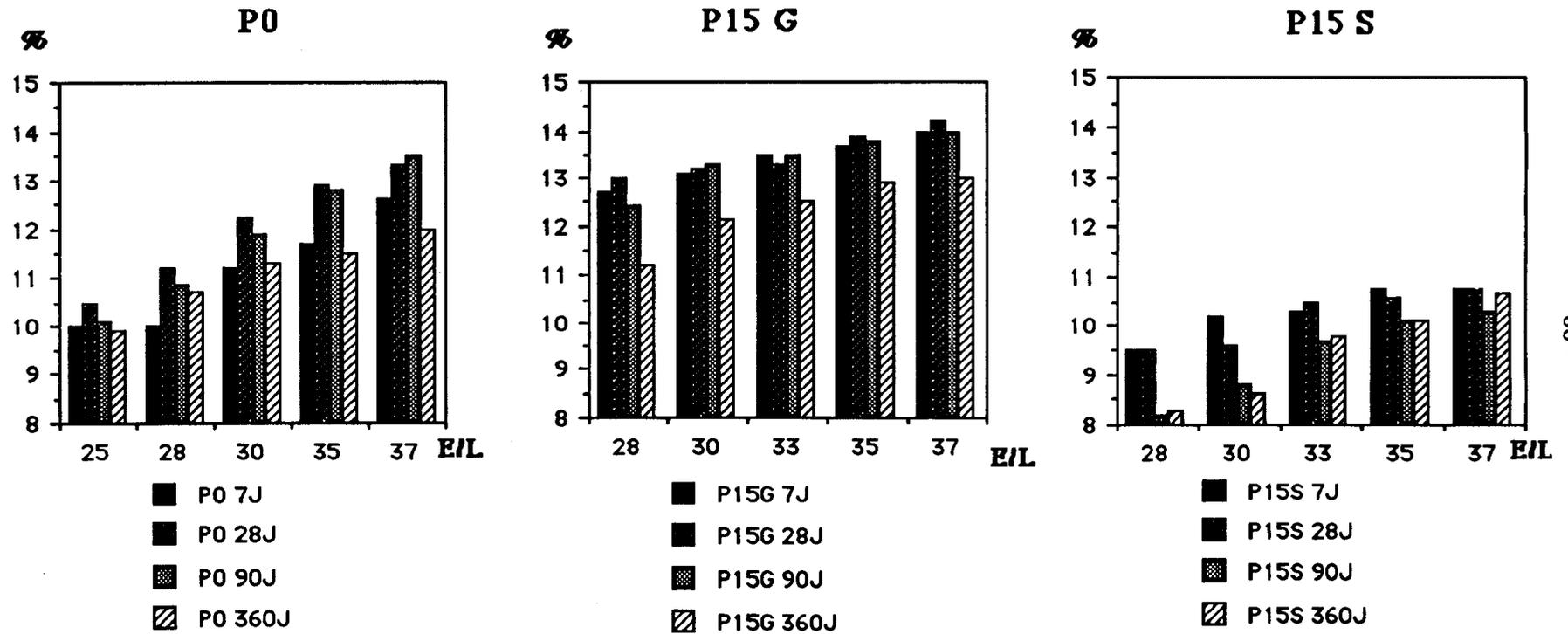
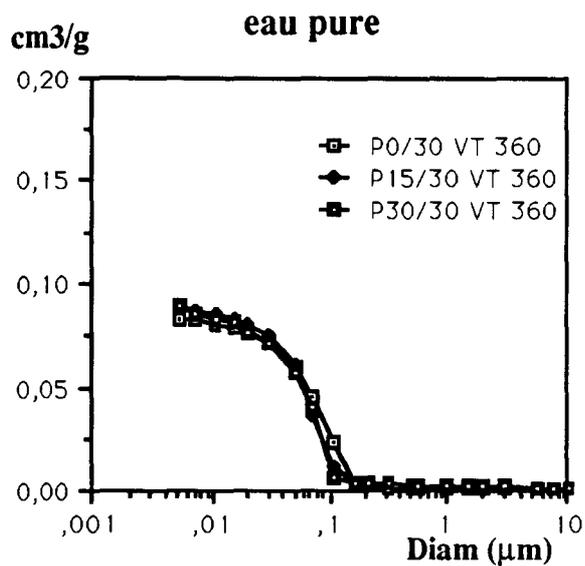
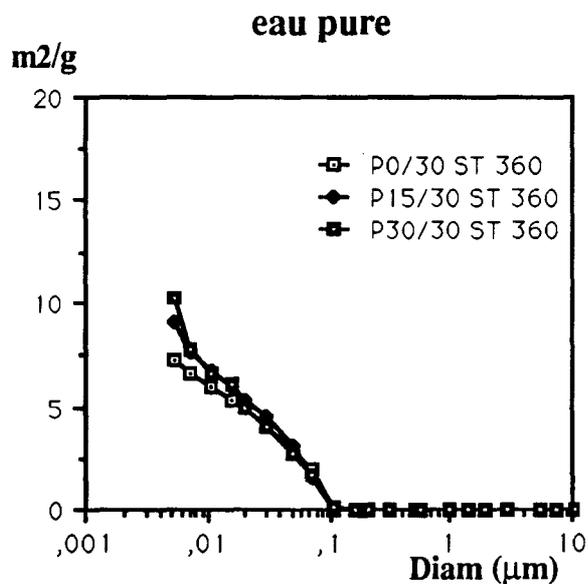


Figure 5.7 - Evolution avec l'âge de la teneur en portlandite des pâtes durcies (Séries: P0, P15G et P15S)



**Figure 5.8** - Volume poreux à 360j (P0, P15G, P30G, E/L=30 %)



**Figure 5.9** - Volume et surface poreuse à 360 (P0, P15G, P30G, E/L=30 %)

N.B : VT(volume poreux total, ST (Surface poreuse total)

### V-5-2- Résistance en compression

L'accroissement du pourcentage de cendres volantes fait baisser la résistance en traction. Par contre la résistance en compression est peu influencée par le taux de substitution et ceci pour un même rapport E/L (figures 5.10 et 5.11, tableau A3.6, Annexe 3).

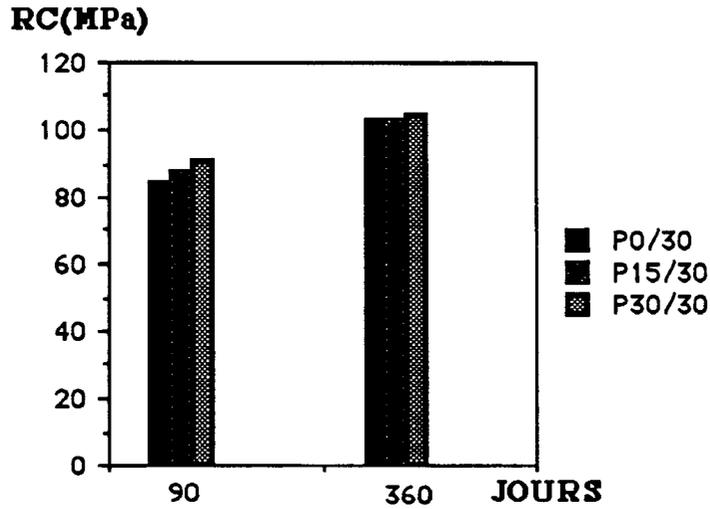


Figure 5.10 - Résistance à la compression (P0, P15G, P30G; E/L=30 %)

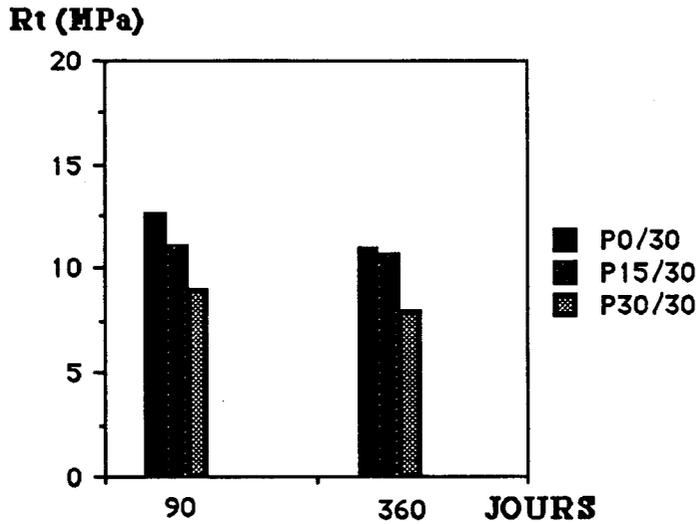


Figure 5.11 - Résistance à la traction par flexion (P0, P15G, P30G; E/L=30 %)

### **V-5-3- Mesures du gonflement et de la variation de poids**

Le gonflement est mieux apprécié dans le cas des éprouvettes 2x2x16 que celui obtenu sur des éprouvettes 4x4x16 de pâtes durcies (conservation dans l'eau régularisée à 20°C) dont nous avons utilisées. Le gonflement est nettement plus important que celui des éprouvettes de mortier (30 % de c.v.-180 j : pâte : 2200  $\mu\text{m}/\text{m}$ , mortier : 573  $\mu\text{m}/\text{m}$  pour la cendre D). Ceci est normal du fait que le sable joue le rôle d'inerte. L'effet des cendres volantes est manifeste dans les pâtes durcies. Entre 15 % et 30 % une différence énorme est apparue au niveau du gonflement et de l'augmentation de poids (figures 5.12 et 5.13, tableau A3.7, Annexe 3). Le gonflement des pâtes est donc associé à un gain de poids (figure 5.13). Nous rappelons aussi que la cendre utilisée pour la réalisation des pâtes durcies n'est pas éteinte à 100 % (écartement des aiguilles = 8mm). Dans le cas où le ciment est substitué par 15 et 30 % de cendres silico-alumineuses, le gonflement est beaucoup moins important (figure 5.12). Il est à noter que la teneur en  $\text{SO}_3$  est de 10,43 % pour les cendres sulfo-calciques et négligeable pour les cendres silico-alumineuses.

Des analyses de rayons X sur des pâtes durcies broyées ont montré la présence de l'ettringite. L'accroissement de la hauteur des pics caractéristiques de l'ettringite est lié au taux de substitution des cendres sulfo-calciques (figure 5.14).

## **V-6- METHODES UTILISEES POUR SUIVRE L'EVOLUTION DE L'ETAT D'HYDRATATION**

Nous avons suivi l'évolution de l'hydratation des trois séries de pâtes durcies mais les résultats seront exposés dans le chapitre suivant où la méthode utilisée sera détaillée. Nous allons nous limiter à quelques analyses minéralogiques.

### **V-6-1- Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique peut servir à mesurer l'état d'hydratation. Elle est apte à mettre en évidence les gels présents notamment les CSH. Sensible aux variations de masse; l'ATG permet de différencier le départ d'eau correspondant à certains produits d'hydratation. La dérivée de la courbe de perte de masse en fonction de la température donne des indications qualitatives. Le départ d'eau non évaporable à différentes températures se traduit par la présence des pics [54]. Les pics qui se trouvent entre 150°C et 380°C correspondent aux silicates de calcium hydratés. Le pic qui se situe entre 380° C et 520° C, représente la décomposition de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le dernier pic est représentatif de la décarbonatation. La figure 5.15 montre une pâte pure P0/30 (âge = 90 j et E/L = 30 %).

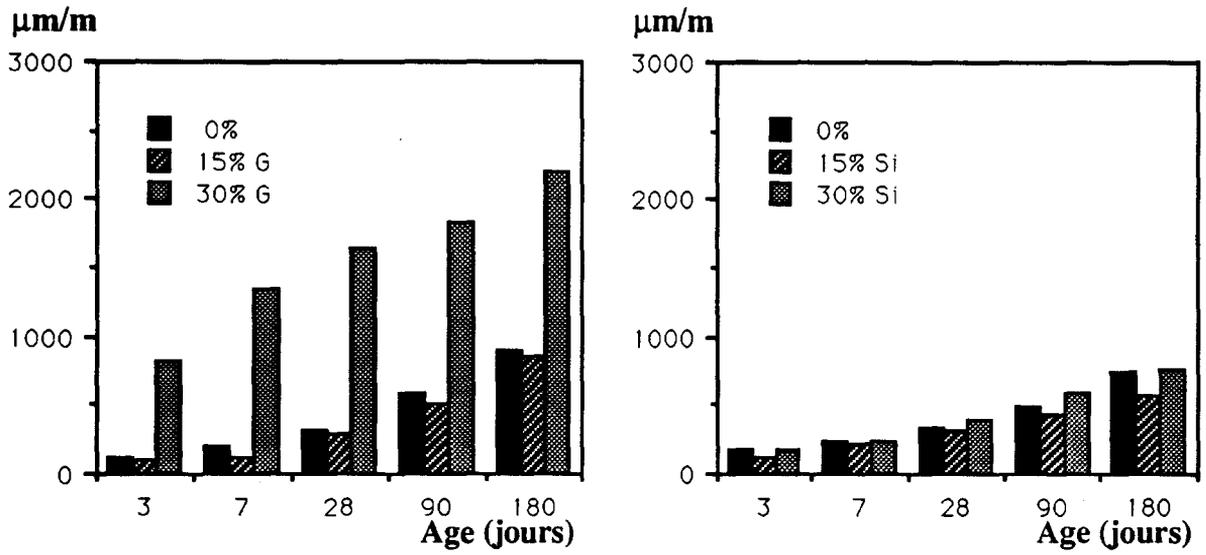


Figure 5.12 - Comparaison avec l'âge du gonflement des éprouvettes 4x4x16 (P0, P15G, P15S, P30G, P30S)

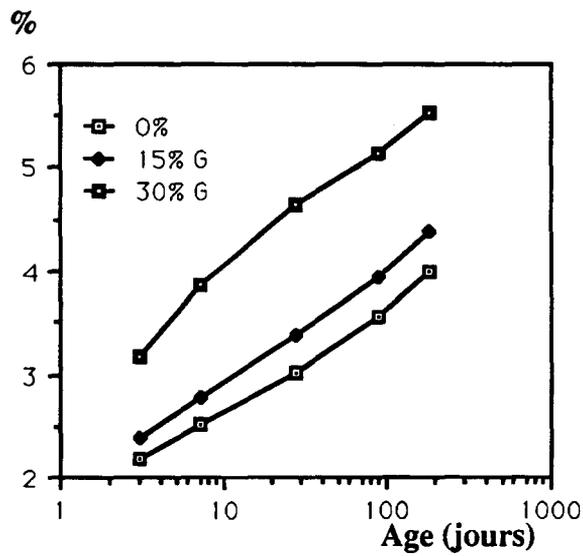
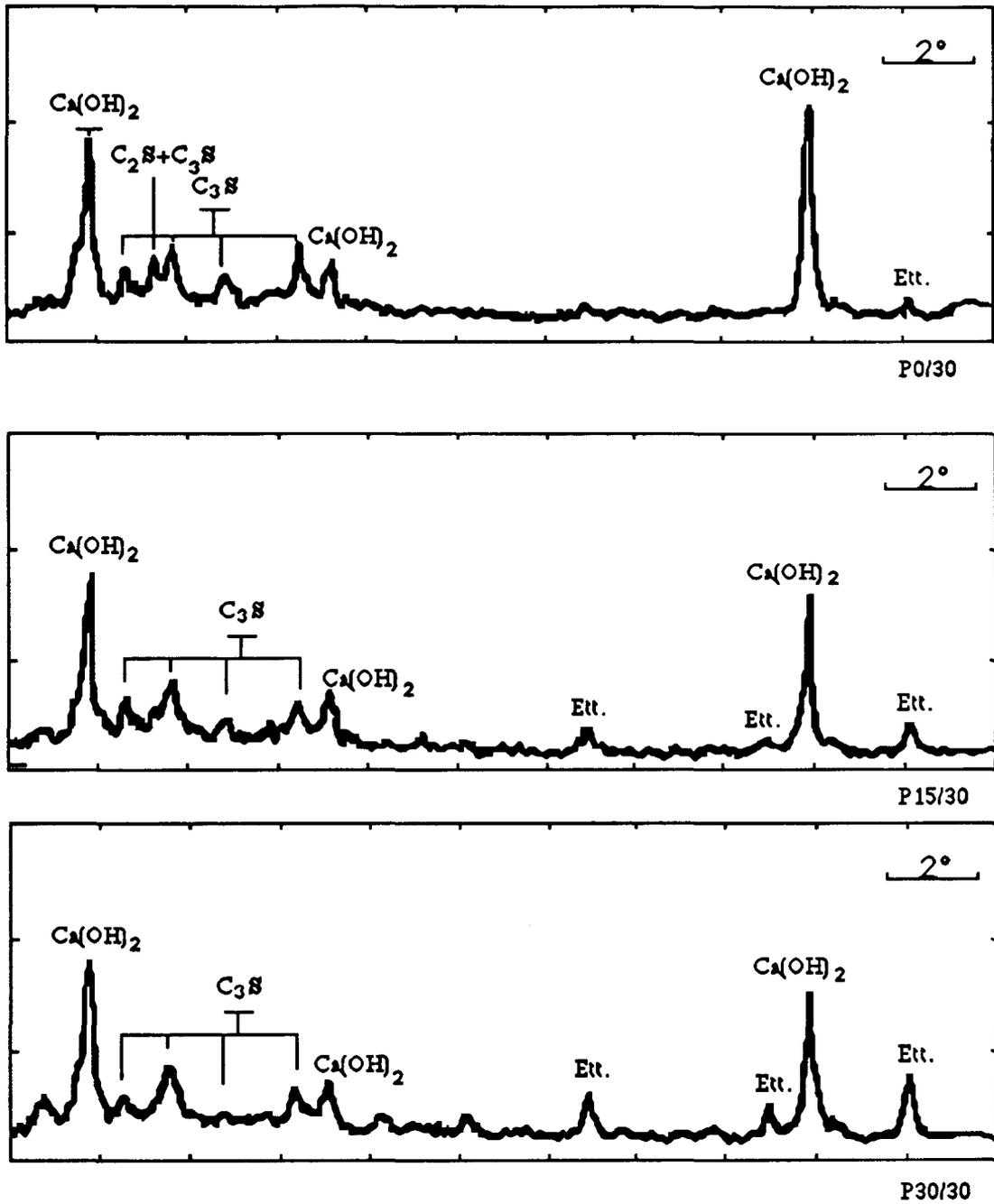


Figure 5.13 - Comparaison avec l'âge de l'augmentation en poids des éprouvettes 4x4x16 (P0, P15G, P30G)



**Figure 5.14** - Diffractogrammes des pâtes durcies dans l'eau sulfatée pendant 360 j  
(P0, P15G, P30G, E/L=30 %)

### V-6-2- Diffraction des rayon X

La diffractométrie permet l'identification des phases cristallines des anhydres. La diminution de hauteur des pics caractéristiques des phases  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  met en évidence la consommation des anhydres avec le temps par hydratation du liant (figure 5.16).

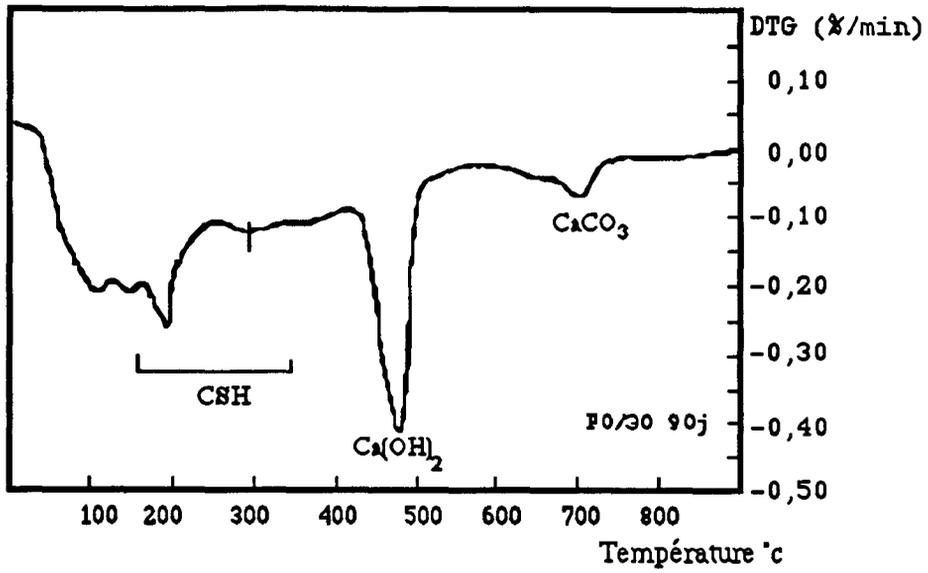


Figure 5.15 - DTG de la pâte durcie : P0/30

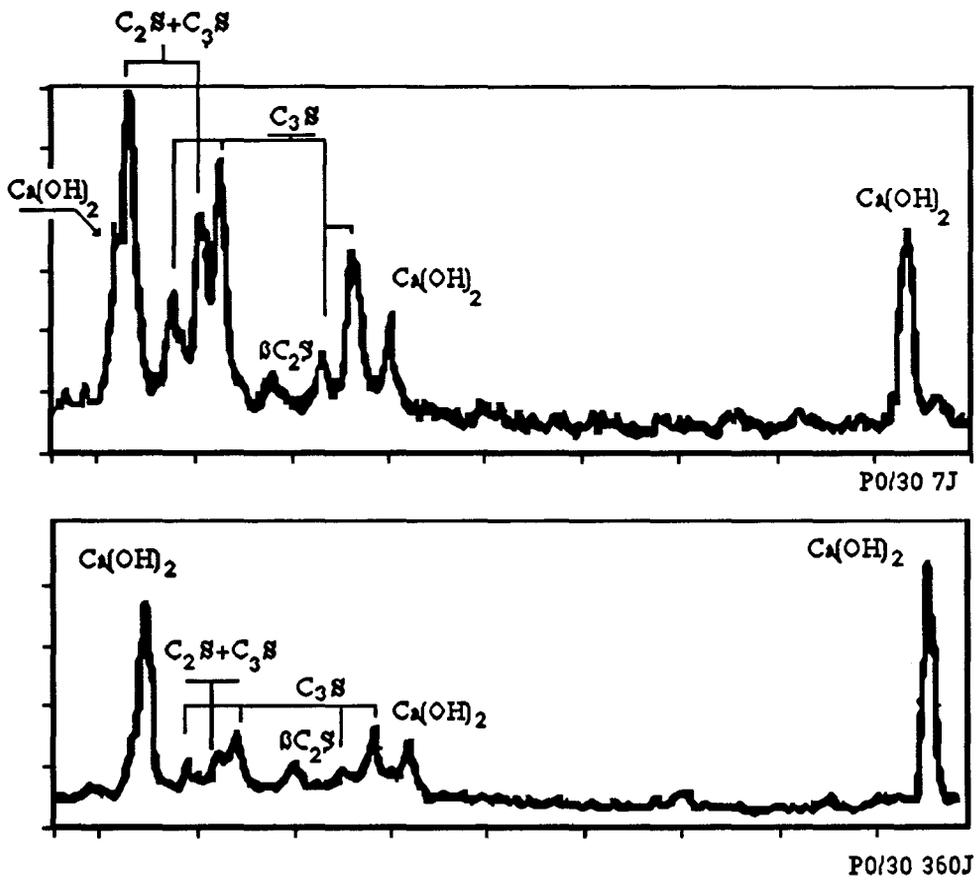


Figure 5.16 - DRX des pâtes durcies pures (P0/30 , âge=7 et 360j)

## V-7- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons suivi l'évolution des caractéristiques des pâtes de ciment pur, et des pâtes d'un liant composé d'un mélange de ciment et de cendres. Les caractéristiques physiques et mécaniques évoluent simultanément, d'où la possibilité de dégager des corrélations entre ces caractéristiques en vue de caractériser un liant hydraulique pur ou composé. Nous allons nous servir de ces résultats expérimentaux dans le chapitre suivant pour caractériser l'évolution des propriétés mécaniques des pâtes durcies en fonction du degré d'hydratation et de la porosité capillaire.

La porosité et la surface totale des pâtes durcies sont plus élevées dans le cas des pâtes mélangées. La proportion du volume de petits pores par rapport au volume de grands pores augmente, en fonction du temps de durcissement plus vite pour les pâtes mélangées que pour les pâtes pures. La comparaison des propriétés des pâtes fabriquées avec la cendre silico-alumineuse à celles fabriquées avec la cendre sulfo-calciques peut permettre à cette dernière de trouver son chemin vers l'emploi avec le ciment. Peu de différences ont été observées au niveau des caractéristiques mécaniques et texturales. La seule grande différence se situe au niveau du gonflement. La cendre sulfo-calcique est beaucoup plus susceptible de provoquer du gonflement.

## Chapitre 6

# CARACTERISATION DES PATES DURCIES PURES ET COMPOSEES : RELATIONS ENTRE L'ETAT D'HYDRATATION, LA POROSITE CAPILLAIRE ET LA RESISTANCE A LA COMPRESSION

*Résumé : Dans ce chapitre, une méthode de caractérisation des pâtes durcies pures et mélangées est proposée. Cette méthode repose sur l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent.*

---

Nous avons montré dans les chapitres 3 et 4 l'intérêt de la connaissance des caractéristiques de la pâte de ciment durcie. L'amélioration des propriétés mécaniques du béton repose sur l'amélioration de la qualité de sa matrice liante. De même, la dégradation de cette dernière due aux facteurs externes et/ou internes signifie la dégradation du béton. De nombreux auteurs ont travaillé sur la caractérisation de la pâte de ciment durcie. Il existe des relations traduisant la résistance en compression d'une pâte durcie en fonction de ses caractéristiques physiques.

Notre objectif dans ce chapitre est de proposer une méthode qui permet de caractériser les pâtes durcies préparées non seulement par un ciment Portland pur, mais aussi par un mélange de ce ciment et des cendres de natures différentes. L'intérêt de cette méthode applicable à d'autres cas que le ciment Portland pur est de faire une comparaison entre un liant composé et un ciment de référence en vue de valoriser les constituants du liant composé. Cette méthode est basée sur la théorie de POWERS et sur les formules proposées par GRANJU pour la caractérisation des pâtes durcies. Nous allons exploiter les résultats expérimentaux du chapitre 5 (Résistance en compression et volumes poreux capillaires). Ces résultats sont obtenus sur les trois séries (P0, P15G et P15S) à partir des liants cités dans le tableau 5.1 du chapitre 5.

Avant de passer à la méthode utilisée et aux résultats expérimentaux, il est très utile de mettre en lumière la théorie de POWERS et la modélisation proposée par GRANJU.

