République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Universitaire Yahia FARES de Médéa
Faculté De Technique
Département de Génie Civil

Projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplome de Master en Génie Civil

Option:Matériaux en génie civil

Thème :

Réactivation Physico-chimique des ciments hydratés à basse température

Etudié par :

KHARROUB Fatma

DJENID Hadda

Encadré par :

Dr .IRKI Iyes

Co-Encadré par :

Mr.SKENDER Zakaria

Promotion Juin 2018

DEDICACES

DEDICACES

Je dédié ce travail aux personnes les plus chères au monde après mon Dieu :

A mes chers parents que dieu les gardes et préserve ;

A mes frères et mes sœurs;

A toute les chères personnes dans ma vie ;

À mon très cher binôme **HADDA**;

À tous mes professeurs surtout Dr.**IRKI Ilyes**;

A tous mes collègues de promotion de« juin 2018».

KHARROUB Fatma

DEDICACES

Je dédié ce travail aux personnes les plus chères au monde après mon Dieu :

A mes chers parents que dieu les gardes et préserve ;

A mes frères, mes sœurs et toute ma famille djenid ;

A toute les chères personnes dans ma vie ;

À mon très cher binôme **FATMA** ;

À tous mes professeurs surtout Dr : **IRKI Ilyes**;

A tous mes collègues de promotion de « juin 2018» ;

A tous les enfants :(Kosai, Rayane, Imen, Bouchra, Israa, Sirine, Tasnim, Assil) ;

A la directrice de la cité universitaire 1500 lits Amel kouria.

DJENID Hadda

REMERCIEMEN

REMERCIEMENTS

Ce Travail a été effectué au sein du HALL de Technologie de l'université de Médéa.

Nous tenons à remercier notre dieu qui nous a donné la force et la volonté pour arriver au maximum de notre travail ;

Nous remercions particulièrement notre promoteur **Dr.IRKIIlyes et SKENDER Zakaria** pour tout ce que nous ont apporté comme aides et conseils.

Nous remercions également les membres jury d'avoir accepté examiner ce modeste travail.

Nous remercions nos collègues (BABA ALI Nourelhouda, MIBARKIMeriem, MEKKI Mounir, MEGUATLI Oussama, BELEL Farid, TRIFI Karim)

Et tous les ingénieures de laboratoire universitaires du génie civil ; AISSOU Nadir, BENZIANE Souad, KFAFAIFI Nabila.

Tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire de près ou de loin.

RESUMES

ملخص

مشكلة تخزين الأسمنت هي واحدة من أكثر المشاكل التي تمت مواجهتها في مجال البناء ، التكيف السيئ والظروف المناخية يمكن لهما أن تحفزا هذه المشكلة أكثر، و على هذا الأساس فإن من شأن هذه الدراسة أن تكون قادرة على إعادة تنشيط الأسمنت الرطب لاسترجاع خصائصها الفيزيائية، الميكانيكية و خصائص الديمومة.

يتم معالجة الأسمنت المستخدم بواسطة التكليس عند 400 و 600 و 800 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة، يليه بروتوكول طحن ميكانيكي للحصول على نقاوة بلين تبلغ 3400 سم^2/ غ تقريبًا ،إضافة إلى استخدام هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) بنسب مختلفة (4،6 و 8٪) باعتباره منشط كيميائي.

أظهرت النتائج التجريبية أنه يمكن إعادة تنشيط الإسمنت الرطب بواسطة طحنه عند 3400 سم^2/غ. بالإضافة إلى ذلك ، يمكن استخدام نسبة منخفضة من هيدروكسيد الصوديوم أيضا لتحسين الالتئام.

المفاتيح:

اسمنت مرطب، تنشيط، منشط كيميائي، طحن، تكليس.

RESUMÉ

Le problème de stockage des ciments est l'un des problèmes le plus rencontrés dans le domaine du BTP, le mauvais conditionnement et les conditions climatiques peut graver ce problème, L'intérêt de ce travail de recherche est de pouvoir réactiver les ciments hydratés pour rattraper leurs propriétés physiques, mécaniques et de durabilité.

Le ciment utilisé est traité par calcination à 400, 600 et 800 °C pendant une heure, suivi par un protocole de broyage mécanique pour avoir une finesse de Blaine de 3400 cm^2/ g d'environ, en utilisant du NaOH avec diffèrent pourcentages (4, 6, et 8%) comme un activant chimique.

Les résultats expérimentaux ont montrés que le ciment hydraté peut être réactivés par broyage à 3400cm^2/ g. De plus, l'utilisation du NaOH avec faible pourcentage peut aussi améliorer la prise des ciments.

Mots clés :

Ciment hydraté, Réactivation, Activant chimique, Broyage, Calcination.

ABSTRACT

The problem of storage of cements is one of the most encountered problems in the field of construction, bad conditioning and climatic conditions can engrave this problem, the interest of this study is to be able to reactivate hydrated cements to catch theirs physical, mechanical and theirs durability properties

The cement used is treated by calcination at 400, 600 and 800 ° C for one hour, followed by a mechanical grinding protocol to have a Blaine fineness of 3400 cm²/g approximately, using NaOH with different percentages (4,6, and 8%) as a chemical activator.

Experimental results showed that the hydrated cement can be reactivated by grinding at 3400 cm²/g.

In addition, the use of low percentage NaOH can also improve the setting of cements.

