

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT De Génie Civil

N° :.....



FILIERE : Génie civil  
OPTION : Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique  
Par : **BENZEMMOURI ZOULIKHA.**

**Intitulé**

**Influence des ajouts cimentaires sur la cinétique  
d'hydratation des ciments.  
-Etude bibliographique -**

**Soutenu devant le jury composé de :**

**BIBI Mekki  
CHIKOUCHE Mohamad Aziz  
BOUALLEG Saida**

**Université de M'sila  
Université de M'sila  
Université de M'sila**

**Président  
Rapporteur  
Examineur**

**Année universitaire : 2020 /2021**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT De Génie Civil

N° :.....



FILIERE : Génie civil  
OPTION : Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : BENZEMMOURI ZOULIKHA.

Intitulé

**Influence des ajouts cimentaires sur la  
cinétique d'hydratation des ciments.**

**-Etude bibliographique-**

Soutenu devant le jury composé de :

BIBI Mekki	Université de M'sila	Président
CHIKOUCHE Mohamad Aziz	Université de M'sila	Rapporteur
BOUALLEG Saida	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021



## ***REMERCIEMENTS***

**Merci et louanges à Dieu Tout-Puissant pour mon succès dans l'accomplissement de ce travail. Louange à Dieu pour ses bénédictions.**

**J'exprime mes sincères remerciements et ma gratitude au Dr Chikouche Mohamed Aziz pour ses grands efforts et le soutien qu'il m'a apporté et la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce mémorandum.**

**Merci à chaque enseignant qui m'a aidé avec ses connaissances depuis les premières étapes de l'école jusqu'à ce moment.**

**Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.**



*Dédicaces*

**A mes chers parents, que Dieu me les préserve.  
A mon deuxième père, qui m'a toujours soutenu dans  
la vie, mon frère Noureddine.  
À tous mes frères et sœurs qui m'ont appris le sens de  
la force.  
A tous mes amis et à ceux qui m'ont accompagné  
pendant mes études.  
A tous ceux qui n'ont ménagé aucun effort pour  
m'aider.  
A ceux qui m'ont montré le sens de l'ambition et du  
bonheur.**

# SOMMAIRE

Titre	Page
REMERCIEMENTS	
Dédicaces	
SOMMAIRE	
LISTE DES FIGURES .....	I
LISTE DES TABLEAUX .....	VI
RESUME.....	XI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITRE I : Les ciments fabrication et compositions</b>	
I-1-Définition.....	5
I-2-Historique.....	5
I-3-Fabrication du ciment .....	8
I-3-1-Les voies de fabrication du ciment .....	10
I-3-1-1-Procédé par voie humide.....	10
I-3-1-2-Procédé par voie semi- humide.....	11
I-3-1-3-Procédé par voie sèche.....	11
I-3-1-4-Procédé par voie demi-sèche.....	11
I-4-La production mondiale.....	12
I-5-Types de ciment .....	13
I-5-1-1-Le ciment Portland.....	13
a- Le ciment portland artificiel (CEM I) .....	13
b- Le ciment portland composé (CEM II) .....	14
<b>CHAPITRE II : Les ajouts cimentaires</b>	
II-1-Définition .....	16
II-2-Classification des ajouts minéraux.....	16
II-2-1-Laitier granulé des hauts fourneaux.....	16
II-2-1-1-Définition.....	16
II-2-1-2-Historique.....	17
II-2-1-3-Principaux avantages.....	17
II-2-2-Cendres volantes.....	19
II-2-2-1- Définition.....	19
II-2-2-2-Historique.....	20
II-2-2-3-Principaux avantages.....	21
II-2-3-Fumées de silice.....	22
II-2-3-1-Définition.....	22
II-2-3-2-Historique.....	23
II-2-3-3-Principaux avantages.....	23
II-2-4- Les argiles calcinées .....	24
II-2-4-1-Définition.....	24
II-2-4-2-Historique.....	25
II-2-4-3-Principaux avantages.....	25
II-2-5-La pouzzolane.....	26
II-2-5-1-Pouzzolane naturelle.....	26
A-Définition.....	26
B-Historique.....	26
-Les cendres .....	27
-Les ponces.....	28
-Les scories.....	28
II-2-5-2-Pouzzolane artificielle.....	30

A-La boue de papeterie.....	30
B-La cendre bagasse.....	30
II-2-6-Le verre finement broyé .....	31
II-2-6-1-Principaux avantages.....	31
II-2-7-La balle de riz.....	32
II-3-L'utilisation des ajouts en Algérie.....	34

### **CHAPITRE III : Hydratation des ciments**

III -1- Type d'hydratation.....	37
III -2-L'hydratation du ciment.....	38
III -3-Mécanisme d'hydratation du ciment portland .....	38
III -3-1-L'hydratation de la $C_3S$ .....	38
III -3-2-L'hydratation de la $C_2S$ .....	38
III -3-3-L'hydratation du $C_3A$ .....	39
III -3-4-L'hydratation du $C_4AF$ .....	39
III -4-1-Nucléation de C-S-H.....	40
III -4-2-Croissance de C-S-H.....	41
III -5-Effet filler.....	42
III -6-La réaction pouzzolanique.....	43
III -6-1-L'effet de la pouzzolanes naturelles sur l'hydratation des ciments .....	45
III -7-L'effet de la fumée de silice sur l'hydratation des ciments.....	49
III -8-L'effet de la cendre volante sur l'hydratation des ciments.....	53
III -9-L'effet de la boue de papeterie sur l'hydratation des ciments.....	56
III -10-L'effet de la balle de riz sur l'hydratation des ciments.....	58

### **CONCLUSION**

BIBLIOGRAPHIE.....	63
--------------------	----

# LISTE DES FIGURES

	Titre	Page
<b>CHAPITRE I : Les ciments fabrication et compositions</b>		
Figure I.1	Barbotine à ciment.....	5
Figure I.2	Habitat troglodytique de Dara, en Turquie .....	6
Figure I.3	L'éruption du volcan Vésuve détruisant la ville de Pompéi.....	7
Figure I.4	Pont Louis Vicat (1812-1824).....	7
Figure I.5	Usine moderne de fabrication de ciment .....	8
Figure I.6	Schéma représentatif des matériaux utilisés pour avoir du ciment.....	10
Figure I.7	Schéma représentatif des procédés de fabrication du ciment.....	12
Figure I.8	La production mondiale du ciment pendant le 20ème siècle.....	13
<b>CHAPITRE II : Les ajouts cimentaires</b>		
Figure II.1	Laitier de haut fourneau.....	17
Figure II.2	Influence du taux de laitier et de sa finesse sur la résistance en traction par flexion à 90 jours.....	19
Figure II.3	Influence de la surface spécifique BLAINE du laitier granulé sur la résistance à la compression de mortier confectionné avec ciment à 50 % de laitier.....	19
Figure II.4	Vue aérienne du Hungry Horse Dam.....	20
Figure II.5	Effet du remplacement ciment par des cendres volantes.....	21
Figure II.6	Influence du diamètre moyen des fines sur la viscosité et le seuil de cisaillement .....	22
Figure II.7	Résistance à la compression d'un béton haute performance.....	22
Figure II.8	Principe de production de la fumée de silice.....	23
Figure II.9	Influence de la fumée de silice sur la résistance de mortier à maniabilité fixée.....	24
Figure II.10	Courbe thermique différentielle de la koalinite.....	25
Figure II.11	Pouzzolane naturelle.....	26
Figure II.12	L'éruption volcanique du Eyjafjöll.....	27
Figure II.13	Pierre ponce volcanique.....	28
Figure II.14	Spectre de diffraction des rayons X de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf .....	28
Figure II.15	Résistance à la perméabilité aux ions chlorure a) à 28jours et b) à 90jours	29
Figure II.16	L'activité pouzzolanique de l'andésite selon le test Frattini.....	29
Figure II.17	Activité pouzzolanique d'une boue de papeterie traitée et une metakaolinite commerciale.....	30
Figure II.18	Résistance à la compression à 7 et 28jours ; a) traitée à différent température et b) à différentes finesses.....	31
Figure II.19	Obtention de la poudre de verre .....	31
Figure II.20	Consistance et temps de prise des mortiers à poudre de verre.....	32
Figure II.21	Coupe d'un grain de riz.....	33
Figure II.22	Effet des types de sol sur la résistance à la compression des briques de terre comprimée CEB.....	34

### CHAPITRE III : Hydratation des ciments

Figure III.1	Hydratation du grain de ciment.....	37
Figure III.2	C-S-H fibreux avec Cristal de Portlandite (X) entre des C-S-H (#), La porosité est repérée par (O) .....	38
Figure III.3	Flux d'hydratation du ciment portland.....	40
Figure III.4	Ciment hydraté pendant 3 heures, 6 heures et 10 heures de Scrivener	40
Figure III.5	Images de microscopie à rayons X lors de la réaction du gel de silice dans une solution de NaOH et CaCl <sub>2</sub> . Cette la morphologie est très similaire à la morphologie C-S-H dans la pâte de ciment.....	42
Figure III.6	Images 2D extraites des microstructures 3D obtenues pour une pâte de ciment mélangée avec un rapport eau/ciment égal à 0,4 avant et après 1000 et 8000 cycles d'hydratation .....	44
Figure III.7	Observation au MEB de la micro structure interne des éprouvettes de béton après 365 jours de conservation .....	44
Figure III.8	Vitesse de production de la chaleur d'hydratation en fonction de l'âge en conditions isothermes (283, 293 et 308 K) pour les pâtes avec des rapports laitier / liant de 0, 30, 50 ou 85% .....	45
Figure III.9	Effet du remplacement du ciment par la zéolite sur le développement de la chaleur totale d'hydratation .....	47
Figure III.10	a) Eau des produits d'hydratation b) Ca(OH) <sub>2</sub> dans les pâtes de ciment zéolitique en fonction du temps d'hydratation.....	48
Figure III.11	Diffractogrammes RX des pâtes après 6 mois d'hydratation, en fonction de la teneur en zéolite.....	49
Figure III.12	Principe de la réaction pouzzolanique.....	49
Figure III.13	Courbe granulométrique laser comparative ciment/fumée de silice	50
Figure III.14	Combinaison de l'effet pouzzolanique et filler de la fumée de silice	50
Figure III.15	Taux de chaleur d'hydratation par gramme de ciment /Fumée de silice	51
Figure III.16	a) Chaleur et b) vitesse d'hydratation d'un système cimentaire (ciment/fumée de silice) .....	52
Figure III.17	Courbes de la vitesse et la chaleur d'hydratation RP=ciment100%, SFP=ciment80%+Fumée de silice20%.....	53
Figure III.18	Diffractogrammes du ciment 100% (RC) et ciment 80% Fumée de silice 20% (SFC) .....	53
Figure III.19	Rapport de réaction de a) l'alite b) bélite dans le ciment et le ciment à 20% de cendres volantes .....	54
Figure III.20	Hydratation d'une pâte de ciment/cendre volante (0-25-50%), e/c=0.25 à 20°C .....	55
Figure III.21	Progression du degré de réaction pouzzolanique des cendres volantes à trois températures de durcissement 20-35-50 : a) pâte à 25%, b) pâte à 50% de cendre volante.....	56
Figure III.22	Evolution du pourcentage de chaux en fonction du temps de calcination.	56
Figure III.23	Courbe d'hydratation des mortiers étudiés .....	57
Figure III.24	Dégagement de chaleur pour (Ciment+BPC) avec différentes tailles de particules .....	57
Figure III.25	Résistance à la compression ; a) dans les pâtes, b) dans les bétons.....	58
Figure III.26	Effet de la taille des particules le sur le degré de réaction.....	58
Figure III.27	Effet de la silice amorphe (AS) dans PBR (10%) sur le volume de CH.....	58
Figure III.28	Volume de CH dans les pâtes à ciment contenant différents pourcentages de PBR (RHA) .....	59

Figure III.29	. Avancement du degée d'hydratation d'un ciment à 20% de PBR, E/C=0.18.....	59
Figure III.30	Courbes de flux thermiques spécifiques de la pâte de référence P-REF et pâtes avec RHA20, RHA14 et RHA7 avec 8% de remplacement (a), 10% de remplacement (b) et 12%.....	60

# LISTE DES TABLEAUX

	Titre	Page
<b>CHAPITRE I : Les ciments fabrication et compositions</b>		
Tableau I-1	Composition chimique du clinker .....	09
Tableau I.2	Consommation énergétique des procédés cimentiers.....	11
Tableau I.3	Liste des différents types de ciments courants normalisés par la norme NF EN 197-1.....	14
<b>CHAPITRE II : Les ajouts cimentaires</b>		
Tableau II -1	Classification des ajouts selon leur réactivité.....	16
Tableau II -2	Production du laitier par les hauts fourneaux d'EL HADJAR	18
Tableau II -3	Consommation du laitier granulé par la cimenterie de HADJR SOUD.....	18
Tableau II -4	Composition chimique type de laitiers des hauts fourneaux....	18
Tableau II -5	Gain de résistance en compression des béton (Bin=Béton à poudre de verre) .....	32
Tableau II -6	Extrait de l'annexe A de la norme chilienne NCh853- 2007	33
Tableau II -7	Extrait de la norme italienne UNI 7357-54.....	33
Tableau II -8	Utilisation des ajouts dans les cimenteries algériennes .....	35
<b>CHAPITRE III : Hydratation des ciments</b>		
Tableau III -1	Composition de C-S-H dans les pâtes de ciment avec et sans ajouts à 40% (E/C = 0,40, 293 K, âge 4 ans) .....	46
Tableau III -2	L'évolution de la température d'hydratation.....	46
Tableau III -3	Résultats calorimétriques pour les 24 premières heures.....	47
Tableau III -4	Résultats calorimétriques pour les sept premiers jours.....	48
Tableau III -5	Eau non évaporable des pâtes à ciment et ciment à cendre volantes.....	54
Tableau III -6	Le rapport CaO/SiO <sub>2</sub> de C-S-H dans les solides.....	55
Tableau III -7	Quantités relatives des minéraux en fonction de leurs intensités.....	57

# Résumé

Pour réduire l'atteinte à l'environnement, les chercheurs et industriels dans le domaine de l'industrie cimentaire, unissent leur savoir-faire afin de donner naissance à des ciments écologiques. Les ciments aux ajouts minéraux sont de plus en plus utilisés pour la confection des matériaux cimentaires pour des raisons écologiques, économiques, sans oublier l'amélioration de certaines propriétés des bétons et mortiers. L'objectif de notre travail consiste dans l'étude des effets de l'incorporation d'ajouts minéraux tels que : Laitier granulé des hauts fourneaux, cendres volantes, les argiles calcinées... dans les matériaux cimentaires en étudiant leur influence sur les propriétés d'hydratation. Les conclusions tirées de ce travail confirment que chaque ajout cimentaire joue son propre rôle soit de dilution, pouzzolanique, hydraulique... par l'intermédiaire du rapport E/C, finesse, pourcentage, minéralogie...

# Abstract

To reduce damage to the environment, researchers and industry in the field of cement industry, uniting their expertise to give rise to ecological cements. Cements with mineral additions are increasingly used for producing cementitious materials for ecological and economic reasons, not to mention the improvement of certain properties of concrete and mortars. The objective of our work consists in the study of the effects of the incorporation of mineral additions such as: Granulated slag from blast furnaces, fly ash, calcined clays...in cementitious materials by investigating their influence on the properties of hydration. The conclusions drawn from this work confirm that each cement addition plays its own role; dilution, pozzolanic, hydraulic...via the ratio W/C, fineness, percentage, mineralogy...

# ملخص

من أجل التقليل من الأضرار التي تلحق بالبيئة، يقوم الباحثون والصناعيون في مجال صناعة الأسمنت بتوحيد معرفتهم لإنتاج إسمنت صديق للبيئة. يزداد استخدام الأسمنت مع الإضافات المعدنية في صناعة المواد الأسمنتية لأسباب بيئية واقتصادية، ناهيك عن تحسين خصائص معينة للخرسانة والملاط. يتمثل الهدف من عملنا في دراسة آثار دمج الإضافات المعدنية مثل: حبيبات الخبث من الأفران العالية، والرماد المتطاير، والطين المكلس ... في المواد الأسمنتية من خلال دراسة تأثيرها على خصائص الإماهة. تؤكد الاستنتاجات المستخلصة من هذا العمل أن كل إضافة من الإضافات تلعب دورها الخاص من حيث: التخفيف، البوزولاني، الهيدروليكي ... وهذا عبر نسبة (تقليص و/أو زيادة) الماء/الإسمنت، النعومة، النسبة المئوية، التركيب المعدني ...



**INTRODUCTION  
GENERALE**

# Introduction générale

Du latin « caementum » qui signifiait « pierre naturelle, non taillée », le ciment est un liant hydraulique, constitué essentiellement de silicates et d'aluminates de chaux, en proportions variables, selon les matières premières utilisées. Finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit en réaction au processus d'hydratation. Au cours de l'hydratation, les silicates tricalciques se transforment en silicates de calcium hydratés, après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau.

Le béton est un matériau de construction unique. Il résulte de la réaction entre le ciment et l'eau. Ce matériau a été utilisé pour la première fois en Grèce antique et redéveloppé au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle. Aujourd'hui, c'est le matériau le plus utilisé pour la construction. Le succès du ciment vient de plusieurs facteurs, mais principalement de sa facilité de production, de la disponibilité généralisée des matières premières et de sa capacité à construire des infrastructures durables.

La production de ciment est actuellement confrontée à deux défis majeurs : la réduction de l'impact environnemental du ciment et l'augmentation de sa disponibilité. La substitution du clinker est une stratégie prometteuse pour résoudre ces deux problèmes. Une partie du clinker est remplacée par des matériaux alternatifs, appelés « ajouts cimentaires ».

Aujourd'hui, les ajouts cimentaires sont largement utilisés dans le béton, soit dans les ciments mélangés, soit ajoutés séparément dans la bétonnière. L'utilisation des ajouts cimentaires tels que le laitier de hauts fourneaux, un sous-produit de la production de fonte, ou les cendres volantes de la combustion du charbon, représente une solution viable pour remplacer partiellement le ciment Portland. L'utilisation de tels matériaux, conduit à une réduction significative des émissions de CO<sub>2</sub> par tonne de matériaux cimentaires et constitue également un moyen pour utiliser les sous-produits des procédés de fabrication industriel.

## **Objectifs de l'étude :**

Le but de cette présente étude est la compréhension du rôle des ajouts cimentaires dans le déroulement de l'hydratation des ciments.

### *Présentation de la thèse :*

Cette thèse comporte trois parties avec une introduction générale et une conclusion.

\*Le premier chapitre est dédié à l'illustration des étapes de fabrication des ciments par les différentes voies, ainsi que les différents types de ciments.

\*Le deuxième chapitre relate sur les différents ajouts cimentaires utilisés dans le monde ainsi qu'en Algérie et leurs effets sur le comportement des matériaux cimentaires.

\*Le troisième chapitre est consacré à la compréhension des mécanismes de l'hydratation des ciments et ces minéraux.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with a grey-shaded inner layer visible at the top-left and top-right corners. The text is centered within the scroll's frame.

# **CHAPITRE I:**

## **Les ciments fabrication et Compositions**

### I-1-Définition

Du latin « caementum » qui signifiait « pierre naturelle, non taillée », le ciment est un liant hydraulique, constitué essentiellement de silicates et d'aluminates de chaux [1], en proportions variables, selon les matières premières utilisées. Le ciment Portland est fabriqué en chauffant un mélange de calcaire et d'argile, ou d'autres matériaux de composition similaire et de réactivité suffisante, à une température d'environ 1450 ° C.

Le ciment est un liant hydraulique, utilisé dans la préparation du béton et aujourd'hui le plus souvent employé dans la confection des dallages, des parpaings, des enduits et des mortiers. Finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit en réaction au processus d'hydratation. Au cours de l'hydratation, les silicates tricalciques se transforment en silicates de calcium hydratés, après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau (Figure I-1).



Figure I-1. Barbotine à ciment.

### I-2-Historique

Dès les premiers âges, pour leurs constructions d'habitations, de palais, de ponts, de monuments, les hommes furent fascinés par la résistance et, très généralement, par les capacités mécaniques des pierres naturelles. Mais, hormis quelques cas prestigieux et finalement de taille modeste, comme les obélisques égyptiens, il était évidemment impossible de tailler dans la roche l'ouvrage définitif, sauf pour les constructions troglodytes (Figure I-2) limitées aux seules régions s'y prêtant.



Figure I-2. Habitat troglodytique de Dara, en Turquie.

Il était donc indispensable d'assembler entre eux les éléments de pierres taillés préalablement. Bien entendu, cet assemblage fut parfois réalisé avec des éléments s'adaptant entre eux, à sec, sur des entailles, des clavettes, mais la pratique la plus courante pour transmettre les efforts fut celle de liants souples entre éléments, durcissant dans le temps à l'air ou par évaporation.

Très vite, on utilisa de la chaux obtenue par cuisson de roches calcaires, éteinte dans l'eau. Il apparut rapidement qu'elle durcissait à l'air et elle fut donc appelée « chaux aérienne ». On sait maintenant qu'elle se carbonatait dans l'air, lequel contenait déjà du gaz carbonique. Les constructions réalisées dans ces conditions ne travaillaient pratiquement qu'à la compression (murs porteurs, piles de ponts...)

La chaux, largement employée, avait donné lieu à de nombreuses observations des techniciens de l'époque. Ainsi, les Romains avaient constaté qu'en la mélangeant avec des roches volcaniques trouvées à Pouzzoles, près du Vésuve (Figure I-3), le matériau obtenu était plus résistant, durcissait sous l'eau et avait une grande durabilité. Certains ouvrages sont encore debout. On avait également constaté que certains calcaires souillés d'impuretés souvent argileuses conduisaient paradoxalement, après cuisson, à des liants meilleurs que ceux obtenus avec des calcaires purs. Les chaux impures étaient qualifiées de « maigres ».



Figure I-3. L'éruption du volcan Vésuve détruisant la ville de Pompéi.

Louis Vicat, ingénieur des Ponts et Chaussées fut intrigué par ces faits. Pendant quelques années, il étudia les mélanges de calcaire et d'argile en faisant comme ses contemporains l'analyse des matières continues dans les liants hydrauliques naturels, mais il n'en resta pas là : il fit la synthèse de ces matières, et, reconstituant artificiellement un liant hydraulique, il élaborait en 1817 une véritable théorie de l'hydraulicité.

Louis Vicat ne prit pas de brevet. Il utilisa la chaux artificielle hydraulique - aujourd'hui appelée ciment artificiel - qu'il venait d'inventer pour réaliser le pont en maçonnerie de Souillac, dans le Lot (Figure I-4). Le nouveau liant servait à lier les pierres entre elles. Il fit un rapport à l'ingénieur général Louis Bruyère, secrétaire du conseil général des Ponts et Chaussées, qui comprit instantanément l'immense intérêt de cette découverte, concrétisée par un véritable ouvrage et due à l'intelligence et au courage d'un homme.

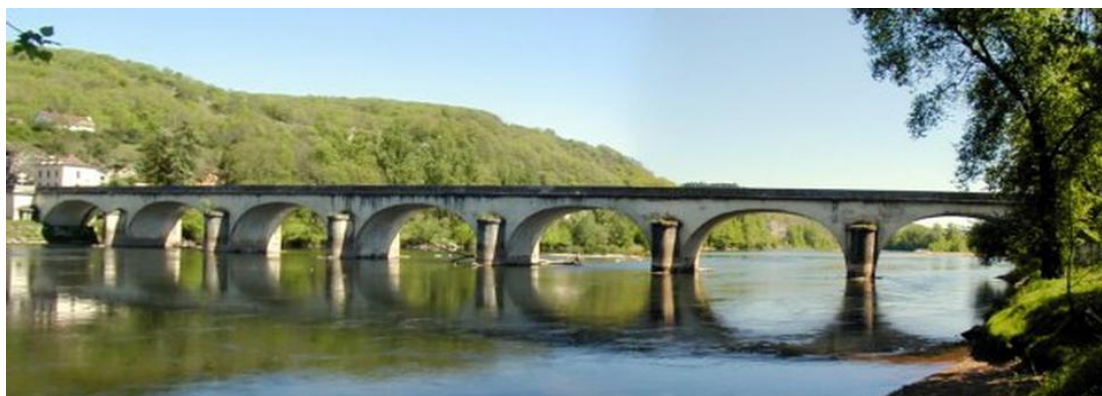


Figure I-4. Pont Louis Vicat (1812-1824).

Dès 1818, l'application industrielle commençait. Maurice de Saint-Léger, dans son usine, utilisait de la craie de Meudon. Par ailleurs, Joseph Aspdin, en Grande-Bretagne, étudiait les mêmes problèmes et prit un brevet en 1824 en créant le mot de « ciment Portland ».

En 1830 Pavin de Lafarge au Teil, en 1846 Demarle à Boulogne. Le développement n'a pas pu se faire que grâce à l'apparition de matériels nouveaux : four rotatif et broyeur à boulets en particulier.

Les procédés de fabrication se perfectionnèrent sans cesse : en 1870, pour produire une tonne de clinker (constituant de base du ciment) il fallait 40 heures, actuellement, il faut environ 3 minutes grâce aux nouvelles techniques qui en vue le jour surtout les dernières décennies (Figure I-5).[2]



Figure I-5. Usine moderne de fabrication de ciment.

Henry Le Chatelier, de son côté, posait les études de base sur l'hydratation et le durcissement du ciment qui devenait ainsi l'objet de travaux scientifiques [3].

### I-3-Fabrication du ciment

Les matières premières sont extraites de carrière (proches du site de production, pour des considérations économiques liées au coût du transport). Celles-ci sont mélangées précisément pour obtenir une composition régulière du ciment.

Elles sont ensuite séchées et broyées, pour obtenir la « farine ». Celle-ci passe ensuite lentement dans un four, légèrement incliné et rotatif (1,5 à 3 tours/minutes). A cette très haute température (1450°C) interviennent la décarbonatation du carbonate de calcium qui donne de la chaux vive, ainsi que la scission de l'argile en silice et alumine. Il y a formation de silicates et d'aluminates de chaux: c'est la clinkérisation [4].

Le clinker est mélangé à quelques pour cent de sulfate de calcium et finement broyé, pour fabriquer le ciment. Le calcium le sulfate contrôle le taux de prise et influence le taux de résistance développement. Le clinker a typiquement une composition de l'ordre de 67% CaO, 22% SiO<sub>2</sub>, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 3% d'autres composants et contient normalement quatre phases principales, appelées alite, bélite, aluminate et ferrite. D'autres phases, telles que les sulfates alcalins et l'oxyde de calcium, sont normalement présentes dans montants mineurs. Le durcissement résulte de réactions entre les phases et eau.