## VI-1- RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

### VI-1-1- Théorie de POWERS

POWERS a étudié les caractéristiques physiques des pâtes de ciment Portland durcies [55],[56]. Il a proposé un modèle de la structure des hydrates. Ces travaux, effectués sur des séries de mortiers, ont été appliqués aux cas des pâtes de ciment. L'ensemble des hydrates qui se développent pour constituer la matrice liante de la pâte durcie est connu sous le nom de "gel". La formule de POWERS indique que la résistance en compression d'une pâte de ciment durcie est liée au rapport X par la relation suivante :

$$R_c = R_g X^s$$

$$\text{Avec } X = \frac{\text{Volume du gel}}{\text{Volume du gel} + \text{Volumes des capillaires}}$$

- $R_g$  représente la résistance maximale des hydrates, elle dépend du ciment utilisé.
- $s$  est une constante caractéristique du ciment.

Cette formule de POWERS est capable de traduire l'évolution des hydrates ou le remplissage des vides par les produits d'hydratation. Pour  $X = 0$ ,  $R_c = 0$ . La valeur  $X = 1$ , correspond à une résistance en compression maximale égale à  $R_g$ . Cette formule attribue donc au gel, le rôle principal du développement de la résistance. Celui ci constitue le matériau liant de la pâte durcie dont les propriétés mécaniques dépendent.

La porosité totale des hydrates est égale au volume totale d'eau évaporable à 105° C. Elle est composée d'une part de la porosité de gel ou de l'ensemble des silicates et des aluminates hydratés, et d'autre part de la porosité capillaire constituée par les espaces vides. Ces espaces sont comblés en fonction du développement du gel. La porosité absolue des hydrates est voisine de 28 % d'après POWERS.

L'augmentation du volume apparent du gel (ou le foisonnement) est caractérisé par un coefficient K. A 100 % d'hydratation,  $K = K_g$  :

$$K_g = \frac{\text{Volume apparent des hydrates totalement hydratés}}{\text{Volume initial des anhydres}}$$

Le coefficient de foisonnement est lié à l'état d'hydratation par la relation suivante :

$$m = \frac{K - 1}{K_g - 1} \quad \text{ou} \quad K = 1 + m.(K_g - 1)$$

avec  $m$  = degré d'hydratation global.

Pour  $m = 0 \Rightarrow K = 1$ .

Pour  $m = 1 \Rightarrow K = K_g$  (hydratation totale).

### **a - Relation entre la porosité capillaire et l'état d'hydratation**

La porosité capillaire est liée à la composition initiale  $T$  et à l'état d'hydratation par l'intermédiaire du coefficient de foisonnement  $K$  selon la relation suivante :

$n = 1 - KT$  : c'est la porosité à un temps de durcissement donné.

avec  $T = \frac{\text{ciment}}{\text{ciment} + \text{eau}}$  en volume.

La porosité capillaire initiale, c'est-à-dire au moment où le ciment anhydre se met en contact avec l'eau, est donnée par la relation :  $n_0 = 1 - T$ . La valeur limite  $T_1$  initiale nécessaire pour qu'à l'état d'hydratation totale, le gel comble tout l'espace disponible ( $n = 0$  et  $K = K_g$ ) :  $n = 0 = 1 - K_g.T_1 \Rightarrow T_1 = 1/K_g$ .

Au bout d'un temps considéré comme infini :

si  $T \leq T_1$ , l'hydratation est complète ( $m=1$ ) et la porosité capillaire est :  $n = 1 - K_g.T$

si  $T > T_1$ , la porosité capillaire est nulle et l'hydratation est incomplète :

$$n = 0 \Rightarrow K = 1/T \Rightarrow m = \frac{(1/T - 1)}{(K_g - 1)}$$

Cette valeur frontière dépend de la nature du ciment.

### **b - Origine de la résistance à la compression**

Les principaux constituants d'une pâte durcie pour un temps de durcissement donné sont : les silicates, la portlandite et les reliquats anhydres. Il est difficile de savoir quelle est la part de chacun de ces constituants dans l'acquisition de la résistance en compression.

D'après la formule de POWERS, le rôle majeur dans l'évolution de la résistance est attribué au gel. Cela veut dire que seul le gel est concerné. GRANJU conclut que la résistance intrinsèque des anhydres ne peut pas être négligée et que la résistance à la compression de la pâte durcie est le résultat de la contribution de l'ensemble du gel et de l'anhydre ( $R_{\text{anhydres}} = R_{\text{hydrates}} (R_g) = R_{\text{max}}$ ). La résistance ultime est égale à une constante quelles que soient les proportions des uns et des autres. Par conséquent, La résistance des hydrates et des reliquats anhydres est du même ordre.

## VI 1-2- Modélisation des pâtes de ciment durcies

La modélisation proposée par GRANJU est basée sur la relation de RYSHKEWITCH qui lie la résistance à la compression à la porosité capillaire[57], [58] :

$$R_c = R_{\text{max}} \cdot e^{-An}$$

$R_{\text{max}}$  : est la résistance ultime atteinte par une pâte durcie. Elle est une caractéristique du ciment utilisé.

$n$  : est la porosité capillaire.

$A$  : est un coefficient traduisant la qualité de la transmission des efforts à travers les grains hydratés.

GRANJU a appliqué cette loi sur des séries des pâtes durcies de ciment Portland. Les résultats expérimentaux ( $\log R_c, KT$ ) ont montré que cette loi peut être représentée sous forme des droites concourantes en un seul point (figure 6.1). Ce point correspond à une résistance ultime et une porosité capillaire nulle. Chaque droite correspond à un temps de durcissement. La pente de cette droite est égale à la valeur du paramètre  $A$ . Elle est d'autant plus faible que les pâtes sont âgées.

La porosité capillaire est liée à la composition initiale et au coefficient  $K$  par la relation :  $n = 1 - KT$  avec  $T = \frac{\text{ciment}}{\text{ciment} + \text{eau}} = \frac{c}{c + e} = \frac{1}{1 + e/c}$  (en volume)  
avec  $e/c = \frac{E}{C}$  (en poids) x  $d_c$  (densité du ciment)

Pour déterminer la porosité capillaire  $n$ , il faut déterminer le coefficient  $K$  qui dépend de l'état d'hydratation. Comme nous allons utiliser les formules proposées par GRANJU pour le calcul de la porosité capillaire, il est nécessaire de détailler la méthode de :

- calcul du degré d'hydratation,
- calcul du coefficient  $K$ .

### a - Calcul du degré d'hydratation

Nous allons appliquer pour le calcul du degré d'hydratation, la méthode proposée par GRANJU [59]. Cette méthode est basée sur la mesure de la proportion d'eau non évaporable par calcination à 1000 ° C d'une pâte durcie, après extraction de l'eau évaporable à l'étuve (105° C). Nous allons la détailler en utilisant les mêmes notations que GRANJU.

La perte de masse au four (H) due au départ de l'eau liée (105° C - 1000° C) des hydrates rapporté à la masse calcinée (C) est égale à la proportion d'eau non évaporable à 105° C d'une pâte durcie. Le degré d'hydratation global est égal au rapport  $(H/C) / (H/C_{(100\%)})$ . La proportion d'eau non évaporable d'une pâte durcie hydratée à 100 % est représentée par  $H/C_{(100\%)}$ . L'ensemble des hydrates est groupé en deux catégories : les silicates hydratés issues des silicates anhydres ( $C_2S$  et  $C_3S$ ) et les aluminates hydratés issus des autres constituants du ciment Portland ( $C_3A$ ,  $C_4AF$  et  $CaSO_4$ ). Les silicates anhydres diffèrent des aluminates anhydres par leur cinétique d'hydratation, leur foisonnement et la quantité d'eau liée qu'ils peuvent fixer. En conséquence, l'état d'hydratation ne peut être caractérisé par un degré d'hydratation global (m). La formule proposée par GRANJU tient compte de cette différence et sa validité est prouvée par la comparaison des résultats obtenus par cette formule avec des mesures faites par ATG. On est donc amené à définir un degré d'hydratation pour les silicates de calcium hydratés (ms) et un degré d'hydratation relatif aux sulfo-aluminates (me).

Les mesures de  $H/C_{(100\%)}$  s'effectuent sur des échantillons ayant durci quelques années sous eau. Ces échantillons sont préparés avec un rapport eau/liant élevé pour assurer une hydratation complète. L'anhydre doit être totalement consommé. Ceci peut être prouvé par des analyses de diffraction des rayons X. Cette mesure effectuée sur une pâte étalon doit servir comme valeur de référence. POWERS a proposé une formule empirique qui permet de calculer la valeur de  $H/C_{(100\%)}$ . Cette formule dépend de la composition potentielle du ciment utilisé.

Le CSH et la portlandite constituent d'après DIAMON [60] respectivement 70 % et 20 % des pâtes hydratées à 100 %. Les aluminates hydratés constituent les 10 % restant. On sait par ailleurs, que le pourcentage des constituants anhydres relatifs aux aluminates hydratés et aux sulfates ( $C_3A$ ,  $C_4AF$  et  $CaSO_4$ ) dépasse généralement 20 %. Cette différence est justifiée par le fait qu'environ la moitié de ces anhydres est capturée dans la masse du CSH et ne contribue donc pas à la formation des aluminates hydratés, selon certaines interprétations [28], [60]. Les sulfo-aluminates et en particulier l'ettringite sont très vite formés. Quelques jours après le gâchage leur degré d'hydratation atteint 100 %.

OLDER et J.SCHUPPSTUHL ont constaté que la valeur  $Hs/Cs_{(100\%)}$  (relative aux silicates) est indépendante du rapport  $C_3S/C_2S$ . Elle est de l'ordre de 20 % sur un mélange de  $C_2S$  et de  $C_3S$ . Cette valeur est deux à trois fois plus faible que celle relative aux aluminates hydratés :  $He/Ce_{(100\%)}$ . Cette dernière doit être constante à partir du moment où les aluminates ont terminé leur formation.

La valeur globale  $H/C_{(100\%)}$  d'une pâte durcie est donc composée de  $Hs/Cs_{(100\%)}$  et de  $He/Ce_{(100\%)}$  avec des proportions distinctes relatives aux silicates et aux aluminates hydratés respectivement. La vitesse d'hydratation des aluminates est très rapide alors que l'hydratation des silicates est ralentie.

On considère par  $C_E/C$  le rapport de la somme des masses calcinées des aluminates anhydres et du sulfate sur la masse total de l'anhydre. Une portion  $\beta$  de cette somme est hydratée à 100% après quelques jours. Pour une pâte durcie pendant un temps supérieur ou égal au temps nécessaire à l'hydratation des aluminates, on peut donc écrire :

$$H/C = m_e \cdot He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C + m_s \cdot Hs/Cs_{(100\%)} \cdot (1 - \beta \cdot C_E/C) \quad (1)$$

A hydratation totale on a  $m_s = m_e = 1$  et on a :

$$H/C_{(100\%)} = He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C + Hs/Cs_{(100\%)} \cdot (1 - \beta \cdot C_E/C) \quad (2)$$

$$\text{D'où : } Hs/Cs_{(100\%)} = \frac{H/C_{(100\%)} - He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C}{1 - \beta \cdot C_E/C} \quad (3)$$

$$\text{D'après (1) on a } m_s = \frac{H/C - (He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C)}{Hs/Cs_{(100\%)} \cdot (1 - \beta \cdot C_E/C)} \quad (4)$$

En remplaçant (3) dans (4), on obtient :

$$m_s = \frac{H/C - He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C}{H/C_{(100\%)} - He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C} \quad (5)$$

Cette formule tient compte des hydrates dont la perte d'eau liée s'effectue entre 105° C et 1000° C. Du fait que les aluminates hydratés sont sensibles à la déshydratation lors d'un séchage à l'étuve à 105° C, il faudrait tenir compte de la portion des aluminates non prise en compte dans la formule (5) à cause de leur déshydratation partielle à 105° C.



Soit (de) le degré de déshydratation des aluminates à la température considérée (105° C) et (ds) celui des silicates à la même température. On donne à (de<sub>∞</sub>) et (ds<sub>∞</sub>), la même signification que précédemment mais pour un temps de durcissement infini. Les hydrates deviennent plus stables à long terme et donc moins sensibles à la déshydratation. La formule (5) devient alors :

$$ms = \frac{H/C - He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C \cdot \frac{(1-de)}{(1-ds)}}{H/C_{(100\%)} - He/Ce \cdot \beta \cdot C_E/C \cdot \frac{(1-de_{\infty})}{(1-ds_{\infty})}} \quad (5a)$$

Une part de la perte totale de masse (105° C à 1000° C) est due à la décarbonatation. Cette portion doit être retranchée de la portion d'eau non évaporable. Si on tient compte de la perte au feu due à la dissociation du carbonate de calcium (PF et PF<sub>∞</sub>), on en tire :

$$ms = \frac{H/C - PF - He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C \cdot \frac{(1-de)}{(1-ds)}}{H/C_{(100\%)} - PF_{\infty} - He/Ce \cdot \beta \cdot C_E/C \cdot \frac{(1-de_{\infty})}{(1-ds_{\infty})}} \quad (5b)$$

Connaissant les valeurs de référence relatives au ciment utilisé et les mesures de H/C et de H/C<sub>(100%)</sub>, cette formule permet de caractériser l'état d'hydratation.

### b - Calcul du coefficient de foisonnement K

Les deux groupes d'hydrates sont caractérisés non seulement par des degrés d'hydratation différents (ms et me) mais aussi par des coefficients de foisonnement différents (Ks et Ke).

Soit V<sub>E</sub>/V : le volume relatif de l'ensemble constitué par les aluminates plus les sulfates.

β<sub>v</sub> : la portion en volume de cet ensemble hydraté à 100 % après quelque jours

$$\Rightarrow Ve = \beta_v \cdot V_E/V$$

Ke<sub>(100%)</sub> : le coef. de foisonnement associé aux aluminates rapidement hydratés à 100 %.

Ks<sub>(100%)</sub> : le coef. de foisonnement associé à l'hydratation du reste de l'anhydre.

Par déduction on a : Vs = 1 - Ve

A partir de quelques jours d'hydratation, le volume de la pâte durcie est composé de :

- des aluminates hydratés à 100% (me=1) : me.Ve.Ke<sub>(100%)</sub>,
- d'une partie des silicates hydratés à 100% : ms.Vs.Ks<sub>(100%)</sub>,
- du reste de l'anhydre : (1-ms).Vs.

Le coefficient de foisonnement global est représentée par la relation suivante :

$$K = V_e.K_{e(100\%)} + V_s(ms.K_{s(100\%)} + 1 - ms) \quad (6)$$

Pour le calcul de  $K_{s(100\%)}$  en fonction de  $K_g$  et de  $K_{e(100\%)}$  :

A hydratation totale :  $K=k_g=V_e.K_{e(100\%)} + V_s.K_{s(100\%)}$

$$\text{d'où : } K_{s(100\%)} = \frac{K_g - V_e K_{e(100\%)}}{V_s} \quad (7)$$

En remplaçant (7) dans (6) on obtient :

$$K = V_e.K_{e(100\%)} + V_s(ms.\frac{K_g - V_e K_{e(100\%)}}{V_s} + 1 - ms)$$

$$K = (V_e.K_{e(100\%)} - V_s).(1 - ms) + ms.K_g \quad (8)$$

### c - Relations: (KT, LogRc)

L'ensemble des points (Log Rc,KT) relatifs aux pâtes durcies s'aligne sur la même droite à un âge donné (figure 6.1). Le paramètre essentiel est la porosité capillaire. L'existence d'une résistance maximale indépendante du temps de durcissement et de l'état d'hydratation est l'un des éléments essentiels de cette modélisation. Cette résistance est une caractéristique du ciment utilisé.

### d - Détermination du coefficient $K_g$

La détermination du coefficient  $K_g$  est nécessaire pour le calcul de  $K$ . Celui-ci peut être obtenu par différentes méthodes. GRANJU l'a obtenu expérimentalement sur une série de pâtes âgées pendant un temps considéré comme infini en traçant la courbe ( Log(Rc) - T ).  $K_g$  est égale à l'inverse de la valeur limite ( $T_1$ ) qui constitue la frontière ou le point de concours de la partie linéaire ascendante avec la partie horizontale passant par les points relatifs à la résistance maximale. Ce point correspond au plus grand rapport E/L offrant une hydratation complète, une porosité capillaire nulle et une résistance ultime (figure 6.2).

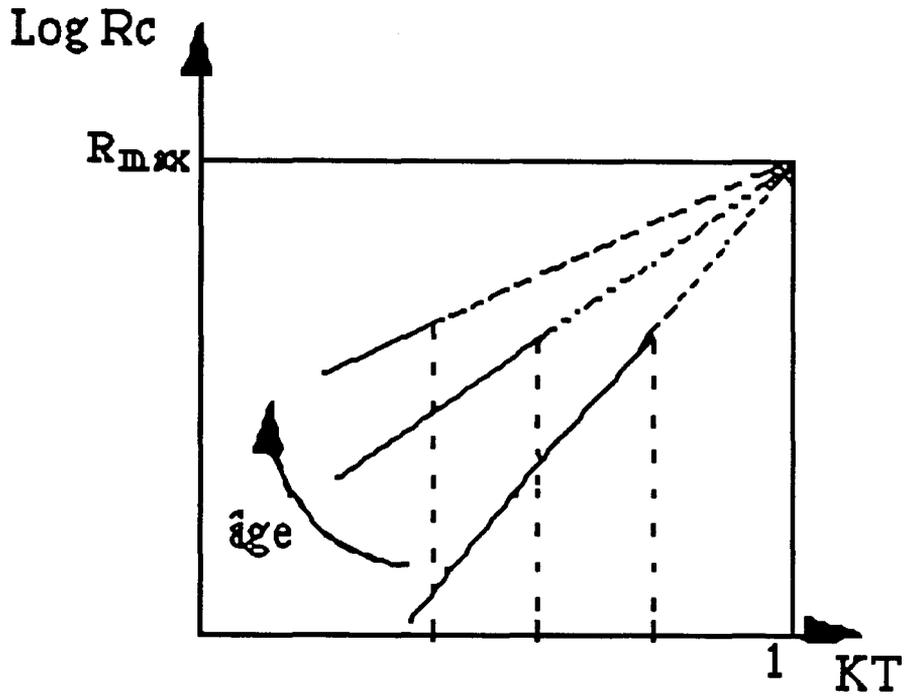


Figure 6.1 - Relations entre  $(1 - n)$  ou  $KT$  et  $R_c$

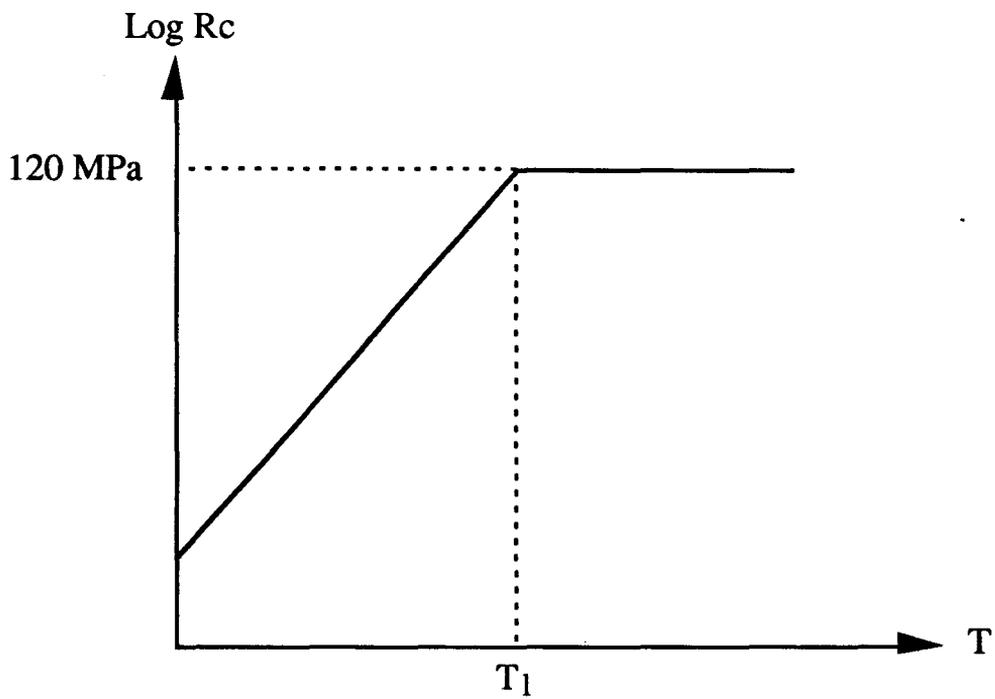


Figure 6.2 - Détermination de la valeur de  $K_g$

( $R_c$  en fonction de  $T$ , pâtes durcies pendant un temps de durcissement considéré comme infini)

Des formules empiriques proposées par POWERS permettent de calculer Kg. Ces formules se basent essentiellement sur la composition potentielle du ciment utilisé et donnent pour les variétés des ciments des valeurs situées entre 2,00 et 2,20. Ces formules ne peuvent être utilisées lorsque le ciment est mélangé avec d'autres sous-produits car la composition de ces liants est à ce moment là inconnue.

## VI 2- METHODE DE CARACTERISATION DES PATES DURCIES PURES ET MELANGEES

Nous avons observé que la porosité capillaire, l'état d'hydratation et la résistance en compression évoluent en fonction du temps de durcissement et de la composition initiale des pâtes durcies. Ces trois caractéristiques sont liées en une seule formule qui est celle de POWERS. La composition initiale intervient dans le calcul du volume des hydrates.

$$R_c = R_g X^s$$

$$\text{Avec } X = \frac{\text{Volume des hydrates (gel)}}{\text{Volume des hydrates (gel)} + \text{Volume des capillaires}} = \frac{V_{\text{hyd.}}}{V_{\text{hyd.}} + n}$$

Pour le calcul du coefficient X, nous avons besoin de déterminer :

- le volume des capillaires par unité de volume (n),
- le volume des hydrates par unité de volume (V<sub>hyd.</sub>).

Nous avons aussi besoin, pour l'application de la méthode proposée, de calculer le degré d'hydratation et éventuellement le coefficient de foisonnement K. Pour cela, nous avons calculé et mesuré les valeurs de référence correspondant à nos liants.

### VI-2-1- Calculs et mesures des valeurs de référence

Les valeurs de référence sont récapitulées ci-dessous :

a - pour le calcul du degré d'hydratation :

H/C<sub>(100%)</sub> : proportion d'eau non évaporable d'une pâte étalon totalement hydratés.

He/Ce<sub>(100)</sub> : proportion d'eau non évaporable relative aux aluminates et aux sulfates.

β : la portion en masse des aluminates et des sulfates rapidement hydratés à 100% après quelques jours du gâchage.

- $C_E/C$  : proportion en masse des aluminates et du sulfate anhydres.  
 $d_e$  : degré de déshydratation des aluminates à la température de l'étuvage.  
 $d_{e\infty}$  : degré de déshydratation des aluminates à la température de l'étuvage d'une pâte ayant durci un temps infini.  
 $d_s$  : degré de déshydratation des silicates à la température de l'étuvage.  
 $d_{s\infty}$  : degré de déshydratation des silicates à la température de l'étuvage d'une pâte ayant durci un temps infini.  
 $PF(<2 \text{ mois})$  : perte de masse due à la décarbonatation.  
 $PF_{\infty>(> 2 \text{ mois})}$  : perte de masse due à la décarbonatation d'une pâte ayant durci un temps infini.

b - pour le calcul du coefficient de foisonnement K :

- $V_E/V$  : proportion en volume des aluminates et des sulfates anhydres.  
 $B_v$  : portion en volume des aluminates et des sulfates hydratés rapidement à 100 %.  
 $K_{e(100 \%)}$  : coef. de foisonnement associé aux aluminates rapidement hydratés à 100 %.

La composition des ciment et des cendres utilisés est donné dans le tableau 5.1.

Le rapport  $H/C_{(100\%)}$  est mesurable sur des échantillons ayant durci un temps suffisamment long pour être complètement hydratés et préparés avec un rapport E/L supérieur à celui nécessaire à l'hydratation parfaite de l'anhydre. La moyenne des mesures effectuées sur des échantillons de pâtes durcies à 40 % d'eau ( $E/L=0,40$ ), âgés d'environ deux ans et demi, ont donné les valeurs suivantes :

	$H/C_{(100\%)}$
P0	: 23,5 %
P15G	: 24,5 %
P15S	: 25 %

POWERS et BROWNYARD [61] ont proposé une formule empirique liée à la composition du ciment, pour le calcul de la proportion d'eau non évaporable d'une pâte durcie pour un temps considéré comme infini.

$$H/C_{(100\%)} = W_n/C = 0,187(C_3S) + 0,158 C_2S + 0,665(C_3A) + 0,213(C_4AF)$$

En appliquant cette formule à notre ciment a (tableau 5.1 ), on trouve une valeur égale à 22,75 %. La différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée est inférieure à 1 %. Nous allons retenir celle issue de nos résultats expérimentaux.

Nous avons adopté les mêmes valeurs ( $C_E/C$ ,  $V_E/V$ ,  $He/Ce_{(100\%)}$ ,  $Ke_{(100\%)}$ ,  $\beta$  ou  $\beta_v$ ,  $de$ ,  $de_\infty$ ) dans le cas où le ciment est substitué à 15 % de cendres volantes. L'incertitude sur ces valeurs a une influence négligeable sur les valeurs calculées de  $m_s$  :

- La valeur  $He/Ce_{(100\%)}$  est toujours associée à  $\beta$  et à  $C_E/C$ , d'après la formule (5b), dans le produit  $He/Ce_{(100\%)} \cdot \beta \cdot C_E/C$ . La variation du produit peut être traduite par un seul facteur, par exemple  $\beta$ . Le fait de prendre  $\beta=55\%$  au lieu de  $65\%$  modifie  $m_s$  de moins de  $1\%$  en valeur absolue [39].
- L'incidence de la variation du produit  $\beta \cdot V_E/V \cdot Ke_{(100\%)}$  sur les valeurs de  $m_s$  calculées peut être négligée [39].
- L'incidence de la variation du degré de déshydratation ( $de$ ) reste aussi faible sur les valeurs calculées de  $m_s$ . Par exemple, prendre  $de=56\%$  au lieu de  $70\%$  en gardant le rapport  $de/de_\infty$  modifie  $m_s$  de  $2$  à  $3\%$  en valeur absolue [39].