Keys words

Hydrated cement, Reactivation, Chemical activator, Grinding, Calcintion

SOMMAIRE

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Notation

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1. Introduction 3
1.1. Fabrication du ciment 3
1.2. Extraction et concassage 3
1.3. Cuisson 3
1.3.1. Déshydratation du cru : 3
1.3.2. Décomposition des carbonates 4
1.3.3. Réactions en phase solide 4
1.3.4. Réactions solide - liquide 5
1.3.5. Cinétique et processus de la réaction 6
1.4. Processus de refroidissement 7
1.5. Broyage 8
1.6. Composition chimiques et minéralogiques du ciment 8
1.7. Types de ciments 8
1.8. Caractéristiques des ciments 9
1.8.1. Physiques 9
1.8.2. Mécaniques 9
1.8.3. Hydratation de ciment 9
1.8.4. Causes de pré-hydratation lors de stockage 10
1.8.5. Conditions de stockage 11
1.9. Activationmécanique 12
1.9.1. Activation mécanique en présence d'additions 12
1.10. Activation thermique 16
1.11. Activation chimique 18
1.11.1 L'activation calcique du laitier de haut fourneau : 18

1.11.2 Accélération du ciment au laitier par le ciment sulfo-alumineux : 18
1.12. Les activateurs alcalins 19
1.12.1 Hydroxyde de sodium 19
1.12.2 Carbonate de sodium 20
1.12.3 Silicate de sodium 20
1.13. Matériaux précurseurs solides 21
1.13.1. Le métakaolin 21
1.13.2. Laitiers de haut fourneau 23
1.13.3. Cendres volantes 24
Chapitre 2 : Etude expérimentale 32
2.1. Matériaux 32
2.1.1. Ciment hydraté 32
2.1.2. Ciment témoin 32
2.1.3. Le sable 32
2.1.4. Eau de gâchage 35
2.1.5. Hydroxyde de sodium (NaOH) 35
2.2. Protocole expérimental 36
2.2.1 Activation du ciment hydraté 36
2.2.1.1 Calcination 36
2.2.2Caractérisation physique des pâtes de ciments 37
2.2.3Formulation de mortier normal 39
2.2.4 Optimisation du pourcentage du NaOH 39
2.2.5Maniabilité (NF P18-452et NF P18-437) 40
2.2.6 Préparation et Conservation des Eprouvettes 40
2.2.7Résistance Mécanique 41
2.2.8 Absorption d'eau par capillarité (NE-13057) 41
2.2.9Porosité accessible à l'eau 42
2.3. Variables étudiées 43
Chapitre 3 Résultats et interprétations
3.1. Propriétés physiques des pâtes de ciments 48
3.2. Maniabilité des mortiers ; 50
3.3. Résistance à la compression 52
3.4. porosité 55
3.5. Absorption d'eau par capillarité 57
Conclusion générale

LISTE
DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau1. 1.Différentes phases du clinker. 8
Tableau1. 2.Différents types de ciment..... 8
Tableau1. 3.Résistances en compression (Rc) et en traction (Rt) mesurées à 7 et 28 jours sur les différents échantillons et l'indice d'activité associé (Ic) et (It) respectivement. 17
Tableau1. 4.Maniabilité de mortiers avec et sans NaOH 29
Tableau 2. 1.Composition chimique ……...32
Tableau 2. 2. Variables étudiées..... 44
Tableau 3. 1.Propriétés physiques des pâtes de ciments testés……..48
Tableau 3. 2. Maniabilités des mortiers testés 50

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure1. 1. Processus de transformation des minéraux du mélange dans le four de cuisson. 6
Figure1. 2. Conservation du ciment en sacs 11
Figure1. 3. Effet du pourcentage de laitier sur la résistance à la compression 13
Figure1. 4.Variation de la Résistance à la Compression en fonction du Temps des BAP à base de laitier 14
Figure1. 5.Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers contenant le calcaire. 14
Figure1. 6.Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers contenant la poudre de brique. 15
Figure1. 7.Evolution de la résistance à la traction en fonction de l'âge des mortiers contenant la poudre de brique. 16
Figure1. 8. Étapes du cycle de vie considérées pour la production de NaOH [McLellan et al., ... 19
Figure1. 9. Étapes du cycle de vie considérées pour la production de silicate de NaOH [McLellan et al., 2011] 20
Figure1. 10.Résistance mécanique à compression en fonction du processus de durcissement et 22
Figure1.11. Effet du dosage de NaOH sur le temps de prise d'un mélange contenant 50% ciment et 50% laitier [Jiang 1997 cité par Shi et al., 2006]. 27
Figure1.12. Résistance à la compression (24h) et le temps d'écoulement de mortiers contenant des activants soit dissous dans l'eau de gâchage, ou utilisés comme poudre mélangée avec le liant. 29
Figure1.13. Résistance relative à 24h par rapport à la résistance de référence (100% ciment) de mortiers contenant différentes concentrations en NaOH et en superplastifiants. Comparaison aux mortiers sans activants. 30
Figure 2.2. Ciment hydraté utilisé 32
Figure 2.3. Sable normalisé 33
Figure 2.4. Hydroxyde de sodium 35
Figure 2.5. Calcination des ciments hydratés 36
Figure 2.6. Broyage des ciments hydraté 36
Figure 2.7. Consistance Vicat 38
Figure 2.8. Détermination du temps de prise 39
Figure 2.9. Principe de fonctionnement du maniabilimètre LCL 40
Figure 2.10. Moulage et conservation des d'éprouvettes prismatiques. 41
Figure 2.11. Essai de compression sur mortier 41
Figure 2.12. Essai d'absorption d'eau par capillarité sur mortier. 42
Figure 3. 1. Relation entre le temps de prise et le pourcentage du NaOH 49
Figure3. 2. Corrélation entre le temps de prise et la consistance normale. 50
Figure3. 3.Temps d'écoulement en fonction du NaOH 51
Figure3. 4.Evaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment « CS » 52
Figure3. 5.évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment $C_{400.}$.... 52
Figure3. 6. évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment $C_{600.}$.... 53
Figure3. 7.évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment $C_{800.}$.... 53

Figure3. 8.Corrélation entre la résistance à la compression et le taux de NaOH 55
Figure3. 9.**:** Porosité des mortiers 56
Figure3. 10.Corrélation entre la résistance et la porosité des déférents types des mortiers 57
Figure3. 11.Absorption d'eau par capillarité du mortier CS. 57
Figure3. 12.Absorption d'eau par capillarité du mortier C400. 58
Figure3. 13.Absorption d'eau par capillarité du mortier C600. 58
Figure3. 14.Absorption d'eau par capillarité du mortier C800. 59
Figure3. 15.Relation entre l'absorption d'eau et de la porosité..... 59