L'alite est le constituant le plus important, il constitue 50 à 70% le clinker. C'est du silicate tricalcique (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>). Il réagit rapidement avec l'eau et dans les ciments Portland normaux est la plus importante des phases constitutives du développement de la résistance ; à jusqu'à 28 jours, c'est de loin le plus important.

La bélite constitue 15 à 30% des clinkers de ciment Portland. Il est du silicate dicalcique ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) modifié par des substitutions ioniques et normalement présent entièrement ou en grande partie par ces polymorphes. Il réagit lentement avec l'eau, contribuant ainsi peu à la résistance pendant les 28 premiers jours, mais substantiellement à l'augmentation supplémentaire de la résistance qui se produit à des âges ultérieurs.

L'aluminate constitue 5 à 10% de la plupart des ciments Portland. Il s'agit d'aluminate tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), substantiellement modifié en composition et parfois aussi en structure par substitutions ioniques. Il réagit rapidement avec l'eau et peut provoquer une prise rapide indésirable à moins qu'un agent de contrôle de la prise, généralement du gypse, soit ajouté.

La ferrite représente 5 à 15% des clinkers de ciment Portland. C'est du tétracalcium aluminoferrite ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ), de composition substantiellement modifiée par variation du rapport Al/Fe et substitutions ioniques. Le taux auquel il réagit avec l'eau semble être quelque peu variable, peut-être en raison de différences de composition ou d'autres caractéristiques, mais en général élevé initialement et faible ou très faible à des âges ultérieurs [5].

Le clinker est constitué essentiellement par des oxydes. Sa composition chimique est (Tableau I-1):

**Tableau I-1. Composition chimique du clinker.**

Oxydes	Notation	Pourcentage	Marge d'erreur
Perte au feu	-	1,08	$\pm 0,05$
$\text{SiO}_2$	S	21,1	$\pm 0,1$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	5,11	$\pm 0,05$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	F	3,31	$\pm 0,05$
$\text{TiO}_2$	-	0,21	$\pm 0,01$
$\text{MnO}$	-	0,04	$\pm 0,01$
$\text{CaO}$	C	65,5	$\pm 0,2$
$\text{MgO}$	M	1,31	$\pm 0,03$
$\text{SO}_3$	Š	0,93	$\pm 0,02$
$\text{K}_2\text{O}$	K	1,02	$\pm 0,02$
$\text{Na}_2\text{O}$	N	0,21	$\pm 0,02$
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	0,04	$\pm 0,01$
$\text{SrO}$	-	0,08	$\pm 0,01$

Ce clinker est très finement broyé, puis y est ajouté du gypse pour une régulation de la prise du ciment (3 à 5%). Ainsi est produit le ciment Portland, ciment le plus courant dans l'industrie du bâtiment (Figure I-6).

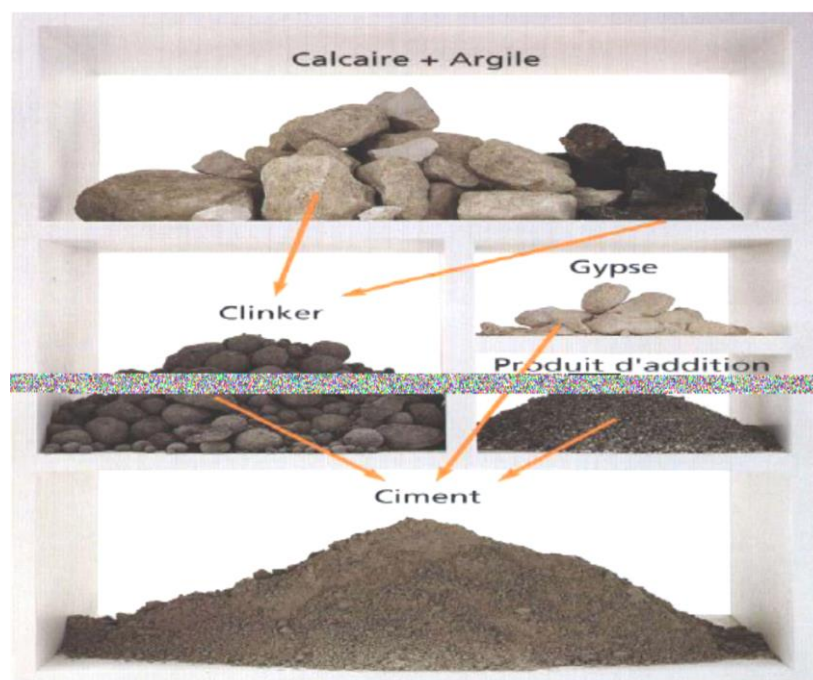


Figure I-6. Schéma représentatif des matériaux utilisés pour avoir du ciment

### I-3-1-Les voies de fabrication du ciment

Il existe quatre méthodes de fabrication du ciment.

- Fabrication du ciment par voie humide (la plus ancienne).
- Fabrication du ciment par voie semi-humide (en partant de la voie humide).
- Fabrication du ciment par voie sèche (la plus utilisée).
- Fabrication du ciment par voie demi-sèche (en partant de la voie sèche).

#### I-3-1-1-Procédé par voie humide

Dans le procédé par voie humide, on pulvérise et disperse les matières premières séparément avec de l'eau dans des cuves circulaires munies d'un bras. Les contenus sont pompés pour être mélangés dans des proportions prédéterminés avant de passer sur des séries de tamis. La pâte finale est crémeuse (35 à 50 % d'eau) placée dans des cuves de stockage où elle est continuellement malaxée et donc homogénéisée.

Cette pâte alimente un four rotatif de 230 mètres de longueur, 8 mètres de diamètre. Il peut produire près de 4000 tonnes de clinker par jour. Au cours de son cheminement dans le four, la pâte subit des températures de plus en plus élevées. L'eau s'évapore en premier puis le  $\text{CO}_2$  est libéré ; par la suite la matière sèche subit une série de réactions chimiques permettant à la chaux, la silice et l'alumine de se combiner. La masse s'agglomère alors en nodules d'une dimension de 3 à 25mm, c'est le "clinker" [6]. Le clinker est refroidi vers  $100^\circ\text{C}$  dans des appareils spéciaux et stocké dans des halls.

C'est le procédé le plus ancien, mais il n'est pas économique, car il consomme énormément d'énergie (Tableau I-2), elle est de l'ordre de 1250 à 1400 kcal par kg de clinker produit. Ce procédé est en effet parfois encore utilisé, dans les pays industrialisés, pour incinérer des déchets industriels et agricoles.

### I-3-1-2-Procédé par voie semi- humide

C'est une variante du procédé par voie humide, la pâte est essorée par des filtres presses, boudinée, décarbonatée, avant d'être cuite dans les fours rotatifs courts.

Tableau I-2. Consommation énergétique des procédés cimentiers [7].

Procédé	Capacité maximale (t/jour)	Consommation calorifique (MJ/t clinker)	Consommation électrique (KWh/t ciment)
Voie humide	3000	<b>6400</b> (7960/4931)	<b>120</b> (157.6 / 94.3)
Voie demi-sèche	2320	<b>3900</b> (4010/3210)	<b>106</b> (149.8 / 95.5)
Voie sèche – fours longs	3270	<b>4530</b> (4997/3133)	<b>135</b> (176.1 / 113.3)
Fours à préchauffeurs sans précalcinateur	3800	<b>3836</b> (4550/3125)	<b>110</b> (159.5 / 95)
Fours à préchauffeurs à précalcinateur AT (air through)	2740	<b>3750</b> (4029/3346)	<b>110</b> (143.5 / 96.2)
Fours à préchauffeurs à précalcinateur AS (air séparé)	7600	<b>3430</b> (4230/3008)	<b>110</b> (150.6 / 70.7)

### I-3-1-3-Procédé par voie sèche

Les roches sont concassées, échantillonnées, déversées dans des halls de pré-homogénéisation de façon à reconstituer une "carrière artificielle". Elles sont reprises afin d'être transformées en poudre sèche dans des broyeurs sécheurs puis parfaitement homogénéisées par le procédé de fluidification. La poudre obtenue passe ensuite dans des fours le plus souvent constitués de deux parties : une partie verticale (préchauffer) où elle se décarbonate et arrive ainsi vers 1000° dans un four rotatif court (60 à 80 mètres de longueur).

Un four de 4 mètres de diamètre et 70 mètres de longueur a une production de 2500 tonnes/jours. Il existe des fours capables de produire jusqu'à 8000 tonnes de clinker par jour.

Ce procédé est économique et consomme de l'ordre de 800 à 900 kcal/kg de clinker : soit environ 40% de moins que le procédé humide.

### I-3-1-4-Procédé par voie demi-sèche

Il constitue une variante de la voie sèche (Figure I-7). La poudre est agglomérée avec de l'eau pour former des granulats qui passent d'abord sur une grille de décarnisation. On peut, avec ce procédé, utiliser des fours droits.

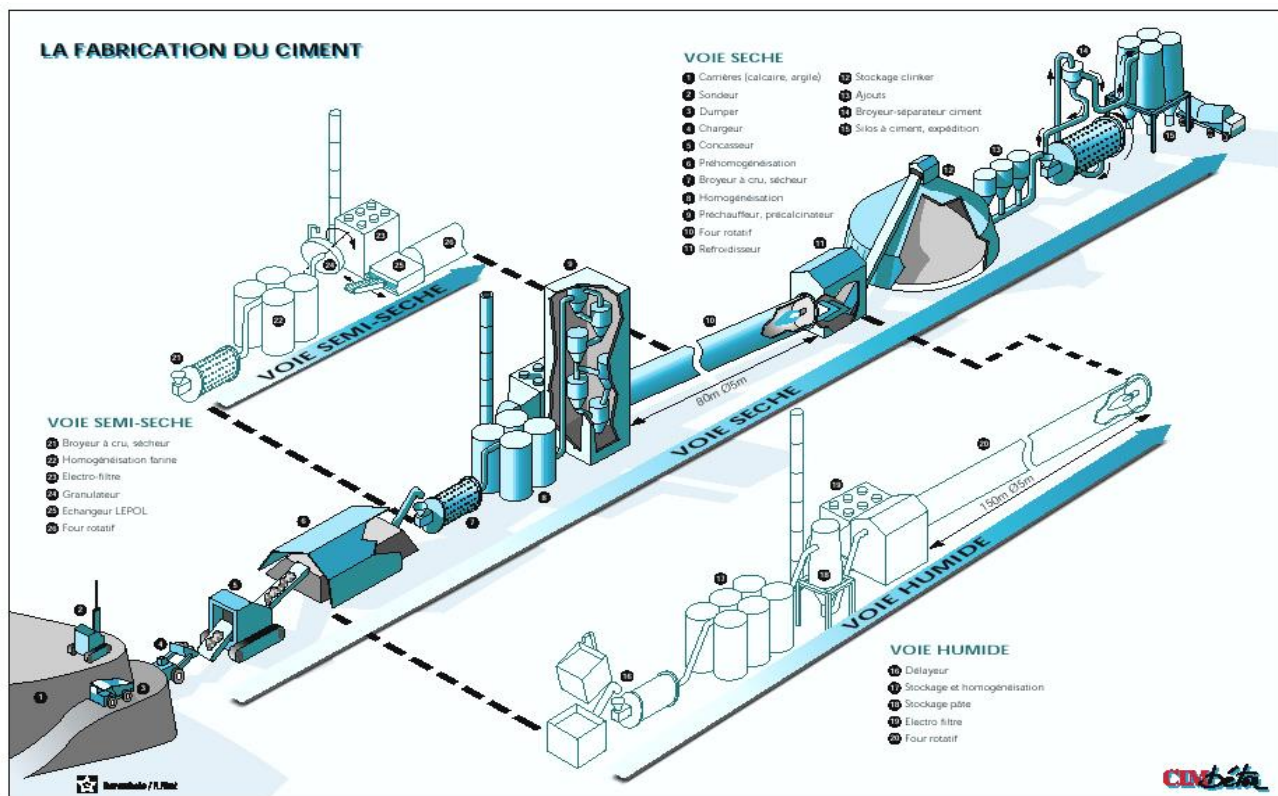


Figure I-7. Schéma représentatif des procédés de fabrication du ciment [8]

#### I-4-La production mondiale :

Immédiatement après l'invention de Vicat en 1817, le développement industriel démarra avec la création des fours puis des broyeurs. Voici quelques dates clés :

- 1818 : première usine
- 1830 : Pavin de Lafarge au Teil
- 1842 : ciment de Vassy
- 1846 : Demarle à Boulogne
- 1870 : four annulaire de Hoffmann
- 1885 : four rotatif de Ransome et Crampton ( 2 m ; longueur : 35 m)
- 1892 : broyeur.

En 1900, la production totale mondiale de ciment était d'environ 10 millions de tonnes. Elle est passée à 1.6 milliards de tonnes, en 1998. Supposons qu'en moyenne, 250 kg de ciment sont utilisés pour produire  $1\text{m}^3$  de béton, en 1900 seulement 40 millions de  $\text{m}^3$  de béton ont été utilisés, alors qu'en 1997, la quantité produite était d'environ 6,4 milliards de  $\text{m}^3$ . Vers la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle la consommation de ciment a commencée à augmenter à un rythme très rapide (figure I-8) [9].

Après la deuxième guerre mondiale, l'Europe et le Japon étaient dévastés en termes d'infrastructures. En période de paix, la forte urbanisation et l'augmentation du niveau de vie accroît la consommation du taux de ciment dans de nombreux pays.

Aujourd'hui, le ciment est le deuxième produit de consommation courante dans le monde après l'eau et ne cesse d'augmenter. Ce liant hydraulique permet de coller entre eux les grains de sable et les granulats. Ils existent différents types de ciment avec ou sans addition.

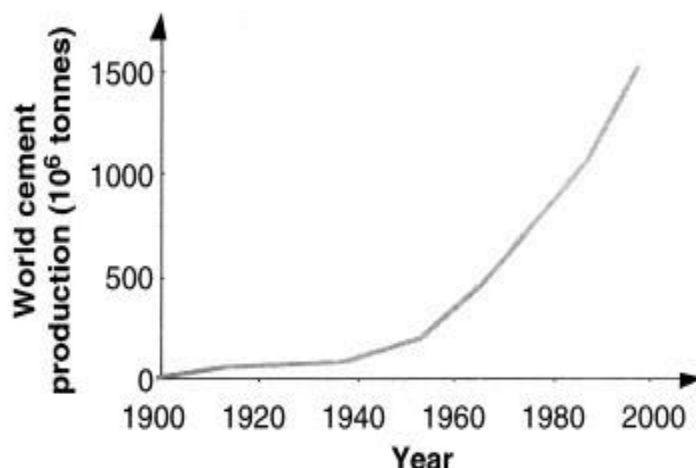


Figure I-8. La production mondiale du ciment pendant le 20<sup>ème</sup> siècle

En Algérie, environ 70% de investissements, sont destinés à l'extension des infrastructures et la construction des logements. Mais aussi de reconstruire le plus vite possible les infrastructures laissées à l'abandon pendant de longues années : rues, voies ferrées, universités, hôpitaux et logements.

De plus, il est prévu la construction des hôpitaux, le rallongement de l'autoroute Est- Ouest , l'extension des aéroports et du métro et la réalisation de 2500 projets touristiques et pas moins de 1200 hôtels touristiques sont également inscrits en caractères gras sur la liste des priorités. La capitale se verra bientôt dotée d'un nouveau port nécessitant un investissement de 3 milliards de dollars.

Le Groupe industriel des ciments d'Algérie (GICA) qui compte 12 cimenteries, a alimenté le marché intérieur, par 12 millions de tonnes de ciment en 2015. En 2017 le groupe compte a produit près de 25.7 millions de tonnes, avec l'extension des capacités de production de six de ses cimenteries en exploitation et la réalisation prochaine de quatre nouvelles usines de ciments publics et de sept privées.

## I-5-Types de ciment

L'industrie cimentière commercialise de nombreux types de ciments afin de répondre aux différents problèmes rencontrés lors de la construction des ouvrages :

- \*Résistances mécaniques
- \*Résistance à une attaque physique ou chimique
- \*Mise en oeuvre particulière.

### I-5-1-1-Le ciment Portland

#### a- Le ciment portland artificiel (CEM I)

C'est le produit résultant de la mouture de clinker, obtenu par la cuisson, dans des conditions de durée et de températures suffisantes, d'un mélange soigneusement homogénéisé et dosé, dont les principaux constituants sont : La silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux.

**b- Le ciment portland composé (CEM II)**

Les ciments portland composés contiennent au moins 65% de clinker, 5% de constituants secondaires, et des ajouts avec 30%. On a, par convention :

(Clinker) + (autres constituants) + (constituants secondaires) = 100. (Tableau I-3)

**Tableau I.3. Liste des différents types de ciments courants normalisés par la norme NF EN 197-1[10]**

Désignation	Types de ciment	Clinker %	Ajouts et Teneurs en %	Matière secondaire
CEM I	Ciment portland	95 à 100 %	-----	0 à 5%
CEM II /A	Ciment portland composé	80 à 94 %	L'un des Ajouts - 6 à 20 %	
CEM II /B		65 à 79 %	- 21 à 35 %	
CEM III/A	Ciment de haut fourneau	35 à 64 %	- 35 à 65 %	
CEM III/B		20 à 34 %	Laitier - 66 à 80 %	
CEM III/C		5 à 19 %	- 81 à 95 %	
CEM IV/A	Ciment pouzzolanique	65 à 90 %	Pouzzolane, - 10 à 35 % cendre	
CEM IV/B		45 à 64 %	ou fumée silice - 36 à 55 %	
CEM V/ A	Ciment au laitier et aux cendres	40 à 64 %	laitier - 18 à 30 %	
CEM V/ B		20 à 39 %	et cendre - 31 à 50 %	

Suivant la composition chimique, les ciments auront des propriétés différentes. Le clinker réagit avec l'eau pour développer son potentiel hydraulique. Ces réactions doivent être tempérées par le régulateur de prise, généralement un sulfate de calcium (gypse ou anhydrite). Des additions sont parfois utilisées pour des raisons économiques, pour leur potentiel hydraulique latent, ou pouzzolanique (naturelle ou artificielle).

La fabrication de ciment à teneur réduite en clinker, implique l'utilisation des composants minéraux peu coûteux permettant d'économiser le combustible énergétique lors de la fabrication, et de limiter ainsi l'émission de gaz carbonique dans l'atmosphère environnante.

Une augmentation de la production de ce type de ciment à faible teneur en clinker requiert cependant une étude systématique des différents composants entrant dans la composition des liants. Ainsi, la nature et la quantité des ajouts minéraux peuvent modifier les processus d'hydratation et les hydrates formés. De même, les propriétés mécaniques et la durabilité des composés obtenus, chose que nous verrons plus loin dans cette thèse.



## **CHAPITRE II :**

# **Les ajouts cimentaires**

**II-1-Définition :**

Les ajouts cimentaires sont des matériaux qui, combinés au ciment Portland, au calcaire ou aux ciments composés, améliorent les propriétés du béton durci par l'activité hydraulique, l'activité pouzzolanique ou les deux.

La fabrication de ciment est très coûteuse. Impliquant l'utilisation d'ajouts minéraux peu coûteux, ce qui permet d'économiser le combustible énergétique lors de la fabrication et limiter au maximum l'émission de gaz carbonique CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère environnante aux usines.

La production d'un ciment à faible teneur en clinker requiert une étude des différents composants entrant dans la composition des ciments. Ainsi, la nature et la quantité des ajouts minéraux peuvent modifier les caractéristiques chimiques et physiques du liant. Ces ajouts entrent dans la composition du ciment dans une proportion excédant 5% en masse.

**II-2-Classification des ajouts minéraux**

Ces matériaux proviennent principalement des sous-produits de l'industrie métallurgique, des centrales thermiques à charbon, de la nature et sont classés selon la norme NF EN 197 1 en ajouts minéraux inertes et actifs [10]. Ils se divisent selon leur réactivité comme le montre le tableau ci-dessous (Tableau II-1).

**Tableau II-1. Classification des ajouts selon leur réactivité.**

Type	Réactivité	Matériau
<b>Hydraulique</b>	Fortement réactif	Ciments spéciaux –chaux hydraulique
<b>Hydraulique Latent</b>		Laitier granulé-cendres volantes riche en calcium (calciques)
<b>Pouzzolanique</b>	Fortement réactif	Fumée de silice
	Moyennement réactif	Cendres volantes pauvre en calcium, Pouzzolanes naturelles (verre volcanique, tufs volcanique, terres a diatomées
	Faiblement réactif	Scories cristallines
<b>Inerte</b>	Non réactif	Fillers (farine calcaire ....) fibres, pigments colorants, matières expansives, dispersions synthétique

Généralement, on utilise dans les ciments et les bétons les ajouts minéraux suivants :

- \*Les laitiers de haut fourneau,
- \*Les cendres volantes,
- \*Les fumées de silice.
- \*Les fillers calcaires,
- \*La pouzzolane...

**II-2-1-Laitier granulé des hauts fourneaux****II-2-1-1-Définition**

C'est un résidu minéral (Figure II-1) de la préparation de la fonte dans les hauts fourneaux à partir des minerais et du coke métallurgique. C'est un matériau non-ferreux, formé en majeure partie par

des silicates et aluminosilicates de calcium. Il sort du trou de coulée à une température de l'ordre de 1500°C.

Figé par refroidissement brusque, ce processus de vitrification permet d'obtenir un produit granulé. Pour acquérir les propriétés d'un ciment hydraulique, le refroidissement doit s'effectuer rapidement afin de réduire la température à 800°C. La première technique était très simple ; la versée du jet de laitier liquide dans un bassin rempli d'eau. La deuxième technique ; consiste au refroidissement du laitier par l'action conjuguée de l'eau et de l'air via un tambour rotatif. Les granulats résultants varient en taille de quelques millimètres à environ 15 mm. Les avantages de cette méthode pour le fabricant sont divers : limiter les émissions de gaz sulfureux, la formation d'un produit plus sec, qui peut également être vendu comme un agrégat léger et surtout la réduction du coût de traitement [5].



Figure II-1. Laitier de haut fourneau

Les laitiers ont des propriétés très différentes suivant la composition chimique, et l'état plus ou moins cristallisé, ou plus ou moins vitreux (teneur en verre) résultant du traitement effectué, et suivant la vitesse de refroidissement les laitiers de haut fourneau acquièrent des propriétés très différentes. Le laitier granulé de haut fourneau est un matériau hydraulique latent, c'est-à-dire qui présente des propriétés hydrauliques lorsqu'il a subi une activation convenable. Le remplacement d'une partie du ciment par des laitiers de hauts fourneaux permet globalement de réduire le seuil de cisaillement et la viscosité des pâtes de ciment [11].

Le laitier est un liant à hydraulicité latente, il a besoin d'un activateur chimique pour s'hydrater. Il existe différents types d'activations chimiques : l'activation calcique, l'activation alcaline, l'activation sulfatique et l'activation par le ciment Portland, comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

### II-2-1-2-Historique

Vers 1818, L. Vicat avait déjà mentionné la possibilité d'utiliser du laitier en cimenterie, mais il faut attendre 1862 pour qu'Emil Langen démontre qu'un mélange de laitier broyé et de chaux donnait naissance à un liant hydraulique. La fabrication industrielle du ciment de laitier commença en Allemagne en 1882, grâce à G. Prussing, ce n'est que beaucoup plus tard et vers 1928 que ces ciments apparaissent.

Actuellement, un très grand nombre de cimenteries fabriquent des liants hydrauliques contenant des teneurs variées en laitier (ciments normalisés ou des ciments spéciaux).

### II-2-1-3-Principaux avantages

L'hydratation du laitier est moins rapide que celle du ciment portland surtout dans sa période initiale, ce qui implique un développement de résistance moins rapide. Cette faible chaleur dégagée accuse donc une sensibilité plus marquée aux variations de température (abaissement ou élévation).

Le laitier retient un peu moins bien l'eau de gâchage que le portland et craint donc davantage la dessiccation. Mais chimiquement, il résiste à l'action destructrice des sulfates et la dissolution de la chaux par les eaux pures ou chargées de certains sels, ainsi que par celles contenant du gaz carbonique agressive [12].

En Algérie, au début du développement à l'échelle industrielle de cette filière, était considéré comme un déchet destiné à être stocké en terrils. C'est ce qui s'est aussi passé dans les années 1970, premières années de mise en service du complexe sidérurgique d'El HADJAR, non pas par ignorance, mais par manque de débouchés. Depuis les années 1980, le laitier d'El Hadjar est partiellement valorisé en cimenterie (pour le laitier granulé refroidi brusquement par trempe à l'eau) et en technique routière, avec cependant de grandes fluctuations annuelles (Tableau II-2) qui dépendent essentiellement des conditions économiques locales (production de ciment, construction de routes,...).

**Tableau II-2. Production du laitier par les hauts fourneaux d'EL HADJAR.**

Désignation	Production *10 <sup>3</sup>									
	1987		1988		1989		1995		2002	
	t/an	%	t/an	%	t/an	%	t/an	%	t/an	%
<b>Laitier granulé</b>	167	57.3	484	71.2	347	62.7	129	34	467	82.5
<b>Laitier cristallisé</b>	124	41.7	196	28.8	206	37.3	250	66	99	17.5
<b>Total</b>	291	100	680	100	553	100	379	100	566	100

C'est ainsi que, afin d'économiser les ressources en eau, la granulation du laitier se fait à la demande, en fonction des débouchés en cimenterie. Ceux-ci sont aussi limités par le taux d'utilisation dans les ciments, qui reste inférieur ou égal à 20% (Tableau II-3, Tableau II-4) pour la cimenterie de HADJR SOUD de 1994 à 2002 [13].

**Tableau II-3. Consommation du laitier granulé par la cimenterie de HADJR SOUD.**

Année	1994	1995	1996	1997	2002
<b>Consommation du laitier granulé en %</b>	19.74	18.28	17.08	13.55	20

**Tableau II-4. Composition chimique type de laitiers des hauts fourneaux [14].**

Oxydes	Laitier français	Laitier Nord U.S.A	Laitier algérien
SiO <sub>2</sub>	29 à 36	33 à 42	38 à 42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 à 19	10 à 16	8 à 12
CaO	40 à 43	36 à 45	48 à 52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4%	0.3 à 20	2.0
MgO	6%	3 à 12	4.7
S	1.5%	-	0.15

Behim M. dans son étude de 2005 [13] a constaté qu'une augmentation du dosage en laitier dans le ciment conduit à une diminution approximativement directement proportionnelle des résistances mécaniques, effet plus fort en compression qu'en traction (Figure II-2). La finesse de mouture du laitier granulé agit globalement favorablement sur les résistances mécaniques (Figure II-3).