Les rapports  $C_E/C$  ainsi que  $V_E/V$  peuvent être calculés à partir de la composition potentielle du ciment utilisé :

Ex: pour le ciment a, on trouve :

$$C_E/C = \frac{C_3A + C_4AF + CaSO_4}{C_3A + C_4AF + CaSO_4 + C_3S + C_2S} \text{ (en masse)}$$

$$C_E/C = \frac{14,06 + 7,46 + 4,85}{14,06 + 7,46 + 4,85 + 39,64 + 27,87} = 0,281\%$$

$$V_E/V = \frac{C_3A + C_4AF + CaSO_4 \cdot 2H_2O}{C_3A + C_4AF + CaSO_4 + C_3S + C_2S} \text{ (en volume)}$$

Connaissant la densité de chacun de ces composés, on a :

$$V_E/V = \frac{14,06/3,03 + 7,46/3,74 + 7,27/2,32}{14,06/3,03 + 7,46/3,74 + 7,27/2,32 + 39,64/3,15 + 27,87/3,31} = 0,317$$

Pour le ciment b, on trouve :

-  $C_E/C = 0,295$

-  $V_E/V = 0,331$

Les valeurs de  $He/Ce_{(100\%)}$  et de  $Ke_{(100\%)}$  dépendent de l'ensemble des aluminates hydratés. Chaque composé de cet ensemble a une valeur de  $Hi/Ci_{(100\%)}$  et une valeur de  $Ke_{(100\%)}$  correspondant à l'état pur. La partie principale est constituée de l'ettringite et de  $C_4(AF)H_{13}$ . La valeur de  $He/Ce_{(100\%)}$  peut être estimée à 0,65 et celle de  $Ke_{(100\%)}$  à 2,4 pour le ciment Portland [39].

La valeur de  $\beta$  ne peut pas être calculée. De plus, on ne sait pas si les sulfates sont piégés dans la même proportion tant pour les aluminates que pour les silicates. Après ajustement et adaptation des valeurs de référence par comparaison de ms calculées et mesurées, GRANJU l'a estimé à 0,65. De même pour  $\beta_v$ , on considère qu'elle est égale à  $\beta$ .

Les courbes de déshydratation de certains sulfo-aluminates effectuées sur des produits purs ont été tracées par LEA. GALLIAS [62] a aussi tracé la courbe de déshydratation de l'ettringite en fonction de la température. On peut, d'après ces courbes, tirer le degré de déshydratation à une température donnée. Mais la valeur obtenue sur un produit pur est un peu différente de la valeur réelle du composé. Avec le temps, les aluminates hydratés deviennent plus stables et le degré de déshydratation diminue. Ces courbes de déshydratation ainsi que l'exploitation des résultats des pâtes durcies effectuées par GRANJU ont permis de dégager les valeurs de  $(de)$  et  $(de_\infty)$ . Nous avons repris ces valeurs en retranchant 5 % de chacune pour correspondre à un séchage à 105° C au lieu de 115° C :  $de = 0,65$  et  $de_\infty = 48,5$ . Les silicates hydratés sont considérés comme insensibles à la déshydratation. La valeur de  $ds$  et de  $ds_\infty$  est égale à 0.

On désigne par **PF**, la perte de masse correspondante à la décarbonatation. D'après les ATG obtenues par GRANJU, elle est de l'ordre de 0,4 % pour les pâtes pures âgées de moins de deux mois et négligeable pour les pâtes dont l'âge est  $\geq 2$  mois. Nous avons tenu compte de la perte au feu des cendres à 1000° C, dans le cas où le ciment est substitué par 15 % de cendres volantes sulfo-calciques ou silico-alumineuses. Cette perte au feu est considérée comme une constante quel que soit l'âge des pâtes :

$$PF \% (\text{pâtes jeunes} : < 2 \text{ mois}) = 0,85.(0,4) + 0,15.(PF \text{ c.v.})$$

$$PF \% (\text{pâtes vieilles} : > 2 \text{ mois}) = PF(\infty) = 0 + 0,15.(PF \text{ c.v.})$$

Pour le coefficient **Kg**, nous allons revenir sur la méthode utilisée pour la détermination de ce coefficient.

	P0	P15G	P15S
H/C <sub>(100%)</sub> :	0,235	0,245	0,25
PF :	0,004	0,0194	0,0128
PF <sub>∞</sub> :	0	0,0159	0,0094
V <sub>E</sub> /V :	0,3365	0,3365	0,3313
C <sub>E</sub> /C :	0,281	0,281	0,295

Les valeurs communes de référence pour toutes les séries sont :  $d_e = 0,65$ ,  $He/Ce_{(100)} = 0,65$ ;  $Ke_{(100 \%)} = 2,4$ ;  $\beta = \beta_v = 0,65$ ;  $ds = ds_{\infty} = 0$ .

### VI-2-2- Méthode de détermination de la porosité capillaire

Nous avons procédé à l'évaluation de la porosité capillaire par deux voies complètement distinctes. La première est purement expérimentale et basée sur des mesures directes de la porosité. La deuxième voie est théorique et basée sur la modélisation des structures des hydrates.

#### a - Porosité mesurée (méthode expérimentale)

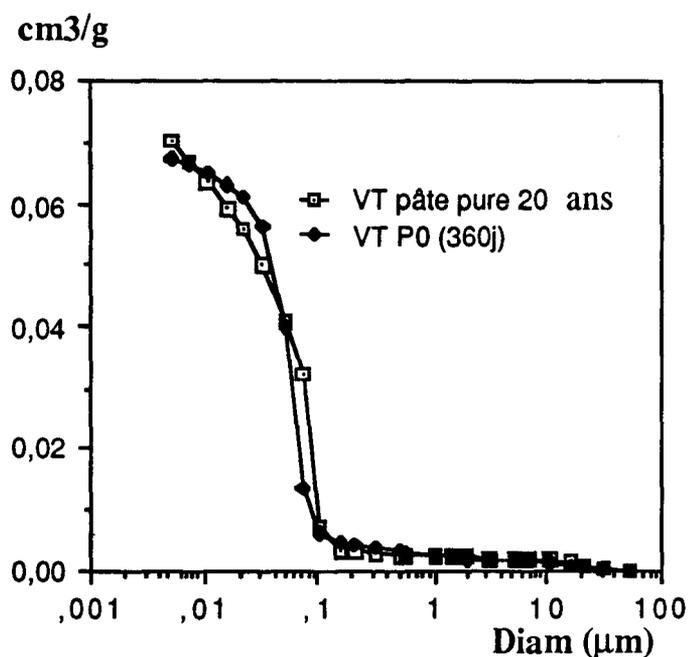
A l'aide d'un porosimètre au mercure, nous avons mesuré la porosité capillaire de nos séries de pâtes durcies. On considèrera par pores capillaires, les pores dont le diamètre est supérieur à 100 Å. Cette frontière entre les pores capillaires et les micropores peut varier entre 10 nm et 250 nm. En tous cas, la différence en terme de volume poreux est très négligeable dans cet intervalle.

La porosité capillaire  $V_p$ , obtenue expérimentalement et exprimée en  $cm^3/g$ , est multipliée par la densité apparente ( $g/cm^3$ ) de l'échantillon pour donner le volume poreux capillaire ( $V_{cap}$ ) par unité de volume. La densité apparente des pâtes durcies est aussi obtenue par le porosimètre au mercure.

$$V_{cap} = V_p(cm^3/g) \cdot d_a(g/cm^3)$$

### a.1 - Vérification sur la pâte de référence

Nous avons comparé la porosité de l'un de nos échantillons correspondant à une résistance ultime égale à 118 MPa et durcie pendant une durée de 1an (P0/25 : 360j) avec un autre échantillon préparé par GRANJU ayant une résistance ultime semblable et âgé de 20 ans. Ces échantillons ont été conservés tout au long de leur durcissement dans l'eau. Par comparaison de la porosité de ces deux pâtes durcies selon le même mode opératoire que nous avons fixé, on peut confirmer que lorsque la pâte durcie atteint la résistance maximale (environ 120 MPa), l'hydratation est terminée et la structure poreuse cesse d'évoluer. C'est la période de stabilisation. Notre pâte durcie peut être considérée comme une pâte de référence (porosité capillaire nulle et résistance ultime) puisqu'elle a la même résistance mécanique et la même structure poreuse qu'une autre pâte durcie pendant plusieurs années et préparée par un autre ciment Portland. (figure 6.3).



**Figure 6.3** - Porosité de deux échantillons de pâtes pures ayant une même résistance maximale.

### a.2 - Correction du volume capillaire expérimentale

Nous allons montrer que la porosité capillaire ou totale, obtenue expérimentalement est influencée par le mode opératoire de préparation de l'échantillon, notamment, le séchage à l'étuve. De ce fait, nous devons effectuer la correction nécessaire pour avoir le volume poreux réel.

Les relations liant la résistance en compression à la porosité capillaire indiquent que la résistance ultime correspond à un volume capillaire nul et ceci quel que soit l'état d'hydratation. Les résultats de GRANJU ont confirmé que pour un ciment Portland, la résistance ne peut pas dépasser une limite supérieure environ égale à 120 MPa. Cette résistance ultime peut varier entre 110 et 120 MPa selon le ciment Portland utilisé.

D'après le mode opératoire que nous avons respecté, nous n'avons pas obtenu une porosité nulle associée à une résistance maximale. Nous attribuons ce volume supplémentaire au mode de séchage à l'étuve. Une déshydratation partielle des aluminates hydratés, sensibles à l'élévation de la température ainsi qu'une microfissuration sont à l'origine de la création d'un volume poreux supplémentaire. La perte de masse d'un même échantillon séché à l'étuve est toujours légèrement supérieure à celle obtenue par un dégazage sous vide, ce qui confirme cette déshydratation plus importante dans le cas de séchage à l'étuve. Par conséquent, il faut tenir compte de la correction du volume poreux obtenue par ce mode opératoire pour avoir le volume réel représentatif de l'échantillon comme pour le calcul du degré d'hydratation.

Nous avons montré l'influence du mode de séchage de l'échantillon sur la porosité en comparant les diagrammes de porosité du même échantillon (P0/25 : 360 j) séché par deux méthodes différentes. La première consiste à extraire l'eau évaporable par séchage à l'étuve à 105° C et l'autre consiste à dégazer l'échantillon sous vide pendant une semaine. On remarque une différence nette de volume poreux selon que l'échantillon a été séché à l'étuve ou dégazé sous vide à température ambiante (figure 6.4). Le volume des pores capillaires supérieur à 20 nm de l'échantillon dégazé sous vide tend vers 0. Cela confirme que la résistance ultime correspond à une porosité capillaire nulle.

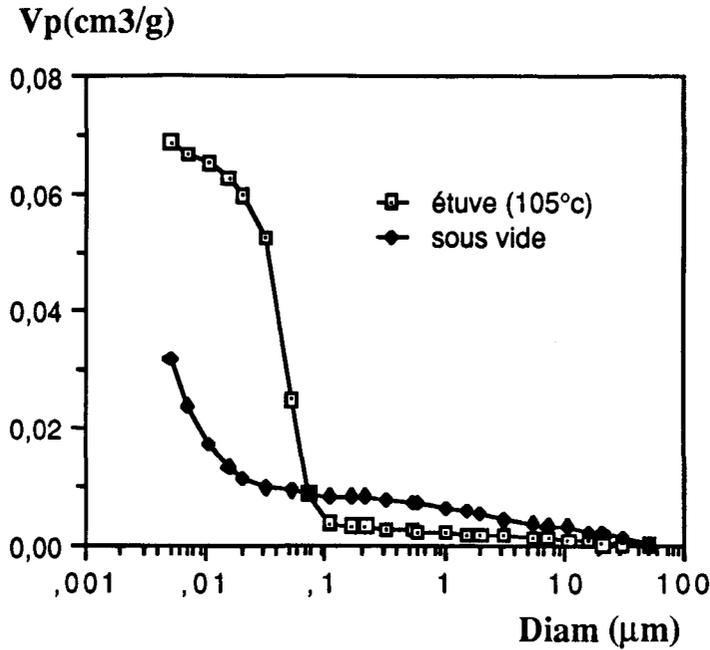


Figure 6.4 - Influence du mode de séchage sur la porosité de la pâte durcie (PO 360 j).

Le séchage à l'étuve assure l'extraction totale de l'eau libre. Du point de vue pratique, cette méthode est plus simple et plus rapide, surtout lorsqu'il s'agit de tester un lot d'échantillons à la même date. Beaucoup d'auteurs l'ont adopté dans la publication de leurs résultats. Les résultats des essais de porosité obtenus par ce mode de séchage sont reproductibles. Contrairement au séchage à l'étuve, les pores larges sont plus altérés par un dégazage sous vide. Les valeurs de porosité obtenues par ce mode de séchage sont plus proches de la réalité mais la quantité d'eau évaporable est moins contrôlée. On peut conclure que chaque mode a ses avantages et ses inconvénients. Nous avons utilisé la première méthode pour comparer l'évolution de la porosité des pâtes durcies. Nous avons tenu compte de la correction nécessaire pour le calcul du volume poreux capillaires tout comme pour le calcul du degré d'hydratation. Le volume capillaire réel est donc égal au volume capillaire mesuré au porosimètre au mercure diminué du volume capillaire minimum correspondant à la pâte de référence (résistance maximale) :  $V_{cap}(\text{réel}) = (V_{cap} - V_{mn})$ . La porosité capillaire mesurée est donc égale :

$$n(\text{mes.}) = (V_{cap} - V_{mn}) \cdot d_a$$

Les aluminates sont hydratés rapidement à 100 %, On considère que le volume capillaire minimum ( $V_{mn}$ ) est une constante pour toutes les pâtes durcies quel que soit l'âge. C'est donc une caractéristique du liant utilisé. L'augmentation de la résistance est donc caractérisée par la diminution de l'écart ( $V_{cap} - V_{mn}$ ) entre le volume capillaire de la pâte considéré et ce volume minimum. Cet écart tend vers 0 lorsque la résistance tend vers  $R_{cmax}$ .

Le volume capillaire minimum est donc le volume capillaire obtenu selon le mode opératoire que nous avons adopté sur des pâtes durcies ayant atteint le stade de la résistance ultime (1 an de durcissement). Nous allons tenir compte de la correction nécessaire lors du calcul de la porosité capillaire pour chaque série de pâtes durcies. Ces pâtes durcies sont préparées avec un rapport E/L faible pour atteindre la résistance maximale rapidement. Il est à noter que le temps nécessaire pour atteindre la résistance maximale est d'autant plus court que le rapport E/L est faible. Ce temps peut être réduit à quelques mois.

Pour les trois séries, nous avons obtenus :

	V <sub>mn</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
P0 :	0,0682
P15G :	0,081
P15S :	0,0707

#### **b - Porosité calculée**

La deuxième voie, basée sur la modélisation de la structure des hydrates, permet d'obtenir la porosité capillaire par calcul en utilisant les formules proposées par GRANJU (5b), (8) et les valeurs de référence correspondant à nos liants.

$$K = (V_e \cdot K_{e(100\%)} - V_s) \cdot (1 - m_s) + m_s \cdot K_g \implies n(\text{cal.}) = 1 - KT$$

#### **VI 2-3- Méthode utilisée pour la détermination de K<sub>g</sub>**

En supposant que la porosité capillaire mesurée est égale à la porosité calculée sur l'ensemble des pâtes durcies pour un temps de durcissement déterminé, on peut tirer la valeur de K<sub>g</sub> :

$$n(\text{mes}) = n(\text{cal}) = 1 - KT \implies K = [1 - n(\text{mes})] / T$$

Comme K est une fonction de m<sub>s</sub> et de K<sub>g</sub> : K = f(m<sub>s</sub>, K<sub>g</sub>), on peut déduire la valeur de K<sub>g</sub>. Cette valeur peut alors être appliquée sur tous les autres temps de durcissement.

#### **VI-2-4- Calcul du volume des hydrates**

Connaissant la composition initiale, le degré d'hydratation de la pâte durcie et le coefficient de foisonnement  $K_g$ , le volume des hydrates est égal à :

$$\text{Volume des hydrates (V}_{\text{hyd.}}) = (1 \cdot V_e \cdot K_e + m_s \cdot V_s \cdot K_s) \cdot (1 - n_0)$$

avec  $n_0$  = la porosité capillaire initiale et  $V_e = \beta_v \cdot V_E / V$

$$1 - n_0 = \frac{1}{(1 + \text{eau/liant})} \text{ (en volume)}$$

### a - Evolution de l'état d'hydratation

Pour le calcul des degrés d'hydratation ( $m_s$ ), nous avons utilisé les formules proposées par GRANJU pour la caractérisation de l'état d'hydratation. Cette méthode, basée sur la mesure de la proportion d'eau non évaporable et qui tient compte de la différence de cinétique d'hydratation des aluminates et des silicates s'applique au cas de ciment Portland.

Le degré d'hydratation est un indice traduisant le bilan des réactions chimiques. Il augmente avec l'âge et le rapport  $T = l/(1+e)$  avec  $l = (\text{ciment} + \text{cendre})$ , (figure A4.1 et tableaux A4.1-A4.2-A4-3, Annexe 4). Le degré d'hydratation est un indice traduisant le bilan des réactions chimiques. Il augmente avec l'âge et la diminution du rapport  $T=l/(1+e)$  avec  $l = (\text{ciment} + \text{cendre})$ . Son accroissement avec la durée du durcissement est d'autant plus remarquable que le rapport  $T$  est plus faible.

## VI-3- APPLICATION DE LA METHODE DE CARACTERISATION AU CAS DE CIMENT PORTLAND PUR

En traçant la courbe  $R_c = R_c(X)$ , on obtient une courbe logarithmique sur laquelle s'ordonnent les points expérimentaux relatifs à des séries des pâtes durcies à plusieurs âges (de 7 à 360 j).

$$\text{avec } X = \frac{V_{\text{hyd.}}}{V_{\text{hyd.}} + n(\text{cal.})}$$

$$V_{\text{hyd.}} = (1 \cdot V_e \cdot K_e + m_s \cdot V_s \cdot K_s) \cdot (1 - n_0)$$

$$n(\text{mes.}) = (V_{\text{cap}} - V_{\text{mn}}) \cdot d_a$$

Cette courbe représentative des pâtes pures de ciment Portland confirme :

- la validité de la formule de POWERS qui lie la résistance, à la fois au volume des hydrates et à la porosité capillaire,
- une fois de plus l'existence d'une résistance ultime caractéristique du ciment utilisé (figure 6.5).

*L'utilité de cette représentation graphique est qu'elle permet de traduire l'évolution de la résistance en fonction des caractéristiques mesurables (porosité capillaire et degré d'hydratation) des pâtes durcies et ceci quel que soit le temps de durcissement. Elle représente l'histoire de l'évolution de durcissement depuis le début du durcissement jusqu'à l'âge de maturité finale.*

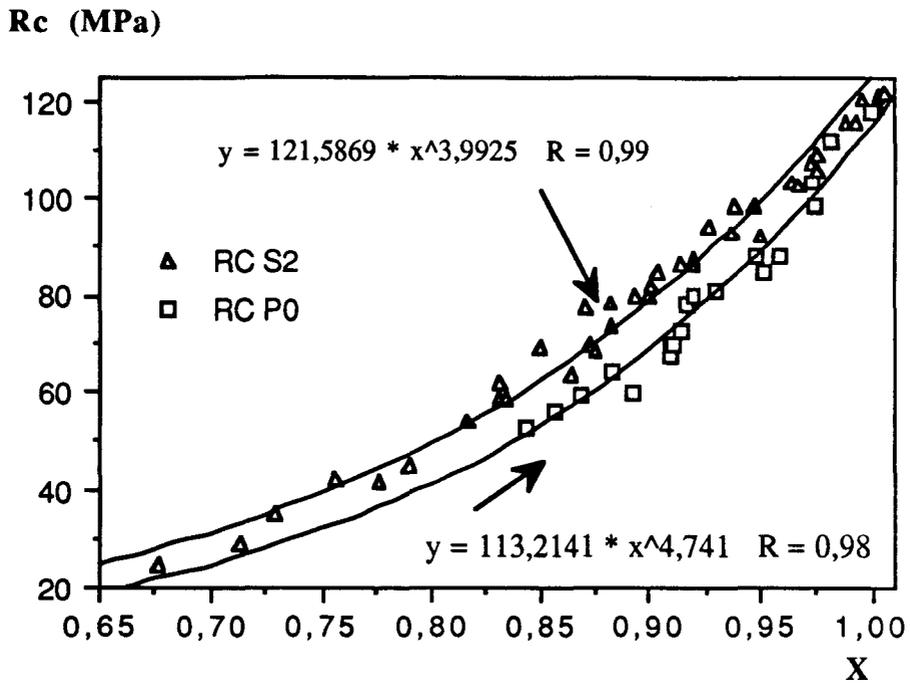
La variation des valeurs exactes de  $K_g$  et de  $m_s$  n'a pas beaucoup d'influence sur le rapport  $X$  car ces deux paramètres se trouvent à la fois dans le numérateur et le dénominateur. Par contre, la valeur de  $V_{mn}$  doit être obtenue avec soin car c'est une valeur principale de référence.

Nous avons appliqué la formule de POWERS à des résultats trouvés par GRANJU sur des pâtes durcies pures âgés de 4 à 150 j (Série : S2) pour comparaison avec nos résultats (figures 6.5 et 6.6, tableau A4.1). La porosité capillaire a été calculée et non pas mesurée comme nous l'avons fait pour nos essais. Pour chaque ciment, nous avons utilisé ses valeurs propres de référence. Cette comparaison confirme aussi la validité de cette loi et sa capacité de décrire l'évolution des caractéristiques du ciment Portland. La différence entre ces deux courbes est due à la différence de la composition potentielle qui est plus riche en  $C_3S$  dans le cas de ciment utilisé par GRANJU (49 % au lieu de 39,6 %). Cela se traduit par une différence de caractéristique physiques et donc mécaniques. La partie inférieure de la courbe (Série : S2) représente des pâtes durcies fabriquées avec un rapport  $E/L$  très élevé. Ces pâtes ont été réalisées dans des moules étanches à cause de la consistance liquide des pâtes.

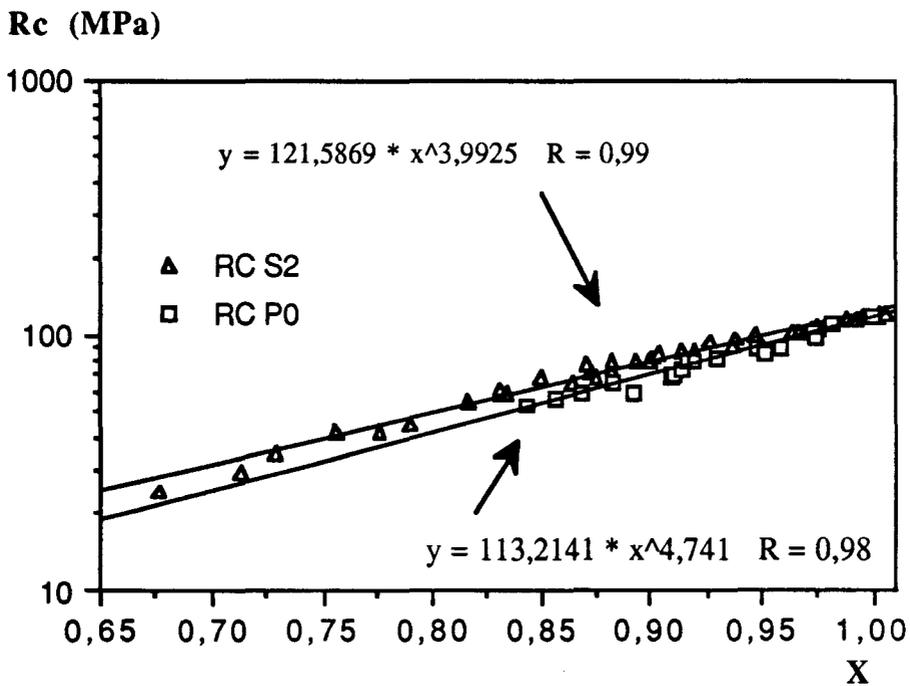
### **VI-3-1- Validation de la méthode et des formules utilisées**

Pour l'obtention de la valeur de  $K_g$ , nous avons utilisé la méthode proposée dans ce paragraphe. En égalant la porosité mesurée à la porosité calculée, on peut tirer les valeurs de  $K_g$  sur une série d'éprouvettes correspondant à un temps de durcissement donné (ex : 360 j pour la série P0). Ces valeurs se situent dans le même intervalle des valeurs qui découlent des équations empiriques de POWERS. Nous avons retenue une valeur moyenne égale à 2,01 pour notre ciment Portland.

En utilisant la même valeur de  $K_g$  pour tous les temps de durcissement et en traçant les valeurs de porosités calculées et mesurées sur l'ensemble de nos échantillons de la série P0 à tous les âges, nous pouvons constater qu'il existe une ressemblance entre ces valeurs, ce qui confirme la validité des deux méthodes utilisées (figure 6.7, tableau A4.1). L'obtention de la porosité capillaire par deux voies distinctes confirme la validité des formules proposées par GRANJU.



**Figure 6.5** - Comparaison de nos résultats obtenus sur pâtes pures avec ceux de GRANJU ( $R_c$ ,  $X$ )  
(Séries : P0 et S2)



**Figure 6.6** - Comparaison de nos résultats obtenus sur pâtes pures avec ceux de GRANJU  
(Séries : P0 et S2,  $R_c$  : échelle Logarithmique).