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

NaOH	**Hydroxyde de sodium**
CaO	Oxyde de calcium
SiO_2	Oxyde de sodium ou silice
Al_2O_3	Oxyde d'aluminium ou alumine
Fe_2O_3	Oxyde de fer
OH	Hydroxydes
MgO	Magnésie
CO_2	Dioxyde de carbone
Na	Sodium
K	Potassium
C_2S	Silicate bicalcique
C_3S	Silicate tricalcique
C_3A	Aluminate tricalcique
C_4AF	Alumino –ferrite de calcium
Na_2O	Oxyde de Sodium
K_2O	Oxyde de potassium
CEM I	Ciment Portland
CEM II/A, CEM II/B	Ciment Portland Composé
CEM III/A, CEM III/B, CEM III/C	Ciment de haut fourneau
CEM IV/A, CEM IV/B	Ciment Pouzzolanique
CEM V/A CEM V/B	Ciment Composé
H_2O	Eau
OH	Hydroxyde
Ca	Calcium
Rc	Résistance en compression
Rt	Résistance on traction
Ic	Indice d'activité en compression
It	Indice d'activité en traction
DRX	Diffraction des rayons X
C/S	Ciment/Sable
Na2CO3	Carbonate de sodium
Na2SO4	Sulfate de sodium
KOH	Hydroxyde de potassium
Na2O	Oxyde de sodium
Si	Silicium
RMN	Résonance magnétique nucléaire
N-A-S-H	gel (Na2O-Al2O3-SiO2-H2O)
PAL	Phosphatases alcalines
SO3	Oxyde du soufre
Cl	Chlore
CT	Ciment témoin
CS-0%	ciment sans calcination sans NaOH

CS-4%	Ciment sans calcination avec 4% de NaOH
CS-6%	Ciment sans calcination avec 6% de NaOH
CS-8%	Ciment sans calcination avec 8% de NaOH
C400-0%	Ciment avec calcination 400 C° sans NaOH
C400-4%	Ciment avec calcination 400 C° avec 4% de NaOH
C400-6%	Ciment avec calcination 400 C° avec 6% de NaOH
C400-8%	Ciment avec calcination 400 C° avec 8% de NaOH
C600-0%	Ciment avec calcination 600 C° sans NaOH
C600-4%	Ciment avec calcination 600 C° avec 4% de NaOH
C600-6%	Ciment avec calcination 600 C° avec 6% de NaOH
C600-8%	Ciment avec calcination 600 C° avec 8% de NaOH
C800-0%	Ciment avec calcination 800 C° sans NaOH
C800-4%	Ciment avec calcination 800 C° avec 4% de NaOH
C800-6%	Ciment avec calcination 800 C° avec 6% de NaOH
C800-8%	Ciment avec calcination800 C° avec 8% de NaOH
ε(%)	Porosité
x%	pourcentage de NaOH

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte

Les ciments sont des produits normalisés de fabrication industrielle faisant partie des matériaux de construction courants. Ils sont destinés principalement à la confection des bétons dans lequel ils jouent le rôle de liant. Le maintien des qualités du ciment dépend de la manière dont il est conservé, dans le cas où le ciment est exposé à l'humidité ou à l'air libre, ceci conduit à pré-hydratation de ce dernier, s'il a perdu ces caractéristiques physico-mécaniques, il ne doit pas être utilisé en tant que liant. Actuellement, plusieurs recherche sont un l'objet de trouver des solutions pour les réactiver, dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques, physiques et de la durabilité.

2. Objectif et intérêt scientifique du sujet

L'objectif de notre étude se focalise sur l'effet de la température de calcination des ciments hydratés à basse température (400C°,600C°,800C°), ainsi qu'une procédure de broyage pour avoir une finesse de Blaine semblable au ciment témoin d'environ 3500g/cm². Le produit obtenu est ensuite utilisé pour la préparation des mortiers normaux. Une autre procédure est aussi utilisée pour améliorer les temps de début et de fin de prise, avec l'ajout d'un activateur alcalin NaOH avec différentes pourcentage (4%, 6%, 8%).

Les mortiers confectionnés sont testés à l'état frais et durci, pour avoir une combinaison d'activation adéquate, vis-à-vis de la consistance, la maniabilité, les résistances mécaniques et de la durabilité des mortiers activés.

3. Subdivisons du travail

Ce mémoire contient quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les ciments et le processus de fabrication, les causes d'hydratation lors de stockage et les solutions et la réactivation des ciments hydraté (mécanique, thermique, chimique).

Le deuxième chapitre consiste à étudier les différentes caractéristiques des matériaux utilisé dans cette étude, le protocole des essais, ainsi que les procédés de réactivation du ciment.

Dans le troisième chapitre on a commenté et interpréter les résultats obtenus, afin de comprendre l'effet de la réactivation mécanique, thermique et chimique sur les propriétés physico-mécaniques des ciments hydratés.

Finalement, à travers les résultats importants de cette étude, on a présenté à la fin de cette mémoire des conclusions générales.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Chapitre1 : Synthèse bibliographique

1. Introduction

Le ciment est un liant hydraulique composé d'une matière inorganique finement moulue, lorsqu'elle est gâchée avec de l´eau, elle forme une pâte permettant de faire une prise et qui durcit suite à des réactions et au processus d´hydratation[1]. Le matériau obtenu conserve ces caractéristiques mécaniques après durcissement, à savoir sa résistance et sa stabilité même sous l´eau.[2].

La qualité de ces réactions d'hydratations de ciment, est assurée par un protocole de fabrication approprié.

1.1. Fabrication du ciment

Le clinker est le constituant principal d'un ciment, il est obtenu à partir de la cuisson de 80% du calcaire avec 20% d'argile. Suivant les étapes suivantes [3]

1.2. Extraction et concassage

Cette étape consiste à extraire les matières premières (calcaire et argile), à partir de carrières naturelles à ciel ouvert. Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique. Les blocs de roches obtenus sont transportés, concassés et broyés en éléments de dimensions maximales de 50 mm ; ensuite, le calcaire et l'argile sont mélangés par le processus du broyage, pour former un mélange très fin appelé "**cru**", dont les proportions de ces composants sont définies précédemment.