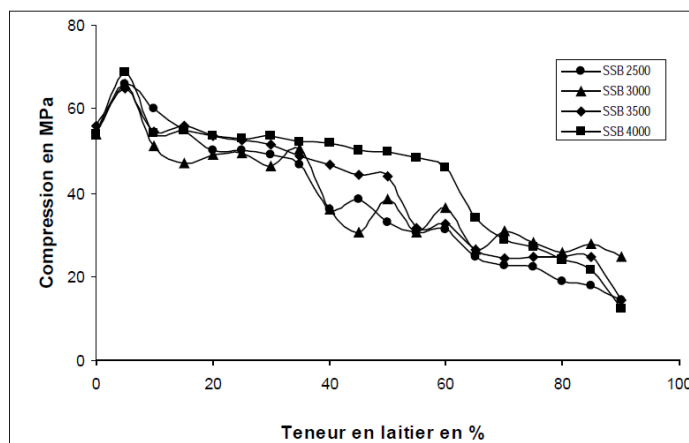


Figure II-2. Influence du taux de laitier et de sa finesse sur la résistance en traction par flexion à 90 jours

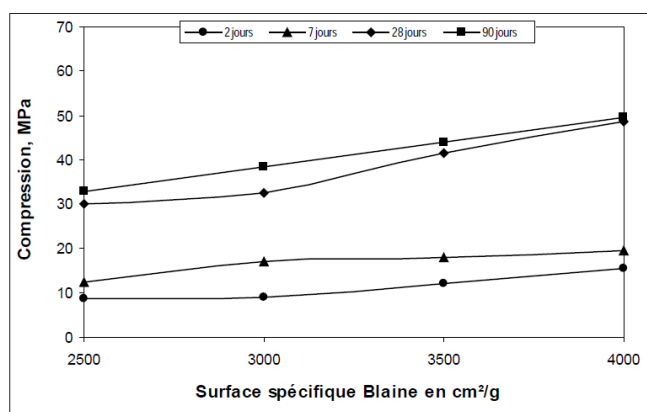


Figure II-3. Influence de la surface spécifique BLAINE du laitier granulé sur la résistance à la compression de mortier confectionné avec ciment à 50 % de laitier.

## II-2-2-Cendres volantes

### II-2-2-1- Définition

Les cendres volantes sont obtenues par des dépoussiérages électrostatiques ou mécaniques de particules pulvérulentes provenant du courant des gaz de chaudière, alimentées au charbon pulvérisé, pour la production d'électricité dans les centrales thermiques. Afin de réduire la pollution atmosphérique, les cheminées de ces centrales sont équipées de dépoussiéreurs qui captent les cendres pour éviter leur dispersion dans l'atmosphère. Le temps nécessaire au processus de combustion du charbon, à la fusion, au transport des gaz vers les filtres et à la résolidification des particules est de l'ordre de quelques secondes.

Les cendres sont stockées de trois façons :

#### -Cendres sèches

Captées à la base des cheminées, les cendres sont totalement exemptes d'eau. Ces cendres sèches demandent un mode de transport spécifique aux produits pulvérulents secs et elles sont stockées à l'abri de l'eau.

#### -Cendres humidifiées

Une fois humidifiées, le transport des cendres par camion ou wagon devient possible. Ces cendres peuvent être stockées en plein air.

### *-Cendres liquéfiées*

Ces cendres sont acheminées par voie hydraulique dans des bassins de décantation. Certaines se drainent peu et peuvent présenter après décantation, des teneurs en eau supérieures à 50 %.

Les deux derniers modes de stockage ne sont pas adaptés aux cendres calciques qui présentent un pouvoir hydraulique. Pour les cendres siliceuses stockées en plein air, il existe des installations spécifiques de séchage, qui permettent de fournir des cendres sèches à la demande.

Dans les années 1990, en France, le stock de cendres volantes accumulées s'élevait environ à 20 millions de tonnes. En 2012, la production par l'EDF s'élevait à 1 millions de tonnes, qui gérait un stock préexistant de 6 millions de tonnes accumulées. En 2014, la production mondiale était d'environ 400 millions de tonnes par an.

### **II-2-2-2-Historique [15]**

La première recherche publiée dans la perspective d'ajouter des cendres de charbon pulvérisé au ciment en tant que pouzzolane remonte à 1914 avec l'article « An investigation of the pozzolanic nature in Coal Ash ». L'appellation de cendre volante apparaît quant à elle en 1937 dans l'article de R. E. Davis, R. W. Carlson, J. W. Kelly, H. E. Davis : « Properties of cements and concrete containing fly ash ». Aux USA, la recherche sur la qualité des cendres volantes et sur leur utilisation dans les bétons de masse commence à voir le jour, notamment dans les grands barrages comme celui de Hungry Horse Dam, dont la construction démarre en 1948. (Figure II-4)



**Figure II-4. Vue aérienne du Hungry Horse Dam.**

En 1949, l'ASTM fait paraître dans la Publication Technique n° 99 le recensement de l'état de la pratique dans ce domaine avec l'article de H. S. Meissner « Pozzolans used in Mass Concretes ».

La première norme ASTM sur les cendres volantes paraît en 1954 : « Tentative specification for fly ash for use as an admixture in Portland cement concrete ». En 1964, la norme NF P 15-302 consacre l'existence de ciments aux cendres.

En 1968, l'usage des cendres volantes est répandu au point que, lors du 5e Congrès sur la chimie des ciments qui se tient à Tokyo, Mastane Kokubu présente un article principal sur les cendres volantes et les ciments aux cendres volantes.

Au Canada, le Centre canadien pour la technologie des ressources énergétiques et minérales a joué un grand rôle dans les recherches sur les ajouts pouzzolaniques depuis le milieu des années 50. Associé à l'American Concrete Institute, il a organisé en 1986, à 2007 des colloques internationaux sur ce sujet.

### II-2-2-3-Principaux avantages

La composition chimique des cendres volantes dépend de l'origine du combustible brûlé dans les centrales thermiques et dès lors diffère d'une centrale à l'autre, voire peut évoluer dans le temps sur un même site. La somme des teneurs en silice, alumina et oxyde de fer ne doit pas être inférieure à 70%. La proportion en  $\text{SiO}_2$  reactive doit constituer au moins 25% de la masse.

Elles peuvent être classés en trois catégories principales :

- CV silico-alumineuses (classe F ASTM) avec une teneur en silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui varie de 47 à %59, une teneur en alumine d'environ 22%, et une teneur en oxyde de fer variant de 6 à 9%.
- CV silico-calciques (classe C ASTM) avec une teneur en silice aux alentours de 6%, une teneur en alumine de 17% et environ 6% d'oxyde de fer.
- CV sulfo-calciques qui contiennent 13 à 24% de silice, une forte teneur en calcium et soufre (59% de  $\text{CaO}$  et 15%  $\text{SO}_3$ ), 5 à 18% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et enfin 3 à 17% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes a une influence sur le seuil de cisaillement et la viscosité des pâtes de ciment [16]. Ils remarquent cependant que leur utilisation peut améliorer la fluidité, car leur forme sphérique permet de réduire les frottements entre les grains de ciment, ils ont appelé cet effet "ball bearing effect" (Figure II-5).

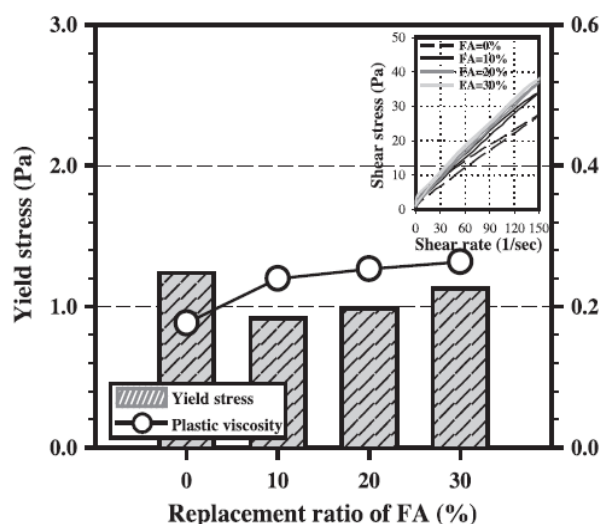


Figure II-5. Effet du remplacement ciment par des cendres volantes

Ferraris et al. [17] montrent par ailleurs que le diamètre moyen des cendres volantes a une influence sur la valeur du seuil d'écoulement, les mélanges les plus fluides étant obtenus avec les particules les plus fines (diamètre moyen  $3,1 \mu\text{m}$ ), le pire résultat est enregistré à  $5,7 \mu\text{m}$  (Figure II-6).

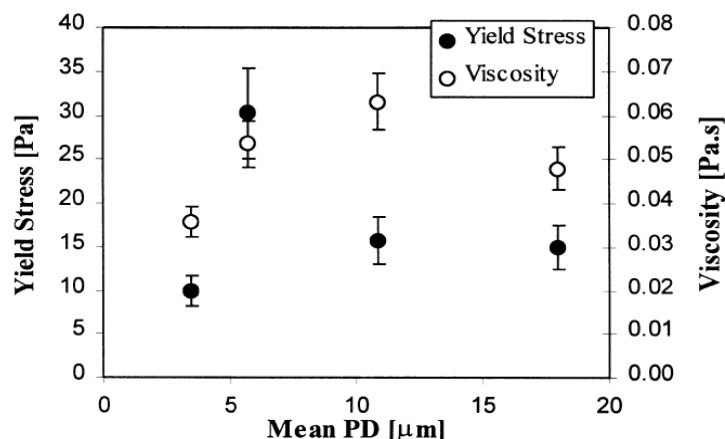


Figure II-6. Influence du diamètre moyen des fines sur la viscosité et le seuil de cisaillement

L'effet le plus notable de ces additions est l'augmentation de la résistance à long terme. Hassan et al ont observés une amélioration significative à long terme de la résistance à la compression de la porosité et des propriétés de transport (diffusion et perméabilité) des BHP contenant 30% de cendres volantes [18] (Figure II-7).

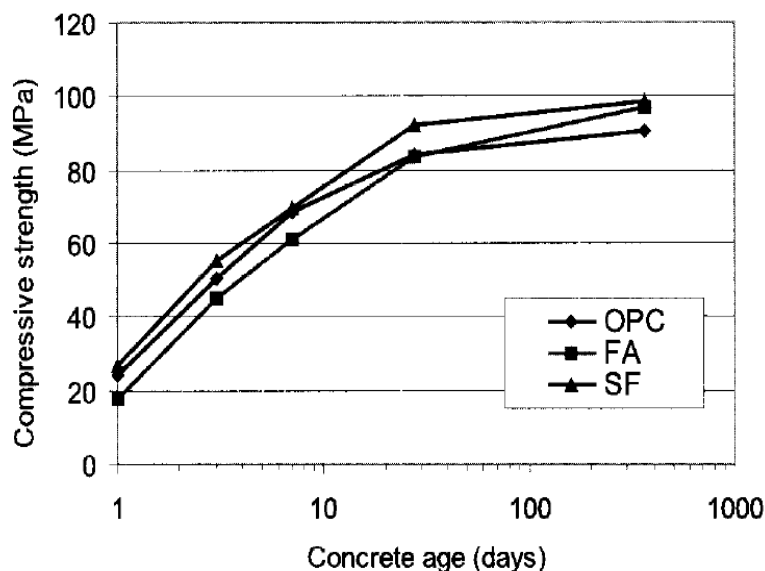


Figure II-7. Résistance à la compression d'un béton haute performance

### II-2-3-Fumées de silice (D)

#### II-2-3-1-Définition

Sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium ou des silico-alliages. La fumée de silice est généralement grise foncé à noir ou blanc cassé. La fumée de silice est une poudre très fine constituée principalement de particules sphériques ou des microsphères de diamètre moyen d'environ 0.15 microns, avec une surface spécifique très élevée (15000- 25000  $\text{m}^2/\text{kg}$ ).

Ces produits sont fabriqués dans un four à arc, en réduisant le quartz par un apport approprié de carbone, à une température d'environ 2 000 °C. La fumée de silice est extraite en surface du four de réduction par des ventilateurs principaux et résulte de la condensation du gaz  $\text{SiO}$ , intermédiaire

réactionnel du procédé de carboréduction. Elle est ensuite récupérée et filtrée dans un filtre à manches, avant d'être densifiée pour en faciliter la manipulation.

Certaines impuretés contenues dans les matières premières (alcalins par exemple) sont également réduites, volatilisées et oxydées dans le four (Figure II-8) [19]. Chaque microsphère est en moyenne 100 fois plus petite qu'un grain de ciment moyen. Par exemple un dosage de 10% en masse de ciment, il y aura 50-100 mille particules de fumée de silice par grain de ciment.

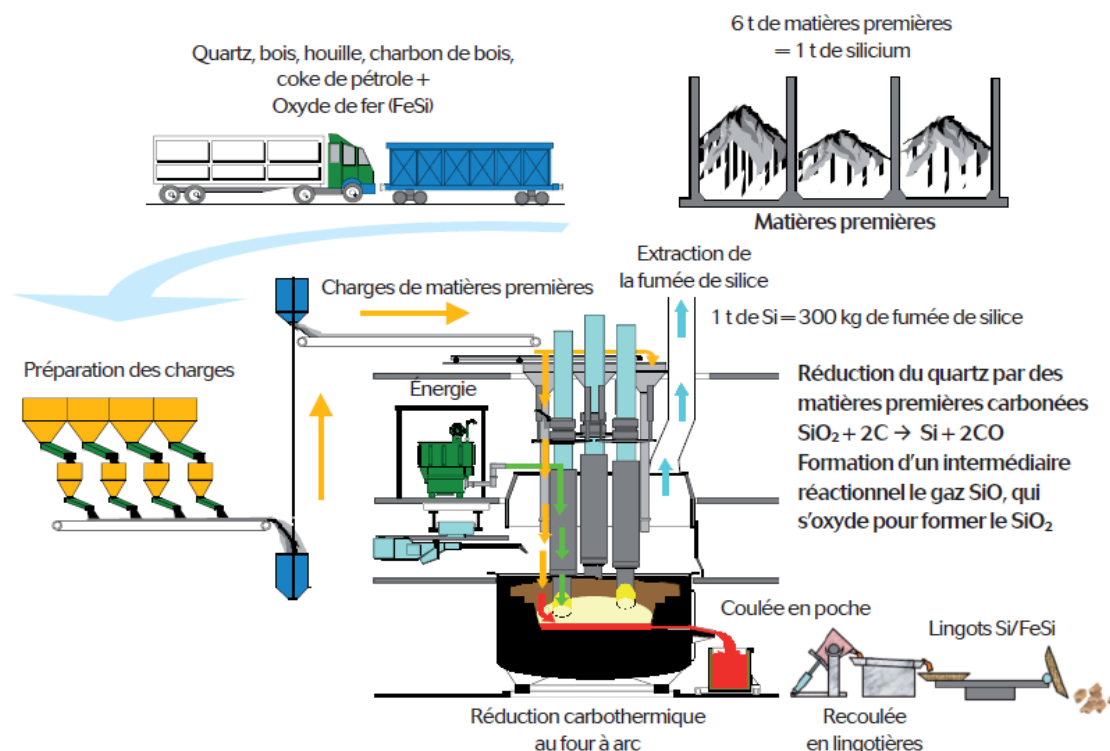


Figure II-8. Principe de production de la fumée de silice.

### II-2-3-2-Historique

Jusque dans le milieu des années 1970, la fumée de silice était généralement rejetée dans l'atmosphère. Dans un souci de protection de l'environnement, des procédés de valorisation ont ensuite été développés afin d'éviter ces rejets. Le produit a dans un premier temps été stocké en décharge, puis à partir des années 1980, suite à d'importants travaux de R&D, son utilisation dans les bétons a été reconnue. Ce qui était un déchet est alors devenu une addition incontournable pour les producteurs de béton. Aujourd'hui, ce sont des centaines de milliers de tonnes dans le monde qui sont ainsi valorisées.

### II-2-3-3-Principaux avantages

Dans le béton durci, la fumée de silice améliore la résistance mécanique et la résistance aux cycles gel/dégel, d'un autre côté elle réduit l'action des attaques chimiques, la porosité et la perméabilité. Cette amélioration est due à l'accélération de la réaction d'hydratation et l'effet pouzzolanique (Figure II-9). La demande d'eau en béton contenant de la fumée de silice augmente, selon le pourcentage d'ajout. Cette augmentation est causée principalement par la grande surface spécifique. Ainsi pour obtenir une amélioration de la résistance et la durabilité, un adjuvant réducteur d'eau doit être incorporé dans ce genre de béton [20].

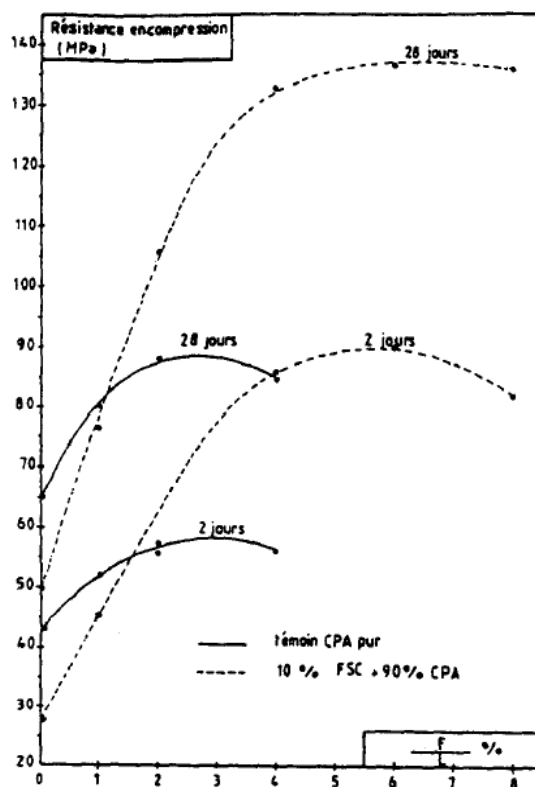


Figure II-9. Influence de la fumée de silice sur la résistance de mortier à maniabilité fixée

L'effet physique principal de la fumée de silice dans le béton est l'effet filler plus l'activité pouzzolanique. En raison de sa grande finesse, la fumée de silice peut se tenir dans l'espace entre les grains de ciment, de la même manière que le sable remplit l'espace entre les particules de granulats grossiers. En raison de sa surface spécifique élevée et une haute teneur en silice amorphe, cette pouzzolane hautement active réagit plus rapidement que les pouzzolanes ordinaires [21].

## II-2-4- Les argiles calcinées

### II-2-4-1-Définition

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés, provenant en général de l'altération, néoformation ou transformation des roches. En faisant intervenir les nombres respectifs, le mode d'association des couches, le taux de substitution, l'occupation octaédrique et la nature des cations interfoliaires, on répartit les phyllosilicates dans trois groupes structuraux (Kaolin-Micas-chlorite).

Les minéraux argileux renferment différents types de molécules d'eau ou de groupe OH dans leur structure. Une élévation de température ou une calcination engendre des réorganisations structurales ce qui permet l'obtention d'une pouzzolane artificielle. Parmi les argiles utilisées pour l'obtention des pouzzolanes artificielles on cite : la muscovite, l'illite, le schiste et la kaolinite.

L'argile calcinée est utilisée dans les constructions en béton conventionnel, tout comme dans le cas des autres pouzzolanes. Elle peut être utilisée en remplacement partiel du clinker ou de ciment.

### II-2-4-2-Historique

En 1887, Le Chatelier, lors de ses recherches sur les argiles, montra qu'on pouvait se baser sur les anomalies thermiques qui se présentent en cours d'échauffement pour établir une classification des minéraux. Il supposait une série de transformations qui dépendaient de la structure d'origine, variant de 150 à 770 °C. Selon les gammes de déshydratation, En 1910, H.E. Ashley a noté que la perte d'eau colloïdale peut se poursuivre jusqu'à 300 C. Entre 500 et 575 °C, l'eau combinée est expulsée. Dans la même année J.W. Mellor et A.D. Holdcroft ont constatés que la déshydratation de l'argile n'a pas de température fixe, mais que la décomposition est appréciable à 500 °C.

En 1927 à Paris, J. Orcel appliquait la procédure thermique différentielle dans sa forme moderne à l'étude des minéraux argileux. Depuis ce temps cette procédure a été utilisée dans l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans de nombreux pays différents. En 1945 S. Spiel et al. ont tracés une courbe thermique différentielle pour la kaolinite (Figure II-10) [22].

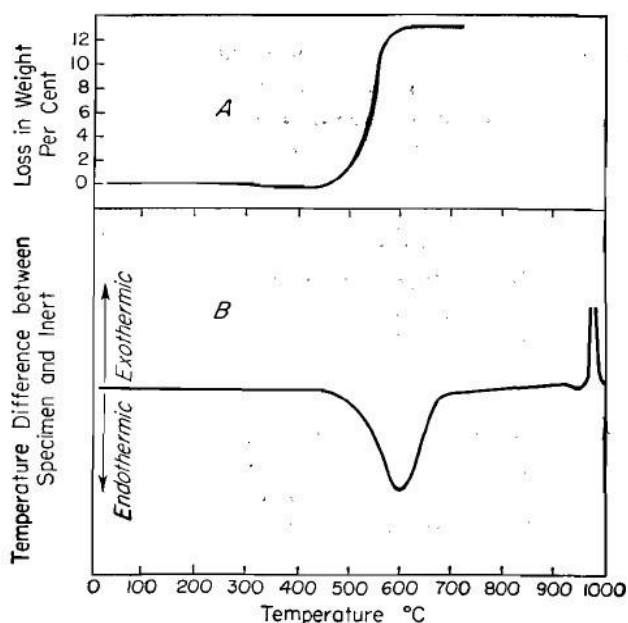


Figure II-10. Courbe thermique différentielle de la kaolinite

### II-2-4-3-Principaux avantages

Des recherches ont été menées sur l'utilisation des boues de dragage comme exemple d'une argile calcinée. Ben Allal et al. [23] ont remplacé 20% du ciment par des sédiments dragués non traités, ils ont constaté une baisse de la résistance du mortier à cause du déficit en silice réactive. Rodriguez et al. [24] ont rapporté le même résultat où une baisse de résistance a été observée à 20% de substitution. Benkaddour et al. [25] ont tenté de réveiller le caractère pouzzolanique des boues traitées à 750 °C pendant 1 heure, mais la résistance à la compression des mortiers contenant différents pourcentages de boues traitées n'atteint pas la résistance témoin.

Dans ces quelques articles étudiés, on observe des résultats divers. Cette différence vient de l'amont car après le processus d'érosion, les argiles sont transportées et déposées. Chaque roche mère a sa propre composition minéralogique, on peut trouver différents types de phyllosilicates ce qui conduit à différents pourcentages d'éléments chimiques. Suite à cela, chaque auteur choisit son propre traitement thermique ou mécanique, etc.

## II-2-5-La pouzzolane

Les pouzzolanes sont des matériaux, naturels ou artificiels, capables de réagir présence d'eau avec l'hydroxyde de chaux pour donner naissance à des composés nouveaux, stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes.

### II-2-5-1-Pouzzolane naturelle

#### A-Définition

Au cours des éruptions volcaniques, une matière minérale fluide ou visqueuse d'une température comprise généralement entre de 700 à 1200 °C, contenant des gaz dissous et provenant de la fusion de roches en profondeur appeler « magma », est projeté en lambeaux de lave fluide et incandescente. Les formes de solidification adoptées par ces lambeaux de lave dépendent essentiellement de leur viscosité, la vitesse de refroidissement et de la teneur en gaz.

Les pouzzolanes doivent leurs noms aux cendre volcaniques de la région de Pouzzoles, en Italie, qui étaient utilisées par les romains pour la confection du ciment. Elles sont composées essentiellement de silice, alumine et oxyde ferrique. Selon la norme ASTM C 618 la somme des trois oxydes doit être supérieure à 70 % [26]. Les pouzzolanes naturelles (Figure II-11) sont employées en cimenteries pour leurs propriétés « pouzzolaniques » c'est-à-dire une attitude à fixer la chaux à la température ambiante et former des composés ayant des propriétés hydrauliques, c'est-à-dire pouvant faire prise et durcir par hydratation.



Figure II-11. Pouzzolane naturelle.

#### B-Historique

Les Romains utilisaient la pouzzolane (tuf zéolite qu'ils trouvaient dans la baie de Naples, au pied du mont Vésuve, à Pouzzoles), qui mélangée à de la chaux grasse donnait un mortier très résistant et durable. Mais ils n'ont pas été les seuls à les découvrir. En effet, dans l'île de Bali, à l'est de Java (Indonésie), les habitants utilisent depuis plus de deux mille ans, pour construire les murets de leurs rizières en terrasse, un mélange de chaux, corallienne, cuite au feu de noix de coco, et de cendres de leur volcan sacré, l'Agung, qu'ils retrouvent dans les parties fines de sables de leurs rivières.

Les murs du panthéon, célèbre temple de Rome (construit en 27 av. J.C.), ont été jointoyés par un mortier constitué d'un mélange de chaux et de pouzzolane ; de même, pour la construction de son dôme, les romains ont utilisé un mortier à base de pouzzolane.

On sait que les grecs mélangeaient la chaux grasse avec des cendres volcaniques de l'île de Santorin, ils obtenaient ainsi de véritables liants hydrauliques.

Au moyen âge, on ajoutait à la chaux des cendres pour construire les habitations. On ajoutait également à la chaux des tuiles et de la brique pilée, des déchets de poterie, des mâchefers de foyers domestiques.

En Algérie, Dès la fin de l'époque tertiaire, la côte oranaise fut le siège d'une activité volcanisme et passe d'une nature acide à un volcanisme basique où les formations basaltiques prédominent.

L'activité volcanique du tell oranais est manifestée presque entièrement dans sa partie côtière durant la période comprise entre la fin du miocène et le Plio-Quaternaire. Cette activité est liée à la seconde phase de l'activité tectonique, phase de la tectonique cassante. Les premières études sur le volcanisme de la Basse-Tafna remontent à 1874 lorsque Velain donne une très courte description pétrographique du matériel éruptif et signale entre autres une néphéline dans l'île de Rachgoun qui a également été décrite par Lacroix (1983). Grâce à cette activité volcanique, l'Algérie possède une quantité appréciable de matériaux pouzzolaniques d'origine volcanique qui s'étend de façon sporadique sur une longueur de 160 km entre la frontière Algéro-Marocaine et le Sahel d'Oran. Le massif oranais est constitué d'une ceinture volcanique de 20 Km de largeur, renfermant plusieurs appareils volcaniques (60 environs) et se répandant sur une superficie de 1000 Km<sup>2</sup>. Dès 1985, et après une étude sur les matériaux pouzzolaniques du gisement de Bou-Hamidi (situé à 2 Km 500 au sud de Béni-Saf), l'unité FER-PHOS entreprit l'exploitation de cette pouzzolane et grâce à la ligne ferroviaire Béni-Saf - Ain Temouchent, elle est expédiée vers Zahana, Saïda, Chlef et d'autres régions du territoire Algérien [27].