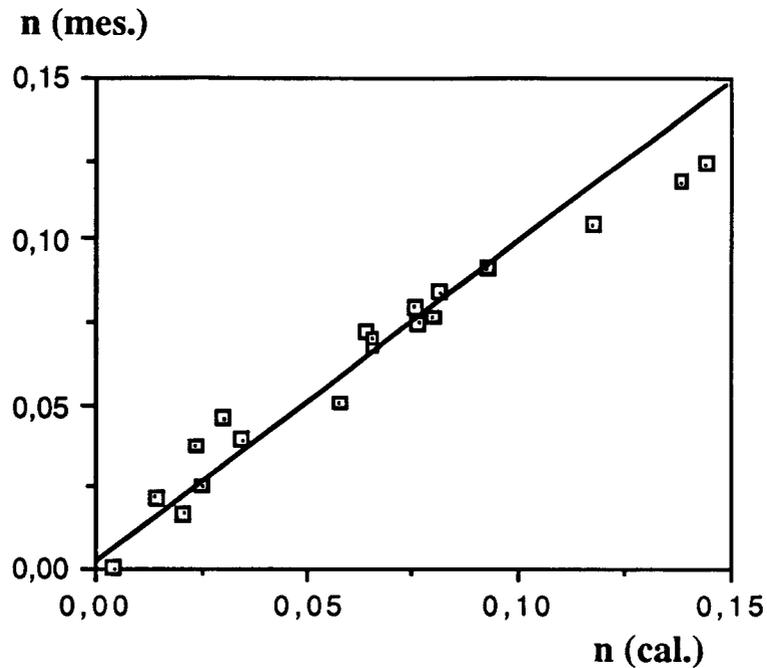


Figure 6.7 - Comparaison des porosités calculées mesurées (Série : P0)

#### VI-4- EXTENSION DE LA CARACTERISATION AU CAS DES PATES DURCIES MELANGEES

L'application de cette formule aux cas des pâtes durcies fabriquées par un liant composé de 85 % de ciment Portland et de 15 % de cendres volantes sulfo-calciques et silico-alumineuses respectivement a un double objectif :

- d'une part , vérifier si cette formule est applicable à d'autres cas que le ciment Portland pur,
- d'autre part, tester l'influence de l'introduction des cendres volantes sur les caractéristiques des pâtes durcies.

En suivant la même procédure que pour le ciment pur, nous avons déterminé les valeurs de références mesurées et calculées correspondant aux cas des ciments substitués, notamment la proportion maximale d'eau non évaporable et le volume minimum des capillaires associé à la résistance ultime. Ces deux valeurs de références ont été déterminées expérimentalement et dans les mêmes conditions que pour le cas du ciment Portland. La valeur de  $K_g$  a été obtenue de la même manière que pour la série P0 en supposant que la porosité calculée est égale à la porosité mesurée et en prenant la moyenne des valeurs obtenues pour un temps de durcissement donné. Dans le cas des séries P15G et P15S, les lots d'éprouvettes relatifs aux différents temps de durcissement ont été préparés à différentes échéances, ce qui peut avoir une influence sur les

caractéristiques du ciment utilisé et donc sur le coefficient  $K_g$ . Ainsi, les valeurs de  $K_g$  obtenues par cette méthode peuvent varier. Nous avons choisi le temps de durcissement qui donne des valeurs homogènes de  $K_g$ . Seules les valeurs ( $C_E/C$ ,  $V_E/V$ ,  $d_e$  et  $d_\infty$ ) ont été conservées dans le cas du ciment substitué.

Il semble que la théorie de POWERS soit applicable à un domaine plus vaste que celui du ciment Portland. La porosité capillaire et le volume des hydrates sont deux paramètres dont dépend tout liant hydraulique. La comparaison de la courbe de la série P0 par rapport à la courbe de la série P15G montre que pour un même rapport  $V_{hyd} / (V_{hyd} + n(cal.))$ , on a une résistance plus élevée dans le cas des pâtes pures (figure 6.8, tableau A4.2, Annexe 4). Cette différence décroît avec le temps. Nous estimons que cela peut être dû à une modeste activité pouzzolanique qui donne son effet tardif avec le temps.

Cette interprétation est renforcée par les résultats obtenus sur les éprouvettes de mortier avec substitution du ciment par 15 % de cendres sulfo-calciques. Nous avons observé le même phénomène, c'est à dire, un redressement de la résistance à long terme.

Une comparaison de la courbe (séries : P0) avec la courbe (séries : P15S) (figure 6.9, tableau A4.3, Annexe 4) indique que quel que soit le rapport X, la résistance des pâtes durcies (séries : P15S) est toujours inférieure à celle des pâtes pures. Contrairement aux cas des pâtes (séries P15G), cette différence reste toujours constante même à l'état final.

Rc (MPa)

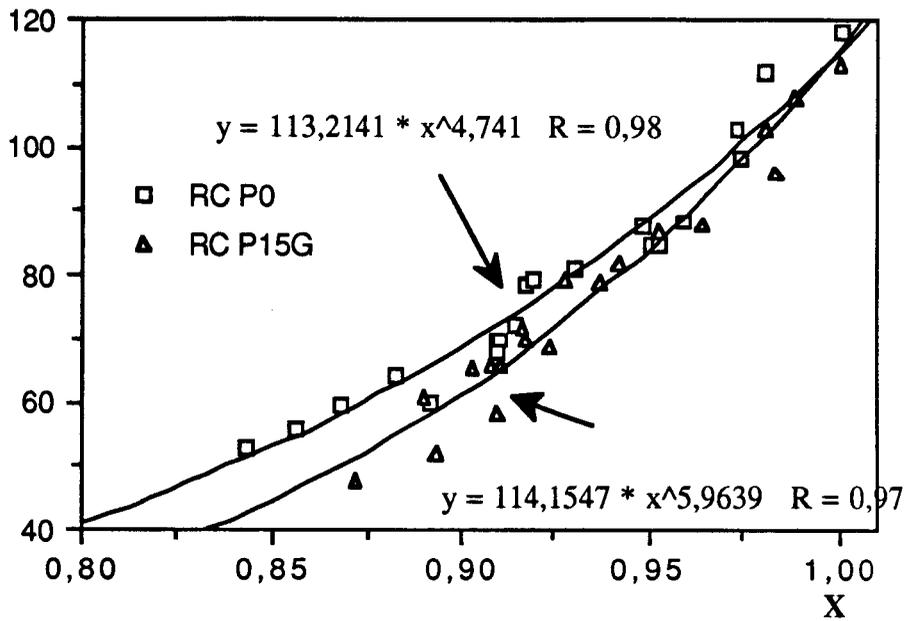


Figure 6.8 - Comparaison des courbes caractéristiques des pâtes durcies (Séries : P0-P15G)

Rc (MPa)

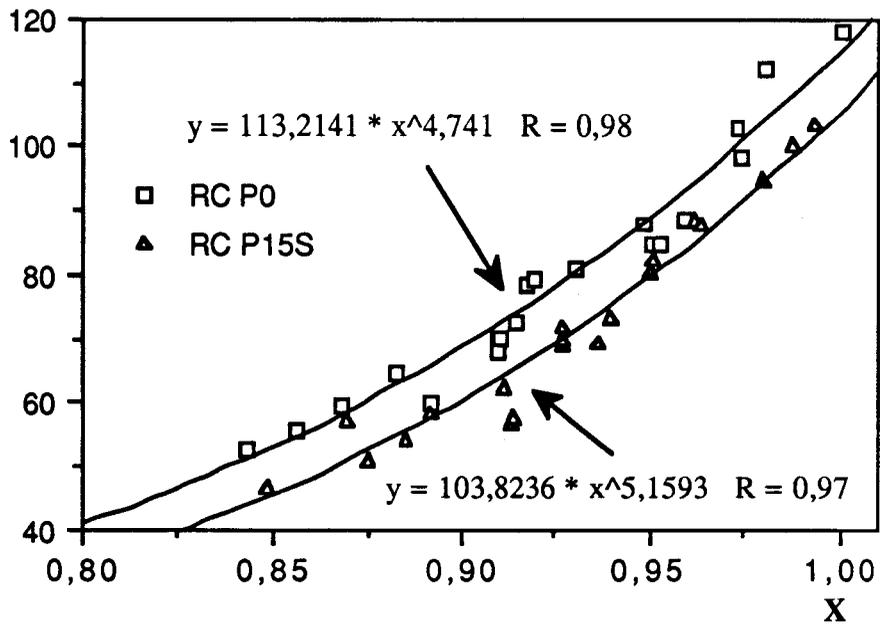


Figure 6.9 - Comparaison des courbes caractéristiques des pâtes durcies (Séries : P0-P15S)

## **VI-5- APPLICATION DE LA METHODE AU CAS D'UN MELANGE DE CENDRES SULFO-CALCIQUES ET SILICO-ALUMINEUSES AVEC LE CIMENT PORTLAND**

Nous avons jusqu'à ce stade, étudié l'influence de la substitution du ciment par la cendre silico-alumineuse et par la cendre sulfo-calciqque sur les caractéristiques des pâtes durcies. Nous avons constaté, d'après nos résultats, que le taux de substitution de cette dernière est limité à cause de sa responsabilité du gonflement observé sur les éprouvettes de pâtes durcies et de mortiers. Ce gonflement devient important lorsque cette limite est dépassée. D'un autre coté, nous n'avons pas observé, à travers la substitution du ciment par la cendre silico-alumineuse, un rôle plus actif de cette cendre ou des caractéristiques de pâtes durcies meilleures que celles trouvées avec la cendre sulfo-calciqque mis à part le gonflement. Ces deux cendres sont différentes par leur composition chimique : la cendre silico-alumineuse est riche en silice, alors que la cendre sulfo-calciqque est riche en chaux éteinte. Nous nous sommes posé les questions suivantes :

- Quelle est l'influence du mélange de ces deux cendres sur les caractéristiques de la pâte durcie ?
- Y a-t-il une action pouzzolanique due à la présence de la chaux et de la silice et donc une contribution de ce mélange à l'hydratation et au durcissement ?

Si tel est le cas, ces deux cendres seraient complémentaires et le taux de substitution par ces cendres serait moins limité.

### **VI-5-1- Résultats de la série P15G-15S**

Dans le but d'étudier l'effet du mélange de ces deux cendres différentes qui ont été utilisées séparément, nous avons réalisé une série de pâtes durcies notée (P15G-15S) avec un taux de substitution égal à 30 % de cendres volantes constituées de 50 % de chaque cendre. Les essais et mesures de caractéristiques physiques et mécaniques ont été effectués de la même manière que pour les séries précédentes.

La composition en oxyde du ciment (b) et des cendres est donnée dans le tableau 5.1. Les éprouvettes ont été fabriquées pour des essais à trois temps de durcissement différents : 28, 56 et 90 jours.

Pour chaque temps de durcissement, quatre rapports E/L ont été étudiés : 28, 33, 35 et 37 %.

Nous allons nous servir, encore une fois, de la formule de POWERS et des formules proposées par GRANJU pour évaluer ce liant composé de ciment Portland et de deux cendres différentes. La méthode d'évaluation que nous proposons est basée sur la comparaison des courbes d'évolution des caractéristiques des liants étudiés. Nous avons appliqué la formule de POWERS au cas de de la série P(15G-15S) en utilisant les valeurs de référence correspondant à ce liant et obtenues selon les mêmes modes opératoires :

- $H/C(100\%)=0,251$
- $PF(<2\text{ mois})=0,0283$
- $PF(>2\text{ mois})=0,0253$
- $CE/C=0,2955$
- $VE/V=0,3313$
- $de=0,65, de(\infty)=0,485$

Par comparaison de la courbe expérimentale obtenue sur ce liant avec la courbe de la série P0, nous pouvons conclure qu'il existe une ressemblance entre ces deux courbes et que, le mélange des cendres possède un effet bénéfique au point de vue résistance à la compression. Pour un même rapport X, la résistance à la compression est légèrement supérieure dans le cas de la série P15G-15S à celui de la série P0. L'activité de ce mélange se manifeste par sa capacité à remplacer l'effet de la partie du ciment enlevé (figure 6.10, tableau A.4.4, Annexe 4). Pour vérifier l'effet pouzzolanique de ce mélange, nous avons effectué des préparations des pâtes durcies avec des mélanges de cendres et des comparaisons de leurs différentes caractéristiques (Annexe 4).

La comparaison du volume capillaire obtenue théoriquement par la formule ( $n = 1 - KT$ ) et expérimentalement par le moyen de la porosimétrie au mercure en respectant toujours les mêmes conditions opératoires confirme, une fois de plus, la validité de ces deux méthodes (figure 6.11, tableau A4.4, Annexe 4). On peut aussi déduire que la formule de POWERS qui réunit les trois caractéristiques des pâtes durcies est aussi applicable même avec un taux de substitution atteignant 30 % de cendres volantes.

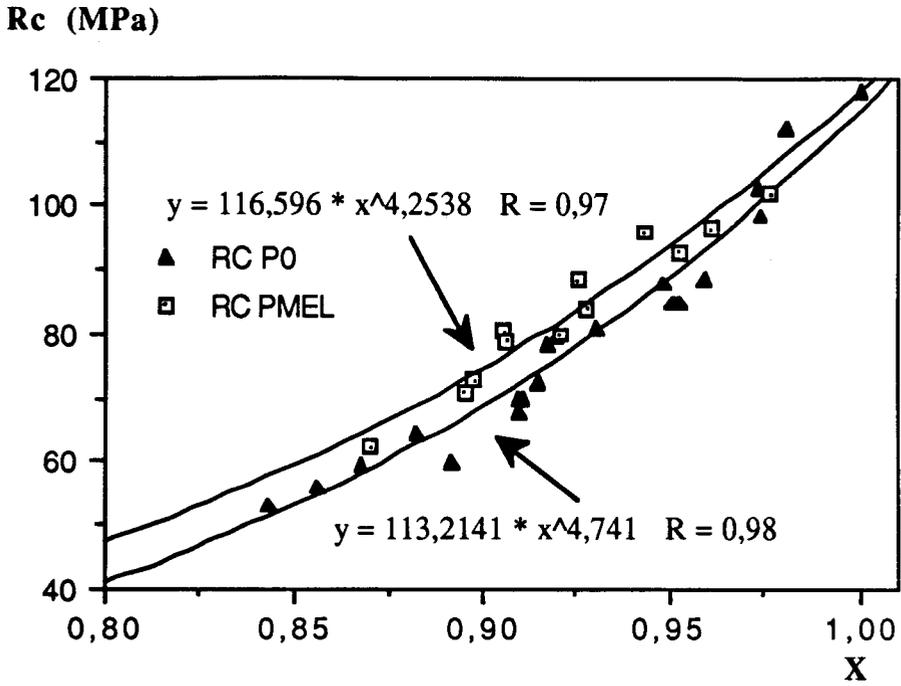


Figure 6.10 - Courbes caractéristiques du mélange : P15G-15S et de P0 ( $R_c$  , X)

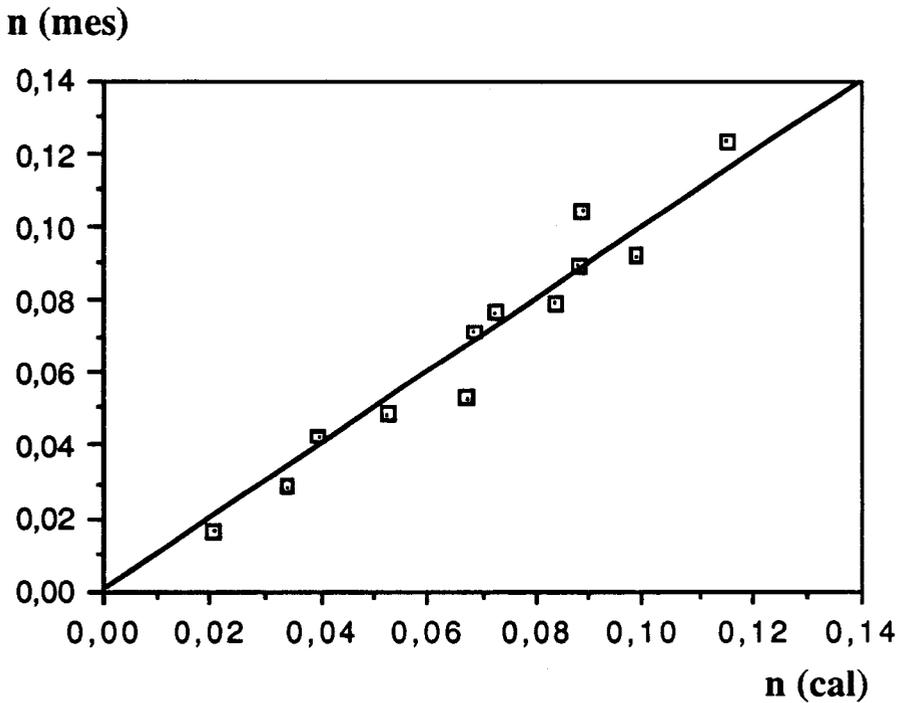


Figure 6.11 - Comparaison des porosités capillaires mesurées et calculées du mélange P15G15S

## VI 6- RECAPITULATION DE LA METHODE PROPOSEE

Cette méthode est basée sur la formule de POWERS et les formules proposées par GRANJU. Elle a pour objectif de caractériser un liant hydraulique par la détermination de la résistance en compression des pâtes durcies préparées avec le liant en fonction de leurs degrés d'hydratation et de leurs porosités capillaires et ceci quel que soit leur âge. Ces pâtes durcies sont préparées à différents teneurs en eau et pour plusieurs âges.

Nous avons appliqué cette méthode au cas d'un ciment Portland pur et substitué jusqu'à 30 %. Son application à d'autres liants hydrauliques nécessite sa validation par l'obtention des mêmes porosités capillaires par deux voies distinctes. Pour chaque liant, il faut déterminer les valeurs de référence spécifiques au liant et au mode opératoire utilisés notamment les valeurs de  $V_{mn}$ ,  $H/C_{(100\%)}$ . Les autres valeurs sont de moindre importance.

Pour tracer la courbe  $(R_c, X)$  avec  $X = \frac{V_{hyd.}}{V_{hyd.} + n(mes.)}$ , il faut :

- déterminer la porosité capillaire au moyen d'un porosimètre au mercure et par de la formule :

$$n(mes.) = (V_{cap} - V_{mn}).d_a$$

- déterminer le volume des hydrates par les formules :

$V_{hyd.} = (1.V_e.K_e + m_s.V_s.K_s).(1 - n_0)$  avec  $n_0$  = la porosité capillaire initiale.

$1 - n_0 = \frac{1}{(1+eau/liant)}$  (en volume)

$$m_s = \frac{H/C - PF - He/Ce_{(100\%)} \cdot B \cdot C_E/C \cdot \frac{(1-d_e)}{(1-d_s)}}{H/C_{(100\%)} - PF_{\infty} - He/Ce \cdot B \cdot C_E/C \cdot \frac{(1-d_{e\infty})}{(1-d_{s\infty})}}$$

Le coefficient  $K_g$  se déduit en égalant entre les porosités capillaires et les porosités calculées pour un temps de durcissement donné [ $n(cal.)=n(mes.)$ ] :

-  $n(mes.) = (V_{cap} - V_{mn}).d_a$

-  $n(cal.) = 1 - KT$ , on obtient  $K$  puis  $K_g$  est obtenue par la relation suivante :

$$K = (V_e.K_{e(100\%)} - V_s).(1 - m_s) + m_s.K_g$$

Le coefficient  $K_g$  peut alors être appliqué à tous les temps de durcissement. Il est possible d'après la courbe caractéristique du liant de connaître la résistance à la compression quel que soit le

temps de durcissement de la pâte durcie à partir des mesures de porosité et du degré d'hydratation qui évoluent simultanément. La formule de POWERS lie la résistance à ces deux caractéristiques .

## VI-7- CONCLUSION

L'application de la formule de POWERS à des liants composés de ciment et de cendres et la comparaison des résultats obtenus sur ces liants avec un liant de référence qui est le ciment Portland nous a permis d'évaluer le rôle que jouent les cendres sur les caractéristiques de la microstructure. Nous estimons que la comparaison des courbes relatives à des liants différents permet de les évaluer les uns par rapport aux autres et par conséquent d'évaluer le rôle des sous-produits incorporés.

*Dans le cas de comparaison de deux liants hydrauliques différents, si la courbe de l'un se trouve au dessus de celle de l'autre liant quelle que soit la valeur du rapport X, la résistance des hydrates du premier est meilleure et par suite sa microstructure est mieux armée pour résister contre les agents agressifs.*

La formule de POWERS met en valeur les caractéristiques du gel issu de l'hydratation des anhydres ( $R_c = R_g \cdot X^s$ ). La microstructure est d'autant plus solide et résistante contre les agressions chimiques et physiques que la résistance des hydrates  $R_g$  est plus importante. Cette résistance peut donc faire partie des principaux critères de durabilité. Elle est plus importante dans le cas du ciment Portland pur que dans le cas du même ciment substitué à 15 % des cendres sulfo-calciques ou silico-alumineuses. Alors que dans le cas de mélange (15S-15G), on note une résistance maximale supérieure à celle obtenue avec du ciment Portland seul. La constante (s) est une caractéristique du ciment utilisé. La courbe  $R_c = R_c(X)$  est un moyen de caractériser un liant hydraulique.

## Chapitre 7

# ACCELERATION DE L'HYDRATATION DES PATES DURCIES

*Résumé : Dans ce chapitre, on compare entre les caractéristiques des pâtes durcies (pures et mélangées) conservées dans les conditions normales d'eau et de température avec celles conservées dans des conditions spécifiques permettant d'accélérer le durcissement. Nous essayons de montrer qu'il est possible de caractériser rapidement un liant hydraulique avec la méthode proposée dans le chapitre précédent.*

---

### VII-1- OBJECTIF

Les caractéristiques des pâtes durcies évoluent avec le temps de durcissement dans les conditions normales d'eau et de température. La courbe (Rc - X) caractérise l'évolution des caractéristiques d'un liant hydraulique hydraté. Cette courbe est obtenue à partir des séries d'essais à différents temps de durcissement pour offrir une meilleure représentation du liant hydraulique. Notre objectif à travers l'accélération de durcissement est de pouvoir caractériser l'évolution d'un liant hydraulique après hydratation et de tracer la courbe (Rc - X) sans avoir besoin d'attendre le temps normal de durcissement. Le traitement thermique permet aussi de tester rapidement l'activité de la cendre volante qui entre dans la composition du liant.

L'accélération de durcissement permet de prévoir les caractéristiques des pâtes durcies et de réduire la durée nécessaire à l'évolution de ces caractéristiques. Cependant, il faut être prudent sur l'extrapolation des résultats à cause de l'influence que peuvent avoir les conditions de conservation spécifiques sur la nature et les proportions des produits d'hydratation.

### VII-2- METHODE UTILISEE

Nous avons effectué le durcissement accéléré en conservant les éprouvettes de pâtes durcies après le démoulage dans l'eau chauffée à l'intérieur d'une étuve à une température constante. Pour nos essais accélérés, nous avons choisi une température d'étuvage qui ne soit pas trop élevée pour ne pas empêcher la formation de certains hydrates. Cette température est de 46° C pour la série P0 acc. Nous avons utilisé l'eau de chaux (eau + chaux éteinte à 1,65/l) pour la conservation des éprouvettes car nous avons constaté une meilleure efficacité au niveau de

durcissement pour un même temps de conservation à l'étuve par rapport à une conservation dans l'eau ordinaire.

### **VII-3-DURCISSEMENT ACCELERE DES PATES DURCIES PURES**

#### **VII-3-1- Résultats de la série P0 acc**

Nous avons fabriqué une série des pâtes pures qui ont subi un traitement thermique pour comparaison avec la série des pâtes pures ayant durci dans les conditions normales d'eau et de température. Cette série notée (P0 acc) est préparée avec le même ciment Portland qui a servi pour la réalisation de la série P0.

Nous avons retenu trois temps de durcissement à l'eau chauffée :

- 4 j, 15 j, et 30 j

Pour chaque temps de durcissement, nous avons étudié 4 rapports :

- E/L : 25, 28, 30 et 35 %

La courbe (P0 acc) obtenue par application de la formule de POWERS ressemble à la courbe P0. La résistance du gel ( $R_g$ ) est égal dans les deux cas (figure 7.1, tableau A5.1, Annexe 5). De même, on observe une certaine ressemblance entre les porosités calculées et mesurées (figure 7.2, tableau A5.1, Annexe 5). A priori, il semble que l'évolution accélérée n'ait pas modifié les caractéristiques de la pâte durcie dans le cas du ciment Portland pur.

#### **VII-3-2- Comparaison des caractéristiques des pâtes pures durcies dans les deux conditions de durcissement**

##### **a - Comparaison des porosités**

Nous avons comparé la porosité à un an de durcissement normal et à 30 j de durcissement à l'étuve. Une ressemblance nette est apparue dans les deux cas de conservation (figure 7.3). Cela veut dire que le traitement a pour avantage de réduire la durée de conservation et donc de caractériser rapidement l'évolution du liant hydraulique. Chaque durée de conservation dans les conditions normales correspond à une durée équivalente plus courte dans les conditions d'accélération.

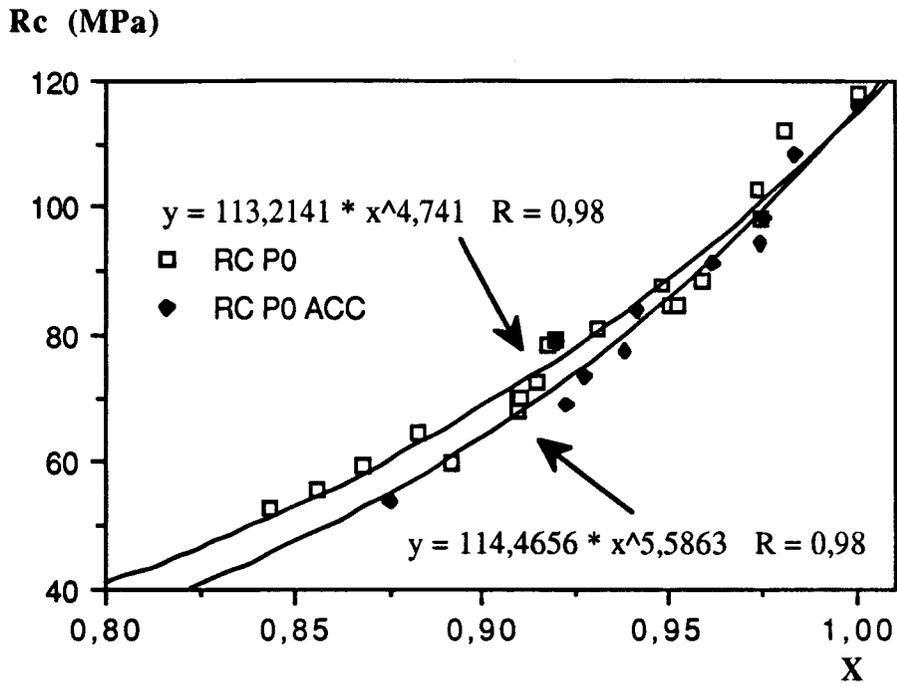


Figure 7.1 - Relation entre Rc et X (Séries : P0 et P0acc)

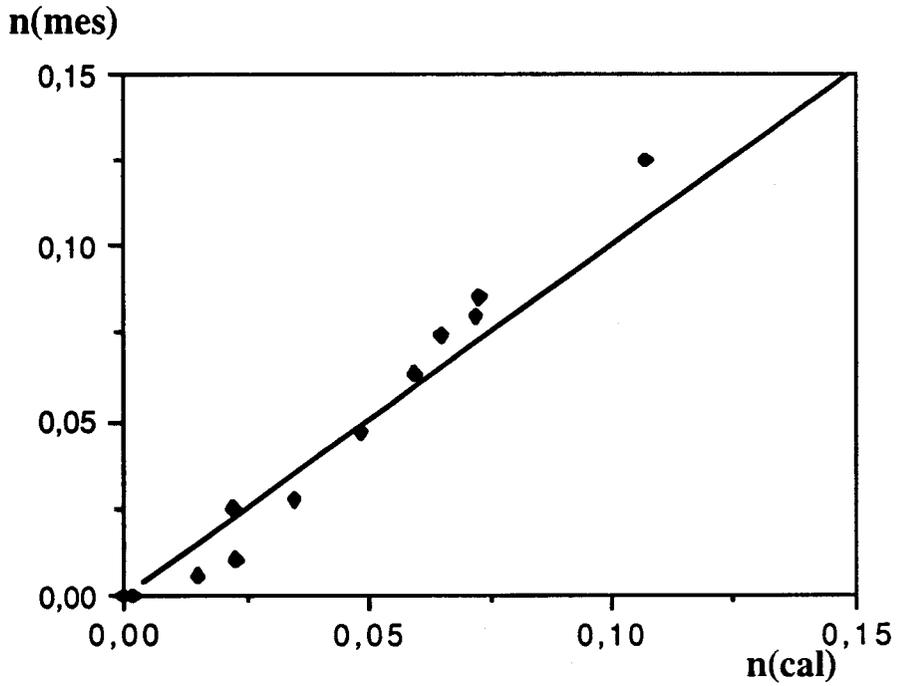


Figure 7.2 - Comparaison des porosités calculées et mesurées (Série : PO acc.)