1.3. Cuisson

On appelle clinker Portland le produit qui sort du four, après cuisson à 1450°C, de la cimenterie et qui se présente sous forme de granules de dimension centimétrique. Il est composé à 95% de quatre oxydes métalliques : L'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de silicium ou silice (SiO_2), l'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) qui se combinent pour former des silicates. Ces oxydes se trouvent couramment dans les calcaires et les argiles. Nous présentons ici en détail les différentes étapes du processus de cuisson du clinker Portland (Figure I.1).[4]

1.3.1. Déshydratation du cru :

La poudre crue présente un certain taux d'humidité. Le chauffage progressif, dans un domaine de température allant de 100°C à environ 250°C, entraîne l'élimination de l'eau absorbée par les minéraux argileux. Les ions hydroxydes OH^- (eau liée chimiquement) que contiennent les minéraux argileux et les hydroxydes de fer et d'aluminium quittent le réseau cristallin.

La déshydratation des minéraux argileux se produit dans un large domaine de température allant de 250°C jusqu'à 1000°C et dépend du type de minéral, de la teneur en ajout, des dimensions des grains, de la densité de tassement, de la conductivité thermique, de l'atmosphère gazeuse, etc. Mais la cinétique de déshydratation ne joue aucun rôle dans la cuisson du ciment.

1.3.2. Décomposition des carbonates

Le carbonate de calcium, qui constitue la principale matière du cru, et le carbonate de magnésium se décomposent par action de la chaleur, en chaux (CaO) et magnésie (MgO) respectivement, en dégageant le dioxyde de carbone (CO_2) à environ de 900°C :
Les réactions sont réversibles et fortement endothermiques. La cinétique des réactions est en fonction de la température, des dimensions des grains, des impuretés et de la pression partielle de CO_2. Dans la pratique, du fait de la présence des oxydes (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3...), la dissociation thermique des carbonates commence dès 750°C.
La réaction de décomposition du calcaire se caractérise par le fait qu'elle se produit dans un front de décomposition (zone de réaction), dans lequel le noyau non décomposé de $CaCO_3$et l'enveloppe de CaO qui s'est formée se touchent. Ce front de décomposition se déplace du périphérique vers le centre à une vitesse déterminée. En même temps, il y a Transfert de chaleur de l'extérieur vers le noyau et le dégagement de CO_2 vers l'extérieur.
Cette réaction présente 5 étapes :

1. Transfert de la chaleur du milieu à la surface des particules par convection ;
2. Conduction de la chaleur à travers la couche déjà décomposée vers la zone de réaction ;
3. Réaction chimique dans la zone de réaction (avec utilisation de la quantité de chaleur apportée, dégagement de CO_2, germination et recristallisation du CaO formé) ;
4. Diffusion du CO_2 à travers la couche de CaO vers la surface des particules ;
5. Passage de matières de la surface des particules vers l'environnement.

La vitesse globale des réactions est une fonction des vitesses de ces 5 étapes, mais du fait que le ciment utilise une matière de fines particules, le transfert et la pénétration de la chaleur seraient beaucoup plus rapides que la réaction chimique et par conséquent, cette dernière constitue l'étape déterminante.

1.3.3. Réactions en phase solide

La formation des minéraux du clinker, à l'exception de l'alite, résulte de réactions entre solides. La néoformation de phases débute avec la déshydratation des minéraux argileux et la décomposition du carbonate de calcium à partir d'une température moyenne des matières d'environ 550°C et se termine par l'apparition de la phase fondue aux environs de 1250°C.

a- Cinétique des réactions

Les réactions entre solides sont des réactions de surfaces de séparation de phases, au cours des quelles le transport des matières réagissant vers la zone de réaction s'effectue plus lentement que les étapes chimiques. La cinétique des réactions entre solides est expliquée à l'aide du système CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 dont CaO est le composant le plus réagissant.
C'est la diffusion des ions (Ca^{2+}) à travers la couche de la néoformation qui constitue l'étape déterminant la vitesse. Cette vitesse de réaction solide peut être augmentée par :
- la diminution de la grosseur des grains ;
- l'élévation de la température de cuisson ;

- la perturbation des réseaux cristallins soit par diminution de l'énergie d'activation des réactifs, soit par augmentation du coefficient de diffusion.[4]

b- Processus des réactions

La réaction entre le carbonate de calcium et SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3 commence déjà entre 550°C et 600°C. La déshydratation (450 – 600°C) et la décomposition (700-1000°C) des minéraux argileux conduisent à la formation des oxydes très réactifs ou à des combinaisons La formation de nouvelles phases se déroule en parallèle avec la déshydratation et la dissociation des carbonates et commence d'abord par l'apparition de composés pauvres en chaux du type $CaO.Al_2O_3$ qui, lors de l'élévation de la température, se transforment en composés riches en chaux comme le $3CaO. Al_2O_3$.[4]
La chaux ne se trouve à l'état libre qu'à partir de 900C° où elle apparaît en grande quantité car, à des températures plus basses, la chaux libérée se combine immédiatement à SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3 en donnant des minéraux métastables : $CaO.SiO_2$ (CS), $CaO.Al_2O_3$ (CA), $CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (CAF) et autres. Dans la tranche de températures entre 850 et 950C°, où le CaO formé existe en état particulièrement réactif, les nouveaux minéraux se forment de façon intensive. Sous l'influence de Na^+, K^+, Fe^{+3} Al^{+3}et d'autres catalyseurs, les cristaux de quartz présents dans le cru se transforment entre 800 et 1000°C, en cristobalite α très réactive. Cette phase de silice ainsi obtenue forme, entre 800 et 1250°C, avec le CaO (C), l'alumine (A), l'oxyde de fer (F) et d'autres composés de faibles quantités, des phases qu'on peut rencontrer après dans le clinker comme $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A), $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$(C_4AF), $2CaO.SiO_2$ (C_2S) ou des phases métastables. Ces dernières peuvent apparaître dans des domaines déterminés de température selon la composition du cru ou selon la nature et la quantité des additifs avant qu'elles disparaissent à des températures plus basses que 1450°C.
Voici quelques-unes de ces phases :
- $2C_2S.CaCO_3$ (spurrite), jusqu'à 920°C ;
- $2C_2S.CaSO_4$ (spurrite sulfatée), décomposition vers 1300°C ;[4]
- $Na_2Ca(CO_3)_2$, $Na_2CO_3.2\ Na_2SO_4$, jusqu'à 830°C;
- $3C_3S.CaF_2$, $2C_2S.CaF_2$, C11A7.CaF2, $3CA.CaF_2$.