### ***-Les cendres***

Ils sont constitués par du magma et présentent une nature pulvérulente. Du fait de leur extrême finesse, elles subissent des transferts aériens relativement importants et ne se déposent pas dans le voisinage immédiat du cratère d'émission.

L'exemple le plus récent et mémorable est l'éruption volcanique de l'Eyjafjöll en Islande le 20 mars 2010 (Figure II-12). La coulée de lave provoqua la fonte de glace recouvrant le volcan, ainsi un mélange important s'est formé, constitué de vapeur d'eau, de gaz et de cendres. Il est estimé que, lors des trois premiers jours de l'éruption, 200 millions de tonnes de cendres ont été projetées dans l'atmosphère. Ce mélange fut si important, que le trafic aérien fut perturbé et parfois arrêté pendant plusieurs semaines.



**Figure II-12. L'éruption volcanique du Eyjafjöll**

**-Les ponces**

Se présentent sous la forme de fragments solidifiés de magma. Elles proviennent des explosions violentes et se caractérisent principalement par la présence d'innombrables petits pores de forme régulière. La formation de ces alvéoles très fins, est due à la forte viscosité de la lave originale. La taille de ces échantillons demeure relativement modeste et n'excède guère quelques centimètres.

Les ponces ou plus connues sous le nom « pierres ponces » (Figure II-13), sont formées dans des températures de l'ordre de 500 à 600 °C. Le refroidissement accéléré et la chute de pression incite un dégazage formant des bulles, ainsi la plupart des pierres ponces sont assez légères pour flotter sur l'eau.



Figure II-13. Pierre ponce volcanique.

**-Les scories**

Sont des lambeaux de lave déchiquetée, dont la taille se situe généralement entre 1 et 3 cm, mais dont les plus gros éléments, peuvent atteindre une dizaine de centimètres. Elles se distinguent des ponces par leurs densités et rugosités. Elles constituent la majeure partie du tout-venant des gisements de pouzzolanes.

*Les pouzzolanes naturelles en Algérie*

L'examen de la diffraction aux rayons X de la pouzzolane de Béni-Saf (Figure II-14) montre qu'elle est constituée de minéraux cristallins riches en silice, alumine, fer et magnésium avec des minerais d'argile (montmorillonite, ...) plongés dans une masse amorphe (verre volcanique) [28].

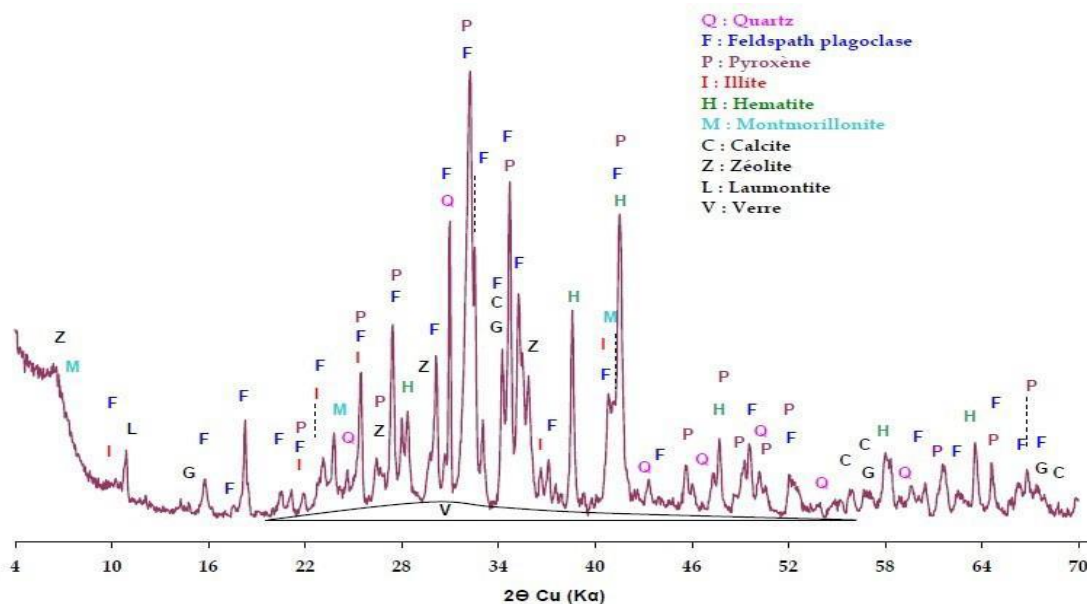


Figure II-14. Spectre de diffraction des rayons X de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf.

Au moins six cimenteries algériennes utilisent la pouzzolane naturelle qui provient du gisement de Bouhamidi à Béni-Saf à environ 15% à 20% en poids du ciment. Cette substitution réduit le dégagement de la chaleur d'hydratation et augmente la résistance chimique des matériaux cimentaires. Dans les bétons, la substitution du ciment par la pouzzolane naturelle à 30% en poids, présente une meilleure perméabilité aux ions chlorure avec un rapport E/C = 0.4, ainsi qu'une amélioration aux attaques de l'acide chlorhydrique (HCl) (Figure II-15) [29].

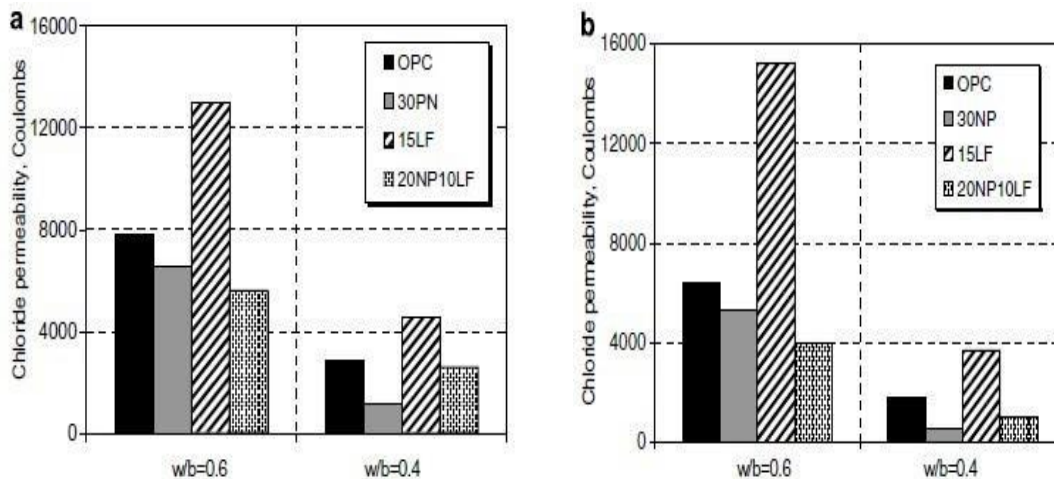


Figure II-15. Résistance à la perméabilité aux ions chlorure a) à 28jours et b) à 90jours.

A côté de la pouzzolane de Béni-Saf, une autre roche volcanique, abondante dans certaines régions est appelée roche andésitique. Elle se trouve dans des complexes magmatiques tel que la région de M'Sirda (Tlemcen), où l'épaisseur de cette assise est de 300 m, la région de Tifaraouine (Temouchent) et même à El Aouana située à environ 20 Km au Sud-Ouest de Jijel, à l'extrémité orientale du golf de Bejaia. La réserve géologique de ce type de roche est d'environ 54 milliard de m<sup>3</sup>.

Selon le test Frattini, l'andésite peut être considérée comme matériau pouzzolanique (Figure II-16). . A côté de cette constatation, le traitement thermique de l'andésite améliore encore son activité pouzzolanique. Les meilleurs résultats, sont obtenus à un taux de remplacement de 10% [30] .

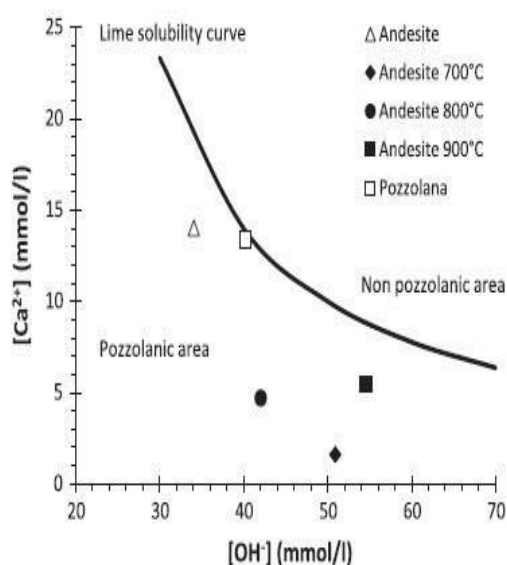


Figure II-16. L'activité pouzzolanique de l'andésite selon le test Frattini.

### II-2-5-2-Pouzzolane artificielle :

C'est une matière composée, essentiellement, de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant subi un traitement souvent thermique pour lui assurer des propriétés pouzzolaniques. Parmi les matériaux traités thermiquement on cite : les argiles, schistes, latérite, bauxite.

De nouveaux ajouts à caractère pouzzolanique voient le jour grâce aux techniques d'investigations. Les pouzzolanes artificielles peuvent être de la boue de papeteries, la cendre bagasse de la canne à sucre...etc

#### A- La boue de papeterie

Le traitement thermique d'une boue de papeterie constituée principalement par la kaolinite, quartz, calcite, à des degrés allant de 650°C à 800°C, améliore l'activité pouzzolanique et est meilleure pour des échantillons de cendre calcinée à 700°C. Le mortier contenant 75% de ciment et 25% cendre de boues calcinées, présente une résistance relativement équivalente à un mélange de mortier standard [31].

Dans une autre étude, une boue de papeterie constituée majoritairement de kaolinite (21%) et de calcite (35%) est traitée thermiquement dans un four électrique de laboratoire pendant 2 et 5 heures à 600, 650, 700, 750, 800°C et tamiser à 45µm, montrent que la température optimale vis-à-vis de la pouzzolanité est 700°C pendant 2 heures (Figure II-17). Cette dernière boue est mélangée à hauteur de 10% en masse d'un ciment (CEMI 52.5N) pour la fabrication de mortier. Les valeurs des résistances en compression sont à hauteur d'un mortier avec 100% de ciment Portland [32].

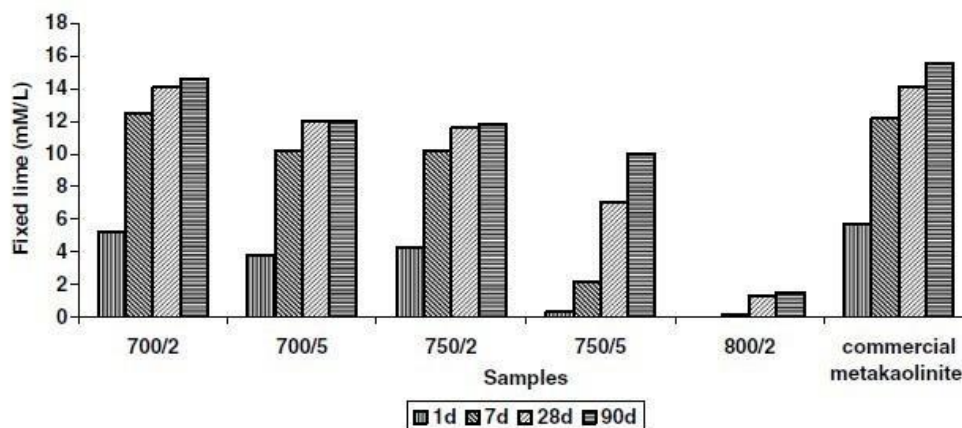


Figure II-17. Activité pouzzolanique d'une boue de papeterie traitée et une metakaolinite commerciale.

#### B-La cendre bagasse

La cendre de bagasse de la canne à sucre, est un sous-produit de combustion dans l'industrie de sucre. Elle est brûlée à différentes températures 600-700-800-900 °C pendant 90 minutes, soudainement refroidit et broyée à différentes finesse de 210µm à 45µm . La cendre traitée à 700 °C, a la meilleure activité pouzzolanique avec 84% et 86% à 7 et 28 jours respectivement, après cette température l'activité diminue. La réduction de l'activité pouzzolanique après 700°C est attribuée à la cristallisation de la silice amorphe en cristobalite.

D'un autre côté l'augmentation de la finesse améliore l'activité pouzzolanique de cette cendre comme l'indique la figure II-18 [33].

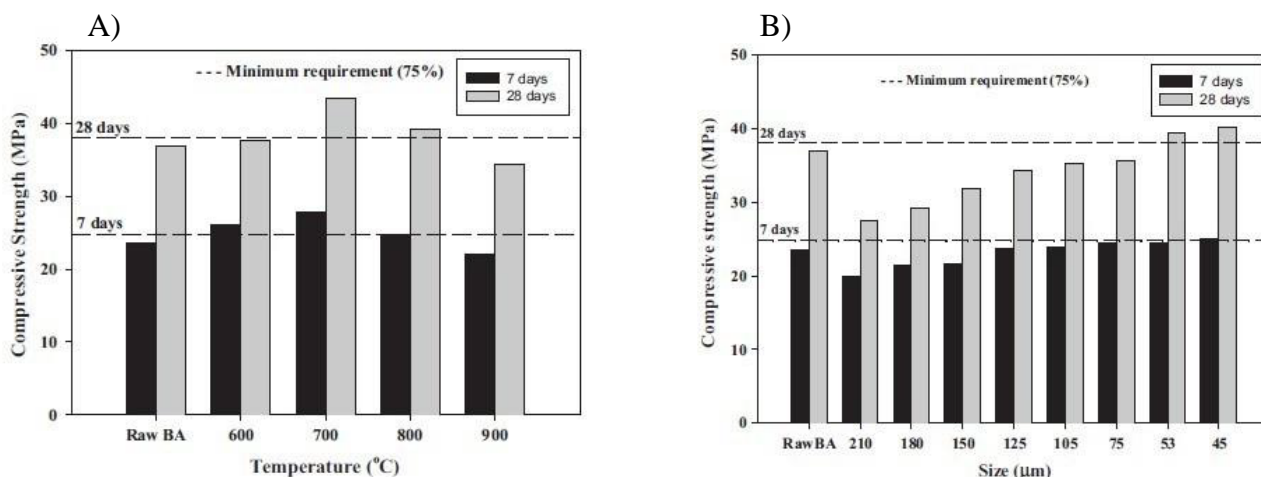


Figure II-18. Résistance à la compression à 7 et 28 jours ; a) traitée à différent température et b) à différentes finesses.

### II-2-6-Le verre finement broyé

Le verre est reçu au laboratoire sous forme de morceaux de différentes tailles. Il est séparé de tous les débris qu'il contient tel que, le plastique, le métal et le papier. Le verre ainsi obtenu est ensuite broyé. La figure II-19 schématise le processus de l'obtention de la poudre à partir de verre concassé.



Figure II-19. Obtention de la poudre de verre [34].

#### II-2-6-1-Principaux avantages

Dans le mortier [34], la poudre de verre augmente le temps de prise et réduit la consistance (Figure II-20). D'après les auteurs, la consistance diminue, suggérant un excès d'eau qui peut être expliqué par la différence de surface spécifique entre la poudre et le ciment et par la plus faible absorption de l'eau de gâchage par la poudre de verre, ce qui augmente la quantité d'eau libre dans la matrice cimentaire.

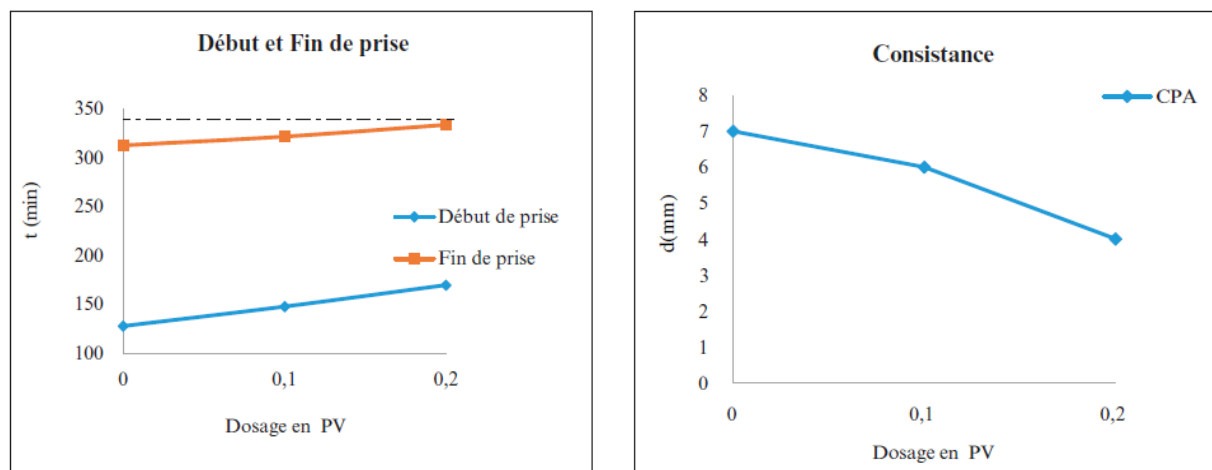


Figure II-20. Consistance et temps de prise des mortiers à poudre de verre.

D’après l’étude de Aladdine en 2009 [35], avec une finesse de de 555 m<sup>2</sup>/kg. Le poudre de verre participe à l’amélioration des propriétés mécaniques des bétons binaires par rapport au béton témoin (Tableau II-5) .L’amélioration des propriétés mécaniques des bétons binaires est plus significative dans les bétons à rapport E/L élevé.

L’utilisation de la poudre de verre dans un béton binaire affine la porosité, améliore l’impermeabilité du béton et réduit les expansions provoquées par la réaction alcalis silice.

Tableau II-5. Gain de résistance en compression des béton (Bin=Béton à poudre de verre)

	Âge (j)	Tém	Bin	Ter FS	Ter L	Ter MK
E/L=0,55	7	2,83	3,17	4,14	3,25	7,16
	28	4,67	6,19	9,99	8,76	5,54
	91	4,02	<b>6,65</b>	4,44	3,7	3,4
	180	2,52	<b>4,77</b>	1,5	2,4	2,31
	360	1,17	<b>4,82</b>	0,4	4,22	2,42
E/L=0,40	7	3,82	3,54	5,54	6,29	12,23
	28	5,88	7,93	14,5	16,48	15,13
	91	6,3	<b>7,64</b>	5,94	9,9	4,67
	180	2,48	<b>9,05</b>	3,5	3,97	4,23
	360	2,14	1,5	0,76	6,77	4,46

### II-2-7-La balle de riz

En dehors de l’utilisation comme paillage, la balle de riz (Figure II-21) sert pour l’isolation des bâtiments, dans les matériaux composites, ...Elles peuvent servir de combustible dans les foyers des générateurs de vapeur des rizeries. Elles sont utilisées pour la production d’engrais, la fabrication de matériel isolant pour la construction, matériel de remplissage, panneaux, furfurool (fabrication des résines synthétiques), produits nettoyants, ... Alors qu’il y a plusieurs utilisations pour la balle de riz, elle est encore souvent considérée comme un déchet de production et par conséquent soit brûlée à l’air libre, soit enfouie. La balle a un haut pouvoir calorifique et peut donc être utilisée comme énergie renouvelable. Elle peut être vendue brute (non broyée, « unground rice husk »), plus ou moins broyée (« ground rice husk »), ou sous forme de cendres. Si la combustion est complète, on obtient de la RHA (« rice husk ash »), sinon, on obtient de la CRH (« carbonized rice husk »).

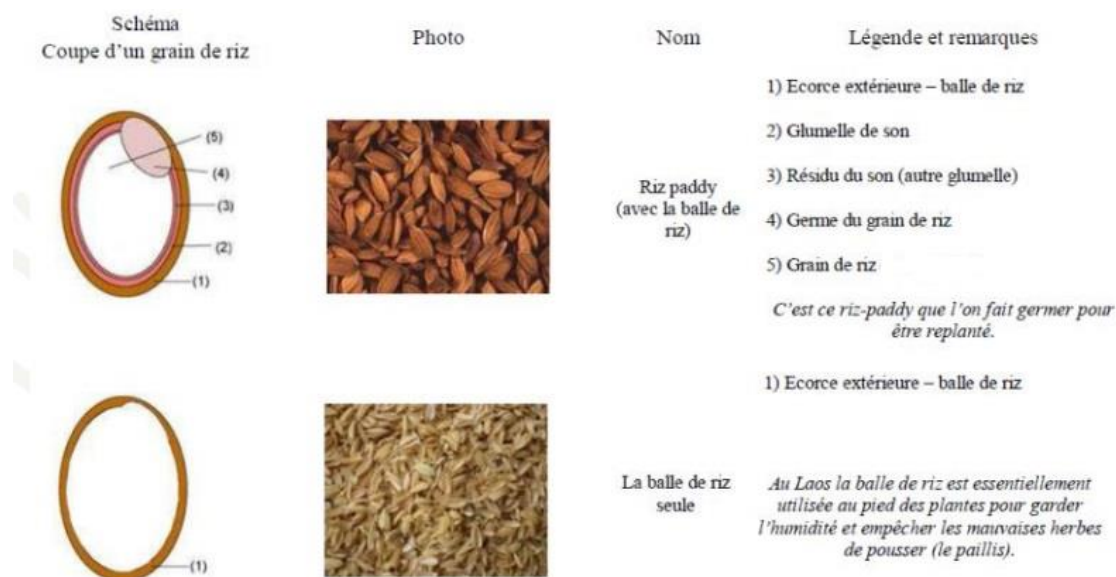


Figure II-21. Coupe d'un grain de riz

Au Chili, la norme NCh853-2007 identifie la balle de riz comme matériau de construction, et donne une valeur de référence pour la densité et la conductivité thermique de la balle de riz en vrac (capotillo de arroz) et sous forme de bloc bétons (Tableau II-6).

Tableau II-6. Extrait de l'annexe A de la norme chilienne NCh853- 2007.

	Densité apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Conductivité thermique (W/m.K)
Balle de riz en vrac	117	0.06
	570	0.128
Balle de riz en béton de ciment	780	0.186
	850	0.209
	1200	0.326

En Italie, la balle de riz est reconnue comme isolant thermique par la norme UNI 7357-54, en vrac et sous forme de béton de balle de riz lié au ciment (Tableau II-7).

Tableau II-7. Extrait de la norme italienne UNI 7357-54

	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Conductivité thermique (W/m.K)
Balle de riz en vrac	135	0.052
Balle de riz en béton de ciment	380	0.081

Lorsque la balle de riz (rice husk, rice hull, rice chaff) est calcinée de 500-700°C, la matière organique disparaît et laisse place à une cendre nanométrique très riche en silice amorphe (SiO<sub>2</sub>). Les cendres contiennent en effet 95% de silice et développent une très haute réactivité pouzzolanique. Elles peuvent donc être utilisées comme filler pouzzolanique dans les ciments Portland pour améliorer les performances mécaniques des bétons ordinaires. Cette valorisation n'est absolument pas bénéfique d'un point de vue environnemental en raison du processus d'incinération (fumées polluantes, particules en suspension).

Cette remarque de calcination a été constaté par Sensale et al.[36] quand ils ont travaillé sur des RHA résiduels (RRHA) et les RHA produits par incinération contrôlée (CIRHA). A court terme (7 jours), les bétons avec RRHA présentent une résistance à la compression plus élevée que les bétons avec CIRHA. A long terme ils remarquent l'inverse.

A court terme, l'augmentation de la résistance à la compression des bétons avec RRHA est justifiée par l'effet de remplissage. L'augmentation de la résistance à la compression des bétons avec CIRHA à long terme est principalement due à l'effet pouzzolanique.

Dans l'étude de Riza et al. [37] en 2013, ils ont constaté que la résistance maximale atteinte avec 20% de RHA (Rice Husk Ash) avec un sol argileux à 14 jours atteint 5,55 MPa. Pour la latérite, la résistance maximale a été obtenue à 28 jours étirée à 4,9 MPa. Cela est dû à un indice de plasticité plus élevé dans les sols argileux et des particules écailleux par rapport à la latérite qui ont abouti à une compressibilité plus élevée et conduisent finalement à une résistance à la compression plus élevée. De plus, certaines particules de latérite ont tendance à s'écraser facilement sous l'impact et donc à se désintégrer.

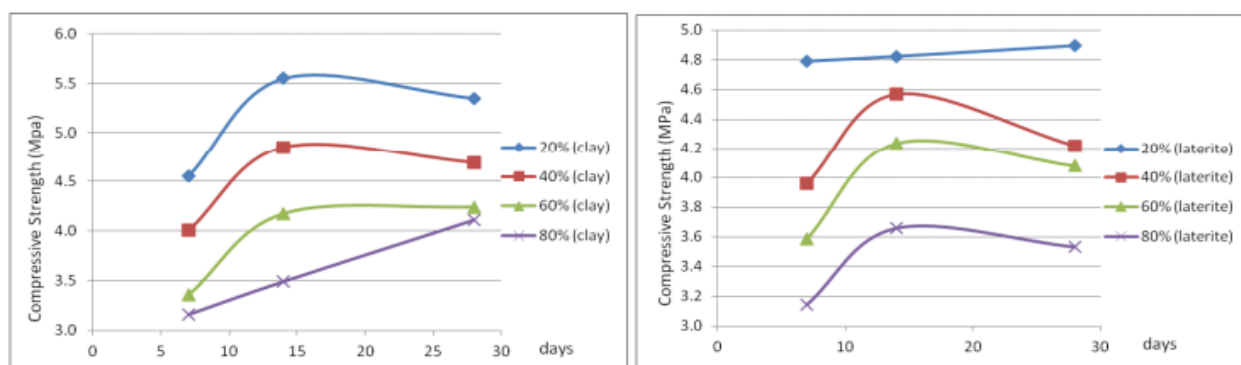


Figure II-22. Effet des types de sol sur la résistance à la compression des briques de terre comprimée CEB.

### II-3-L'utilisation des ajouts en Algérie

L'industrie cimentaire est d'importance primordiale pour l'Algérie comme tous pays en voie de développement. Cependant, parmi les moyens efficaces qui existent pour augmenter la production du ciment est celui d'utiliser des ajouts qui sont très peu coûteux et disponibles en grandes quantités en Algérie. On peut citer, l'utilisation des ajouts actifs tels que le laitier d'EL-Hadjar par la cimenterie de Hama Bouziane et la pouzzolane naturelle de Beni-Saf par les cimenteries de Zahana et Béni-Saf. D'autres cimenteries utilisent des ajouts inertes tel que le calcaire comme ECDE de Chlef. La nouvelle cimenterie de M'sila utilise déjà un ciment ternaire avec la combinaison de la pouzzolane avec le calcaire [38]. En bas un tableau récapitulatif des principaux ajouts utilisés en Algérie (Tableau II-8).