### b - Comparaison des pertes de masse

Les pertes de masse des pâtes pures ayant une consistance initiale dure et molle respectivement (P0/25 : 18 mois) et (P0/57 : échantillon préparé par GRANJU et conservé dans l'eau pendant 20 ans) durcies dans les conditions normales sont comparées à celles des pâtes durcies dans les conditions d'accélération (figures 7.4 et 7.5). Bien que les compositions initiales des pâtes et les ciments utilisés n'aient pas été les mêmes pour effectuer la comparaison, on peut dire que l'accélération permet de se rapprocher de l'état final.

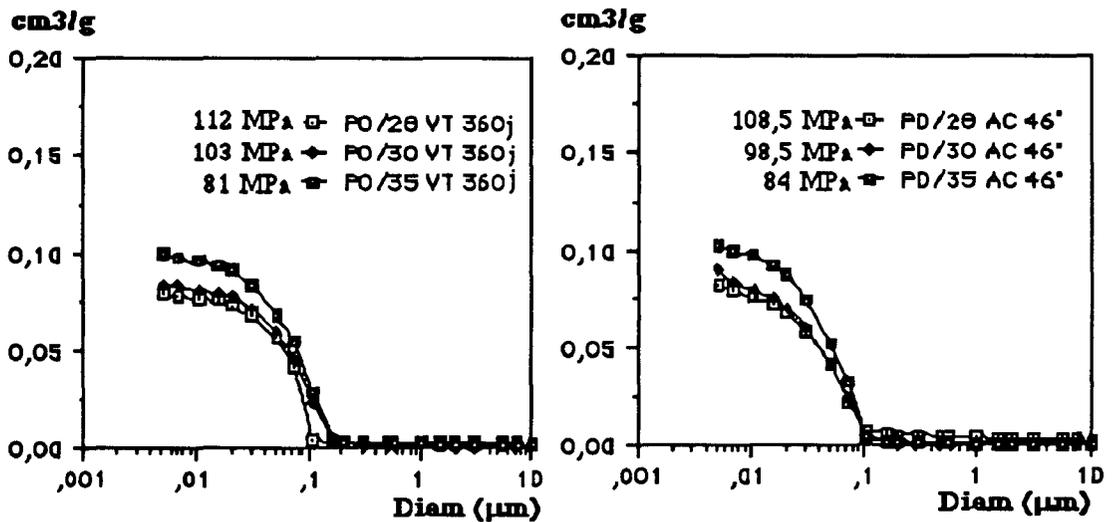


Figure 7.3 - Comparaison du volume poreux et de la résistance des pâtes pures durcies dans les conditions normales (360 j) et accélérées (46° C pendant 30 j)

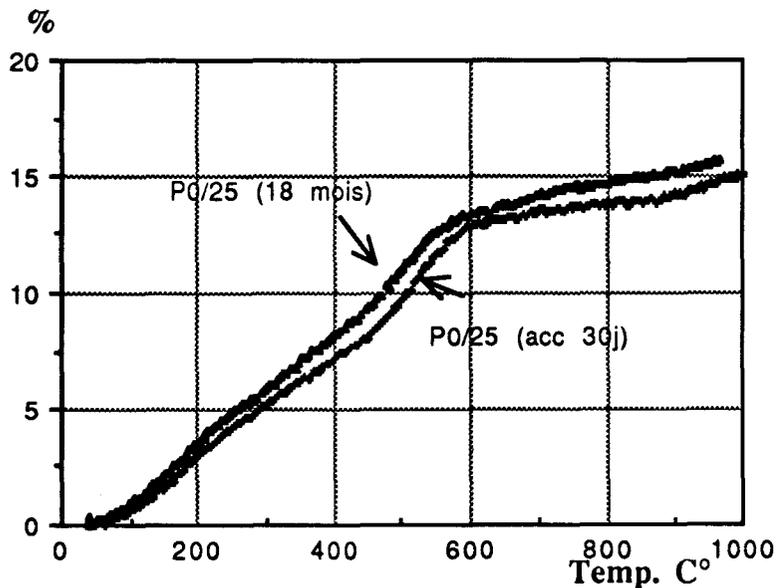


Figure 7.4 - Perte de masse : pâtes à faible E/L

(P0/25 18 mois : Rc =118 MPa, P0/25 acc 30j : Rc=115,7 MPa)

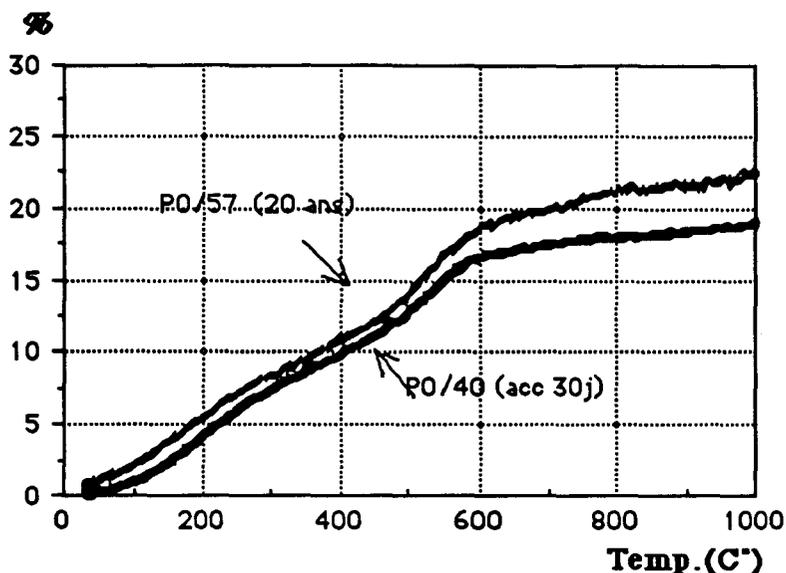


Figure 7.5 - Perte de masse : Pâte à E/L élevé (P0/57 20 ans, P0/40 acc 30j)

#### VII-4- DURCISSEMENT ACCELERE DES PATES DURCIES COMPOSEES

La question est de savoir si, dans le cas du ciment composé, l'accélération s'effectue de la même manière que dans les conditions normales. Nous n'avons pas réalisé une série complète pour le vérifier mais nous avons par contre réalisé quelques essais à titre comparatif, toujours avec les mêmes liants hydrauliques (ciment b + cendres sulfo-calciques et silico-alumineuses, tableau 5.1). De ce fait, nous ne pouvons pas accorder un caractère général à ces résultats.

D'abord, il est certain que le traitement thermique permet aux pâtes durcies d'atteindre un niveau avancé de leur état final quant à leurs propriétés mécaniques et physiques. La figure 7.6 compare une préparation de (30 % de c.v.(S) + 30 % de c.v.(G) + 70 % de CPA) conservée dans l'eau à 20° C à une préparation du même type conservée dans l'eau de chaux à 55° C pendant 4j. Les différences de porosité et de résistance de la pâte durcie apparaissent nettement.

Nous avons vérifié que les caractéristiques d'une pâte durcie (P15G-15S/30) après un traitement thermique de 4j dans l'eau de chaux à 55° C sont équivalentes à celles d'une même préparation conservée pendant 28j dans l'eau à 20° C. La résistance, la perte de masse et la porosité obtenues dans les deux cas prouvent que le traitement thermique n'a pas modifié la structure de cette pâte durcie (figures 7.7 et 7.8).

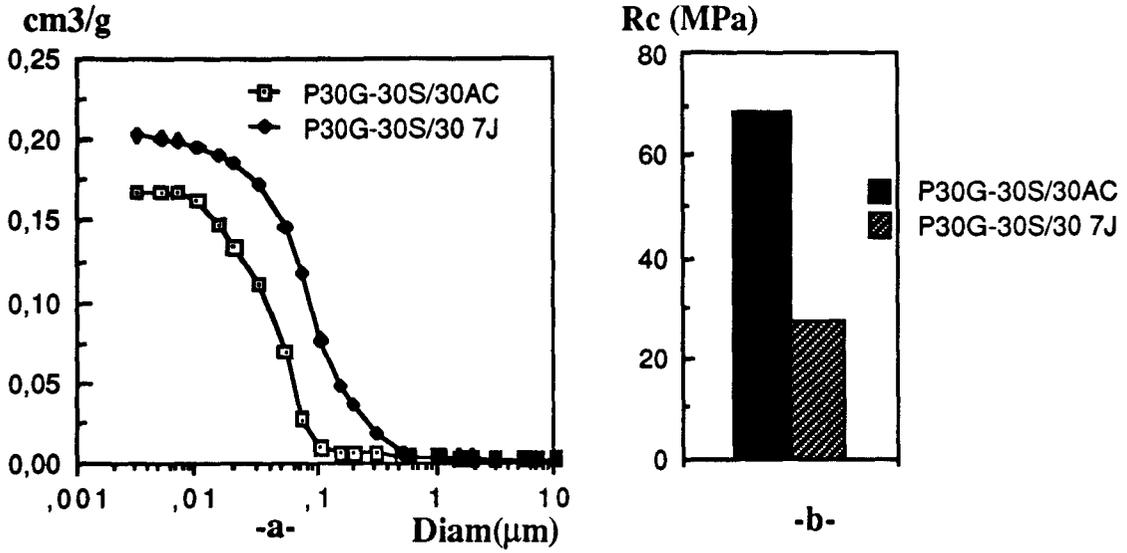


Figure 7.6 - Effet de l'accélération (4 j à 55 ° C) sur la porosité (a) et la résistance (b)

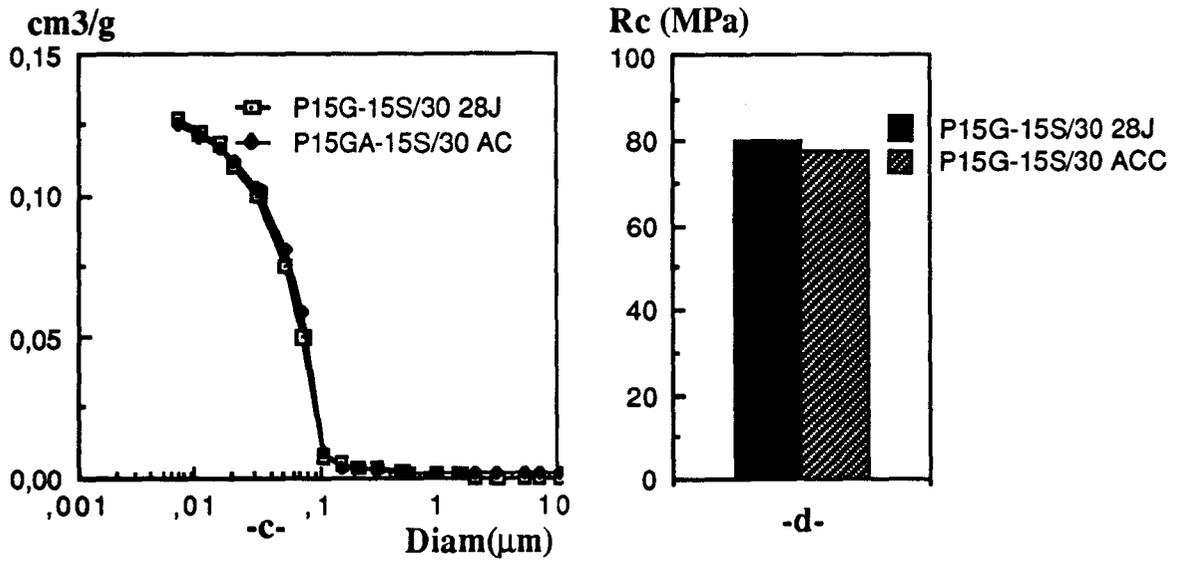
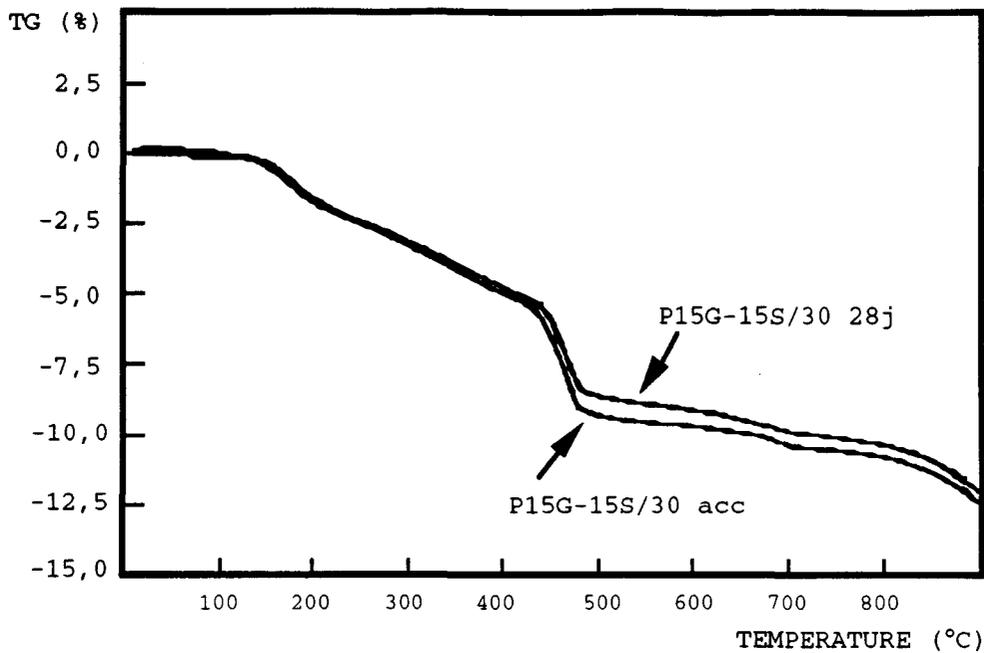


Figure 7.7 - Volume poreux et résistance à la compression :  
(durcissement normal et accéléré : 4 j à 55° C)



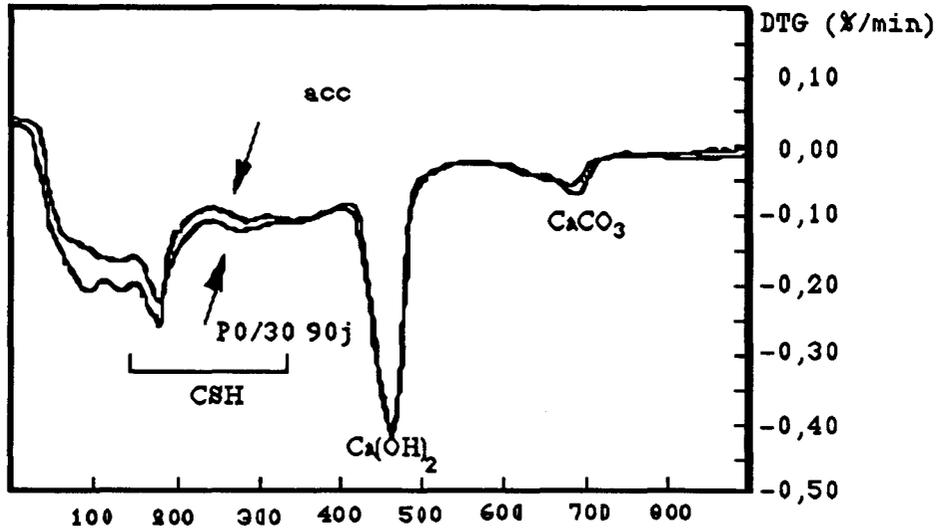
**Figure 7.8** - Perte de masse (P15G-15S , E/L= 30 %, durcissement acc (4j à 55 °C) et normal à 28j)

## VII-5- ROLE DU CSH

Lors du traitement thermique la portlandite est vite formée alors que le CSH continue à se former lentement. L'augmentation lente de la résistance est corrélée au développement du CSH. La figure 7.9 montre les DTG de deux échantillons provenant d'une même pâte durcies et conservées selon deux conditions différentes :

- a - 90j sous l'eau à 20° C (Rc=88,2 MPa).
- b - un jour dans l'eau de chaux à 90° C (Rc = 61,15 MPa)

Les différences des pertes de masse et des résistances sont dues aux taux d'hydrates et principalement les silicates moins important dans le deuxième cas. Cela est, à notre avis, dû à la lenteur de l'hydratation incomplète des silicates au cours d'un durcissement accéléré. Les taux de Portlandite et de calcite sont identiques dans les deux cas.



**Figure 7.9** - DTG (P0/30 90j: conservation à l'eau (20°C) pendant 90j, P0/30 Acc : 1j à 90° C

## VII-6- CONCLUSION

Le traitement thermique par l'accélération des phénomènes d'hydratation et de durcissement qu'il procure peut être un moyen approprié de réaliser plus rapidement les recherches d'optimum pour trouver la composition optimale du liant qui sera issue d'un compromis entre la qualité et le coût du liant hydraulique composé.

## CONCLUSION GENERALE

A travers ce travail de thèse, nous avons voulu étudier les possibilités d'utilisation des cendres volantes sulfo-calciques de Gardanne dans les ciments. Une première étape, a été de trouver un traitement qui permet d'éteindre la chaux vive présente en forte teneur dans ces cendres. Cette chaux vive est à l'origine du gonflement destructif lorsqu'il s'agit d'utiliser cette cendre brute en substitution du ciment pour la réalisation des éprouvettes de mortiers ou de bétons. Nous avons proposé un traitement qui permet de valoriser le pouvoir hydraulique de ces cendres. Leurs caractéristiques physico-chimiques varient après traitement. On note une augmentation considérable de la finesse des cendres. Ce traitement, applicable au niveau industriel, permet d'espérer une utilisation des cendres à forte teneur en CaO pour une éventuelle commercialisation dans le marché du génie civil.

Dans le but de vérifier si cet espoir est fondé, nous avons étudié dans un deuxième temps l'influence des cendres volantes traitées de Gardanne après substitution du ciment dans les mortiers et les pâtes durcies sur certaines propriétés mécaniques et dimensionnelles. Nous avons observé une augmentation importante du gonflement à mesure que la cendre est moins éteinte. La formation tardive de l'ettringite est à l'origine de ce gonflement. Il est primordial de réduire la quantité de chaux vive résiduelle au minimum pour permettre à un taux de substitution plus élevé. La forte teneur en sulfate de ces cendres contribue aussi à la limitation de ce taux de substitution d'autant plus que le ciment est riche en C<sub>3</sub>A. En revanche, nous avons constaté que la résistance en compression est plus satisfaisante à long terme qu'aux jeunes âges à cause d'une modeste activité pouzzolanique.

Vue la liaison étroite entre la performance des bétons et les caractéristiques de la matrice liante, nous avons étudié cette dernière en appliquant la formule de POWERS aux cas d'un ciment Portland pur et d'un mélange de ce ciment et des cendres de nature sulfo-calcique d'une part, et silico-alumineuses d'une autre part. Cette formule permet de déterminer la résistance à la compression en fonction de la porosité capillaire obtenue par le porosimètre au mercure et du degré d'hydratation calculé en utilisant les formules proposées par GRANJU. A travers le paramétrage par rapport à ces deux caractéristiques, nous avons obtenu des courbes caractéristiques des liants purs et composés indépendantes du temps de durcissement. Cependant il faut connaître les valeurs de référence associées à ces liants. La comparaison de la courbe du liant de référence à celles des liants composés est un moyen de vérifier que les cendres incorporées dans le liant participent à l'acquisition de la résistance des hydrates. La microstructure est d'autant plus protégée que la résistance du gel est plus importante. La porosité capillaire obtenue par deux méthodes distinctes et la comparaison de nos résultats avec ceux de GRANJU confirment la validité de la loi de POWERS, des formules proposées par GRANJU et de cette méthode de caractérisation. La

substitution du ciment par un mélange de cendres sulfo-calciques et silico-alumineuses offre à ces cendres une voie prometteuse d'utilisation. L'association de la chaux éteinte dont la cendre sulfo-calcique est riche après traitement et de la silice provenant de la cendre silico-alumineuse est la cause principale de l'activité pouzzolanique. Cette combinaison de deux cendres différentes est intéressante dans le sens où elle permet de bénéficier de l'hydraulicité de l'une et de la pouzzolanité de l'autre. Elle permet aussi d'accroître le taux de remplacement du ciment par les cendres. Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants au niveau du gonflement et de la résistance en compression des éprouvettes de pâtes durcies préparées en remplaçant une partie du ciment par ce mélange.

Il a été possible d'accélérer le durcissement des pâtes dans le but d'apprécier le rôle des cendres et de caractériser le liant hydraulique utilisé en un temps rapide par rapport au durcissement normal. Cependant, il faut être prudent sur l'extrapolation des résultats car il faut être sûr que les caractéristiques des pâtes durcies ne sont pas modifiées lors du traitement thermique. Il ressort des travaux que le liant qui offre une pâte durcie plus résistante est celui qui offre une porosité capillaire plus faible et un taux d'hydrates, principalement des silicates, plus important. Ces deux caractéristiques, impliquées dans la résistance, sont deux critères essentiels de comparaison des pâtes durcies. La quantité d'hydrates formés est une caractéristique importante de la structure poreuse et donc de leur durabilité potentielle. L'analyse thermogravimétrique peut servir à l'évaluation de cette quantité. Une connaissance approfondie de la microstructure passe par une connaissance des hydrates qui composent cette microstructure. La proportion de ces hydrates varie avec la composition du liant. Pour le développement des liants hydrauliques, il semble intéressant de maîtriser toutes les techniques qui aident à identifier et quantifier les différents hydrates.

La sensibilité des pâtes durcies au gonflement ettringétique est un critère physique très important à prendre en compte dans l'étude de l'aptitude d'une cendre à une utilisation dans les ciments. La résistance des hydrates ( $R_g$ ) obtenue par la méthode proposée nous paraît aussi un critère essentiel de comparaison des pâtes durcies. Ces deux critères résultent de la composition chimique de la cendre utilisée. Pour que la cendre joue un rôle bénéfique en mélange avec le ciment Portland, elle doit être éteinte dans le cas où elle contient de la chaux vive. La teneur en sulfate du liant qui contient les cendres ne doit pas dépasser la limite prescrite dans les normes françaises et américaines sans avoir au préalable réalisé des tests de durabilité destinés à mettre en évidence des risques de gonflement ettringétique. En outre, les effets bénéfiques des cendres sulfo-calciques éteintes et silico-alumineuses semblent pouvoir se compléter par la formation des silicates hydratés et par une structure dense permettant de faire face aux agressions de natures physiques et chimiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. MANZ O., "American and Foreign Characterisation of Fly Ash for Use in Concrete", pp. 269-279.
2. MANZ O. E., "Review of International Specifications for Use of Fly Ash in Portland Cement Concrete" pp. 187-200.
3. MCKERALL W.C., and Ledbetter W.B., "Variability and Control of Class C Fly Ash", Cement Concrete and Aggregates, ASTM, Vol. 4, No.2, pp. 87-93, 1982.
4. Conf. Int. Sous-produits et déchets dans le génie civil, rapport général, Paris 1978.
5. ANTHONY E.J., DOIRON C.C., KISSEL R.K., ROSS G.G, "Properties and disposal characteristics of solid wastes from circulating fluidized bed combustion of high sulphur coal", Division Report ERP/ERL 88-67, CANMET, Energy, Research Laboratories.
6. BLAND A.E., JONES C.E., ROSE J.G., HARNESS J.L., "Ash handling disposal and utilization from coal fired fluidized bed boilers" ASME, FACT-VOL. 6, OCT. 1989.
7. SMITH IRENE I., Management of AFBC residues, Draft report, IEA Coal Research, August 1989.
8. KOVACS R., "Effect of the hydration products on the properties of fly ash cement", Cement and Concrete Research 5:73-82, 1975.
9. LEA F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete" ; Chemical Pub. Co.; New York, 1973.
10. J. CHAPELLE, Thèse Doc. Ing., Attaque sulfo-calciqie des laitiers et des pouzzolanes, 1958.
11. JIANG SHI-PING, GRANDET G., Evolution comparée des porosités des mortiers, de ciment au laitier et des mortiers de ciment Portland, Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp. 487-496, 1989
12. LEHMANN J., "The Chemistry of Portland Cement", Second Edition, New York, 1955.
13. NEGRO A., BACHIORINI A., "Expansion associated with ettringite formation at different temperatures", Cement and Concrete Res. n° 12, pp. 677-684, 1982.
14. Committee 223 of A.C.I. "Expansive Cement Concrete-Present state of knowledge", A.C.I. journal, 1970, pp. 583-610.
15. KALOUSEK G.L., BENTON E.J., "Mechanism of sea water attack on cement posters", A.C.I. journal, pp. 187-192, 1970.
16. REGOURD M., "Action de l'eau de mer sur les ciments", Ann. de l'institut technique du Bâtiment et des travaux publics, série Liants Hydrauliques n°25, n°329, pp. 86-102, 1975.
17. SCHRODER F. et SMOLCZYK H.G., "Behavior of slag cement in aggressive solution", Vth Int.Sym. on the Chem. of cement, Tokyo, Vol. 4, 1968, pp. 181-188.