1.3.4. Réactions solide - liquide

A partir de 1250C°, certaines phases du clinker déjà formées (C_3A et C_4AF) commencent à fondre en donnant une phase liquide dite « clinker fondu ». Entre cette température et1450C° se déroule essentiellement une seule réaction, donnant le silicate tricalcique impur $3CaO. SiO_2$ (C3S) appelé « alite » selon la réaction suivante [4]:

$$\mathbf{C_2S + CaO = C_3S} \qquad \textbf{eq 1.1}$$

Cette formation d'alite suit les étapes suivantes :

1. Dissolution de CaO et de C_2S dans la matière fondue ;
2. Diffusion des ions des réactifs de l'endroit de dissolution vers l'endroit de formation de phases ;
3. Crystallisation de l'alite.

1.3.5. Cinétique et processus de la réaction

La formation de l'alite constitue l'étape déterminante de la vitesse de formation des minéraux du clinker dans les conditions isothermiques. Elle dépend de la vitesse de dissolution de CaO et C_2S qui est déterminée par la diffusion de Ca^{+2} et SO_4^{-4}à travers la couche de séparation entourant les cristaux entrain de se dissoudre. Cette vitesse est plus élevée pour le CaO, de 3 à 4 fois, que pour le C_2S dans un milieu liquide provenant des 4oxydes principaux. Par contre, en présence d'alcalis, c'est la vitesse de passage en solution de C_2S qui est plus élevée de 3 à 4 fois que le CaO, et cela est dû à la dissolution rapide de C_3S dans le liquide contenant les alcalis.[4]

La vitesse de passage en solution de C_2S et CaO s'élève si :

- La température augmente.
- La masse volumique diminue (séparation des blocs de cristaux en augmentant la surface de contact).
- La viscosité du clinker fondu diminue.

La vitesse de passage de CaO dépend plus de la viscosité que de la composition chimique du liquide, par contre pour celle de C_2S cette dépendance est inversée. Etant donné que, la poudre crue utilisée pour la fabrication du clinker industriel renferme les alcalis, nous pouvons conclure que l'étape déterminant la vitesse de passage en solution de CaO et C_2S est celle de CaO.

La réaction entre CaO, C_2S et la matière fondue commence par la pénétration de la matière fondue dans les capillaires du grain du clinker. Sous l'influence de cette matière, les cristaux de CaO et de C_2S éclatent en petits blocs cristallins qui vont dissoudre dans le liquide avant de se précipiter sous forme de cristaux de C_3S qui termine sa cristallisation, avec l'augmentation de la température, en se séparant du mélange fondu.

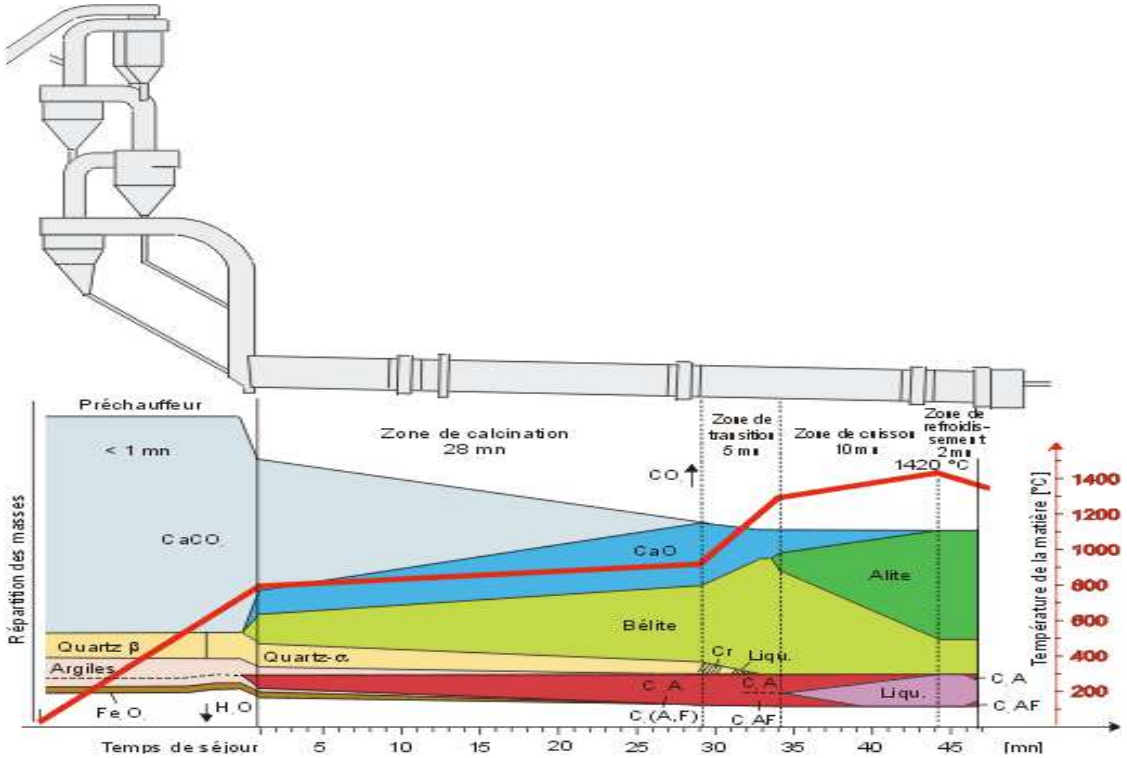


Figure1. 1. Processus de transformation des minéraux du mélange dans le four de cuisson.

1.4. Processus de refroidissement

Les procédures de refroidissement après cuisson jouent un rôle important sur la forme et la réactivité des constituants du clinker. Le refroidissement s'effectue en deux étapes: quand la température de cuisson atteint1450°C, le clinker est refroidi dans le four rotatif jusqu'à 1200 à 1300°C ; La deuxième étape se produit dans le refroidisseur à une très basse température afin de figer les différentes phases du produit obtenu et neutraliser leur décomposition, ainsi empêcher entre autres la cristallisation du MgO en périclase.