Tableau II-8. Utilisation des ajouts dans les cimenteries algériennes [39].

<b>Ajouts Utilisés</b>	<b>Cimenterie</b>	<b>Entreprise</b>
Pouzzolane	Ain Touta	ERCE
	Ain El Kebira	
	Hamma Bouziane	
Laitier	H'djar Essaoud	
	Tebessa	
Tuf / Calcaire	Meftah	ERCC
Poussière	Raïss Hamidou	
Calcaire / Tuf	Sour EL Ghozlane	
Calcaire	Chlef	ECDE
Pouzzolane	Beni Saf	ERCO
	Zahana	
	Saida	
Calcaire	M'sila-	Lafarge Holcim- Algérie
	Djemmoura (Biskra)	
	Oggaz (Mascara)	
Calcaire / pouzzolane	Oggaz (Mascara)	Secteur privé



## **CHAPITRE III:**

# **Hydratation des ciments**

### III -1- Type d'hydratation

#### III -1-1- La théorie cristalloïdale

En 1882 Le Chatelier avança la théorie de durcissement par cristallisation, d'après laquelle les constituants minéraux anhydres du ciment, dont la solubilité dans l'eau est plus forte que celle des produits de leur hydratation, constituent des solutions sursaturées par rapport aux composés hydratés formés. Ces derniers se précipitent en forme de cristaux à partir de la solution sursaturée et à mesure que le processus se poursuit, engendrant la formation d'un agrégat cristallin dont la solidité est suffisamment grande [45].

#### III -1-2-La théorie colloïdale

V. Michaelis, qui proposa en 1893 une théorie colloïdale, ne niait pas le fait de formation des cristaux lors du durcissement du ciment portland ; mais il considérait important de souligner non pas la résistance des ciments, mais leur « hydraulicité ». Le rôle essentiel dans l'acquisition des qualités de résistance, d'étanchéité à l'eau ainsi que d'autres propriétés du ciment durci sont attribués aux hydrogels des silicates, des aluminates et des ferrites de calcium se formant au cours du durcissement. Selon Michaelis les hydrosilicates ne cristallisent pas lors du gâchage du ciment et le durcissement se réduit à la formation des gels par gonflement des grains du ciment en présence de l'eau, suivit de leur consolidation et de la germination des cristaux au sein de ces gels [45].

#### III -1-3-La théorie mixte

En 1923 A. Baikov émit une théorie de durcissement des liants qui, dans une large mesure, a synthétisé les conceptions de Le Chatelier et de V. Michaelis. A. Baikov expliquait le durcissement par l'ensemble de la cristallisation et de la formation des gels. Il a énoncé le principe que tout liant hydraulique passe obligatoirement par une phase colloïdale et ceci même si en fin de compte il aboutit à une formation d'un véritable agrégat cristallin. Dans cette théorie le durcissement du ciment portland passe par trois étapes :

\*Le liant se dissout dans l'eau jusqu'à formation d'une solution saturée.

\*Etape colloïdale ou de prise : se caractérise par l'addition de l'eau à la phase solide du liant et la formation de composés hydratés à haute dispersion colloïdale, sans dissolution intermédiaire du matériau de départ et simultanément a lieu la prise de la masse.

\*Etape de cristallisation et de durcissement : qui se manifeste lorsque les micelles de gel recristallisent et forment un agrégat cristallin ce qui s'accompagne du durcissement du système et de l'accroissement de sa résistance [45].

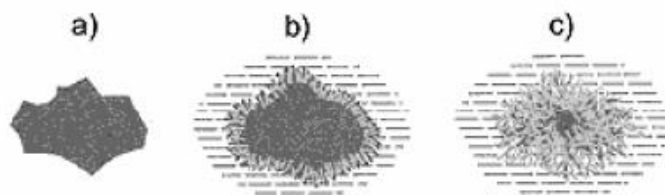


Figure III. 1. Hydratation du grain de ciment [40].

a) Grain de ciment avant l'adjonction d'eau

b) Grain de ciment peu de temps après l'adjonction d'eau

c) La plus grande partie du grain de ciment s'est transformé en gel de ciment

### III -2-L'hydratation du ciment

Le ciment Portland est un mélange de clinker (~95%) et de sulfates de calcium (~5%). Les phases anhydres majoritaires constituant le clinker sont : les silicates tricalciques ( $C_3S$ ) et dicalciques ( $C_2S$ ), les aluminates tricalciques ( $C_3A$ ) et les aluminoferrites tétracalciques ( $C_4AF$ ).

L'hydratation du ciment désigne l'ensemble des réactions chimiques conduisant à la formation d'un solide de microstructure complexe, à partir des phases anhydres mises en contact avec l'eau [40]. Ces réactions s'opèrent, selon la théorie de Le Châtelier, suivant des mécanismes de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates [41] et sont exothermiques. Pour une approche simplifiée, l'hydratation du ciment Portland peut se résumer à l'hydratation des quatre phases anhydres composant le clinker.

### III -3-Mécanisme d'hydratation du ciment portland

#### III -3-1-L'hydratation de la $C_3S$

L'hydratation des silicates produit des gels de silicate de calcium hydraté et l'hydroxyde de calcium. La réaction du  $C_3S$  avec de l'eau est la suivante :

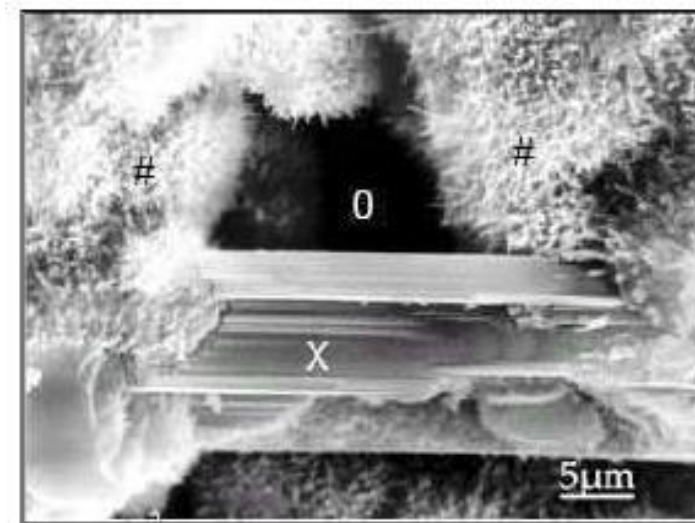
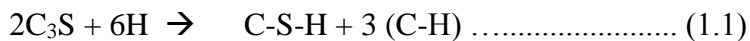
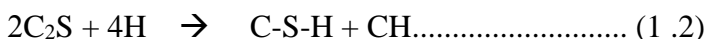


Figure III. 2. C-S-H fibreuse avec Cristal de Portlandite (X) entre des C-S-H (#), La porosité est repérée par (O) .[42]

#### III -3-2-L'hydratation de la $C_2S$

Une fois hydraté,  $C_2S$  donne aussi des C-S-H. La réaction est donnée par:



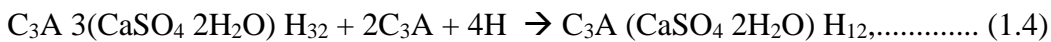
La réaction d'hydratation des silicates tricalciques ( $C_3S$ ) a une cinétique plus rapide que celle des silicates dicalciques ( $C_2S$ ) et dégage plus de chaleur. La portlandite formée provient de la précipitation de l'excès de calcium dans la solution lors de la formation des C-S-H.

### III -3-3-L'hydratation du C<sub>3</sub>A

Dans les clinkers, la présence d'alcalis (surtout le sodium) modifie la symétrie cristalline du C<sub>3</sub>A. Ainsi, selon la quantité totale d'alcalis dissous dans le réseau cristallin, le C<sub>3</sub>A peut être cubique, orthorhombique ou monoclinique. Généralement dans le ciment, le C<sub>3</sub>A est toutefois un mélange des formes cubique et orthorhombique, mais rarement monoclinique. Le C<sub>3</sub>A orthorhombique stabilisé par la présence de sodium est moins réactif que le C<sub>3</sub>A cubique.



Le gypse ajouté au clinker (3 à 5% en poids) n'est pas en teneur suffisante pour transformer tous les aluminates en étringite. Il apparaît donc secondairement un monosulfo aluminat qui se cristallise en plaquettes hexagonales [43]. La réaction est donnée par :



Les aluminates hydratés ainsi obtenus occupent 15 à 20% du volume de la pâte de ciment complètement hydratée.[44]

### III -3-4-L'hydratation du C<sub>4</sub>AF

Les formes C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F et C<sub>4</sub>AF sont les plus couramment rencontrées dans le ciment. La réactivité de l'alumino-ferrite tétracalcique dans l'eau est modérée et elle augmente avec la teneur en alumine. L'hydratation des aluminoferrites tétracalciques (C<sub>4</sub>AF) est similaire à celle des aluminates tricalciques (C<sub>3</sub>A), mais avec une cinétique plus lente et les produits d'hydratation contiennent du fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, une réaction exothermique instantanée se produit avec un fort dégagement de chaleur (Figure III-3). Cette période de "pré induction" est de courte durée, elle est suivie d'une période de relative inactivité appelée "période dormante" au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible mais jamais nul.

La période dormante est très importante quant à l'ouvrabilité (maniabilité) des bétons et mortiers car à la fin de cette période s'amorce la prise du ciment. La période dormante est connue par sa forte libération de chaleur. La durée de cette période varie entre 2 et 8 heures.

Le 2<sup>ème</sup> pic suit la fin de la période dormante et correspond à la "période d'accélération" associée au début de prise et de durcissement du ciment. Certains ciments montrent un 3<sup>ème</sup> pic après 20 heures d'hydratation. La plupart des chercheurs sont d'accord sur la période de préinduction, mais les échanges réactionnels qui s'effectuent pendant la période dormante, de même que la cause de la fin de cette période est toujours sujette à controverses.

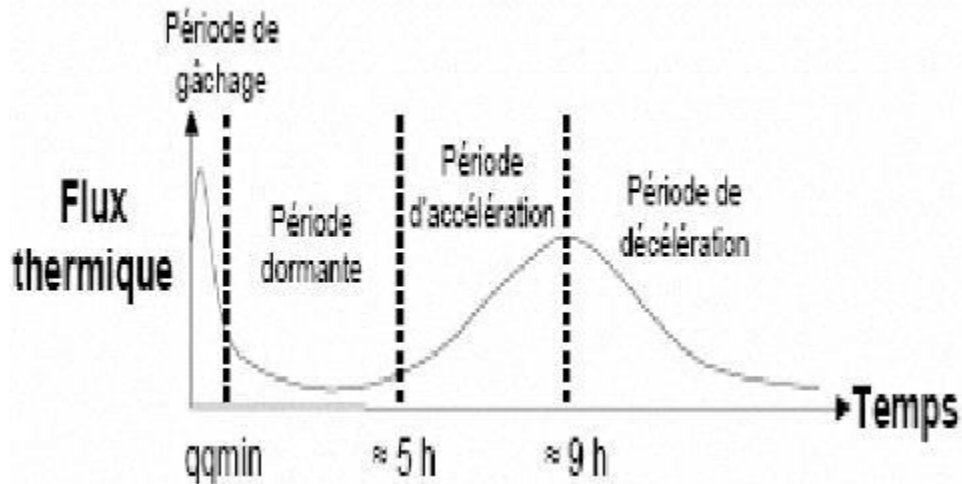


Figure III. 3. Flux d'hydratation du ciment portland. [45]

La durée de la période dormante est influencée par une variété de facteurs dont la température, les imperfections cristallines des minéraux, la taille des grains est rapport E/C.

L'étape la plus importante est la « Période d'accélération ». Cette période est d'un grand intérêt en raison de la grande quantité d'hydrates se formant pendant cette période. L'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) est le principal hydrate avec le CH dans la pâte de ciment hydratée. Il forme des connexions entre les grains de ciment conduisant à la prise et au développement de la résistance de la pâte. Des amas C-S-H se forment rapidement pour couvrir les bâtonnets AFt formés pendant la première heure d'hydratation pour devenir des amas fibrillaires qui forment comme une anémone de mer (figure III-4) [45].



Figure III.4.Ciment hydraté pendant 3 heures, 6 heures et 10 heures de Scrivener [45]

### III -4-1-Nucléation de C-S-H

Le  $C_3S$  et le  $C_3A$  des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables). Dans cette période les sels solubles et une partie de ciment se dissolvent et libèrent des ions tels que  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $SiO^{x-n}$ ,  $Al(OH^4)$ ,  $SO_2^{-4}$  etc. La dissolution est rapide et exothermique et un pic de flux thermique apparaît. Ceci augmente le pH de la solution, ralentissant la dissolution des constituants. Le dégagement de chaleur est alors faible. Le flux thermique diminue sans toutefois devenir nul et l'ettringite continue à se former lentement. La cause du ralentissement des réactions d'hydratation est complexe, mais il est possible d'attribuer ce phénomène

à la formation d'une couche protectrice d'ettringite à la surface des grains de ciment. Cette période correspond à la phase durant laquelle le matériau cimentaire est maniable.

En période d'accélération, la concentration en ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{OH}^-$  de la solution devient critique, la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). La consommation brutale d'ions  $\text{OH}^-$  par la formation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  accélère la dissolution de tous les constituants du clinker. Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur et augmente la température du matériau. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer permettant alors la création d'un solide rigide. La formation d'ettringite est très rapide durant la prise ; il y a épuisement progressif du gypse (entre 9 et 15 heures). (L'ettringite devient alors source de sulfate pour former avec l'aluminate excédentaire le monosulfoaluminate. La prise se situe donc dans cette période. Elle correspond au moment où le matériau cimentaire passe de sa phase liquide à sa phase solide [47].

L'observation de la forme ou de la composition chimique du premier C-S-H est très limitée à cette échelle. Les conclusions tirées dans la littérature sont principalement basées sur des interprétations de modèles de données expérimentales. Par exemple, Garrault et Nonat [48] utilisent l'hypothèse de dissolution lente et interprètent la diminution des concentrations de silicate dans les premières secondes d'hydratation résultant de la nucléation C-S-H, établissant l'équilibre ultérieur entre la dissolution du  $\text{C}_3\text{S}$  et la croissance de C-S-H. Gartner et Gaidis [49] ont suggérés que le C-S-H se développerait à partir de noyaux de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en adsorbant des ions silicate.

### III -4-2-Croissance de C-S-H

Une fois le noyau formé, il commence à se développer. Le taux de croissance est contrôlé par la cinétique du processus se produisant à l'interface solution-cristal. La morphologie de la nouvelle phase dépend de la croissance taux des différentes nouvelles surfaces.

Le développement microstructural de C-S-H pendant la période d'accélération n'est pas bien établi. Le principal problème qui limite notre compréhension est que C-S-H n'est ni cristallin ni complètement amorphe. Il existe différents modèles microstructuraux suggérés et différentes théories détaillées dans l'étude de Bullard et al. [50]. Le principal point de désaccord est de savoir si le C-S-H est une croissance couche par couche [51] ou par agrégation d'unités de C-S-H aléatoirement orientées [52].

La structure divergente parfois appelée morphologie « anémone de mer » observée sur les micrographies SEM pendant la période d'accélération (figure III-4) a été comparée aux produits formés pendant la réaction de particules de silice dans une solution riche en calcium de Gartner [49]. La figure III-5 montre ce que l'on appelle structure gerbe de blé. L'orientation des aiguilles ou des fibres sur un axe commun dans chaque branche suggère qu'ils poussent à partir d'un noyau commun. Cette morphologie a été expliquée par Gartner en raison des lacunes de silicate qui courbent l'aiguille d'une autre.



Figure III.5. Images de microscopie à rayons X lors de la réaction du gel de silice dans une solution de NaOH et CaCl<sub>2</sub> [52]. Cette la morphologie est très similaire à la morphologie C-S-H dans la pâte de ciment

### III -4-3-Paramètres affectant les mécanismes de nucléation et de croissance

Plusieurs paramètres ont été identifiés pour influencer la cinétique des réactions se produisant au cours de la période d'accélération. Leurs effets sont discutés en ce qui concerne les mécanismes de nucléation et croissance.

La granulométrie du ciment, la finesse des particules de clinker affecte significativement la cinétique d'hydratation. Ce phénomène, devient beaucoup plus rapide avec l'augmentation de la température et l'ajouts des additifs cimentaires qu'il soit hydraulique, pouzzolanique ou inertes. Ajouts cimentaires

Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie du ciment pour réduire la quantité de clinker. Ils sont soit des particules inertes ou des matières réactives. Ils accélèrent la vitesse de la période d'accélération de l'hydratation du ciment.

### III -5-Effet filler

La compréhension de la cinétique de réaction dans les systèmes mélangés est compliquée par le fait que l'hydratation du clinker et de l'ajout en même temps, plus important encore, par la difficulté de mesurer le degré de réaction de ces deux composants indépendamment. Pour ces raisons, il existe peu de données quantitatives disponibles sur la vitesse de réaction des ajouts cimentaires.

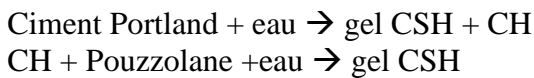
On s'est rendu compte depuis longtemps, notamment par Gutteridge et Dalziel[53] [54], que même les matériaux inertes mélangés à du ciment peuvent avoir un effet significatif sur l'hydratation des phases de clinker. Il semble y avoir deux mécanismes principaux contribuant à l'effet de remplissage ou effet « filler » en anglais.:

- Espace supplémentaire : L'ajout ne produisant pas d'hydrates. Le rapport eau/clinker est plus élevé, donc il y a plus d'espace pour les produits d'hydratation des phases clinker. Le remplacement du clinker moulu par d'autres matériaux signifie que relativement plus d'espace est disponible pour la formation d'hydrates à partir du clinker hydratation. Le ciment est donc dilué.
- Nucléation améliorée : en particulier pour les matériaux fins, la surface supplémentaire fournie par les ajouts sert de sites de nucléation pour les produits d'hydratation des phases de clinker.

### III -6-La réaction pouzzolanique

L'hydratation du ciment portland libère une grande quantité de chaux suite à la réaction de l'hydratation du  $C_3S$  et  $C_2S$  (30% de la masse du ciment). Cette chaux contribue très peu dans la résistance de la pâte cimentaire hydratée. Elle peut même être responsable de problème de durabilité puisqu'elle peut être assez facilement lessivée par de l'eau, ce lessivage augmente alors la porosité dans le béton ce qui augmente sa perméabilité.

Lorsqu'une pouzzolane est présente dans le mélange, le  $Ca(OH)_2$  produit par les hydrates du ciment Portland (principalement les silicates de calcium) réagit avec le composant actif, ou vitreux, de la pouzzolane, dont la plupart est du dioxyde de silicium, pour former plus de gel (CSH). Ces deux réactions chimiques sont exprimées dans les équations suivantes



On constate donc que la réaction pouzzolanique consomme de l'hydroxyde de calcium ou Portlandite, contrairement à l'hydratation du clinker qui en libère.  
L'effet du laitier des hauts fourneaux sur l'hydratation des ciments

Contrairement au ciment qui est soluble dans l'eau et s'hydrate par simple addition d'eau, le laitier vitrifié n'est soluble que dans une eau alcalinisée et a donc besoin, pour faire prise, d'un agent d'addition appelé activant. L'hydratation intervient d'abord par dissolution du laitier dans l'eau de gâchage basique. Cette dissolution aboutit à une solution concentrée, d'où résulte une précipitation de composés hydratés qui fait à son tour chuter la concentration des éléments dans la solution.

Dans les ciments au laitier, le clinker est l'activant principal du laitier ; cependant les premiers hydrates produits seront ceux du clinker ; C-S-H et  $Ca(OH)_2$  qui recouvrent uniformément les grains du laitier et du clinker ; par la suite l'excès de chaux active l'hydratation du laitier avec une texture C-S-H semblable à celle des ciments ; il en résulte alors des silicates de calcium hydratés et des aluminates tétracalciques hydratés[55]. Dans une pâte de ciment contenant du laitier, ce dernier suit la réaction d'hydratation de telle sorte qu'il consomme la chaux à tous les stades de l'hydratation. Du fait de sa forte proportion en chaux ( $CaO/SiO_2 > 1$ ).

Développé pour l'hydratation des ciments Portland et mélange, le code d'hydratation « CEMHYD3D hydration code 82 » a été largement appliqué de manière concise pour étudier l'hydratation, le développement de la microstructure et ses conséquences sur le comportement physique et mécanique des pâtes de ciment Portland. Dans la version 3 de ce code, l'hydratation des laitiers a été intégrée dans les programmes d'hydratation au moyen de réactions chimiques simplifiées (Figure III- 6).

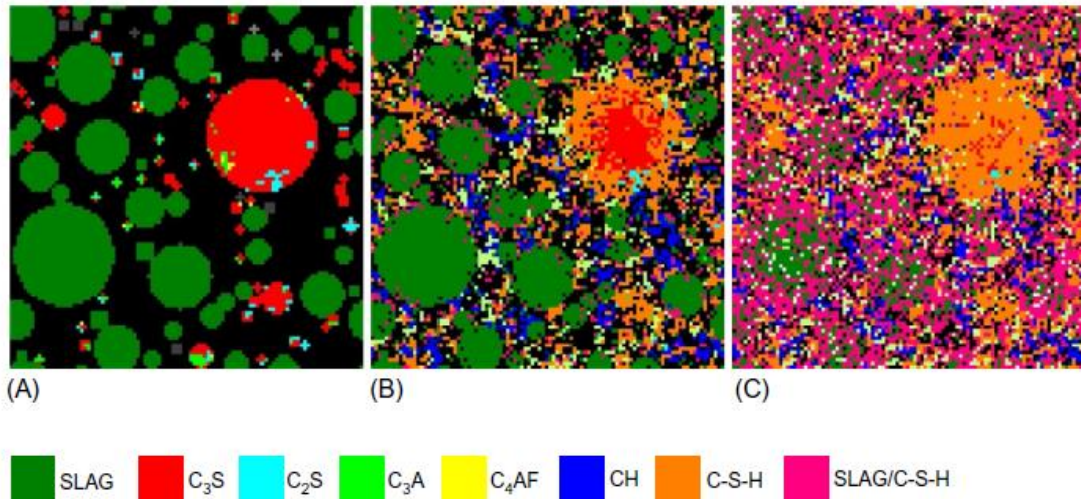


Figure III.6. Images 2D extraites des microstructures 3D obtenues pour une pâte de ciment mélangée avec un rapport eau/ciment égal à 0,4 avant et après 1000 et 8000 cycles d'hydratation(56)

La surface du laitier est d'abord recouverte par les hydrates de ciment Portland, puis attaquée par les ions  $Ca^{2+}$  de la solution sur-saturée, indiquant le commencement de la production des hydrates. La dissolution des ions  $Ca^{2+}$  et  $Al^{3+}$  du laitier laisse une couche hydratée, qui se transforme progressivement en hydrate interne par l'apport de  $Ca^{2+}$ . Au microscope, l'hydrate interne apparaît cristallisé et dense. L'hydrate est un solide poreux contenant des grains de type III C-S-H. La distribution élémentaire montre que le rapport (Ca/Si) augmente et (Al) diminue.[56]

Dans l'observation au microscope électronique à balayage de Chaïd et al.[57] (Figure III- 7), ils ont constaté une microstructure relativement améliorée dans les bétons avec ajout de laitier et des interfaces relativement plus densifiées et riches en CSH. Devenue très dense, la matrice ne favorisait pas l'épanouissement de certains produits d'hydratation. Ils ont résulté une hydratation considérablement freinée, contrairement à celle du béton sans ajout.

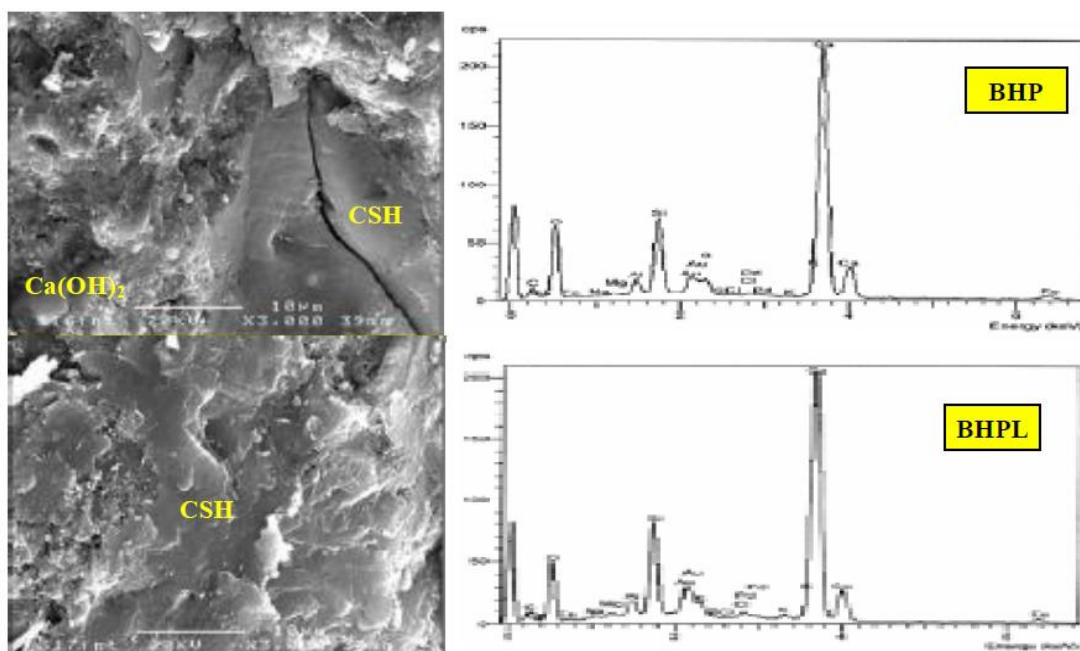


Figure III.7. Observation au MEB de la micro structure interne des éprouvettes de béton après 365 jours de conservation [57]

Gruyaert et al.[58] ont remarqué que les températures de durcissement plus élevées accélèrent l'hydratation des deux liants (ciment et laitier), provoquant des pics d'hydratation plus importants apparaissant plus tôt. De plus, la présence de laitier influence de manière significative l'évolution du taux de production de chaleur. Le laitier accélère l'hydratation du ciment car le pic de la période d'accélération apparaît plus tôt avec l'augmentation de la teneur en laitier (Figure III-8).