18. WOOD J.G.M., "Alkali silica reaction damage to concrete structures in the united Kingdom", Conf. ITBTP, Paris 31 mars, 1987.
19. DELOYE F.X., Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liants-granulats au sein du béton, Bull, liaison L.C.P.C. mai-juin 1989, Réf. 3393.
20. REGOURD M. HORNAIN H. "Microstructure of AAR Products", VII<sup>o</sup> Conf. Inter. sur les alcali-granulats, Ottawa, 18-22 August 1986. Noyes éd. pp. 375-380.
21. KAWAMURA M. KOIKE M. & NAKANO K., 1989, "Release of Alkalis from Reactive Andesitic Aggregates and Fly Ashes into Pore Solution in Mortars", Proceedings of 8th mai-juin ICAAR, pp. 609-615.
22. PEPPER L. & MATTER B., "Effectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction", Proceedings, ASTM, 59:1178-1202, 1959.
23. GRATAN-BELLEW P.E., Résumé des recherches présentées à la 8<sup>ème</sup> Conférence Internationale, Kyoto/Japon, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux N<sup>o</sup> 791 - 4/91.
24. DUNSTAN E.R., "A possible method for identifying fly ashes that will improve the sulfate resistance of concretes", ASTM Cement, Concrete and Aggregate 2:20-30, 1980.
25. DIKEOU J.T., "Fly ash increases resistance of concrete to sulfate attack", Water Resources Technical Publications Research Report 23, U.S. Bureau of Reclamation, 1970.
26. DUNSTAN E.R., "Performance of lignite and sub-bituminous fly ash in concrete", Report REC-ERC-76-1, U.S. Bureau of Reclamation, 1976.
27. MATHER K., "Current research in sulphate resistance at the Waterways Experiment Station", Proceeding of the George Verbeck Symposium on Sulphate Resistance of Concrete, ACI Special Publication SP-77, pp. 63-74, 1982.
28. GEBAUER J., "Some observations on the carbonation of fly ash concrete", Silicates Industriels 6:155-159, 1982.
29. MEYER A., "Investigation on the carbonation of concrete", Proceedings, Fifth International Symposium Chemistry of Cement, Tokyo, Oct. 7-11, 1969, III 52:394-401.
30. PIGEON M. *La durabilité au gel du béton*, Matériaux et constructions, Vol. 22, pp. 3-14
31. BAGER D.H., "Ice formation in hardened cement paste", Thesis, Building Materials Laboratory, Technical Report 141/84, Technical University of Denmark, 1986.
32. VIRTANEN J., "Freeze-thaw resistance of concrete containing blast-furnace slag, fly ash or condensed silica fume", Proceedings, First International Conference on the Use of fly ash, Silica fume and other Mineral By-Products in Concrete, Montebello, Canada, July 31-August 5, 1983, Editor, V.M. MALHOTRA, pp. 923-942.
33. PAGE C.I., HAVDAHL J. "Electrochemical monitoring of corrosion of steel in microsilica cement pastes", Materials and structures RILEM, vol. 18, n<sup>o</sup> 103, pp. 41-47, Feb. 1985.
34. GILLILLAND J.L., "Relationship of fly ash and corrosion", ACI Journal 47:397, 1951.

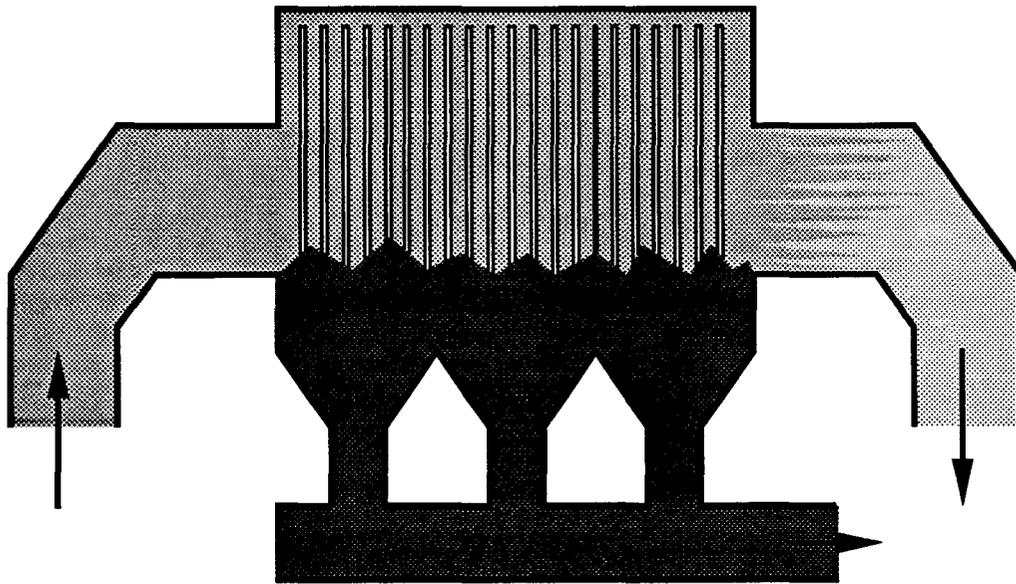
35. NASSER K.W., and MARZOUK H.M., "*Properties of mass concrete containing fly ash at high temperatures*", ACI Journal 75:4:537-550, 1979.
36. LIU T.C., "*Maintenance and preservation of concrete structure, Report 3, Abrasion-erosion resistance of concrete*", Technical Report C-78-4,p. 129, July 1980.
37. OLLIVIER J.P., LUMBROSO V., MASO J.C., MASSAT M., "*Microcracking and durability of High Strength Concrete*", Third International Symposium on Brittle Matrix Composites, Varsovie, 1991.
38. FELDMAN R.F., "*Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability*", 8<sup>ème</sup> Congrès International de la chimie des Ciments. Rio, 1986.
39. GRANJU J.L., Thèse d'Etat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1987.
40. YOUNG J.F. "*Hydration of Portland Cement*", EMMSE, West European Coordination committee, Vol. 3, 1981.
41. BERNAL J.D., "*The structure of cement hydration compound*", Communication du 3<sup>o</sup> Congrès de Londres, 1952.
42. CADORET G. & C. VERNET, Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performances, Séminaire Bétons à Hautes Performances, Cachan, 1991.
43. BEAUDOIN J.J. et MCINNIS C., "*The effects of admixtures on the strength ; porosity relationship of Portland cement paste*", cement and Concrete Research 1, pp. 3-11, 1971.
44. GRUDEMO A., "*Strength structure in cement pastes*", VIth Int. Symp. of the chemistry of cement, Moscou, 1974.
45. BRUNAUER S., ENMET P.H. and TELLER E., "*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*", Contribution from Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University, Feb., 1938.
46. DAVID J., HUU T., EVERET P., "*Pore structure development in Portland/Fly Ash blends*", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 85, 1987.
47. PATEL H.H., PRATT, PARROTT L.J., "*Porosity in microstructure of blended cements containing fly ash*", Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 136, 1989.
48. JAMBOR J., "*Pore structure and strength development of cement composites*", Cement and Concrete Research, Vol. 20, pp. 948-954, 1990.
49. SARA A., THOMAS A., CHERYL A., "*Analysing the pore structure of DSP cement pastes*", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 137, Pittsburgh, PA, 1989. PP. 448-456.
50. KNUT O., RACHEL J., ODD E., "*Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures*", Cement and Concrete research, Vol. 20, pp. 927-933, 1990.
51. KAYYALI O.A., "*Porosity and compressive strength of cement paste in sulphate solution*", Cement and Conc. Research Vol. 19, pp.423-433, 1989.
52. MONTERIO P.J.M., MEHTA P.K., Proc. 8th Int. Cong. Chem.Cem., Rio, Vol. III, 433, 1986.
53. RASHEEDUZZAFEIR F.H., AL-GAHTANI A.S., ACI Journal, 81, No. 1, 13, 1984.

54. EL-JAZAIRI B., ILLSTON, "*The hydration of cement paste using the semi-isothermal method of derivative thermogravimetry*", Cement and concrete reseach, Vol. 10, pp. 361-366, 1980.
55. POWERS T.C., "*Structure and physical properties of Portland cement paste*", II Am.Ceramic Society 41, 1958.
56. POWERS T.C., "*Some physical aspects of the hydration of Portland cement paste*", Research and Development Laboratories of P.C.A., Bulletin 125, 1961.
57. GRANJU J.L. and GRANDET J., "*Characterization of the Hydration State*", Cem. Conc. Res., Vol 18, pp. 886-894, 1988.
58. DIAMOND S. "*Cement paste microstructure : an overview at several levels*", Proc. of the conference of Sheffield on the hydraulic cement pastes, 8-9 April 1976.
59. GRANJU J.L. and GRANDET J., "*Relation between the hydration state and the compressive strength oh hardened Portland cement pastes*", Cem. Con. Res. Vol 14, pp. 303-310.,1984.
60. GRANJU J.L. and GRANDET J., "*Hardened Portland cement pastes : Modelisation of microstructure and evolution laws of mechanical properties*", Cem. Conc. Res., Vol 14, pp. 303-310, 1984.
61. POWERS T.C and BROWNYARD T.L., "*Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste*", Proc. A.C.I. 41, 1947.
62. GALLIAS J.L., Thèse Doc. ING., Université Paul Sabatier, Toulouse, 1982.

### BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- HELMUTH R., Fly Ash in Cement and Concrete, Portland Cement Association, 1987.
- MALHOTRA V.M. (Editor), Supplemntary Cementing Materials For Concrete, CANMET, 1987.
- Le béton hydraulique, Presses de l' Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982.
- Première Conf. Int. sur l'utilisation des cendres volantes, fumées de silice, laitiers et pouzzolanes naturelles dans le béton, Quebec, 1983.
- Deuxième conf. Int. sur l'utilisation des cendres volantes fumées de silice, laitiers et pouzzolanes naturelles dans le béton, Madrid, 1986.
- Proceedings Third CANMET/ACI Internationl Conférence on Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans In Conrete. V.M. MALHOTRA (Editor), Trondheim , Norway 1989.
- Proceedings Fourth CANMET/ACI Internationl Conférence on Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolans In Conrete, V.M. MALHOTRA (Editor), Istanbul, Turkey, 1992.

Annexe 1



-  Fumées chargées de cendres volantes
-  Fumées débarrassées des cendres volantes
-  Cendres volantes

**Figure A1.1** - Dépoussiéreur électrostatique

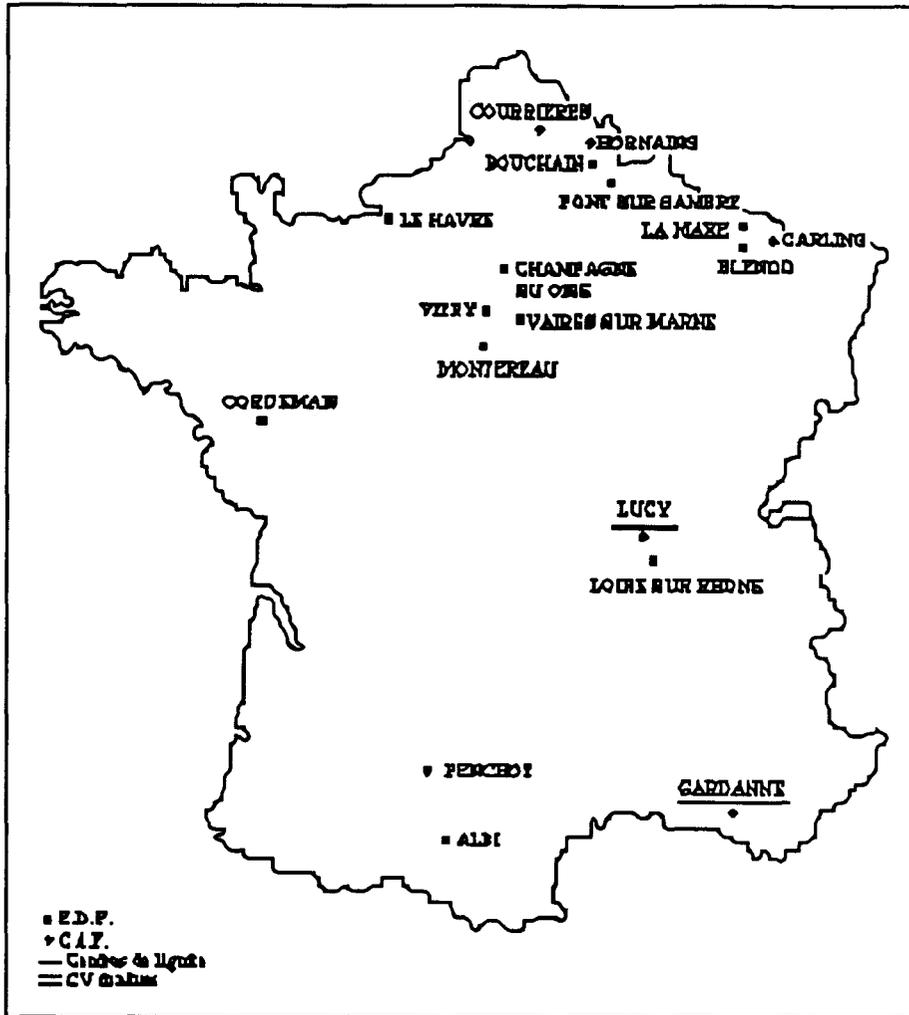


Figure A1.2 - Répartition des centrales thermiques en France

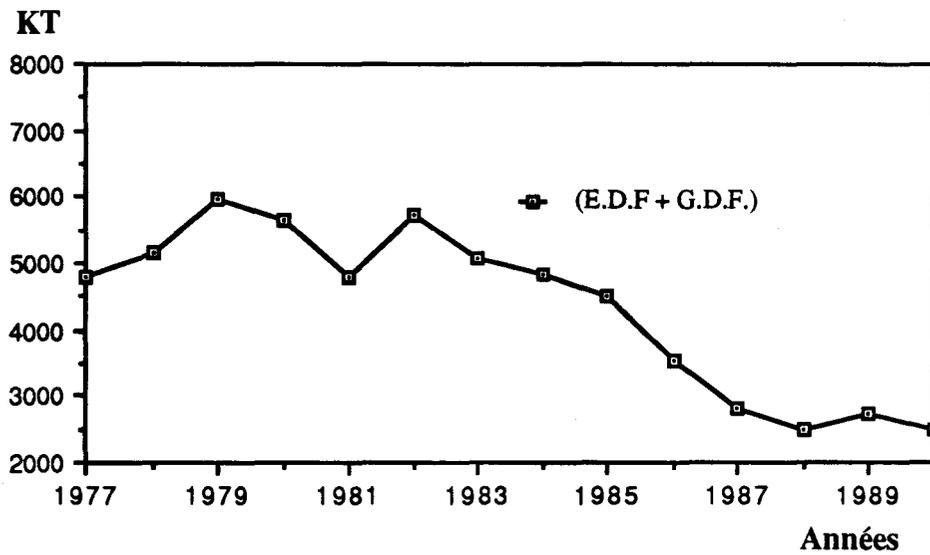
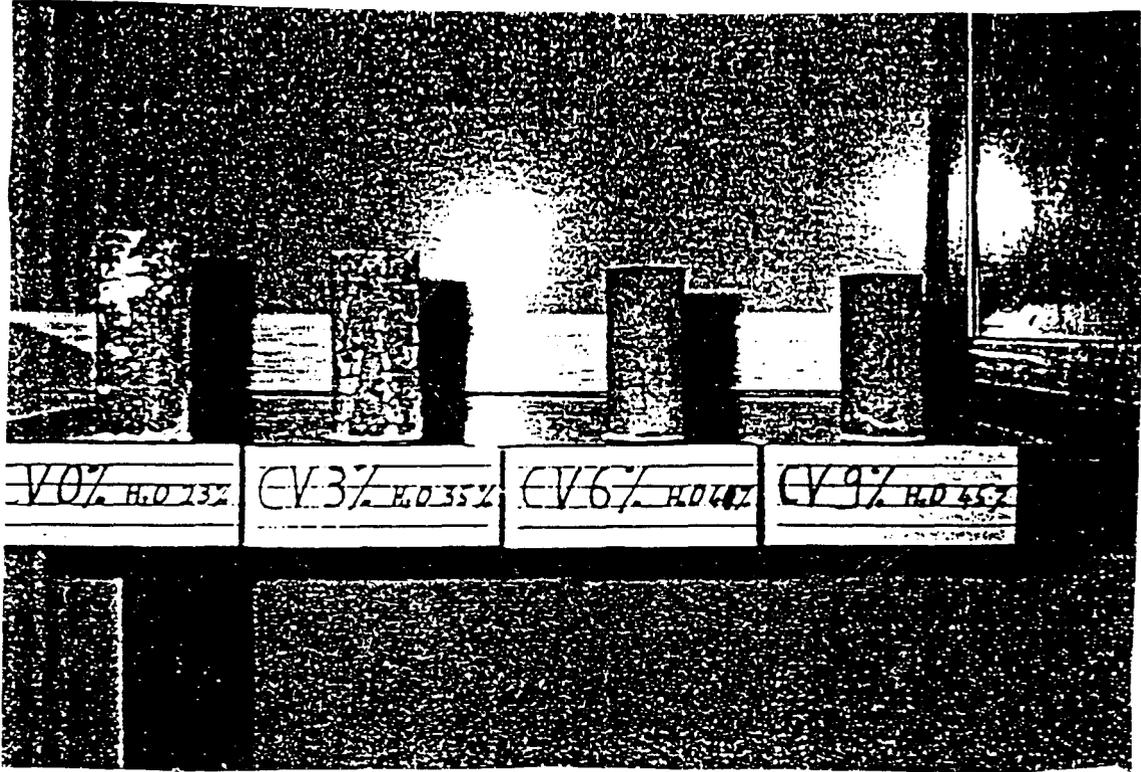
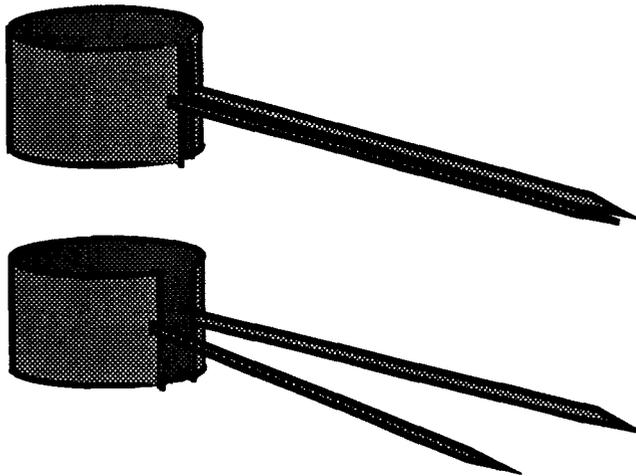


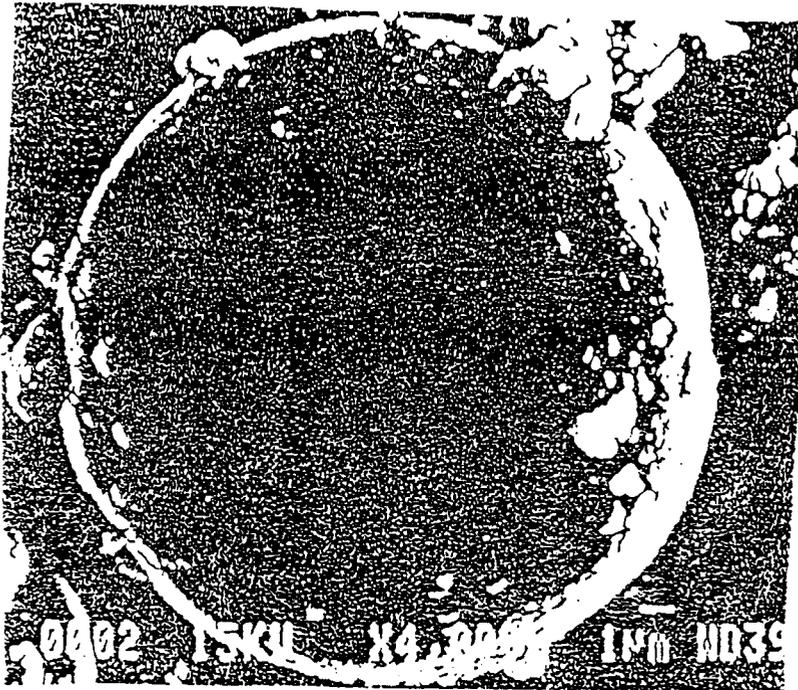
Figure A1.3 - Production des cendres des centrales thermiques



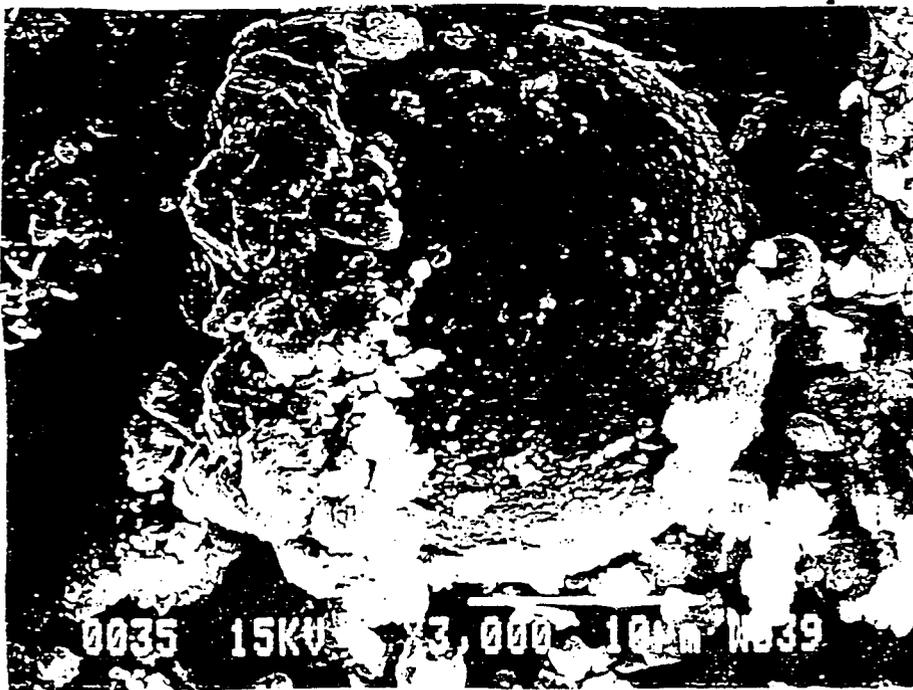
**Figure A1.4** - 4 éprouvettes cylindriques (34x75 mm) de pâtes normales de cendres humidifiées à 0, 3, 6 et 9 %. mise en évidence de l'expansion tridimensionnelle qui provoque la fissuration et la détérioration de la surface des échantillons



**Figure A1.5** - Aiguilles de Le Chatelier avant et après gonflement



a - Sphères à surface lisse (très nombreuses)



b - Sphères à surfaces recouvertes des petits cristaux

**Figure A1.6** - Morphologie de la même cendre (1988) traitée de la même manière mais avec une seule différence  
(a : sans repos entre les deux phases, b : avec repos de 1 jour)

Durée (heures)	Ecartement (mm)	
	temp.=115° C	temp.=130° C
4	33,3	20,5
8	11,8	7,3
12	2,8	2,4
16	1,5	0,5

**Tableau A1.1-** Influence de la température (cf. figure 1.2)

humidification à froid (% eau)	Ecartement (mm)	% d'eau de gâchage
0	134,7	25
3	126,3	28,5
6	109,9	30
9	75,8	32,5

**Tableau A1.2 -** Influence de la préhydratation non suivie d'un traitement à l'étuve (cf. figure 1.3)

Durée (heures)	Ecartement (mm)	
	CV9	CV0
4	20,55	87,3
8	7,3	31
12	2,4	15,6
16	0,5	3,4

**Tableau A1.3 -** Influence de la préhydratation suivie d'un traitement à l'étuve (cf. figure 1.4)

Teneur en eau %	Ecartement (mm)
9	55
14	45
19	36,4
24	56,5

**Tableau A1.4 -** Ecartement en fonction de la teneur en eau de préhydratation (cf. figure 1.5)

nb. de jours	Ecartement (mm)	
	0 % CaCl <sub>2</sub>	1 % CaCl <sub>2</sub>
0	134,7	25
3	126,3	28,5
6	109,9	30
9	75,8	32,5

**Tableau A1.5 -** Influence du temps de repos et de l'ajout de 1 % de CaCl<sub>2</sub> (cf. figure 1.6)

% CaCl <sub>2</sub>	Ecartement (mm)
4	33,3
8	11,8
12	2,8
16	1,5

**Tableau A1.6 -** Ecartement en fonction de la teneur en CaCl<sub>2</sub> (cf. figure 1.7)

## Annexe 2

### DESCRIPTION DES ESSAIS

#### 1- Essais de flexion

La contrainte de rupture ( $R_t$ ) à la traction est déterminée par flexion d'éprouvettes prismatiques (4x4x16 cm) sous charge concentrée. Le dispositif de flexion comporte deux rouleaux sur lesquels repose l'éprouvette et un troisième équidistant des deux premiers servant à appliquer la charge (figure 2.1). L'appareil mesure une charge en KN. Cette charge est transformée en MPa par la formule suivante.