En cuisson du ciment, on s'efforce par un refroidissement rapide de maintenir autant que possible l'état du clinker à la température maximale pour garantir des teneurs élevées enC3S avec une structure cristalline correspondante à une meilleure activité pendant l'hydratation.

Le processus de cristallisation et de solidification, au cours de la fabrication industrielle du clinker, dépend essentiellement de la composition chimique du produit de cuisson et de la vitesse de refroidissement. La possibilité de former des germes et la vitesse de cristallisation diminuent pendant le refroidissement en parallèle avec l'augmentation de la viscosité, l'état amorphe peut donc se maintenir.

Les matières riches en silice se solidifient à l'état vitreux, ce qui est du à l'assemblage des éléments ($SiO4^{-4}$) pendant le refroidissement, en formant un réseau avec des ponts d'oxygènes. Par conséquent la viscosité augmente fortement de sorte qu'un réseau cristallin peut plus s'ordonner. Par contre, les silicates fondus riches en chaux ne présentent pas cette augmentation progressive de la viscosité lors du refroidissement. Ils se cristallisent presque toujours parce que CaO, Na2O, K2O agissent comme de véritables formateurs du réseau.

C'est la raison pour laquelle les aluminates et les alumino-ferrites fondus, riche en chaux, cristallisent malgré un refroidissement rapide. L'influence du régime de refroidissement sur les propriétés du ciment se résume comme suit :

a- Si la vitesse de refroidissement est grande, nous aurons:

- des fissures de contraintes dans le clinker, donc une faible résistance mécanique ;
- une faible décomposition de l'alite, d'où une forte teneur en cette substance ;
- une expansion à l'autoclave peu importante même en présence d'un taux élevé de MgO ;
- une prise de ciment plus lente car C3A cryptocristallin réagit avec l'eau plus lentement que C3A bien cristallisé.

b- Si la vitesse est faible, nous obtenons:

- une prise rapide du ciment car C3A est bien cristallisé ;
- une perturbation des réseaux cristallins par un début de décomposition de l'alite, d'où une résistance plus élevée du ciment ;
- une cristallisation de MgO en périclase, ce qui peut aboutir à un gonflement magnésien dans le béton car le périclase s'hydrate à long terme avec expansion.

1.5. Broyage

Le clinker obtenu est transféré vers les broyeurs où il est finement broyé et mélangé avec 3 à 5% de gypse, qui sert de régulateur de prise. Dans certains cas, on ajoute d'autres constituants tels que le laitier, la pouzzolane, les cendres volantes et les fillers calcaires pour l'obtention de divers types de ciment.
Le ciment obtenu est récupéré à la sortie du broyeur et expédiés vers des silos des stockages. Ces silos sont de forme cylindrique et de capacité pouvant aller jusqu'à 10.000 tonnes.

1.6. Composition chimiques et minéralogiques du ciment

Les quatre phases minéralogiques principales représentent 90% ou plus de la masse du clinker : C3S, C_2S, C_3A et C_4AF [2], Le Tableau 1.1, présente une moyenne des compositions chimiques et minéralogiques du clinker.

Tableau1. 1. Différentes phases du clinker.

Désignation du minéral pur	formule	Abréviation	Solution solide de la phase pure présente du clinker	Répartition En %
Silicate tricalcique	3CaO, SiO_2	C_3S	Alite	45 à 65
Silicate bicalcique	2CaO, SiO_2	C_2S	Belite	10 à 30
Aluminate tricalciqe	3CaO, Al_2O_3	C_3A	Aluminate tricalcique ou célite	5 à 15
Alumino – ferrite de calcium	2CaO, PAl_2O_3,(1-P)Fe_2O_3	C_4AF	Alumino –ferrite	5 à 15

1.7. Types de ciments

Les normes NA 442 et EN 197-1 [1]

Tableau1. 2. Différents types de ciment.

Type de ciment	Déstination	Clinker%	Ajout et teneur	Matiére secondaire
Ciment Portland	CEM I	95-100		
Ciment Portland Composé	CEM II/A CEM II/B	80-94 65-79	L'un des ajouts 6-20 21-35	
Ciment de haut fourneau	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	35-64 20-34 5-19	Laitier 36-65 66-80 81-95	0-5

Ciment Pouzzolanique	CEM IV/A CEM IV/B	65-90 45-64	Pouzzolanne 10-35 Cendre ou fumé de silice 36-55	
Ciment Composé	CEM V/A CEM V/B	40-64 20-39	Laitier 18-30 Cendre 31-50	

1.8. Caractéristiques des ciments

1.8.1. Physiques

a) Finesse de mouture

C'est la surface spécifique ou surface développée totale de tous les grains contenus dans un gramme de ciment (EN 196-6) [5]. Elle s'exprime en cm²/g.

b) Consistance :

La consistance du ciment est le pourcentage optimal d'eau qui permet d'obtenir une pâte de ciment de consistance normale. (NF EN 196-3)[6].

La prise du ciment est définie comme étant le changement d'un état fluide à un état solide. Le début de prise correspond à l'augmentation brusque de la viscosité de la pâte de ciment et à une élévation de sa température. La fin de prise correspond à la transformation régulière de la pâte de ciment en un bloc rigide[6].

c) Retrait :

C'est la diminution du volume apparent de la matière ; il est mesuré sur des éprouvettes, conservées à l'air de température T = 20 ±2°C et d'humidité relative supérieur à 70%.

d) Gonflement :

Les volumes des pâtes de ciment, les mortiers et les bétons gonflent en présence d'humidité ou d'eau. Est mesurée selon la norme NF EN 196-3[6].

1.8.2. Mécaniques

Les résistances mécaniques, en traction et en compression des ciments, sont déterminées sur des éprouvettes à 28 jours d'âge. La résistance est alors considérée comme significative de la résistance du ciment [1]

1.8.3. Hydratation de ciment

Lorsque le ciment Portland est mélangé avec de l'eau, il se produit plusieurs réactions chimiques qui sont plus ou moins rapides, ces réactions font intervenir les différents constituants du ciment. Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été décrits par Henri LE CHATELIER [7] en trois étapes successives :

- la dissolution des constituants du ciment ;
- la formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates ;

• la précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides inter-granulaires.[2]

a) Silicate tricalcique (C_3S)

Il réagit immédiatement, lorsqu'il entre en contact avec l'eau selon la réaction :

$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O = 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)2$ **eq 1.2**

Cette réaction exothermique, de courte durée, est suivie d'une période dormante. Durant cette période, un échange d'ions se produit entre la solution et le C3S anhydre.