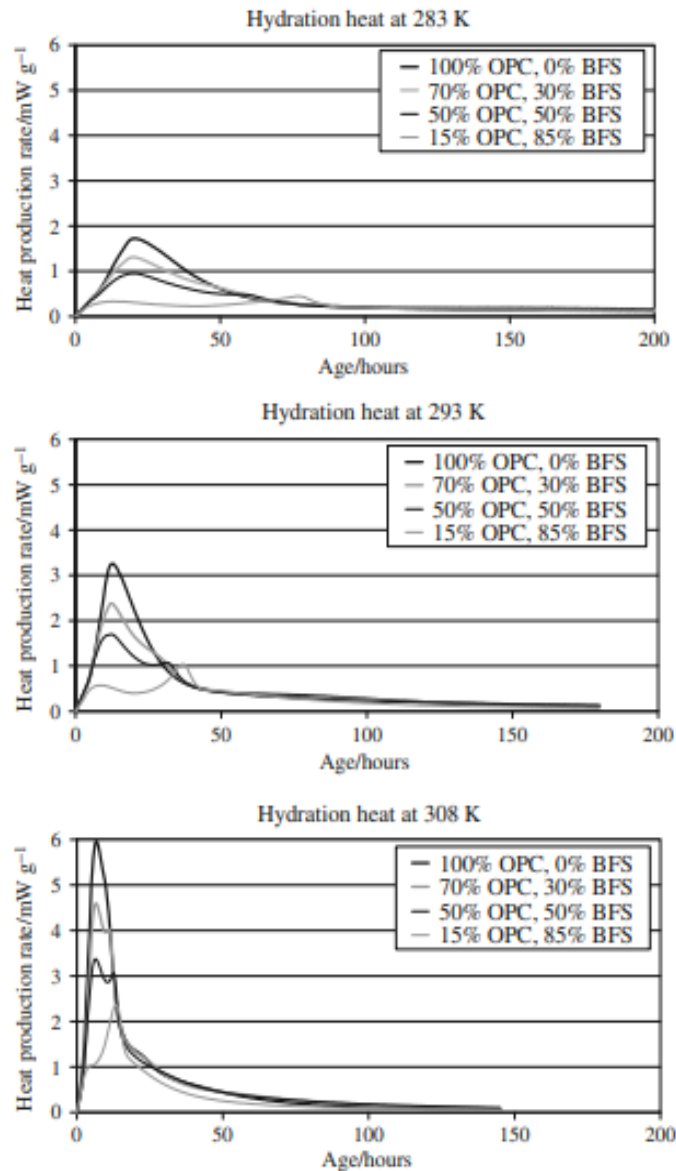


Figure III.8. Vitesse de production de la chaleur d'hydratation en fonction de l'âge en conditions isothermes (283, 293 et 308 K) pour les pâtes avec des rapports laitier / liant de 0, 30, 50 ou 85%

### III -6-1-L'effet de la pouzzolanes naturelles sur l'hydratation des ciments

Les pouzzolanes naturelles réagissent avec la chaux formant l'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) et les aluminates hexagonaux  $C_4AH_{13}$ , probablement carbonatés. Lorsque certaines pouzzolanes naturelles, plus ou moins argilifiées, réagissent avec une solution saturée de  $Ca(OH)_2$ , il se forme alors l'hydrate d'aluminate de tétracalcium  $C_4AH_{13}$ , son dérivé carbonaté ainsi que du C-S-H et des hydrogarnets. L'hydrate d'aluminate de tétracalcium est parfois présent avec l'hydrate de gehlénite bien que la présence des deux composés soit considérée en contraste avec les relations d'équilibre existant dans le système  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Cette coexistence pourrait cependant résulter d'un équilibre

métastable dans la mesure où la présence de  $C_2ASH_8$  et  $C_4AH_{13}$ . En fonction du temps et de l'augmentation de la quantité de calcium fixé, l'hydrogarnet a tendance à prévaloir à la fois sur l'aluminate et sur le carboaluminate. La variabilité du rapport C / S de C-S-H semble dépendre du type de pouzzolane, de la température de durcissement et de la méthode analytique utilisée.

L'hydratation de l'alite est accélérée par la présence des pouzzolaniques naturelles. La formation de C-S-H est si rapide qu'elle est déjà visible après 24h et elle est encore plus rapide si la pouzzolane est constituée de microsilice.

Outre le C-S-H qui se forme en raison de l'hydratation des silicates de clinker, le C-S-H provenant de la réaction entre la pouzzolane et la chaux se produit également. La composition de ce dernier type de C-S-H est différente de celle provenant du  $C_3S$  et du  $C_2S$ , la raison étant due à des conditions de formation différentes. Dans les ciments pouzzolaniques, le C-S-H a un rapport C / S plus faible et une teneur en alumine supérieure à celle des pâtes de ciment Portland (tableau III-1).

L'ettringite se forme rapidement dans les ciments contenant de la pouzzolane naturelle. Dans le cas des pouzzolanes naturelles, le pic de la période d'accélération de dégagement de chaleur est supérieur à celui du ciment portland.[59].

**Tableau III-1. Composition de C-S-H dans les pâtes de ciment avec et sans ajouts à 40% (E/C = 0,40, 293 K, âge 4 ans)**

	C/S	A/C	C/(S+A)	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(%)
OPC	2.03	0.06	1.81	0.03	0.11	
Fly ash cement	1.01	0.21	0.84	0.24	0.33	
Slag cement	1.62	0.44	0.96	0.23	0.30	

L'argument initial en faveur de l'utilisation de pouzzolane naturelle provient du fait qu'elle produise moins de chaleur par unité de temps que l'hydratation du ciment Portland à réaction plus rapide (Figure III-9). Ainsi, l'élévation de température dans de grandes masses de béton (comme les barrages) pourrait être considérablement réduite, car une plus grande partie de la chaleur pourrait être dissipée au fur et à mesure qu'elle se développait. Cette réaction pouzzolanique avec  $Ca(OH)_2$  se produit lentement parce que  $Ca(OH)_2$  doit d'abord être produit à la suite de l'hydratation du ciment Portland (OPC). Ces observations ont été la conclusion de Senhadji et al. Lorsqu'ils ont utilisé une zéolite provenant du Nord-Ouest d'Algérie [60]. Dans la même étude Le tableau suivant (Tableau III- 2) liste la température la plus élevée atteinte, la diminution de cette température par rapport au mortier témoin, et le temps après coulage du mortier où la température la plus élevée a été atteinte.

**Tableau III-2 L'évolution de la température d'hydratation.**

Sample	Maximum temperature (°C)	Temperature reduction (%)	Time after casting of highest temperature rise (h)	Maximum heat of hydration (J g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Total heat of hydration after 120 hours (J g <sup>-1</sup> )	Reduction of total heat after 120 hours (%)
OPC	59.4	—	17.0	63.6	430.2	0
NP15	54.1	9	17.5	54.9	382.7	11
NP20	51.6	13	18	52.6	357.1	17
NP25	48.3	19	17.0	46.8	271.3	37

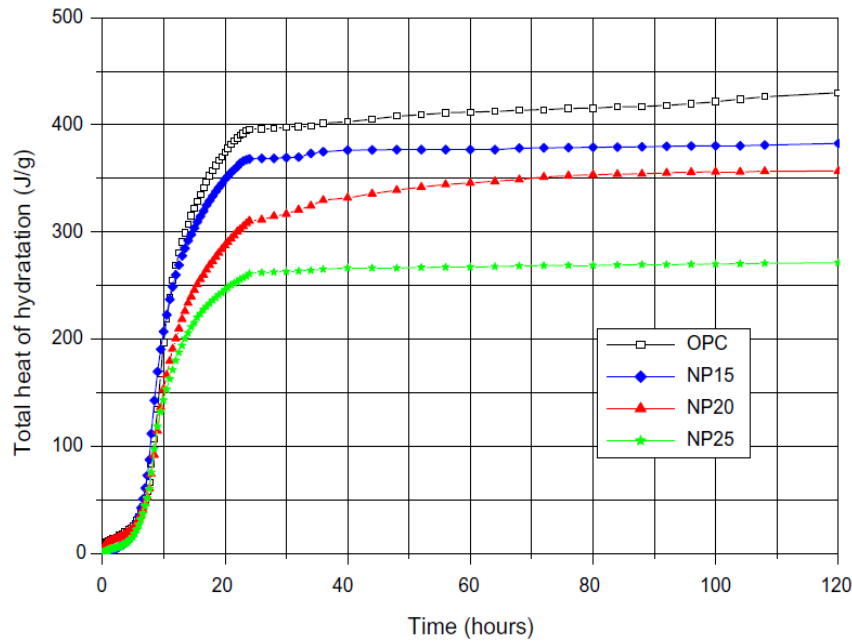


Figure III 9. Effet du remplacement du ciment par la zéolite sur le développement de la chaleur totale d'hydratation.

Lilkov et al.[61] ont constaté que pendant les six premières heures d'hydratation (tableau 3), l'ajout de chabazite, de mordénite et de clinoptilolite (des zéolites) conduit à une réduction de la quantité de chaleur dégagée. Ces zéolites ralentissent le processus de dissolution des particules de ciment et ne participent pas aux interactions chimiques avec les produits d'hydratation du ciment, diminuant ainsi la chaleur dégagée. Ceci est probablement dû au fait que l'additif zéolite absorbe une partie de l'eau et ralentit la solubilité des particules de ciment, abaissant ainsi l'intensité du dégagement de chaleur. Au septième jour (tableau 4), la chaleur totale libérée dans la pâte de ciment pur et dans les pâtes avec des zéolithes est presque égale. La chaleur dégagée par gramme de ciment montre qu'après le septième jour, elle est la plus basse dans la pâte de ciment pure, ce qui signifie que dans la période suivant le deuxième jour, l'additif zéolite interagit avec les produits de l'hydratation du ciment, et il est évident qu'un la réaction pouzzolanique se produit à la suite de l'accélération de l'échange d'ions entre les particules de zéolite et la solution et du réarrangement de la structure des zéolithes.

Tableau III-3 Résultats calorimétriques pour les 24 premières heures.

Time	Heat of hydration released in the interval (J/g cement + zeolite)						0-6 h	0-24 h
	1 h	1-2 h	2-3 h	3-4 h	4-5 h	5-6 h		
Content								
PC	22	3.0	4.0	1.0	4.0	17	51.0	296
PCBp10	17	2.1	4.1	4.0	8.0	18	53.2	232
PCNM10	15	3.1	5.0	5.9	11.0	11.7	51.7	260
PCSH10	14	3.1	3.9	4.0	4.9	12.6	42.5	246
PCM10	18	4.0	4.1	3.1	6.0	9	44.2	251
PCCh10	20	3.1	2.9	5.0	6.0	8.1	45.1	240

Tableau III-4 Résultats calorimétriques pour les sept premiers jours.

Time	Heat of hydration released in the interval (J/g cement + zeolite)							J/g cement	
	1 d	1-2 d	2-3 d	3-4 d	4-5 d	5-6 d	6-7 d	0-7 d	0-7 d
Content									
PC	296	63	20	11	8	8	7	413	413
PCBp10	232	62	41	24	19	14	10	402	447
PCNM10	260	54	39	25	14	7	4	403	448
PCSH10	246	54	43	29	21	11	8	412	458
PCM10	251	57	31	27	23	16	12	417	463
PCCh10	240	63	56	27	20	14	11	431	479

Cette même constatation (réaction pouzzolanique) est déduite par Perraki et al.[62]. Après 7 jours la teneur en Ca (OH)<sub>2</sub> diminue dans le cas d'une zéolithe à 10% et 20%, L'eau dans les produits d'hydratation est légèrement plus élevée dans les pâtes de zéolithe, ce qui indique qu'il n'y a pas de grande différence en ce qui concerne les produits d'hydratation. Comme prévu, l'eau combinée totale est inférieure dans les pâtes mélangées à la zéolithe, en raison de la teneur plus faible en Ca (OH)<sub>2</sub> (Figures 10).

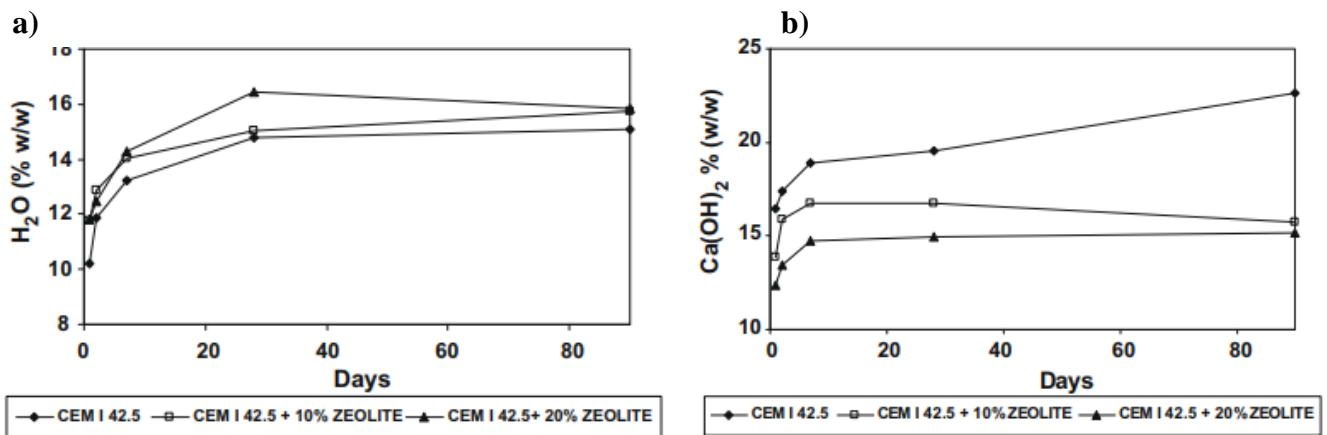


Figure III .10.a) Eau des produits d'hydratation b) Ca (OH)<sub>2</sub> dans les pâtes de ciment zéolitique en fonction du temps d'hydratation.

Les schémas DRX (tirés de la même étude) (Figure III-11) des pâtes de ciment mélangées après 6 mois d'hydratation, montrent qu'un seul produit cristallin "la portlandite", tandis que les phases de clinker anhydre ont presque complètement réagi. Les pics caractéristiques de la zéolithe ont complètement disparu, tandis que la diminution de la teneur en Ca (OH)<sub>2</sub> dans les pâtes de ciment mélangées est bien supérieure à celle justifiée par l'effet de dilution. Ces faits indiquent que la zéolithe a réagi avec Ca (OH)<sub>2</sub>.

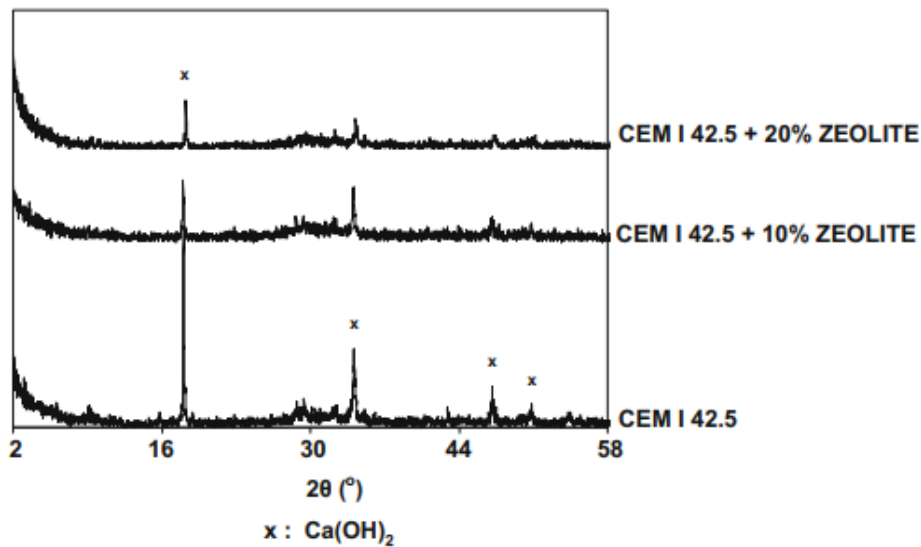


Figure III 11. Diffractogrammes RX des pâtes après 6 mois d'hydratation, en fonction de la teneur en zéolite.

### III -7-L'effet de la fumée de silice sur l'hydratation des ciments

La fumée de silice réagit avec la chaux durant l'hydratation du ciment et favorise la formation des silicates de calcium hydratés (gel C-S-H). Cette phase C-S-H lie les différents composants entre eux pour créer une matrice cimentaire dense et compacte (Figure III-12).

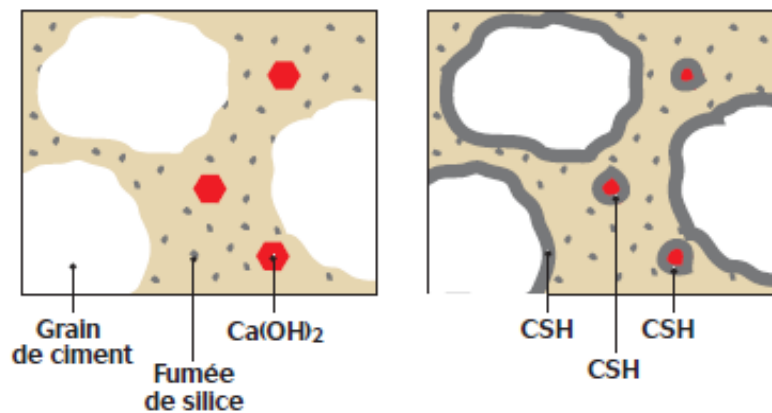
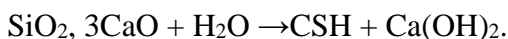


Figure III .12.principe de la réaction pouzzolanique

Sa finesse (figure III-13) et ses propriétés pouzzolaniques confèrent à la fumée de silice une forte réactivité avec les  $\text{Ca(OH)}_2$  produits durant l'hydratation du béton :



Sa haute réactivité augmente l'homogénéité du mélange et réduit la porosité et la perméabilité du béton.

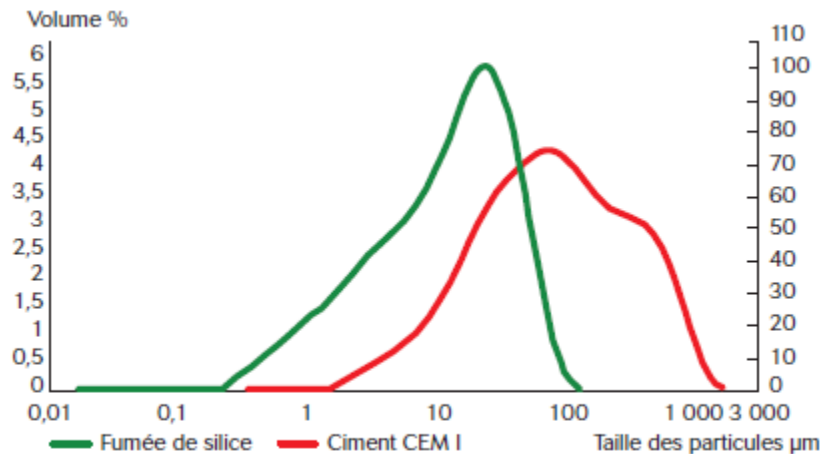
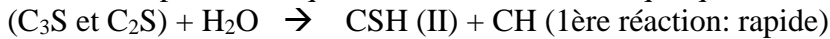


Figure III .13.Courbe granulométrique laser comparative ciment/fumée de silice

La réaction pouzzolanique est une réaction chimique qui se déroule comme suite :



Ciment anhydre Eau      Silicate de calcium hydraté Portlandite

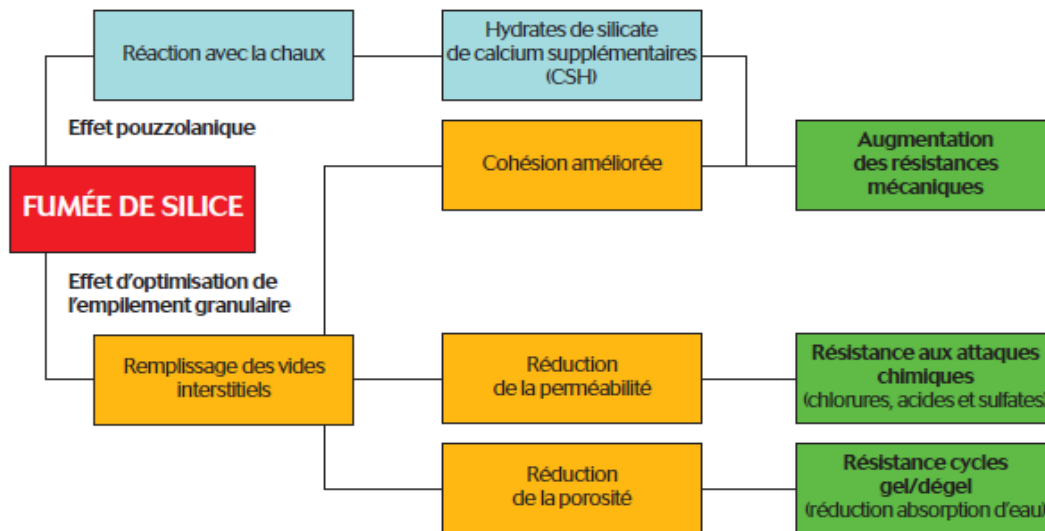
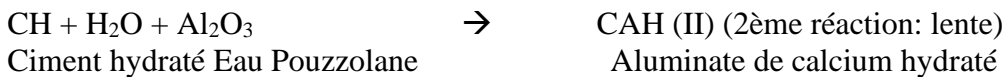
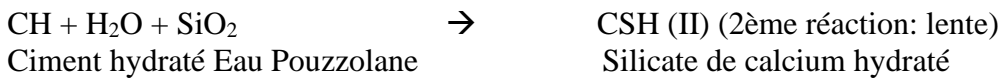


Figure III 14.Combinaison de l'effet pouzzolanique et filler de la fumée de silice

Lorsque Yogendran et al [63]. ont étudié le taux de chaleur d'hydratation par poids unitaire de ciment anhydre (Figure III-15). Ils ont constaté que la vitesse initiale de chaleur d'hydratation du ciment est influencée par la présence de fumée de silice. Cette diminution s'explique par la couche de silice se formant autour des particules de ciment. Lorsque l'eau entre en contact avec le mélange ciment / fumée de silice, les ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  libérés par  $C_3S$  doivent traverser cette couche pour entrer dans la solution, ce qui retarde l'augmentation des ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$ . L'augmentation de la quantité de fumée de silice augmente l'épaisseur de la couche de silice retardant davantage la dissolution de  $C_3S$ .

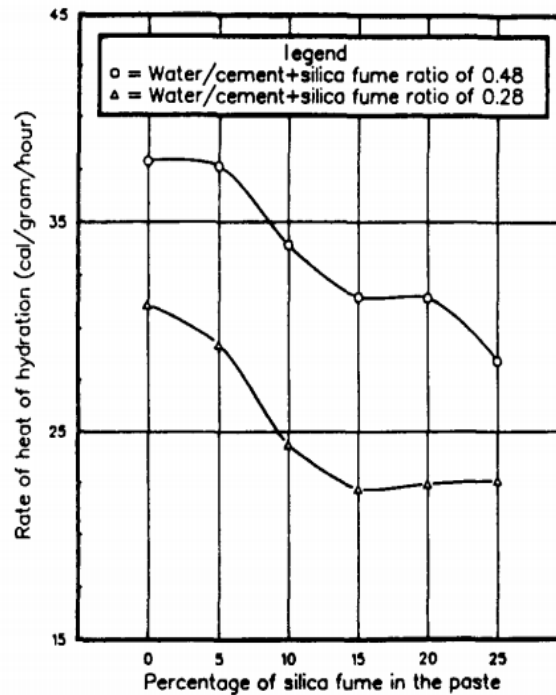


Figure III 15. Taux de chaleur d'hydratation par gramme de ciment /Fumée de silice

Dans une étude plus récente par rapport à Yogendran et al. (1991). Li et al.[64] remarque que l'ajout de fumée de silice peut raccourcir la période de dormante, augmenter le taux exothermique pendant la période d'accélération, diminuer le deuxième pic de dégagement de chaleur d'hydratation et réduire le taux d'hydratation pendant la période de décélération (Figure III-16).

Au début de l'hydratation, selon Li et al. (64), la fumée de silice hydrolysée et formait du  $\text{SiO}^-$  chargé négativement, se combine avec le  $\text{Ca}^{+2}$  et les ions alcalins pour former des hydrates de silicate de calcium (C – S – H). De plus, en tant que charge active, la fumée de silice fournit une densité de nucléation accrue qui raccourcirait la durée de la période d'induction. Pendant la période d'accélération, la fumée de silice dans les matériaux à base de ciment peut favoriser l'hydratation du ciment, mais à un âge plus avancé (période de décélération), l'hydratation est retardée et la diffusibilité des ions est affaiblie en raison de la présence d'une couche de produits d'hydratation plus épaisse située à la surface du ciment non hydraté. Cela a conduit à une réduction du taux d'hydratation et de la chaleur. Cependant, au cours de l'âge d'hydratation ultérieur, la chaleur d'hydratation et son taux ont considérablement diminué lorsque la fraction volumique de la fumée de silice dépassait 10%.

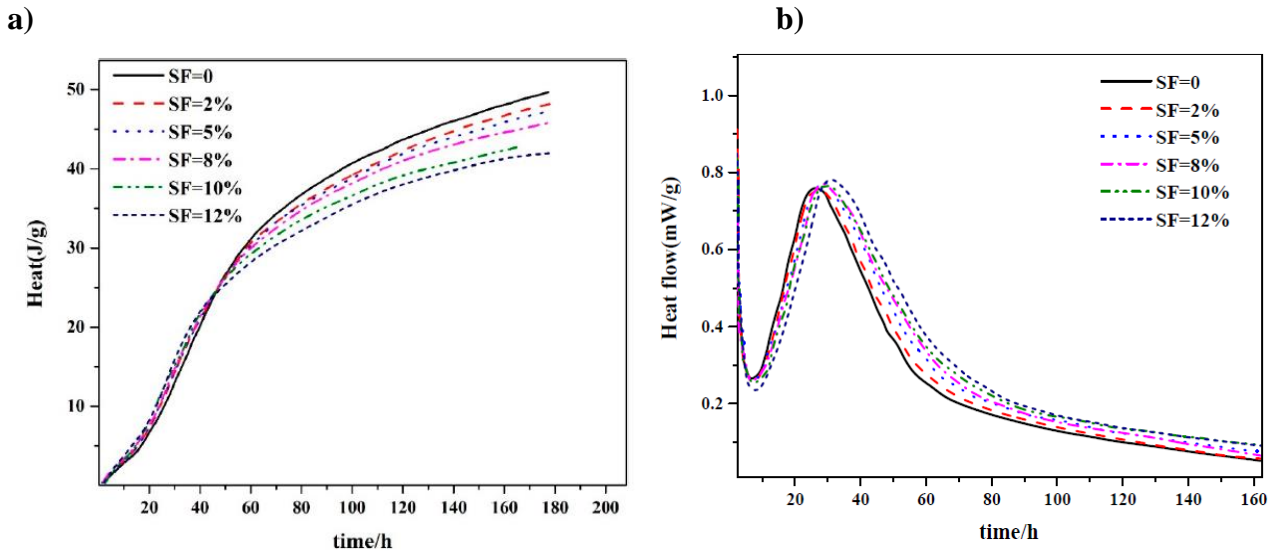


Figure III-16. a) Chaleur et b) vitesse d'hydratation d'un système cimentaire (ciment/ fumée de silice)

Dans la figure au-dessus (Figure 16-b) on remarque que juste après le gâchage la fumée de silice a anticipé le premier pic avant la période dormante mais réduit son intensité, on peut en déduire que son effet pendant les premières heures de durcissement consiste principalement à stimuler physiquement l'hydratation du ciment avec peu d'influence sur l'activité pouzzolanique.