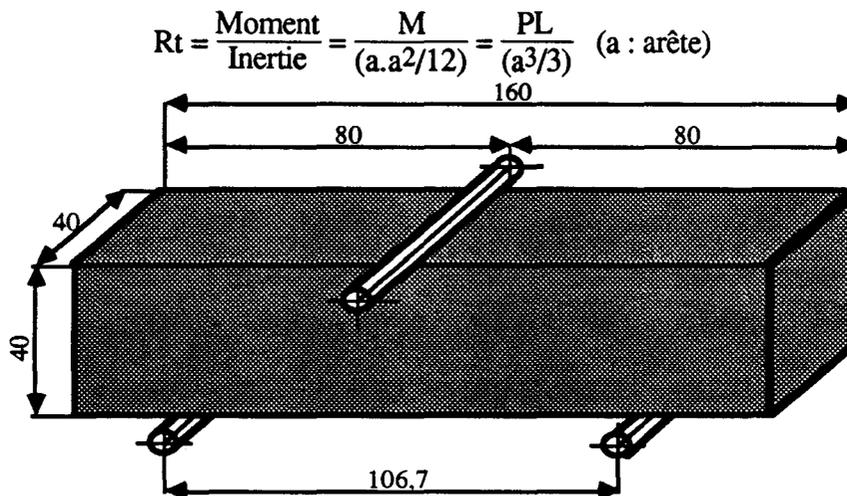
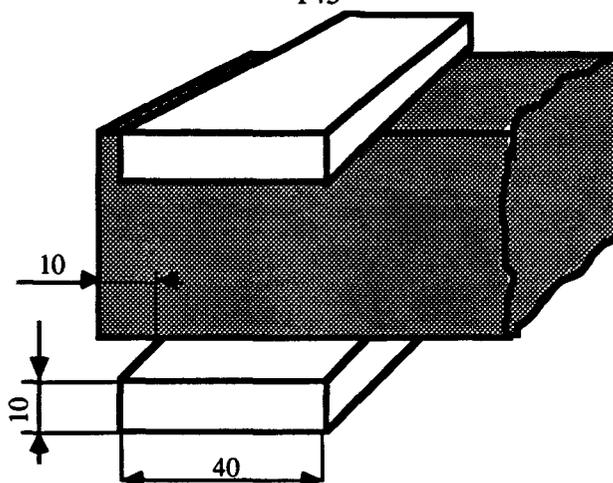


Figure A2.1 - Dispositif de flexion (Dimension en mm)

Lorsque  $a = 40$  mm et  $L = 106,7$  mm,  $R_t$  (MPa) = 0,25 F(kN). La médiane des 3 valeurs mesurées sur trois 3 éprouvettes rompues par flexion caractérise la contrainte de rupture en traction.

#### 2- Essais de compression

Après la rupture en flexion, les demi-prismes sont conservés dans l'eau jusqu'au moment de l'essai de compression. Chaque demi-prisme est placé entre deux plaques d'acier de 1 cm d'épaisseur. Il est essayé sur ses faces latérales de moulage (figure 2.2) sous une section de 40 mm x 40 mm. On prend la moyenne des 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> valeurs rangés par ordre de grandeur, représentant les chiffres des ruptures de six demi-éprouvettes à des échéances variant de 2 j à 720 j.



**Figure A2.2** - Dispositif de compression (Dimension en mm)

La presse utilisée répond aux spécifications des normes en vigueur (NF P 18-412). La vitesse de charge est réglée de telle sorte que l'effort croisse régulièrement.

### **3 - Essais de retrait et de gonflement (NF P 15-433)**

Les variations de longueur sont obtenues sur des éprouvettes (4x4x16 cm) munies de plots de mesure assurant le contact avec l'éprouvette par l'intermédiaire de billes d'acier fixées aux palpeurs. L'appareil de mesure comporte un comparateur fixé sur un support vertical, deux palpeurs et une tige d'invar pour une lecture de zéro. Les mesures de retrait et de gonflement sont effectuées au démoulage (après 24 h du gâchage), les 3<sup>ème</sup>, 7<sup>ème</sup>, 28<sup>ème</sup>, 180<sup>ème</sup>, 360<sup>ème</sup> et 720<sup>ème</sup> jour.

### **4 - Mesures de variation de masse**

Les mesures de variation de masse (peser à 0,1 g près) sont effectuées en même temps que celles de variation de longueur et sur les mêmes éprouvettes. La valeur retenue pour chaque âge est la moyenne arithmétique des 3 valeurs de la variation de masse ou de longueur rapportée à la masse ou la longueur d'origine.

ESSAIS DE COMPRESSION (MPa)						
	2J	7J	28J	90J	360J	720j
TEMOIN	24,90	42,55	53,80	58,00	66,80	68,9
A15	24,15	37,75	49,75	59,35	59,40	68,2
A30	17,25	21,75	34,30	45,95	55,85	62,7
B15	24,75	39,85	52,80	56,45	60,50	61,3
B30	17,15	23,35	37,60	47,60	57,20	61,9
C15	22,85	37,10	51,70	57,65	66,00	68,4
C30	16,40	22,75	32,20	51,45	60,55	63,3
D15	21,65	36,05	50,65	59,25	61,05	70,4
D30	15,95	21,95	31,75	49,65	62,35	67,7

**Tableau A2.1** - Essais de compression (cf. figures 2.4, 2.5)

ESSAIS DE FLEXION (MPa)						
	2J	7J	28J	90J	360J	720j
TEMOIN	5,40	8,70	9,95	10,00	11,35	11,2
A15	5,04	6,88	8,55	9,34	10,33	10,53
A30	4,38	4,53	7,18	8,40	9,50	9,15
B15	4,90	7,90	8,93	9,65	10,18	10,03
B30	5,05	5,20	6,88	8,13	9,43	9,43
C15	5,48	7,34	8,70	9,08	11,43	10,1
C30	5,05	5,13	6,58	8,55	10,25	9,58
D15	5,13	6,58	8,93	8,85	10,73	9,95
D30	4,23	4,45	6,28	8,28	11,35	9,58

**Tableau A2.2** - Essais de flexion (cf. figures 2.6, 2.7)

ESSAIS DE GONFLEMENT ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )							
	Poids init. g	7J	28J	90J	180J	360J	720J
TEMOIN(G0)	597,9	110	140	170	213	430	635
A15	592,5	113	137	170	220	403	635
A30	575,2	157	207	230	270	483	710
B15	584,9	140	173	180	257	400	625
B30	573,5	165	203	257	300	503	725
C15	583,2	130	150	160	255	440	665
C30	584	173	280	297	400	657	820
D15	585,8	150	183	207	323	510	685
D30	584	230	397	480	573	763	980
(A30-G0)/G0		0,427	0,479	0,353	0,268	0,123	0,118
(B30-G0)/G0		0,500	0,450	0,512	0,408	0,170	0,142
(C30-G0)/G0		0,573	1,000	0,747	0,878	0,528	0,291
(D30-D0)/G0		1,091	1,836	1,824	1,690	0,774	0,543

**Tableau A2.3** - Essais de gonflement (cf. figures 2.8, 2.9)

ESSAIS DE RETRAIT ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )							
	Poids (init.g)	7J	28J	90J	180J	360J	720J
TEMOIN	593,3	207	447	570	613	620	675
A15	590,5	303	550	650	707	730	820
A30	589,7	383	637	703	740	753	845
B15	587,8	303	600	693	713	763	835
B30	583,3	315	673	773	793	840	885
C15	582,4	323	650	850	837	843	815
C30	587,2	360	713	850	837	843	905
D15	587,8	310	600	727	717	717	790
D30	583,3	370	637	807	753	730	755
(A30-R0)/R0		0,850	0,425	0,233	0,207	0,215	0,252
(B30-R0)/R0		0,464	0,506	0,356	0,294	0,355	0,311
(C30-R0)/R0		0,739	0,595	0,491	0,365	0,360	0,341
(D30-R0)/R0		0,787	0,425	0,416	0,228	0,177	0,119

**Tableau A2.4** - Essais de retrait (cf. figures 2.10, 2.11)

	Essais de compression à 360 j variation de E/L			Essais de flexion à 360 j Variation de E/L		
	0,45	0,50	0,55	0,45	0,50	0,55
TEMOIN	69,2	66,8	58,5	10,3	11,35	11
A15	68,7	59,4	55,3	11	10,33	9,65
A30	65,3	55,85	46,1	9	9,5	9,08
B15	67,3	60,5	57,1	11,9	10,18	10,6
B30	65,6	57,2	48,6	10,7	9,43	10,7
C15	70	66	55,6	10,6	11,43	10,9
C30	70,8	60,55	50	10,3	10,25	9,43
D15	73,2	62,35	53,6	11,3	10,73	9,43
D30	73,9	62,35	53,6	10,1	11,35	9,38

**Tableau A2.5** - Effet de la variation du rapport E/L à 360 j (cf. figures 2.12, 2.13)

	Augmentation de poids dans l'eau (%)						
	3j	7j	28j	90j	180	360j	720J
TEMOIN	1,27	1,51	1,82	2,08	2,61	2,61	2,91
B15	2,02	2,26	2,52	2,76	3,28	3,28	3,53
B30	2,03	2,1	2,45	2,8	3,41	3,41	3,70
D15	1,63	1,93	2,16	2,38	2,95	2,95	3,25
D30	1,55	1,76	1,97	2,37	3,07	3,07	3,39

**Tableau A2.6** - Variation de poids dans l'air (cf. figures 2.17, 2.18)

Annexe 3

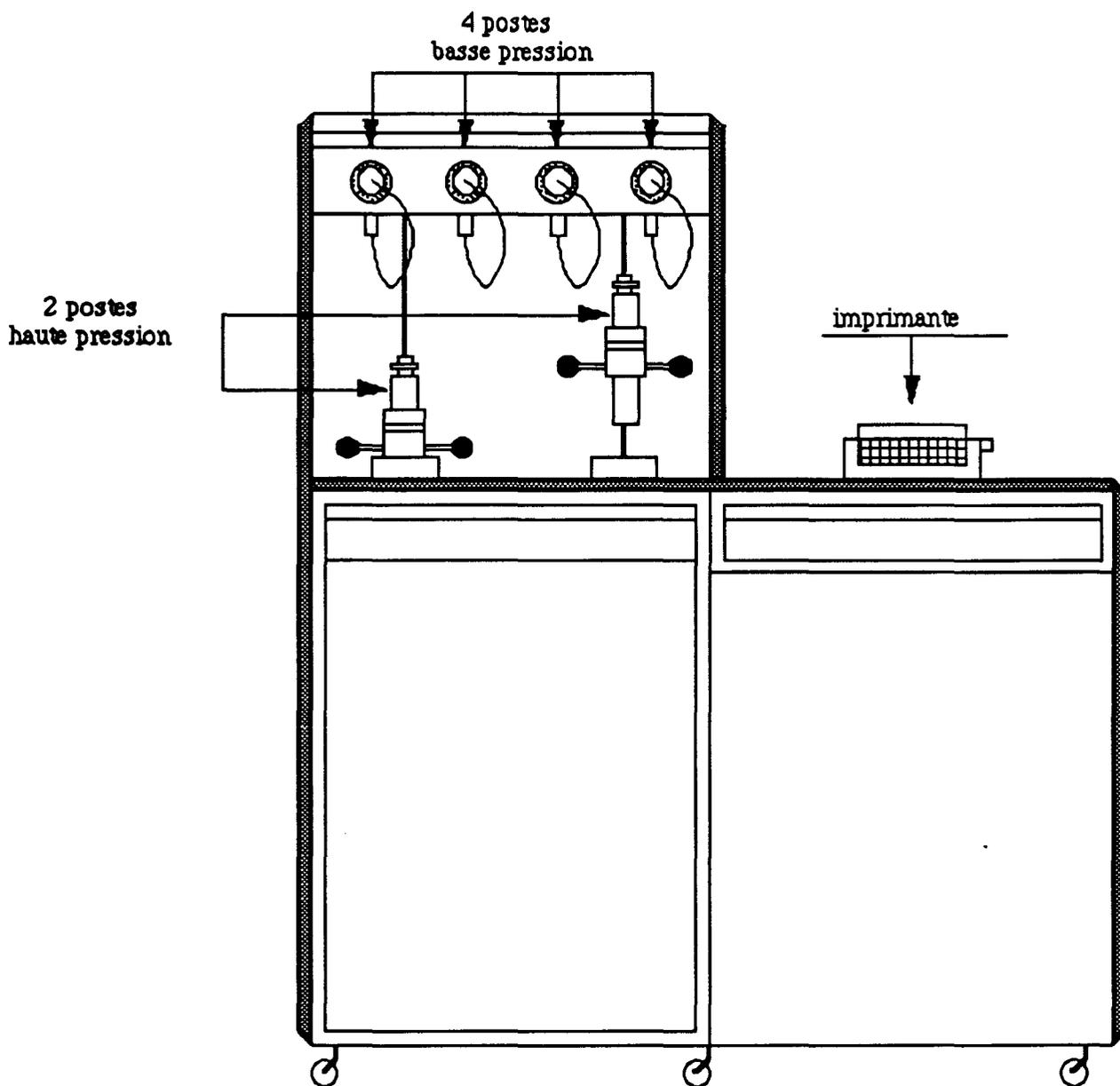


Figure A3.1- Porosimètre au mercure

### Etalonnage du porosimètre au mercure

Nous avons vérifié la validité des essais de porosité effectués par cet appareil à l'aide d'un produit étalon. Nous avons tracé l'enveloppe inférieure et supérieure de 30 tests de porosité effectués par d'autres appareils sur le même type de produit étalon. Le diagramme de porosité que nous avons effectué par notre appareil se trouve entre ces deux enveloppes (figure A3.2), ce qui confirme la validité de l'appareil utilisé. D'un autre côté, la surface totale du produit étalon obtenue par le porosimètre au mercure est égale à celle que nous avons obtenue par la méthode BJH sur le même produit (figure A3.3). Cette dernière méthode, basée sur l'exploitation de l'isotherme adsorption-désorption est complètement différente de la porosimétrie au mercure.

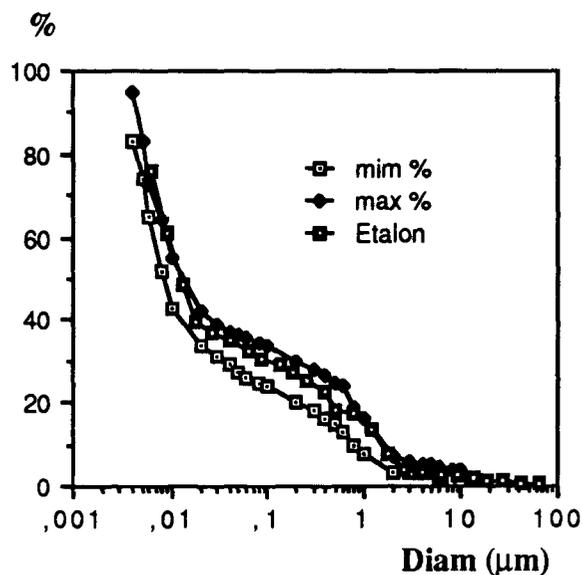


Figure A3.2- Comparaison de la porosité du produit étalon

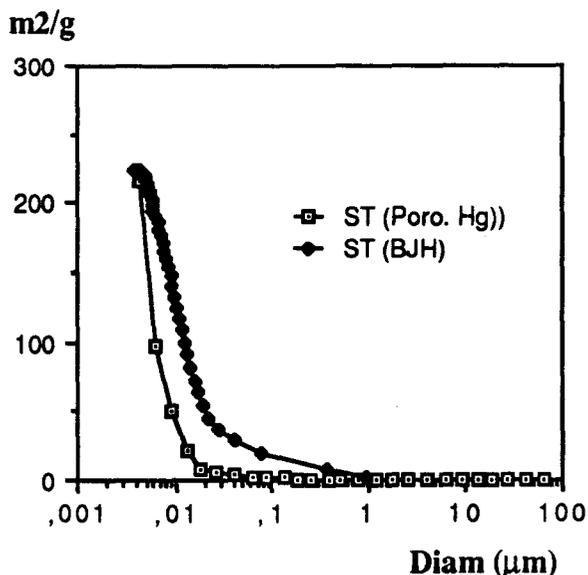


Figure A3.3 - Surface cumulée du produit étalon obtenue par deux méthodes différentes (Poro.Hg et B.J.H.)

	0% CV CPA (55)	Résistance à la compression (MPa)			
		Temps de durcissement			
E/L	T	7 J	28 J	90 J	360 J
0,25	0,5634	69,9	85,2	98,55	118
0,28	0,5353	67,95	79,6	88,55	112,05
0,30	0,5281	59,83	69,9	85	103,25
0,35	0,4796	56,25	64,4	78,6	88,2
0,37	0,4657	53,05	59,45	72,55	81,1

	15% CV Silico-alu.	Résistance à la compression			
		Temps de durcissement			
E/L	T	7 J	28 J	90 J	360 J
0,28	0,54476	58	69,6	88	103,6
0,30	0,52761	57,16	68,8	82,3	100,3
0,33	0,50381	54,35	62,4	73,5	94,9
0,35	0,48909	51,25	58,6	72,05	88,4
0,37	0,47522	47,05	57,65	69,85	80,55

E/L	15% CV Sulfo-calc	Résistance à la compression			
		Temps de durcissement			
7,28,90/360	T7,28,90/T360	7 J	28 J	90 J	360 J
0,28/0,25	,5432 / ,5712	66,2	-	95,95	108,2
0,30/0,28	,5261 / ,5433	65,8	71,8	88,15	100,3
0,33/0,30	,5023 / ,5261	58,49	70,2	81,95	-
0,35/0,35	,4876 / ,4876	51,86	65,7	79,7	86,75
0,37/0,37	,4737 / ,4737	48	60,85	69	78,75

**Tableau A3.1-** Valeurs des résistances en compression (figures 5.1, 5.2)

	0% CV CPA (55)	Volume des capillaires : d $\geq$ 10 nm			
		Temps de durcissement			
E/L	T	7 J	28 J	90 J	360 J
0,25	0,5634	0,1081	0,08975	0,07973	0,0682
0,28	0,5353	0,1100	0,1060	0,0880	0,0769
0,30	0,5281	0,120	0,1113	0,0933	0,0811
0,35	0,4796	0,1396	0,1276	0,1128	0,0960
0,37	0,4657	0,1492	0,1360	0,11588	0,1071

	15% CV Silico-alu.	Volume des capillaires: 10 $\geq$ nm			
		Temps de durcissement			
E/L	T	7 J	28 J	90 J	360 J
0,28	0,54476	0,1084	0,1006	0,0880	0,0737
0,30	0,52761	0,1100	0,1056	0,0947	0,0764
0,33	0,50381	0,1259	0,1132	0,1027	0,0815
0,35	0,48909	0,1310	0,1240	0,1099	0,0937
0,37	0,47522	0,1470	0,1380	0,1125	0,1008

E/L	15% CV Sulfo-calc	Volume des capillaires: d $\geq$ 10nm			
		Temps de durcissement			
7,28,90/360	T7,28,90/T360	7 J	28 J	90 J	360 J
0,28/0,25	,5432 / ,5712	0,1190	0,1155	0,0873	0,0801
0,30/0,28	,5261 / ,5433	0,1205	0,11805	0,0982	0,0856
0,33/0,30	,5023 / ,5261	0,1225	0,1212	0,1107	0,0897
0,35/0,35	,4876 / ,4876	0,1312	0,1305	0,1190	0,1063
0,37/0,37	,4737 / ,4737	0,1460	0,1393	0,1233	0,1179

**Tableau A3.2 - Volume des capillaires (cf. figures 5.3, 5.4)**

VT (Volume total), ST (Surface total) à pression de mercure = 241,5 MPa => d =5,14nm						
P0	28 J		90 J		360 J	
E/L %	VT cm <sup>3</sup> /g	ST m <sup>2</sup> /g	VT cm <sup>3</sup> /g	ST m <sup>2</sup> /g	VT cm <sup>3</sup> /g	ST m <sup>2</sup> /g
25	0,1013	10,25	0,0865	7,24	0,0713	6,35
28	0,1113	10,35	0,0872	7,43	0,0797	7,23
30	0,1176	10,65	0,0963	7,52	0,0837	7,33
35	0,1402	10,87	0,1175	10,01	0,0998	9,43
37	0,1423	12,81	0,1272	11,48	0,1114	10,67
<b>P15G</b>						
	28 J		90 J		360 J	
28	0,1126	10,13	0,0909	8,57	-	-
30	0,1187	10,88	0,1019	9,08	0,0928	9,106
33	0,1302	14,24	0,1161	10,74	-	-
35	0,1427	16,58	0,1246	11,84	0,1122	11,53
37	0,1493	17,05	0,1338	15,63	0,1245	12,74
<b>P15S</b>						
	28 J		90 J		360 J	
28	0,1089	12,65	0,0994	11,02	0,0829	10,9
30	0,119	13,39	0,105	11,88	0,086	11,42
33	0,1239	16,06	0,1113	15,08	0,0947	15,01
35	0,1414	17,08	0,1205	15,21	0,1054	14,24
37	0,1533	21,43	0,1273	16,06	0,1135	15,8

**Tableau A3.3** - Valeurs des surfaces et volumes totaux poreux des séries (P0-P15G-P15S)

	0% CV CPA	Dosage de la chaux (exprimé en CaO %)			
		Temps de durcissement			
E/L	T	7 j	28 j	90 j	360 j
0,25	0,5634	10	10,5	10,1	9,9
0,28	0,5353	10	11,2	10,9	10,75
0,30	0,5281	11,2	12,2	11,9	11,3
0,35	0,4796	11,7	12,9	12,8	11,5
0,37	0,4657	12,6	13,3	13,5	12

	15% C.V. Sulfo-calc.	Dosage de la chaux			
		Temps de durcissement			
E/L	T	7 j	28 j	90 j	360 j
0,28	7,28,90/360 ,5432 / ,5712	12,7	13	12,4	11,2
0,30	,5261 / ,5433	13,1	13,2	13,3	12,15
0,33	,5023 / ,5261	13,5	13,3	13,5	12,5
0,35	,4876 / ,4876	13,7	13,9	13,8	12,9
0,37	,4737 / ,4737	14,0	14,2	14	13

E/L	15% C.V. Silico-alum.	Dosage de la chaux			
		Temps de durcissement			
	T	7 j	28 j	90 j	360 j
7,28,90/360	T	7 j	28 j	90 j	360 j
0,28/0,25	0,54476	9,5	9,5	8,2	8,3
0,30/0,28	0,52761	10,2	9,6	8,8	8,6
0,33/0,30	0,50381	10,3	10,5	9,7	9,8
0,35/0,35	0,48909	10,8	10,6	10,1	10,1
0,37/0,37	0,47522	11,1	11,5	10,3	10,7

**Tableau A3.4** - Teneur en portlandite (Séries : P0, P15G et P15S, cf. figure 5.7)

VT (Volume total), ST (Surface total) à 360 J pression Hg = 241,5 MPa d = 5,14nm		
	eau à 20 °C	
	VT cm <sup>3</sup> /g	ST m <sup>2</sup> /g
P0/30	,0837	7,33
P15/30	,0849	9,106
P30/30	,0897	10,27

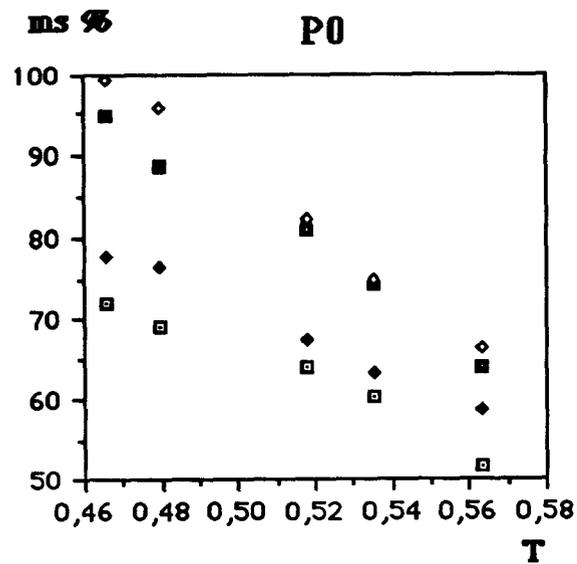
**Tableau A3.5** - Comparaison à 360 j des volumes et surfaces totales poreuses  
(cf. figures 5.8, 5.9)

90 J		
	eau à 20 °C	
	Rc (MPa)	Rt(MPa)
P0/30	85,2	12,65
P15/30	88,15	11,12
P30/30	91,15	9,07
360 J		
	eau à 20° C	
	Rc (MPa)	Rt(MPa)
P0/30	103,25	10,9
P15/30	103	10,75
P30/30	105,1	7,97

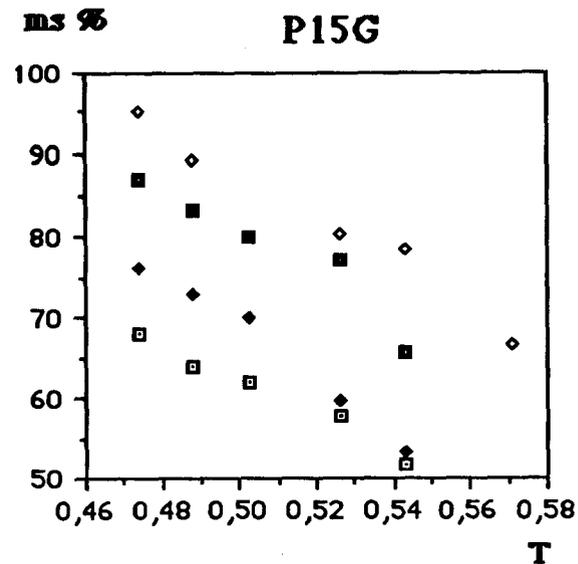
**Tableau A3.6** - Comparaison des résistances à la copression (cf. figures 5.10, 5.11)

Gonflement des pâtes durcies (µm/m)					
	3 J	7 J	28 J	90 J	180 J
P0	126	186	316	580	900
P15 G	100	120	283	503	853
P30 G	813	1336	1640	1833	2206
P15 S	125	205	310	425	566
P30 S	170	235	385	580	760
Augmentation du pois %					
	3 J	7 J	28 J	90 J	180 J
P0	1,63	2,04	2,59	3,21	3,66
P15 G	1,65	2,07	2,74	3,32	3,8
P30 G	2,34	2,82	3,42	3,98	4,25
P15 S	1,74	2,15	2,73	3,25	3,56
P30 S	2,24	2,68	3,18	3,53	3,76

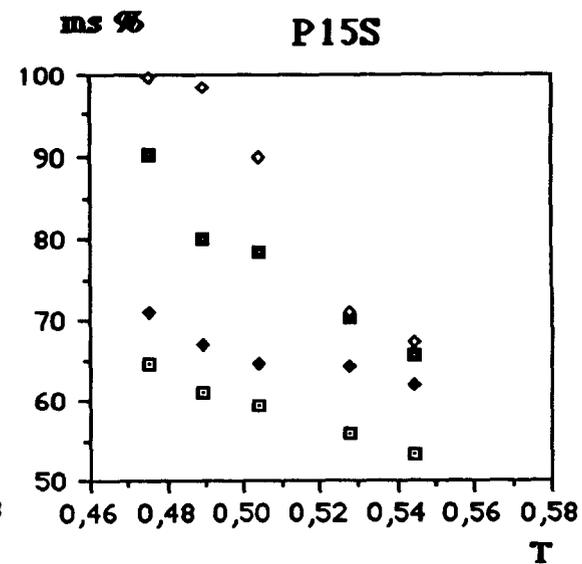
**Tableau A3.7** - Comparaison des valeurs de gonflement et de variation du poids  
(cf. figures 5.12, 5.13)