Ceci conduit à des conditions de réactions telles qu'elles provoquent un accroissement de la vitesse de réaction désignée comme période d'accélération. Dans ce stade de réactions, de grandes quantités de produits d'hydratation de faible densité et plus volumineux que les phases anhydres se déposent dans l'espace disponible. Ceci provoque une diminution générale de la porosité du système, un transport réduit des ions sur l'interface solide-liquide et une diminution générale d'hydratation.

b) Silicate bicalcique (C_2S)

La vitesse d'hydratation de C_2S est faible en comparaison avec celle du C_3S. Il réagit selon la réaction :

$2\ (2CaO.SiO_2) + 4H_2O = 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)2$ **eq 1.3**

c) Aluminate tricalcique (C_3A)

L'hydratation de C_3A entraîne d'abord la formation d'un gel puis la cristallisation de $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ (C_2AH_8) et $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$ (C_4AH_{13}) en plaquettes hexagonales, et l'apparition de cristaux cubiques de $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ ($C_3\ AH_6$)[4]:

$C_3A = C_2A.\ 8\ H_2O\ C + 4AH_{13} + C_3AH_6$ **eq 1.4**

La précipitation immédiate des aluminates bloquerait l'hydratation des autres constituants du clinker et du C3S en particulier si on n'ajoutait pas le régulateur de prise qui est le gypseCaSO4.2H2O. L'hydratation de C3A en présence de gypse donne naissance à une série de sulfoaluminates [4]:

C_3A + gypse = $C_3A.\ 3CaSO_4.32\ H_2O\ CaSO + C_3A.\ 4.12\ H_2O$ eq 1.5 $+C_3A.13H_2O$

Le tri-sulfoaluminate (ou ettringite) très finement cristallisé recouvre les grains anhydres d'une couche en diminuant la pénétration de l'eau. Cette ettringite se dissout et recristallise ensuite en aiguilles prismatiques. Le monosulfoaluminate et l'aluminate hydraté C_4AH_{13} se présentent en plaquettes hexagonales. L'ettringite se présente sous la formule chimique : $[Ca_3\ (Al,Fe)\ (OH)6(H_2O)12]2(SO_4)3x2H_2O$, souvent écrite $C_3A.3CSH_{32}$.

d) Alumino-ferritetétracalcique (C_4AF)

C_4AF donne les mêmes hydrates que C_3Aleur formule s'obtient par simple substitution d'Al en Fe.C4AF C2(A , F)H8 + C4(A , F)H13 +C3(A , F)H6.[4]

1.8.4. Causes de pré-hydratation lors de stockage

Lorsque le ciment est exposé directement à l'air, il en absorbe l'humidité et l'acide carbonique. La force adhésive du ciment repose justement sur cette propriété. Plus cette force aura souffert au début par la fixation prématurée d'humidité et d'acide carbonique,

moins elle sera efficace lors de l'emploi proprement ; c'est à dire que les résistances pourront diminuer à un point tel que le ciment deviendra complètement inutilisable[8].

-La réaction par hydratation qui est l'hydratation du ciment qui démarre le processus de durcissement. Même dans un sac fermé, par capillarité qu'il y a formation de $Ca(OH)_2$ c'est ce qui conférera à la pâte de ciment un caractère fortement basique.

-La pénétration d'acide carbonique, CO_2normalement présent dans l'air, permet la formation de $CaCO_3$**.**

-Par temps chaud, le ciment se détériore plus vite qu'aux basses températures, parce que l'air chaud contient généralement plus d'humidité et parce que la réaction entre le ciment et l'humidité est beaucoup plus rapide à chaud qu'à froid.

-les sacs de ciments ouverts sont exposés aux risques de durcissement, ils deviennent complètement inutilisables, ils ont perdu leurs propriétés de liant.

-les sacs de ciments posés sur un sol humide ils subissent des variations de température, ne résistent pas longtemps.

1.8.5. Conditions de stockage

Les ciments sont généralement conservés dans des silos o dans des sacs impériales j'jusqu'au 12 mois ans un milieu relativement sec caractérisé par un taux d'humidité inférieur à 30% .



Figure1. 2.Conservation du ciment en sacs

Dans d'autres cas le ciment peut maintenir ces caractéristiques selon les cas suivant :

- Température moyenne de 20° et humidité relative de l'air inférieure à 70% (jusqu'à 6 mois).
- Humidité relative de l'air supérieure à 70 % (env. 3 à 4 mois).
- Sacs couverts à ciel ouvert ou entreposés dans des locaux aérés (hiver) (env. 2à 4mois, plus la période de gel).
- En été (env. 1 à 2 mois).
- Sacs non couverts exposés aux intempéries (selon le temps : peu de jours jusqu'à quelques semaines).

Lorsque le ciment est stocké trop longtemps, il est recommandable de le soumettre à des essais de résistance à court délai (3 et 7 jours) avant de l'employer sur des chantiers importants, au niveau de ces chantiers on doit conserver le ciment dans des baraques ou des endroits particulièrement choisi pour stockage, la meilleure façon de pour la conservation des ciments est de les mettre dans des sac plastique hermétiquement fermé[8].

Les mauvaises conditions de stockage des ciments, cause des pertes en caractéristique physiques et mécaniques des ciments, ce qui nécessite l'application d'une série de traitements pour la remettre en forme.