Cette même constatation est rédigée par Tavares et al.[65]. La substitution d'une partie du ciment par la fumée de silice favorise la prolongation de la phase d'induction, diminue les pics exothermiques et réduit la vitesse de réaction. Le premier pic (~8 heures) de puissance thermique responsable de l'hydratation du silicate primaire n'a pas vu son temps d'apparition significativement modifié par la substitution. Cela indique que la fumée de silice n'a pas accéléré les processus d'hydratation du ciment, mais plutôt diminué le dégagement de chaleur en fonction du temps. Cette diminution de la hauteur du pic attribué à la dissolution de  $C_3S$  est due à la diminution de la quantité de ciment. Il en va de même pour le deuxième pic (~11 heures) généré par l'hydratation des aluminates (Figure III-17).

Les diffractogrammes au rayons X des composites à 28 jours de durcissement sont représentés pour consolider l'hypothèse d'une réaction pouzzolanique (Figure III-18). La portlandite n'a été détectée que dans le ciment, indiquant qu'après 28 jours de durcissement, l'activité pouzzolanique de la fumée de silice a contribué à augmenter la densité de C-S-H présente.

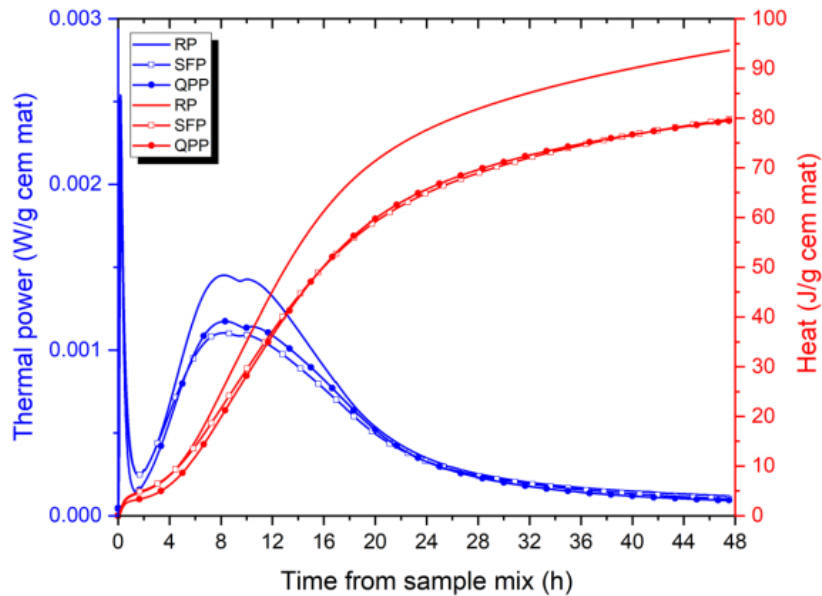


Figure III-17 Courbes de la vitesse et la chaleur d'hydratation RP=ciment100%, SFP=ciment80%+Fumée de silice20%

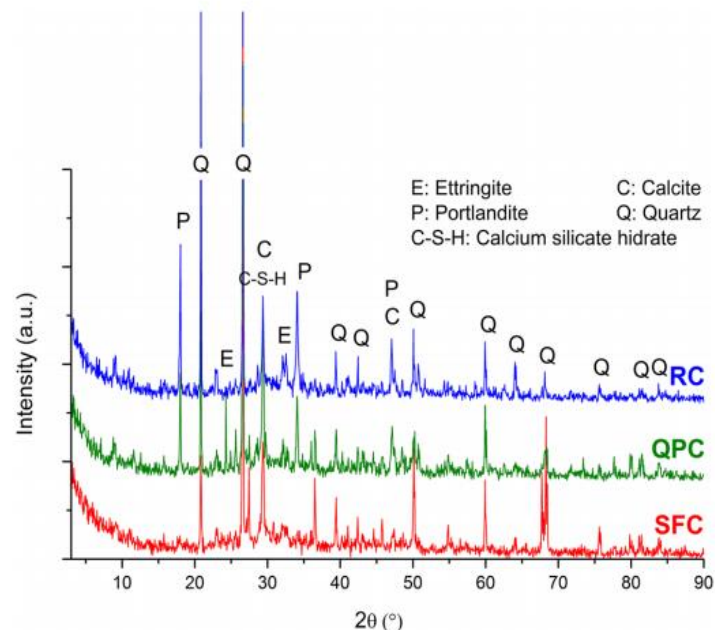


Figure III-18. Diffractogrammes du ciment 100% (RC) et ciment 80% Fumée de silice 20% (SFC)

### III -8-L'effet de la cendre volante sur l'hydratation des ciments

Lam et al.[66] ont constatés que les teneurs en eau non évaporable (ENE) des ciments à cendre volantes sont inférieures à celles de la pâte à ciment au même rapport E/C (Tableau III-5). Les pâtes à un E/C plus élevé et avec un remplacement de cendres volantes plus faible avaient une teneur en (ENE) plus élevée. La teneur relative plus élevée en (ENE) dans les pâtes de cendres peut être attribuée à la contribution de la réaction des cendres volantes, et l'hydratation « améliorée » du ciment dans les pâtes à cendres en raison du rapport E/C effectif plus élevé. D'un autre côté, il est à noter qu'à des rapports E/C inférieurs, les effets négatifs des cendres volantes en grand volume sur la teneur en (ENE) sont faibles.

Tableau III- 5 Eau non évaporable des pâtes à ciment et ciment à cendre volantes.

w/b	Fly ash replacement (%)	Wn content (%)		
		7 days	28 days	90 days
0.19	0	10.32	10.96	11.71
	25	10.30	11.07	11.50
	45	10.18	10.76	11.14
0.24	0	11.99	12.39	13.76
	25	11.31	12.4	13.11
	45	10.39	11.16	11.70
0.3	0	14.20	14.68	15.66
	25	12.47	13.32	13.74
	55	9.92	10.74	12.71
0.5	0	15.00	16.87	18.62
	25	12.15	14.07	15.10
	55	9.65	11.08	13.62

Les réactions d'hydratation de la cendre volante sont plus complexes, elles ont un effet chimique et physique. Dans le travail de Sakai et al.[67] ils ont étudié un pourcentage fixe (20%) de deux types de cendres volantes. Le rapport de réaction de l'alite (Figure III-19), démontre qu'à jeune âge son hydratation est accélérée par les cendres volantes. Ceci est basé sur l'effet filler dans lequel des produits d'hydratation sont formés à la surface des cendres volantes et sur la surface de l'alite qui s'amincit avec l'avancement de la réaction.

En même temps, le pourcentage de la réaction d'hydratation de la bélite est plutôt faible que celle de l'alite. Il est possible que ce retard d'hydratation de la bélite, est due aux produits densément hydratés qui se sont formés à la surface de la bélite ou à la surface de la bélite hydratée elle-même dans le ciment à cendres volantes.

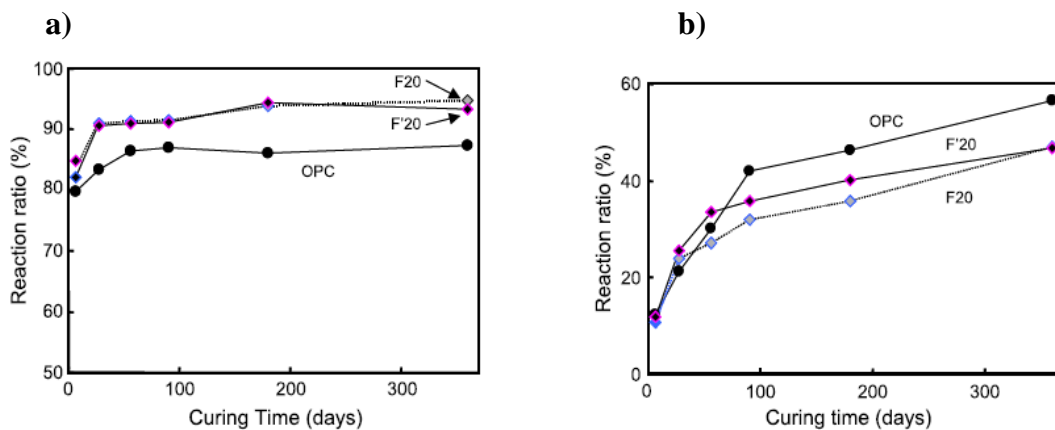


Figure III-19 Rapport de réaction de a) l'alite b) bélite dans le ciment et le ciment à 20% de cendres volantes.

Dans cette étude, le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de C-S-H dans le ciment hydraté et le ciment à cendres volantes a été calculé (Tableau 6). A 28 jours, les rapports  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de ciment hydraté et du ciment à cendres volantes sont un petit peu proche. A 360 jours étaient les rapports sont plus distincts, ce qui suggère une réaction pouzzolanique.

Tableau III-6 le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> de C-S-H dans les solides.

Samples	28 days	360 days
OPC	1.72	1.54
F20	1.76	1.39
F20	1.54	1.39

Selon Narmluk & Nawa [68] l'incorporation de cendres volantes peut être considérée comme améliorant de l'hydratation à long terme du ciment. Dans leurs résultats (Figure III-20), ils remarquent que le degré d'hydratation du ciment à la fin de la période de durcissement augmente avec le taux de remplacement des cendres volantes.

L'effet physique joue un rôle important dans l'hydratation. Il existe deux types d'effets physiques : un retard précoce de l'hydratation et une augmentation des sites de nucléation disponibles. Les ions calcium s'adsorbent sur la surface des cendres volantes, abaissant ainsi le  $[Ca^{2+}]$  dans la solution. Il se peut que la réduction de  $[Ca^{2+}]$  conduise à un rapport Ca/Si plus faible dans la solution et également dans l'enveloppe initiale des pâtes de cendres volantes-ciment.

La coque initiale avec un rapport Ca/Si plus faible dans les pâtes de cendres volantes-ciment se transformerait en un C-S-H plus stable à un rythme plus lent que celui avec un rapport Ca/Si plus élevé dans la pâte de ciment portland. L'effet de retard, est compensé par un effet d'accélération physique car, la surface des cendres volantes fournit des sites de nucléation supplémentaires pour que les produits d'hydratation. Ceci est indiqué sur la figure en bas où l'hydratation du ciment dans la pâte de cendres volantes-ciment montre une période d'induction plus longue et un taux d'hydratation plus élevé par la suite pour les échantillons contenant des cendres volantes.

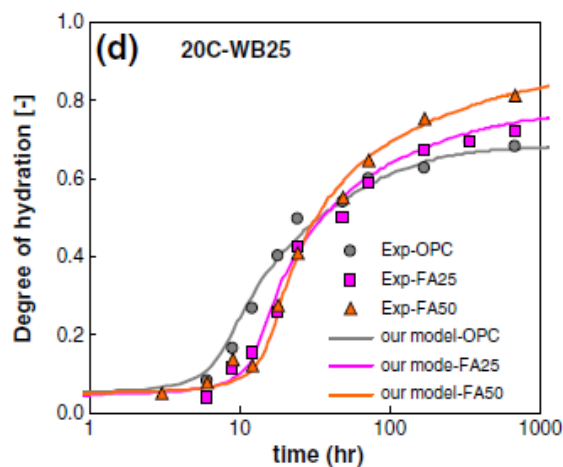


Figure III-20. Hydratation d'une pâte de ciment/cendre volante (0-25-50%), e/c=0.25 à 20°C

Pour l'effet chimique (dans le même travail), les résultats montrent (Figure III-21) qu'avec l'augmentation de la température de cure, le début de la réaction pouzzolanique se raccourcit. Ils suggèrent que, dans les pâtes à faible teneur en eau contenant des volumes de remplacement élevés de cendres volantes et soumises à un durcissement à haute température, l'hydratation du ciment est plus susceptible d'être retardée en raison d'un manque d'eau et/ou d'un espace insuffisant pour le gel C-S-H issu de l'hydratation du ciment.

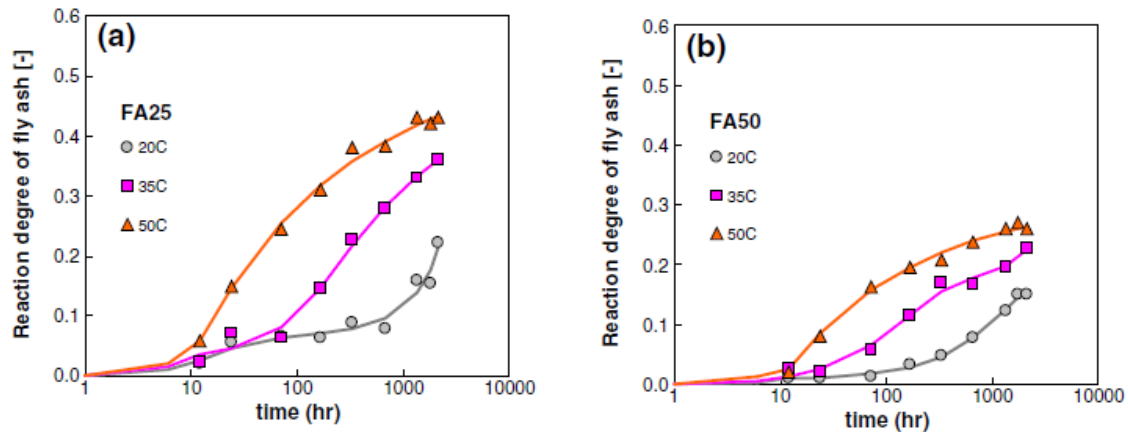


Figure III-21. Progression du degré de réaction pouzzolanique des cendres volantes à trois températures de durcissement 20-35-50 : a) pâte à 25%, b) pâte à 50% de cendre volante.

### III -9-L'effet de la boue de papeterie sur l'hydratation des ciments

Frias et al.[69] ont calciné les boues de papeterie (BP) à des températures comprises entre 500 et 800°C avec deux temps de séjour au four de 2 et 5 heures. Ces BP ont révélé une bonne activité pouzzolanique dans tous les cas et aucune différence n'a été trouvée entre les deux périodes (2 et 5 heures). En ce qui concerne la température d'activation, il est clairement observé que la consommation de chaux baisse à des températures au-delà de 700°C (Figure III-22). Ceci est attribué, au changement morphologique de la métakaolinite et une surface spécifique amoindrit. D'autre part, à l'initiation du processus de décarbonatation de la calcite présente dans les déchets, libérant du CaO libre en dissolution, qui chevauche la réaction pouzzolanique elle-même. Frias et al. recommandés que l'activation de ce type de boue de papier se fasse à des températures comprises entre 650 et 700°C pendant 2 heures, afin d'assurer une activité pouzzolanique élevée, de réduire les coûts énergétiques et de minimiser la génération de CO<sub>2</sub> associée au processus de décarbonatation de la calcite.

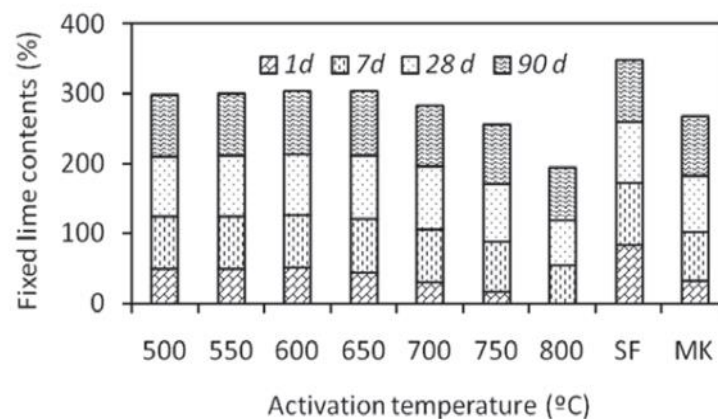


Figure III 22. Evolution du pourcentage de chaux en fonction du temps de calcination.

Après calcination de la BP à 700°C pendant 2h pour les raisons cités au-dessus, Rodriguez et al.[70] ont introduit la BP à 10 et 20% par substitution du ciment dans les mortiers (Figure III- 23) . Les résultats ont montré que le pic de la chaleur d'hydratation dépendait du pourcentage d'ajout. Ainsi ces BP ont un effet filler qui provoque une accélération de l'hydratation la première heure. Dans le cas d'un mortier mélangé à 20 %, une fois le pic de chaleur est atteint, il entame sa diminution et devient inférieure à celle du mortier de référence.

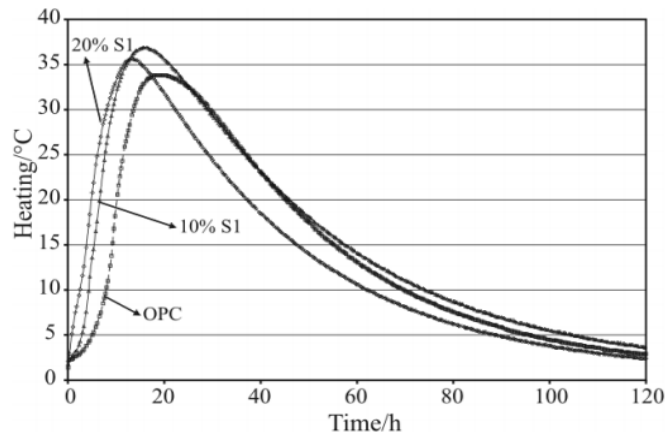


Figure III 23. Courbe d'hydratation des mortiers étudiés

Abdul Ghani et al.[71] ont montrés, que dans la période d'induction des ciments binaires constitués par la substitution du ciment par la boue de papeterie en forme de cendre (BPC + ciment), le taux de dégagement de chaleur diminue à fur et à mesure que la surface spécifique des BPC diminue. La pâte de ciment binaire apporte une chaleur plus élevée que la pâte témoin pendant les 5 premières heures (figure III-24). Le ciment mélangé avec des BPC avec une surface spécifique élevée augmenterait le taux de dégagement de chaleur, ce qui contribue à améliorer davantage de sites de nucléation. Cet effet se poursuit tout au long de la période d'accélération jusqu'à ce que le pic soit atteint.

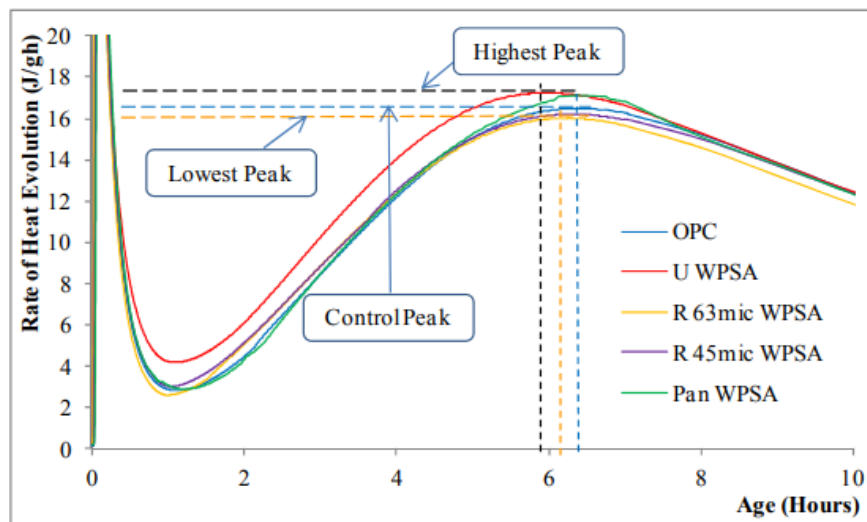


Figure III 24. Dégagement de chaleur pour (Ciment+BPC) avec différentes tailles de particules.

Banevičienė et al.[72] ont calciné la BP à 900°C pendant 2 heures. La résistance à la compression d'une pâte ciment binaire (ciment+BP) diminuée au-delà de 5% de substitution. Les diffractogrammes à rayon X des pâtes à 2.5% et 7%, ont révélés les quantités suivantes (tableau III-7) .

Tableau III-7 Quantités relatives des minéraux en fonction de leurs intensités

Minéral	Amount at 2.5% PSw, a. u.	Amount at 7.5% PSw, a. u.
Portlandite	344.9	410.8
Ettringite	276.4	260.6
Calcite	200.0	202.8
Alite	203.9	182.0
Belite	168.0	159.7

La quantité de portlandite augmente de (~16 %) lorsqu'on passe de 2.5% à 7%, tandis que l'ettringite (~ 6 %), l'alite (~ 10 %) et la bélite (5 %) ont toutes diminué. Selon ces données, la BP a accéléré l'hydratation du ciment en réduisant la quantité de minéraux de ciment n'ayant pas réagi.

### III -10-L'effet de la balle de riz sur l'hydratation des ciments

En 1996 Zhang et al.[73] ont remarqués que l'introduction de la poudre de balle de riz (PBR, « RHA » en anglais) dans la pâte de ciment et le béton n'a pas le même effet. Dans la pâte à ciment (incorporation de 10% de PBR) la résistance à la compression vis-à-vis de la pâte témoin diminue (Figure III-25 a). Dans le béton (Figure III-25 b), au premier jour la résistance à la compression est identique 41.4 [Mpa], au bout de 180 jours elle est meilleure dans le béton à PBR. Cet effet est à la réduction de la largeur de la zone d'interface entre les granulats et la pâte d'où la réduction de la porosité et la quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

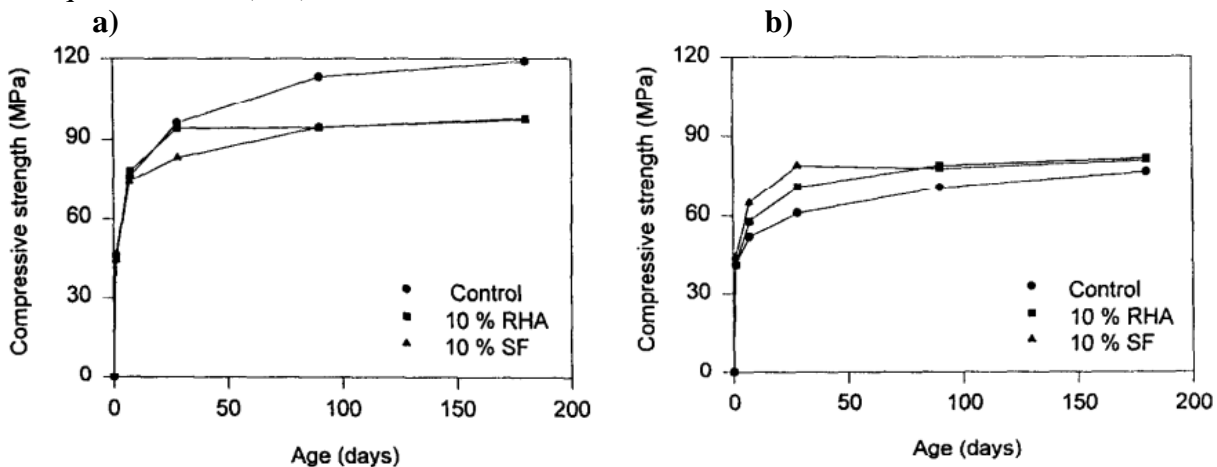


Figure III-25. Résistance à la compression ; a) dans les pâtes, b) dans les bétons.

Dans une étude plus vaste Nguyen [74] a remarqué dans les pâtes à ciment à PBR (1) Que plus la taille des particules est fine plus la réduction de CH est considérable (Figure III-26) (2) La composition chimique et la teneur en phase amorphe ( $\text{SiO}_2$ , les autres phases de la RHA sont considérées comme inertes) du PBR jouent un rôle important dans sa réaction pouzzolanique. Plus la teneur en  $\text{SiO}_2$  amorphe est élevée, plus la consommation de CH l'est (Figure III-27) (3) La teneur en PBR doit être adéquate (inférieure à 20%). Si cette teneur est élevée, il se peut qu'il n'y ait pas assez de CH dans le système pour réagir avec la PBR (le PBR supplémentaire reste en tant que charge inerte) (Figure III-28) .

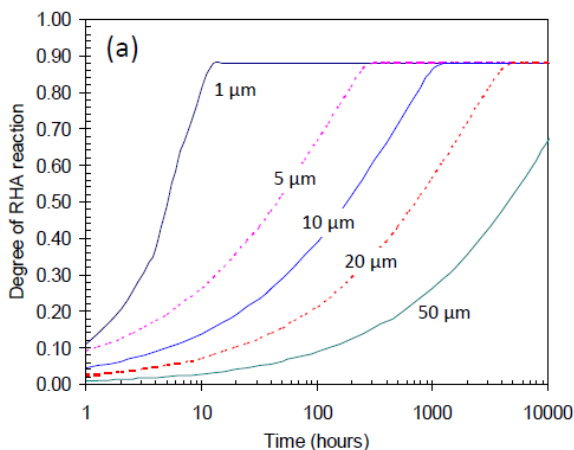


Figure III-26.Effet de la taille des particules sur le degré de réaction .

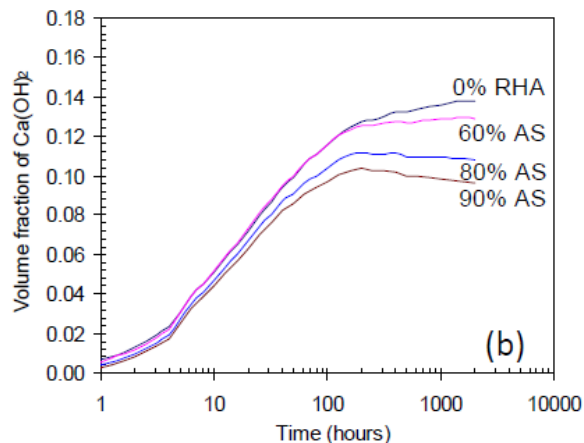


Figure III-27.effet de la silice amorphe (AS) dans le PBR (10%) sur le volume de CH .