- ms P0 7
- ◆ ms P0 28
- ms P0 90
- ◇ ms P0 360



- ms P15G 7
- ◆ ms P15G 28
- ms P15G 90
- ◇ ms P15G 360



- ms 7j P15S
- ◆ ms 28j P15S
- ms 90j P15S
- ◇ ms 360j P15S

**Figure A4.1** - Evolution avec l'âge du degré d'hydratation (Séries : P0, P15G et P15S)

Liant: ciment Port. (100%) : ciment a		densité (ciment a)=3,1cm <sup>3</sup> /g			
Série : P0		C <sub>E</sub> /C=0,2808			
V <sub>mn</sub> =0,0682cm <sup>3</sup> /g		V <sub>E</sub> /V=0,3165			
H/C(100%)=0,235		d <sub>e</sub> =0,65			
(*)Kg=2,01		d <sub>e</sub> (∞)=0,485			
PF(<2mois)=0,004					
PF(>2mois)=0					
E/L (%)	25	28	30	35	37
T	0,5634	0,5353	0,5281	0,4796	0,4657
7j					
H/C (1000°C)	0,1356	0,1509	0,1571	0,1652	0,1704
ms	0,5179	0,6059	0,6416	0,6882	0,7181
Rc (MPa)	69,9	67,95	59,83	56,25	53,05
Vc (cm <sup>3</sup> /g)	0,1081	0,1100	0,1200	0,1396	0,1492
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,798	1,795	1,781	1,735	1,683
n(mes.)	0,07176	0,07503	0,09223	0,1238	0,1363
X	0,9094	0,9097	0,8917	0,8561	0,8439
28j					
H/C (1000°C)	0,1481	0,1557	0,1628	0,1785	0,1809
ms	0,5898	0,6393	0,6744	0,7646	0,7784
Rc (MPa)	85,2	79,6	69,9	64,4	59,45
Vc (cm <sup>3</sup> /g)	0,08975	0,1060	0,1113	0,1276	0,1360
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,838	1,803	1,793	1,769	1,748
n(mes.)	0,03951	0,06815	0,07727	0,1050	0,1185
X	0,9519	0,9195	0,9104	0,8829	0,8680
90j					
H/C (1000°C)	0,1527	0,1706	0,1822	0,1953	0,2064
ms	0,6393	0,7422	0,8089	0,8843	0,9481
Rc (MPa)	98,55	88,55	85	78,6	72,55
Vc (cm <sup>3</sup> /g)	0,07973	0,0880	0,0933	0,1128	0,11588
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,900	1,878	1,847	1,791	1,779
n(mes.)	0,02185	0,0372	0,04636	0,07986	0,08432
X	0,9742	0,9588	0,9505	0,9268	0,9143
360j					
H/C (1000°C)	0,1569	0,1718	0,1845	0,2080	0,2145
ms	0,6634	0,7491	0,8221	0,9573	0,9947
Rc (MPa)	118	112,05	103,25	88,2	81,1
Vc (cm <sup>3</sup> /g)	0,0682	0,0769	0,0811	0,0960	0,1071
da (g/cm <sup>3</sup> )	2,097	1,978	1,934	1,835	1,801
n(mes.)	0	0,01721	0,02495	0,0509	0,07004
n(mes.)=n(cal.)=>kg	2,022	2,0193	2,0103	2,0095	2,0004
n(cal)	0,0045	0,02094	0,02507	0,05075	0,0656
(*) Valeur moyenne de Kg=2,01					
X	1	0,9806	0,9731	0,9482	0,9301

**Tableau A4.1**-Valeurs des paramètres de la série P0 (cf.figures 6.5, 6.6, 6.7)

Liant: (85% ciment a+ 15% cendre sulfo. de Gardanne) Série : P15G V <sub>mn</sub> =0,081cm <sup>3</sup> /g H/C(100%)=0,245 (*K <sub>g</sub> =2,09 PF(<2mois)=0,004*0,85+0,15(0,1065)) =0,01937 PF(>2mois)=0+0,15(0,1065)=0,015975		densité(ciment a +cendre G)=3,0025cm <sup>3</sup> /g C <sub>E</sub> /C=0,2808 V <sub>E</sub> /V=0,3165 d <sub>e</sub> =0,65 d <sub>e</sub> (∞)=0,485			
E/L(7,28,90j) %	28	30	33	35	37
E/L(360j)	25	28	30	35	37
T(7,28,90j)	0,5432	0,5261	0,5023	0,4876	0,4737
T(360j)	0,5712	0,5433	0,5261	0,4876	0,4737
7j					
H/C (1000°C)	0,1482	0,1596	0,1655	0,1691	0,1757
ms	0,5163	0,5782	0,6193	0,6407	0,6800
Rc	66,2	65,8	58,49	51,86	48
Vc	0,1190	,1205	,1225	,1312	,1460
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,873	1,807	1,751	1,720	1,670
n(mes.)	0,07285	0,073003	0,074242	0,08795	0,110053
X	0,9076	0,9108	0,9093	0,8937	0,8717
28j					
H/C (1000°C)	0,1510	0,1620	0,1787	0,1840	0,1894
ms	0,5329	0,5984	0,6979	0,7295	0,7616
Rc	-	71,8	70,2	65,7	60,85
Vc	0,1155	0,11805	0,1212	0,1305	0,1393
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,928	1,840	1,771	1,730	1,680
n(mes.)	0,06825	0,06973	0,07278	0,08719	0,09945
n(mes.)=n(cal.)=>K <sub>g</sub>	2,0892	2,0903	2,0874	2,0886	2,0927
n(cal.)	0,06804	0,06984	0,07187	0,0867	0,10046
*Valeur retenue de K <sub>g</sub> =2,09					
X	0,9145	0,9162	0,9173	0,9026	0,8906
90j					
H/C (1000°C)	0,1678	0,1870	0,1920	0,1976	0,2036
ms	0,6568	0,7712	0,8009	0,8343	0,8700
Rc	95,95	88,15	81,95	79,7	69
Vc	0,0873	0,0982	0,1107	0,1190	0,1233
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,986	1,886	1,794	1,763	1,693
n(mes.)	0,01429	0,034136	0,05489	0,06858	0,07313
X	0,9832	0,9637	0,9419	0,9284	0,9242
360j					
H/C (1000°C)	0,1695	0,1890	0,1927	0,2073	0,2172
ms	0,6669	0,7831	0,8051	0,8920	0,9510
Rc	113	108,2	103	86,75	78,75
Vc	0,0801	0,0856	0,0897	0,1063	0,1179
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,991	1,931	1,857	1,794	1,694
n(mes.)	0	0,1062	0,1782	0,04700	0,06403
X	1	0,9885	0,9804	0,9521	0,9370

**Tableau A4.2 - Valeurs des paramètres de la série P15G (cf.figure 6.8)**

Liant: (85% de Ciment b+15% cendre.silico) Série : P15S V <sub>mn</sub> =0,0707cm <sup>3</sup> /g H/C <sub>(100%)</sub> =0,25 (* )Kg=2,03 PF(<2mois)=0,004*0,85+0,15(0,0625) =0,01277 PF(>2mois)=0+0,15(0,0625)=0,009375		densité (ciment b + cendre)=2,985cm <sup>3</sup> /g C <sub>E</sub> /C=0,2955 V <sub>E</sub> /V=0,3313 de=0,65 de(∞)=0,485			
E/L %	28	30	33	35	37
T	0,54476	0,52761	0,50381	0,48909	0,47522
7j					
H/C (1000°C)	0,1508	0,1558	0,1617	0,1649	0,1709
ms	0,5315	0,5599	0,5934	0,6115	0,6455
Rc	58	57,15	54,35	51,25	47,05
Vc	0,1084	0,1100	0,1259	0,1310	0,1470
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,800	1,749	1,671	1,665	1,656
n(mes.)	0,06786	0,06849	0,09224	0,10039	0,12635
X	0,9138	0,9131	0,8854	0,8754	0,8489
28j					
H/C (1000°C)	0,1663	0,1707	0,1713	0,1753	0,1821
ms	0,6194	0,6444	0,6478	0,6705	0,7090
Rc	69,9	68,8	62,6	58,6	57,65
Vc	0,1006	0,1056	0,1132	0,1240	0,1380
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,811	1,777	1,730	1,699	1,682
n(mes.)	0,05415	0,062017	0,073525	0,09055	0,113198
X	0,9360	0,9269	0,9112	0,8921	0,8697
90j					
H/C (1000°C)	0,1690	0,1772	0,1911	0,1942	0,2122
ms	0,6574	0,7039	0,7828	0,804	0,9024
Rc	88	82,3	73,5	72,05	69,85
Vc	0,0880	0,0947	0,1027	0,1099	0,1125
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,822	1,795	1,723	1,691	1,687
n(mes.)	0,03152	0,04308	0,055136	0,066287	0,07051
n(mes.)=n(cal.)=>Kg	2,026	2,0259	2,029	2,0347	2,0266
n(cal.)	0,03007	0,042746	0,056993	0,078259	0,069064
(*) valeur moyenne: Kg=2,03					
X	0,9631	0,9509	0,9395	0,9273	0,9269
360j					
H/C (1000°C)	0,1719	0,1783	0,2116	0,2267	0,2289
ms	0,6739	0,7102	0,899	0,9847	0,9971
Rc	103,6	100,3	94,9	88,4	80,55
Vc	0,0737	0,0764	0,0815	0,0937	0,1008
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,892	1,850	1,763	1,728	1,700
n(mes.)	0,005676	0,10545	0,01904	0,039744	0,05117
X	0,9932	0,9876	0,9802	0,9611	0,9495

Tableau A4.3 - Valeurs des paramètres de la série P15S (cf. figure 6.9)

Liant: [70% Ciment b+15% cendre (S)+15% cendre (G)]		densité=2,92cm <sup>3</sup> /g		
Série : P15G-15S		C <sub>E</sub> /C=0,2955		
V <sub>mn</sub> =0,09cm <sup>3</sup> /g		V <sub>E</sub> /V=0,3313		
H/C(100%)=0,251		d <sub>e</sub> =0,65		
PF(<2mois)=0,0283		d <sub>e</sub> (∞)=0,485		
PF(>2mois)=0,02535				
E/L %	28	33	35	37
T	,55017	0,50927	0,49456	0,48067
28 j				
H/C (1000°C)	0,1724	0,1878	0,1881	0,1910
ms	0,6157	0,7112	0,713	0,731
Rc	93,00	79,00	72,85	62,35
Vc	0,1121	0,1399	0,1441	0,1623
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,793	1,669	1,639	1,595
n(mes.)	0,03963	0,08331	0,08869	0,11535
X	0,9523	0,9063	0,8983	0,8704
56 j				
H/C (1000°C)	0,1741	0,1952	0,1969	0,2018
ms	0,65107	0,7818	0,7924	0,8227
Rc	96,5	83,90	79,90	70,75
Vc	0,1088	0,1292	0,1337	0,1516
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,798	1,705	1,662	1,599
n(mes.)	0,03379	0,06685	0,07262	0,09849
X	0,9604	0,9278	0,9206	0,8951
90 j				
H/C (1000°C)	0,1790	0,1973	0,1933	0,2031
ms	0,6814	0,7948	0,8072	0,8303
Rc	101,80	96,15	88,35	80,30
Vc	0,1011	0,1205	0,1312	0,1447
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,814	1,720	1,664	1,610
n(mes.)	0,0201	0,05247	0,06854	0,08808
n(cal)=n(mes)=>Kg	2,015	2,0048	2,0223	2,018
n(cal)	0,01645	0,04836	0,07147	0,0894
(*) Valeur moyenne de Kg=2,015				
X	0,9767	0,9431	0,9257	0,9057

**Tableau A4.4-** Valeurs des paramètres de la série P15G-15S (cf. figures 6.10, 6.11)

## Vérification de l'action pouzzolanique des mélanges

Nous ne nous sommes pas limité, pour porter un jugement sur l'activité de ce mélange de cendres, uniquement à cette comparaison. Nous avons effectué quelques comparaisons à titre indicatif de chacune des caractéristiques de la pâte durcie P15G-15S : [15% de c.v.(S)+ 15 % de c.v.(G) + 70 % de CPA] par rapport à différentes préparations de pâtes durcies. La figure A4.2 a et b compare la porosité et la résistance d'une pâte durcie à 30 % de substitution de cendre de Gardanne avec la pâte durcie P15G-15S. L'âge (90 j) et le rapport E/L (30 %) sont égaux dans les deux cas. Une porosité plus fine et une résistance plus importante ont été observées dans le cas des mélanges, ce qui nous conduit à confirmer l'existence d'une interaction entre ces deux cendres et que le résultat en terme de résistance en compression obtenu avec le mélange (15 % GA-15 % SI) est meilleure que celui obtenu avec la cendre sulfo-calcique seule (30 % GA). Sur cette composition de pâte durcie, nous avons vérifié à travers quelques essais et analyses certaines caractéristiques de ce liant composé mélangé avec 30 % d'eau. Le gonflement de ce mélange jusqu'à 180 j (figure.A4.3) et le gain de poids (figure.A4.4) sont beaucoup moins importantes si on les compare à ceux d'un liant composé de 30 % de c.v.(G).

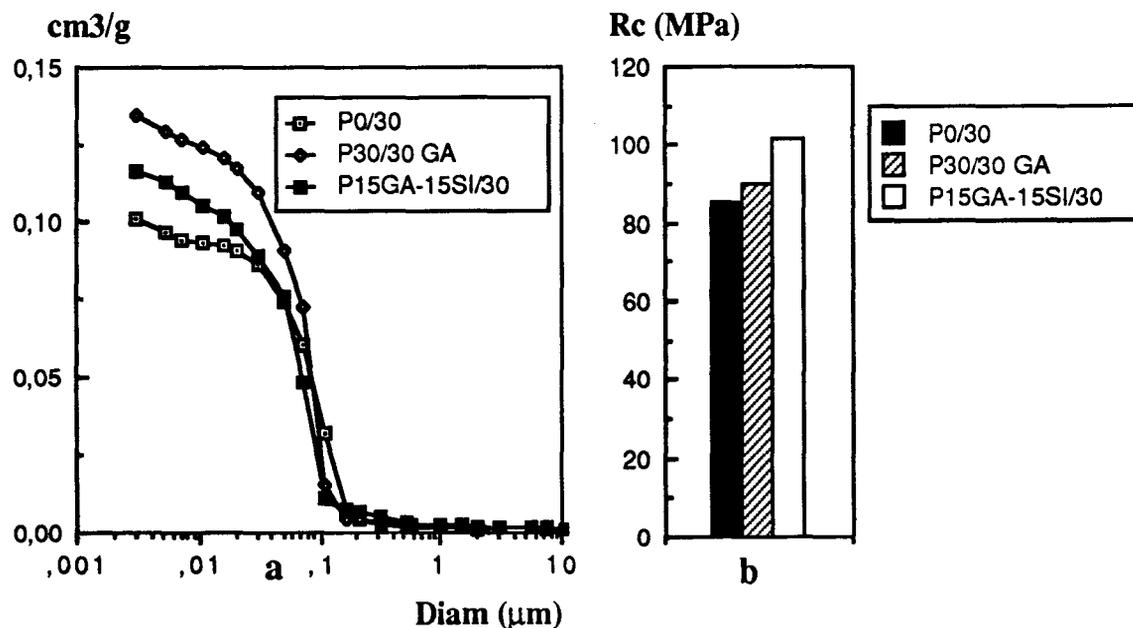


Figure A4.2 - Comparaison du volume poreux (a) et de la résistance à la compression (b) \* (E/L : 30 %, âge : 90 j)

\* P ( ) / ( )  $\Leftrightarrow$  P (% cendre) / (E/L)

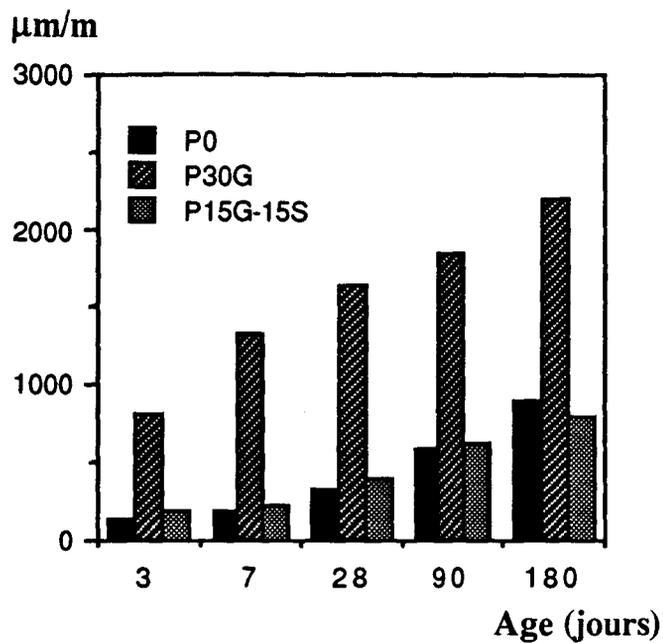


Figure A4.3 - Comparaison du gonflement (E/L : 30 % ; âge : 90j)

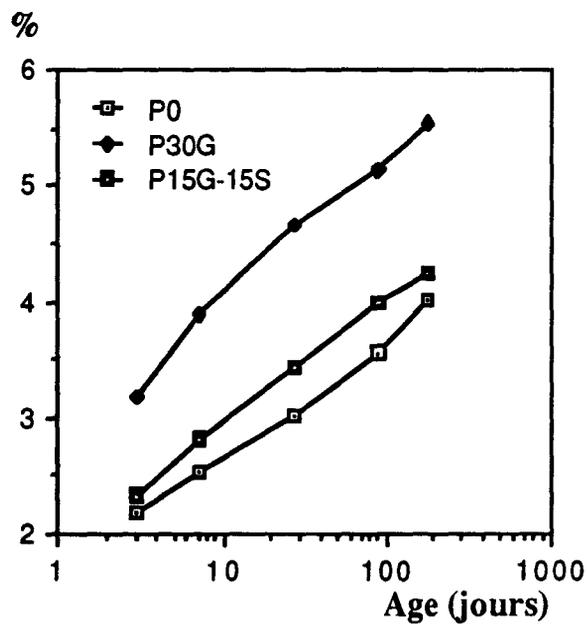


Figure A4.4 - Comparaison du gain de poids (E/L : 30 % ; âge : 90j).

D'autres comparaisons effectuées sur des pâtes durcies (âge = 90j, E/L = 35 %) nous amènent aussi à la conclusion que ce mélange ne peut être inerte car même à 60 % de substitution la résistance n'est pas beaucoup inférieure à celle d'une pâte pure pour un même rapport E/L (A4.5). Il est évident que les deux pâtes n'ont pas la même consistance du ciment, on peut donc envisager que la résistance soit due en partie à la finesse des cendres et leurs effets de remplissage. Pour cela, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques à l'aide d'une thermobalance. Nous tenons à rappeler que la perte de masse est rapportée à la masse initiale et non pas à la masse finale après déshydratation. Ces analyses montrent qu'il s'agit bien des hydrates formés à partir du mélange. Les pertes de masse jusqu'à 400 °C des échantillons testés après séchage à l'étuve à 105 °C et broyage de la pâte pure (âge = 18 mois, E/L = 37), de la pâte P30G-30S (âge = 9 mois, E/L = 35) et de la pâte P15G-15S se ressemblent (figure A4.6). Cet intervalle de température (100° C à 400° C) correspond à la déshydratation des silicates et de certains sulfo-aluminates. Il y a donc eu une production des hydrates qui a remplacé ceux issus de l'hydratation du ciment substitué. L'ATG montre un taux d'hydrates dans l'intervalle de température (100° C - 400° C) pour les pâtes mélangées comparables à une pâte pure P0/37 hydratée pendant une longue durée. La différence au niveau des hydrates se situe dans l'intervalle (450° C à 580° C) relatif à la déshydratation de l'hydroxyde de calcium (figure A4.6). Il existe moins de portlandite dans les pâtes mélangées que dans la pâte pure. Il est probable que cette portlandite soit consommées pour former des composés durcis.

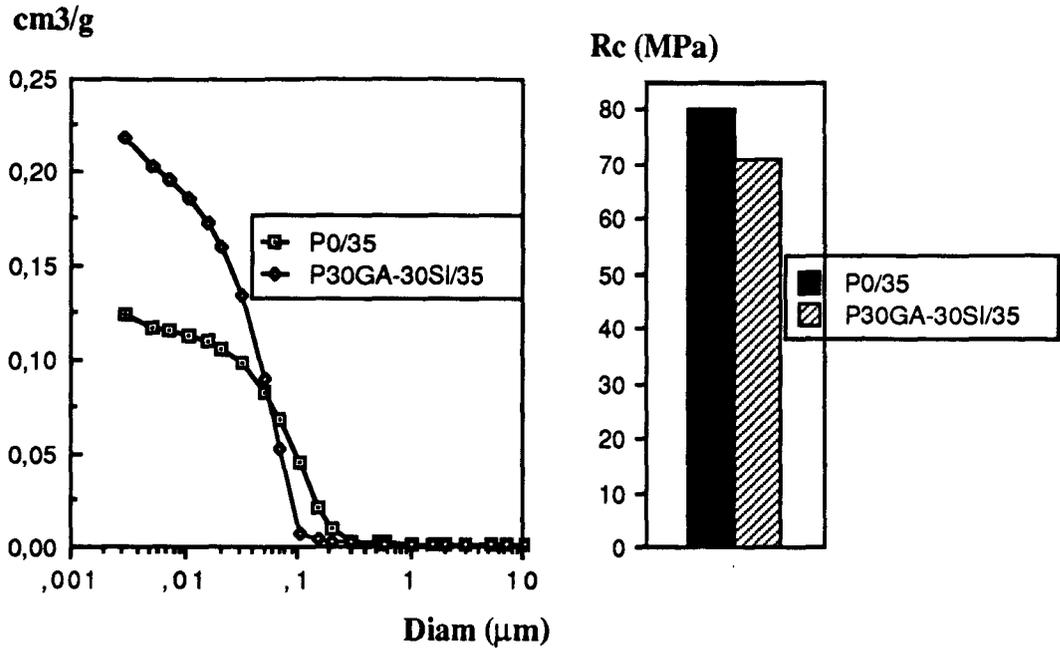


Figure A4.5 - Volume poreux et résistance à la compression (E/L : 35 %, âge = 90j)

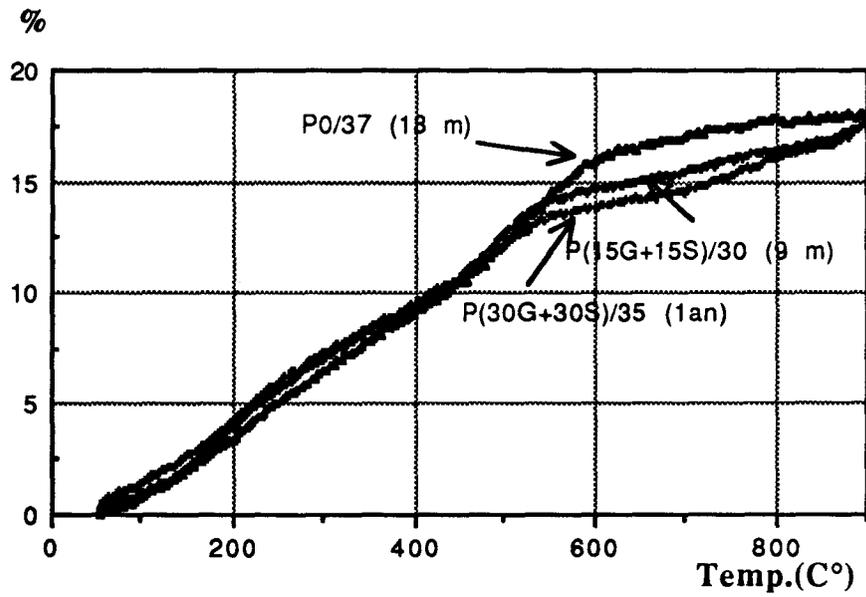


Figure A4.6 - Perte de masse en fonction de la température

**ANNEXE 5**

Liant: 100% de ciment a Série : P0 acc. V <sub>mn</sub> =0,0682cm <sup>3</sup> /g (* )Kg=2,08 H/C(100%)=0,235 PF(4j)=0,004 PF(15j,30j)=0		densité (d)=3,1cm <sup>3</sup> /g C <sub>E</sub> /C=0,2805 V <sub>E</sub> /V=0,3167 de=0,65 de(∞)=0,485		
E/L %	25	28	30	35
T	,56338	0,53533	0,51813	0,47961
4 j				
H/C (1000°C)	0,1344	0,1460	0,1538	0,1623
ms	0,5079	0,5758	0,6215	0,6713
Rc	77,40	73,50	69,20	54,15
Vc	0,0933	0,1003	0,1039	0,1312
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,936	1,854	1,823	1,696
n(mes.)	0,0486	0,0595	0,06506	0,1068
n(cal.)=n(mes.)=>Kg	2,041	2,0566	2,0869	2,1443
n(cal)	0,04399	0,0633	0,0749	0,1251
(*) Kg=2,08				
X	0,9382	0,9272	0,9222	0,8755
15 j				
H/C (1000°C)	0,1497	0,1636	0,1697	0,1765
ms	0,6209	0,7024	0,7381	0,7779
Rc	-	94,65	91,35	78,9
Vc	0,0692	0,0802	0,0867	0,10092
da (g/cm <sup>3</sup> )	1,993	1,906	1,874	1,774
n(mes.)	0,0019	0,0228	0,03467	0,07273
X	0,9976	0,9742	0,9615	0,9195
30 j				
H/C (1000°C)	0,1530	0,1656	0,1710	0,1788
ms	0,6403	0,7141	0,7457	0,7914
Rc	115,75	108,46	98,5	84,00
Vc	0,0682	0,0758	0,0798	0,0970
da (g/cm <sup>3</sup> )	2,001	1,921	1,908	1,807
n(mes.)	0	0,0146	0,02213	0,07204
X	1	0,9836	0,9752	0,9417

**Tableau A5.1 - Valeurs des paramètres de la série P0 Acc (cf. figures 7.1, 7.2)**