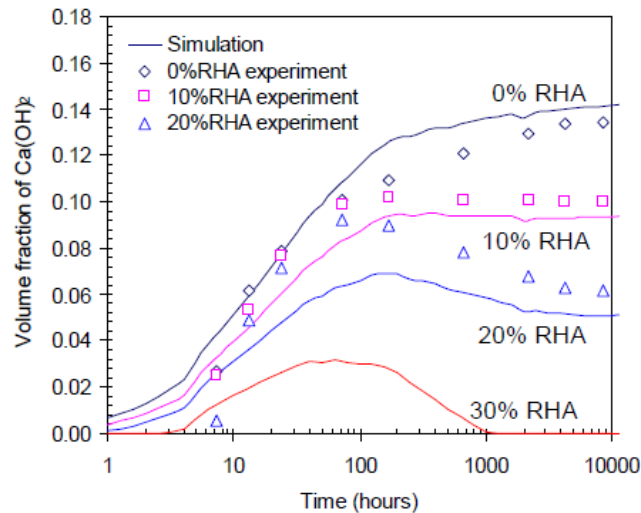


Figure III 28. Volume de CH dans les pâtes à ciment contenant différents pourcentages de PBR (RHA)

A cet effet de remplissage de la zone d'interface, Park et al.[75] ajoute un effet qu'ils ont appelé l'effet réservoir. A jeune âge (7 jours), le degré d'hydratation dans la pâte à ciment ( avec 20% de PBR) est inférieur à celui dans la pâte de ciment Portland témoin. Après 7 jours, le degré d'hydratation à 20% PBR est supérieur au degré d'hydratation du ciment dans la pâte de ciment Portland témoin (Figure III-29). Cet effet peut s'expliquer par la structure poreuse du PBR. Ils peuvent absorber une certaine quantité d'eau libre dans leurs pores ce qui réduit le degré d'hydratation du ciment à un stade précoce car moins d'eau est disponible pour réagir avec les grains de ciment. Lorsque l'hydratation cimentaire progresse, l'humidité relative dans la pâte de ciment chute et l'eau absorbée dans le PBR est libérée de ces réservoirs pour favoriser l'hydratation du ciment. Ainsi, le degré d'hydratation du ciment augmente encore aux stades ultérieurs.

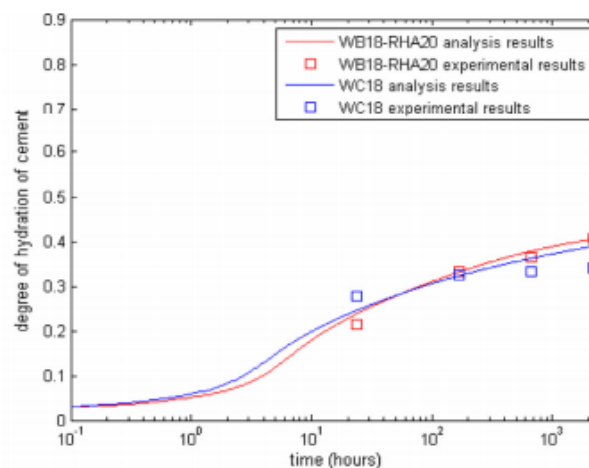


Figure III-29. Avancement du degré d'hydratation d'un ciment à 20% de PBR, E/C=0.18

Récemment Vieira et al.[76] ont remarqués que l'utilisation de PRB en remplacement du ciment augmentait la cinétique d'hydratation par rapport à la pâte de référence. La figure III-30 indique un raccourcissement de la période dormante, mais l'augmentation du taux de chaleur pendant cette période et la période d'accélération. La surface spécifique et la porosité élevée des PRB sont responsables de l'amélioration de l'hydratation du ciment. La fourniture des sites de nucléation est la raison du raccourcissement pendant la période d'induction et des augmentations du taux de chaleur.

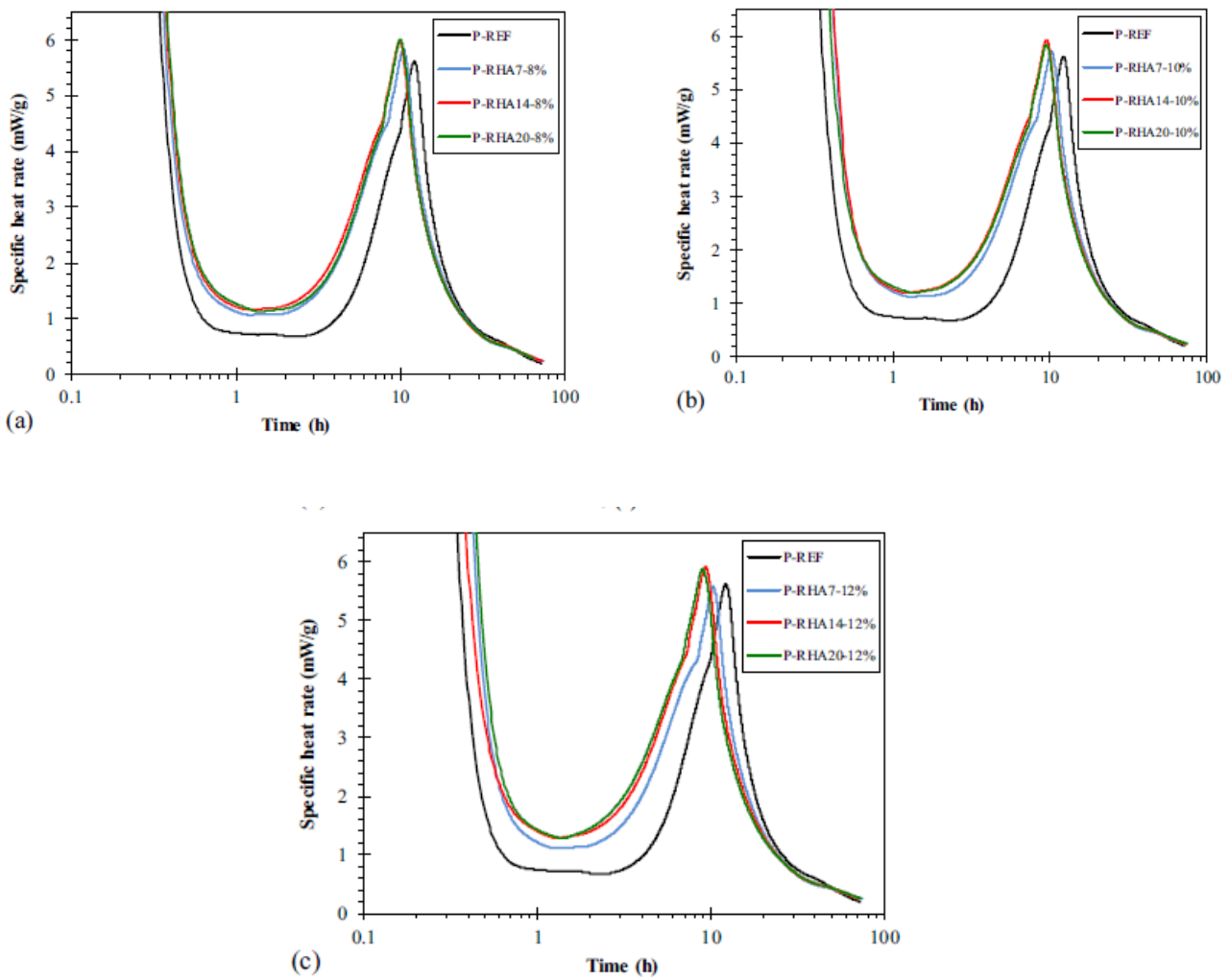


Figure III-30. Courbes de flux thermiques spécifiques de la pâte de référence P-REF et pâtes avec RHA20, RHA14 et RHA7 avec 8% de remplacement (a), 10% de remplacement (b) et 12% de remplacement (c).



**CONCLUSION  
GÉNÉRALE**

# Conclusion générale

Les ajouts cimentaires, sont des matériaux finement broyés utilisés pour remplacer une partie du clinker ou ciment dans un matériaux cimentaires (ciment anhydre, mortier, béton). Ces matériaux réagissent chimiquement avec le ciment hydraté pour former une microstructure en forme de pâte. En plus de leur impact environnemental positif, les ajouts cimentaires peuvent améliorer les propriétés et la durabilité des matériaux cimentaires. Les ajouts cimentaires peuvent posséder une réactivité hydraulique pouzzolanique ou latente ou une combinaison de celles-ci.

L'utilisation des ajouts minéraux actifs et/ou inertes devient une alternative et même un impératif pour la confection de matériaux cimentaires dotés de performances optimales afin de répondre à des exigences très diverses telles qu'une bonne résistance mécanique ou chimique.

Pour maximiser leur utilisation dans l'industrie cimentaires, l'impact des ajouts cimentaires sur l'hydratation des matériaux cimentaires doit être compris. Ce travail passe en revue les progrès dans la compréhension de la réactivité des ajouts cimentaires et leur impact sur l'hydratation des produits cimentaires. Les informations des quelques travaux sur l'hydratation et la microstructure des ciments composés par différents ajouts sont répertoriées et discutées.

D'après les travaux cités dans cette thèse on constate que les ajouts cimentaires :

- \* Ne changent pas la nature des produits d'hydratation responsables de la prise et de durcissement. Par contre, ils modifient leurs proportions et leurs cinétiques de formation.
- \*Entraînent un changement dans le taux de dégagement de chaleur, soit en réduisant la durée de la période dormante ou intensifier la valeur le pic de la période d'accélération.
- \*Réduisent la teneur en portlandite des pâtes cimentaires, suggérant que les bétons mélangés avec ces matériaux devraient présenter une durabilité supérieure aux témoins.
- \*Réduisent la quantité de portlandite dans la zone interfaciale entre les granulats et la pâte de ciment.

De nombreux facteurs affectent la structure des produits d'hydratation (le gel C-S-H, la portlandite, l'ettringite...), tels que le type des ions et les produits réactive (l'alumine et la silice), ainsi que des facteurs externes comme la température.



**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Brocard, « Encyclopédie Pratique De La Construction Et Du Bâtiment », Tome I, Librairie Aristide Quillet, 1972, P 813,815
- [2] Collection Cimbéton, « Les Constituants Des Bétons Et Des Mortiers », Tome I, 2005.
- [3] Desdevises, Alain. Le Ciment, Matériau De Construction: Histoire Et Développement. *Culture Technique*, 1992.
- [4] D. Demailly, “Les Enjeux Du Développement Durable Au Sein De L’industrie Du Ciment : Réduction Des Émissions De Co2”, Rapport Final Octobre 2005 - Février 2006,
- [5] H. F. W. Taylor, “Cement Chemistry,” *Cem. Chem.* Doi: 10.1680/Cc.25929 , 1997.
- [6] M. Neville A. “Propriétés Des Bétons” , Edition Eyrolles,2000, P4.
- [7] Institut De L’énergie Et De L’environnement De La Francophonie, « Les Diagnostics Énergétique D’une Cimenterie: Fiche Technique, Prisme N°1 », P3.
- [8] Collection Technique Cimbéton, “Ciment Et Béton, L’essentiel”, P8-9, 2005.
- [9] Aïtcin P-C. Cements Of Yesterday And Today. *Concrete Of Tomorrow*. *Cem Concr Res* 2000; 30 : 1349-1359.
- [10] Nf En 197-1: Ciment: Composition, Spécifications Et Critères De Conformité Des Ciments Courants. Part 1; 2012.
- [11] Shi Y., Tanigawa Y., Mori H., Kurokaway., “A Study On Effect Of Superfine Powders On Fluidity Of Cement Paste”, *Documents Annuels Sur L’ingénierie Du Béton*, Institut Japonais Du Béton 20 (2), 223-228, 1998.
- [12] Festa J, Dreux G. *Nouveau Guide Du Béton Et De Ses Constituants*. 8ème Édition. Paris ; Edition Eyrolles 1998. P27.
- [13] Behim M. *Sous-Produits Industriels Et Développement Durable : Réactivité, Rôle Et Durabilité Des Laitiers D’el Hadjar Dans Les Matériaux À Matrice Cimentaire*. Thèse Doctorat D’état Soutenue À L’université De Badji Mokhtar. Annaba 2005 P 16 /161.
- [14] A.Mebrouki « Influence De La Pouzzolane De Beni-Saf Sur Les Caractéristiques Mécaniques Des Mortier » Thèse De Magister – Univ Mostaganem-Juin 2003.
- [15] Lerm Infos”Les Cendres Volantes”, N°26, Janvier 2014, Pp 1-38.
- [16] Park C.K, Noh M.H, Park T.H . *Rheological Properties Of Cementitious Materials Containing Mineral Admixtures*, *Cement And Concrete Research*, 2005, Vol 35, Pp 842-849.
- [17] F.Ferraris C., H. Obla K. Hill R. .”Influence Of Mineral Admixtures On The Rheology Of Cement Paste And Concrete”, *Cement And Concrete Research*, Vol 31, Pp245-255 .2001.

- [18] K.E. Hassan \*, J.G. Cabrera, R.S. Maliehe « The Effect Of Mineral Admixtures On The Properties Of High-Performance Concrete », *Cement & Concrete Composites* 22 (2000) 267-271.
- [19] Collection Cimbéton “ La Fumée De Silice: L’addition Incontournable Pour Des Bétons Durables”, 2011, Pp 1-8.
- [20] Ollivier Jp, Carles-Gibergues A, Hanna B. Activité Pouzzolanique Et Action De Remplissage D’une Fumée De Silice Dans La Matrice De Béton De Haute Résistance. *Cem Concr Res* 1988 ; 18 : 438-448.
- [21] Srivastava V, Agawal Vc, Kumar R. “Effect Of Silica Fume On Mechanical Properties Of Concrete: A Review”. *J Acad Indus Res* 2012 ; Vol 1 N°4 : 176-179.
- [22] Chikouche M.A « Optimisation Des Ajouts À Base D’Argiles Vaseuses Et Leurs Effets Sur Les Propriétés Des Matériaux Cimentaires », These Présentée En Vue De L’Obtention Du Diplôme De Doctorat En Sciences. Université De M’sila, 2016, Pp1-125.
- [23] Ben Allal, L., Ammari, M., Frar, I., Azmani, A., Belmokhtar, N. (2011). Characterization And Valorisation Of Dredged Harbours Sediments From Tangier And Larache (Morocco). *Revue Paralia*, 4 :1-13.
- [24] Rodríguez, O., Kacimi, L., López-Delgado, A., Frías, M., Guerrero, A. (2013). Characterization Of Algerian Reservoir Sludges For Use As Active Additions In Cement: New Pozzolans For Eco-Cement Manufacture. *Construction And Building Materials*, 40:275 279.
- [25] Benkaddour, M., Aoual, F., Semcha, A. (2009). Durabilité Des Mortiers À Base De Pouzzolane Naturelle Et De Pouzzolane Artificielle. *Nature Et Technologie*, 1:63-73.
- [26] Astm C618- 03 Standard Specifications For Coal Fly Ash And Raw Or Calcined Natural Pozzolan For Use In Concrete.2003.
- [27] Bendoukha R. « Etude Dynamique, Pétrographique Et Géochimique Du Volcanisme Plio-Quaternaire De L’oranie (Algérie Nord Occidentale), Thèse Présentée Pour L’obtention d’un Diplôme De Doctorat D’état En Géologie, Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene, Pp 232.
- [28] Goufi N, Kaid N, Abidelah A, Ayad K, Kerdal Dj. Effet De La Pouzzolane De Béni-Saf Sur La Durabilité Des Bétons. Alger 2011. 8ème Séminaire Sur Les Technologies Du Béton : 56-64.
- [29] Ghrici M, Kenai S, Said-Mansour M. Mechanical Properties And Durability Of Mortar And Concrete Containing Natural Pozzolana And Limestone Blended Cements. *Cem Concrete Comp* 2007 ; 29 : 542-549.
- [30] Hamidi M, Kacimi L, Cyr M, Clastres P. Evaluation And Improvement Of Pozzolan Activity Of Andesite For Its Use In Eco-Efficient Cement. *Constr Build Mater* 2013 ; 47: 1268-1277.
- [31] C. El-Ouazzani D, Mansouri K, B. Fokam C. Etude Préliminaire De La Valorisation Des Boues De Papeterie Comme Matières Premières Secondaires Dans Les Mortiers De Ciment Portland. *Revue Nature Et Technologie* 2013 ; 9 : 13-18.

- [32] Garcia R, Vigil De La Villa R, Vegas I, Frias M, Sanchez De Rojas Mi. The Pozzolanic Properties Of Paper Sludge Waste. *Constr Build Mater* 2008 ; 22 :1484-1490.
- [33] Bahurudeen A, Santhanam M. Influence Of Different Processing Methods On The Pozzolanic Performance Of Sugarcane Bagasse Ash. *Cem Concr Comp* 2015 ;56 :32-45.
- [34] Arab B., Mehaddene R., Bouchnab Y., « Substitution Du Ciment Cpa Par La Poudre De Verre Dans Les Mortiers À Hautes Performances », *Déchets Sciences Et Techniques - N°75 - Décembre 2017*.
- [35] Aladdine, F. (2009) « Propriétés À L'état Frais, À L'état Durci Et Durabilité Des Bétons Incorporant Du Verre Finement Broyé » Thèse Pour L'obtention D'une Diplôme De Doctorat, Université De Sherbrooke, Pp1-124.
- [36] Sensale G.R., « Strength Development Of Concrete With Rice-Husk Ash », *Cement & Concrete Composites* 28 (2006) 158–160.
- [37] Riza F.V., Abdul Rahman I., Ahmad Zaidi A.M., Loo L.Y., « Effect Of Soil Type In Compressed Earth Brick (Ceb) With Uncontrolled Burnt Rice Husk Ash (Rha) », *Advanced Materials Research Vol 626* (2013) Pp 971-975.
- [38] Sabri Safia., « Elaboration Et Détermination Des Propriétés D'un Nouveau Ciment Composé A Base De Pouzzolanes Artificielles » Mémoire De Magister. Année Universitaire 2010-2011.
- [39] A Kerbouche, M. Mouli, L. Laoufi, Y. Senhadji, S. Benosmane (Faculté Des Sciences.Laboratoire De Chimie Des Polymères, Université D'oran, Es-Sénia, Oran)( Influence Des Ajouts Minéraux Sur Les Résistances Mécaniques Des Mortiers).
- [40] Taylor H. F. W. (1997), *Cement Chemistry*. Edition Thomas Telford (2nd Ed.), Londres.
- [41] Le Châtelier H. (1900), *Sur Les Changements De Volumes Qui Accompagnent Le Durcissement Des Ciments*. Bulletin Sein, Arts Chimiques, 5ème Série, Tome 5, Pp. 54-57.
- [42] M. Regourd, H. Hornain, « Applications De La Microscopie Électronique À Balayage » *Revue Des Matériaux De Construction*, 693 : 73–87- 1975.
- [43] M Venuat– La Pratique Des Ciments, Mortiers Et Bétons – Tome 1 : « Caractéristiques Des Liants Et Des Bétons, Mise En Oeuvre Des Coulis Et Mortiers » - Édition2 – Collection Moniteur. – 277p-1989.
- [44] R. Gané« Cours De Durabilité Et Réparation Des Bétons » - Chapitre 2- Université De Sherbrooke – P32 - Canada 2002.
- [45] Wang. G, Wang, Y, Gao. Z, (2010), Use Of Steele Slag As Granular Matériel: Volume Expansion Prédiction And Usability Criteria, *Journal Of Hazardous Matériel*, N°184, P.555-560.
- [46] Scrivener K.L. « The Development Of Microstructure During The Hydration Of Portland Cement» , *Departement Of Metallurgy And Materials Science, Imperial College Of Science And Technology: University Of London* .1984, Pp1-215.

- [47] Chikouche M.A « Optimisation Des Ajouts À Base D'Argiles Vaseuses Et Leurs Effets Sur Les Propriétés Des Matériaux Cimentaires », These Présentée En Vue De L'Obtention Du Diplôme De Doctorat En Sciences. Université De M'sila, 2016, Pp1-125.
- [48] S. Garrault, A. Nonat, Hydrated Layer Formation On Tricalcium And Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study And Numerical Simulations, *Langmuir* 17.8138–8131 (2001)
- [49] E.M. Gartner, J.M. Gaidis, Hydration Mechanisms, I, In: J. Skalny (Ed.), *Materials Science Of Concrete*, Vol. 1, American Ceramic Society, Westerville, Oh, 1989 ,Pp. 95–125.
- [50] Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston A.R., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L., Thomas J.J., « Mechanisms Of Cement Hydration », *Cement And Concrete Research* 41 (2011) 1208 – 1223.
- [51] Gartner E.M., « A Proposed Mechanism For The Growth Of C-S-H During The Hydration Of Tricalcium Silicate » .*Cement And Concrete Research*, 1997 :(5)27 .P. 665-672.
- [52] Jennings, H.M., « A Model For The Microstructure Of Calcium Silicate Hydrate In Cement Paste ». *Cement And Concrete Research*, 2000 :(1)30 .P. 101-116.
- [53] Gutteridge W.A., Dalziel J.A., « Filler Cement: The Effect Of The Secondary Component On The Hydration Of Portland Cement: Part I. A Fine Non-Hydraulic Filler », *Cement And Concrete Research* 20 (5) (1990) 778–782.
- [54] Gutteridge W.A., Dalziel J.A., « Filler Cement: The Effect Of The Secondary Component On The Hydration Of Portland Cement: Part 2: Fine Hydraulic Binders » ,*Cement And Concrete Research* 20 (6) (1990) 853–861.
- [55] Baron J. Et Olivier J-P., « Les Bétons – Bases Et Données Pour Leur Formulation », Association Technique De L'industrie Des Liantes Hydrauliques, Éditions Éyrolles, Paris, 1997.
- [56] Moranville-Regourd M., Kamali-Bernard S., « Cements Made From Blastfurnace Slag ». *Lea's Chemistry Of Cement And Concrete*, (2019) 469–507.Pp 469-507.
- [57] Chaïd R., Bali A., Jauberthie R., Talah A., « Comportement D'un Béton À Hautes Performances À Base De Laitier En Milieu Sulfatique » *Rev. Sci. Technol., Synthèse* 24 : 91-99 (2012).
- [58] Gruyaert E., Robeyst N., De Belie N., “Study Of The Hydration Of Portland Cement Blended With Blast-Furnace Slag By Calorimetry And Thermogravimetry”. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 102(3), 941–951. (2010)
- [59] Massazza F.,”Pozzolanic Cements”. *Cement And Concrete Composites*, 15(4), 185–214 (1993).
- [60] Senhadji, Y., Escadeillas, G., Khelafi, H., Mouli, M & .Benosman, A. S. (2012) .(Evaluation Of Natural Pozzolan For Use As Supplementary Cementitious Material. *European Journal Of Environmental And Civil Engineering*, 16(1), 77–96.

- [61] Lilkov, V., Petrov, O., Petkova, V., Petrova, N & Tzvetanova, Y. (2011) (Study Of The Pozzolanic Activity And Hydration Products Of Cement Pastes With Addition Of Natural Zeolites. *Clay Minerals*, 46(02), 241–250.
- [61] Perraki, T., Kontori, E., Tsivilis, S & Kakali, G. (2010) (The Effect Of Zeolite On The Properties And Hydration Of Blended Cements. *Cement And Concrete Composites*, 32(2), 128–133.
- [62] Perraki, T., Kontori, E., Tsivilis, S & Kakali, G. (2010) (The Effect Of Zeolite On The Properties And Hydration Of Blended Cements. *Cement And Concrete Composites*, 32(2), 128–133.
- [63] Yogendran, V., Langan, B. W & Ward, M. A. (1991) (Hydration Of Cement And Silica Fume Paste. *Cement And Concrete Research*, 21(5), 691–708.
- [64] Li Y., Deng Y., Liu R., « Hydration Kinetics Of Portland Cement–Silica Fume Binary System At Low Temperature », *Material*, 3896, 12, 2019
- [65] Tavares L.R.C., Tavares Junior J.F., Martins Costa L., Da Silva Bezerra A.C, Paulo Roberto Cetlin P. R., Paulino Aguilar M.T., “Influence Of Quartz Powder And Silica Fume On The Performance Of Portland Cement” *Scientific Reports*, (2020) 10:21461.
- [66] Lam L., Wong Y.L., Poon C.S., « Degree Of Hydration And Gel/Space Ratio Of High-Volume Fly Ash/Cement Systems », *Cement And Concrete Research* 30 (2000) 747-756.
- [67] Sakai E., Miyahara S., Ohsawa S., Lee S-H., Daimon M., « Hydration Of Fly Ash Cement », *Cement And Concrete Research* 35 (2005) 1135– 1140.
- [68] Narmluk M., Nawa T., « Effect Of Fly Ash On The Kinetics Of Portland Cement Hydration At Different Curing Temperatures », *Cement And Concrete Research* 41 (2011) 579–589.
- [69] Frias M., Vegas I., De La Villa R.V., Garcia Géminez R., « Recycling Of Waste Paper Sludge In Cements: Characterization And Behavior Of New Eco-Efficient Matrices ». *Integrated Waste Management* (2011) - Volume Ii, Chapter 16, Pp 310-018.
- [70] Rodríguez O., Frías M., De Rojas M.I.S. « Influence Of The Calcined Paper Sludge On The Development Of Hydration Heat In Blended Cement Mortars ». *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, (2008) ; 92(3), 865–871.
- [71] Abdul Ghani A.H., Fadzil Arshad M., Salehuddin N.A., Mohamad Ridzuan A.R. (2015) « Hydration Kinetics And Strength Development Of Waste Paper Sludge Ash (Wpsa) With Different Particle Size As Binary Blended Cement ». *Applied Mechanics And Materials*, 754-755, 382–388.
- [72] Banevičienė V., Malaiškienė J., Vaičienė, M., Boris R., « The Possibilities Of Paper Sludge Waste (Psw) Utilization In Cement Materials ». *Proceedings* 2019, 16, 34.
- [73] Zhang M.H., R. Lastra R., V.M. Malhotra V.M., « Rice-Husk Ash Paste And Concrete : Some Aspects Of Hydration And The Microstructure Of The Interfacial Zone Between The Aggregate And Paste », *Cement And Concrete Research*, Vol. 26, No. 6, Pp. 963-977, 1996.

- [74] Nguyen V.T., « Rice Husk Ash As A Mineral Admixture For Ultra High Performance Concrete » Thèse Pour L'obtention Du Grade De Doctorat, Delft University Of Technology, 2011. Pp1-183.
- [75] Park K.-B., Kwon S.-J., Wang X.-Y. (2016). « Analysis Of The Effects Of Rice Husk Ash On The Hydration Of Cementitious Materials ». Construction And Building Materials, 105, 196–205.
- [76] Vieira, A. P., Toledo Filho, R. D., Tavares, L. M., & Cordeiro, G. C. (2020). Effect Of Particle Size, Porous Structure And Content Of Rice Husk Ash On The Hydration Process And Compressive Strength Evolution Of Concrete. Construction And Building Materials, 236, 117553.