1.9. Activationmécanique

L'activation mécanique consiste à augmenter la surface spécifique du ciment ou d'une addition Pouzzolanique par broyage. Ce dernier a pour but de réduire les éléments en une poudre suffisamment fine afin de rendre la matière plus réactive.[2, 9]

Les ciments traités mécaniquement par broyage, montrent une augmentation de la résistance à la compression après 28 jours, développant un processus plus rapide d'hydratation et un temps de prise plus court. Une réduction de la taille moyenne des particules entraîne généralement une augmentation du taux d'hydratation[10].
D'autre part, les propriétés physico-chimiques et les propriétés mécaniques des échantillons contenant du ciment activé ont été amélioré en raison de traitement mécanique, le broyage du ciment Portland avec les ajouts cimentaires dans un broyeur jusqu'une surface spécifique de 300 à 500 m^2 / kg. Améliore la taille des particules et de la surface spécifique pour tous les ciments influent directement sur le comportement d'hydratation[11].Généralement, le broyage se fait en présences des adition minérales, pour cela plusieurs chercheurs étudiait l'effet combinée du broyage et des additions minérales ;
Augmenter la surface spécifique d'un liant (ciment ou ciment plus addition) conduit à accélérer le temps de prise et améliorer la résistance mécanique à la compression [9, 12, 13].Ont montré l'influence positive de la finesse de broyage d'un liant composé de ciment et de laitier sur la résistance en compression de mortiers, entre 7 et 90 jours.
Bougara et al [14] ont montré que l'augmentation de la surface spécifique du laitier étudié n'a pas d'effet à court terme sur les résistances de mortiers ; l'a accentuation de la finesse devient en revanche positive à long terme et d'autant plus tôt que le taux des substitution au ciment est plus bas (14 jours à 30% de substitution, 28 jours à 50%).

1.9.1. Activation mécanique en présence d'additions

Le broyage des ciments en présence des additions minérales été l'objet de plusieurs recherches antérieurs, parmi ces additions, les chercheurs étudie l'effet du laitier activé sur les propriétés physiques et mécaniques du ciment, A ;Naceriet al[12]. Utilisait un ciment, du laitier avec un broyage à jusqu'à l'obtention de la finesse de (3500 cm^2/g et 4200 cm^2/g) pour des différents dosages choisis de 0 à 45% avec in pas de 15% par rapport au poids de ciment [12].Il a étudié mortier normal avec C/S = 1/3 et E/C = 0,5. Les propriétés physiques étudiées sont : la consistance normale et le temps de début et de fin de prise déterminées par l'essai de Vicat des pâtes pures des ciments préparés (clinker + laitier + gypse + Eau) à deux finesses de mouture différentes (3500 cm2/g et 4200 cm2/g). Les propriétés mécaniques étudiées des mortiers préparés sont la résistance à la compression et à la flexion sur des éprouvettes normalisées 4 x 4 x 16 cm^3.Les résultats obtenus, montrent que l'augmentation du pourcentage du laitier permit de :

- L'augmentation de la quantité d'eau nécessaire pour avoir une consistance normale de la pâte du liant.
- L'augmentation proportionnelle des temps de début et de fin de prise.
- L'obtention d'un mortier de résistance acceptable de la quantité de 45% du laitier.

Il a aussi conclu que l'augmentation de la finesse de mouture du liant contribue à une augmentation de la consistante de la pâte de ciment avec ou sans ajout et améliore nettement les résistances mécaniques pour le mortier contenant jusqu'à 30 % de laitier (résistances comparables à celles d'un mortier témoin). [12]. Boubekeur et al. [15] a étudier aussi l'effet de l'incorporation de différentes quantités de laitier sur les résistances mécaniques des ciments à base du calcaire, l'utilisation du laitier broyé à une finesse d'environ3400 cm^2/g avec le laitier broyé à 3900 cm2/g de finesse. Les résultats obtenus montrent que la substitution du ciment par du laitier a donné des faibles résistances à la compression à jeune âge (2 à 7 jours). Cependant, la résistance des ciments au laitier se rapproche à celle du CEM I à 90 jours, particulièrement pour les ciments avec 20 % et 30 % de laitier. [15].

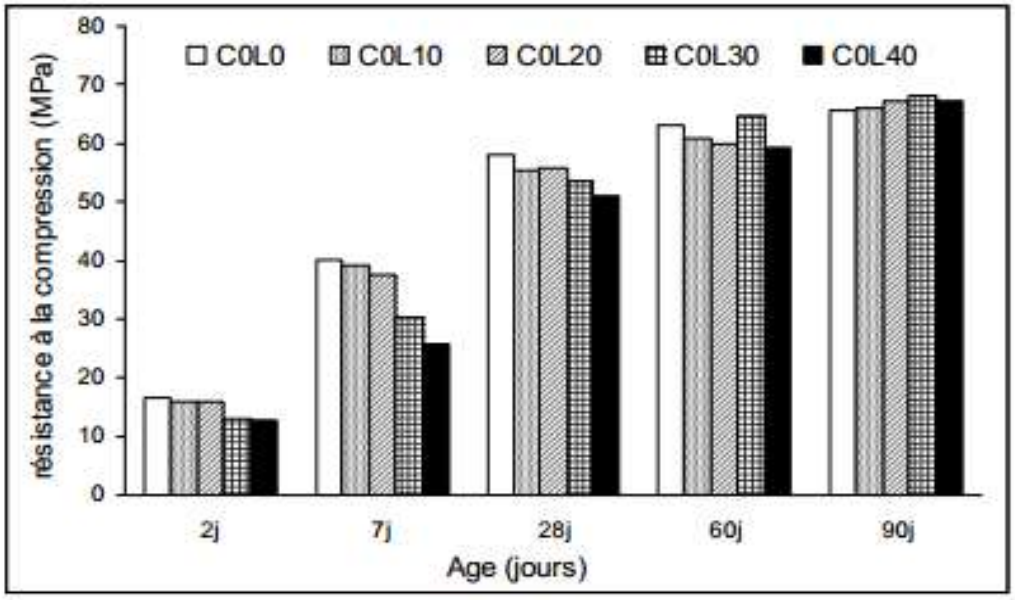


Figure1. 3.Effet du pourcentage de laitier sur la résistance à la compression

BOUKENDAKJI et al. a étudié l'influence du laitier, comme ajout minéral, sur les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bétons autoplaçants [16].

Des études ultérieures [16]ont montré que le laitier algérien est d'une activité moyenne et que le taux de substitution est de 15 à 20% de laitier sans dépasser un maximum de 30%.Pour les raisons citées ci-dessus, Il a décidé de limiter les pourcentages de laitier utilisés dans notre étude à 10, 15, 20 et 25%, les résultats obtenus montrent que la résistance à la compression diminuent en fonction de l'ajout du laitier[16].

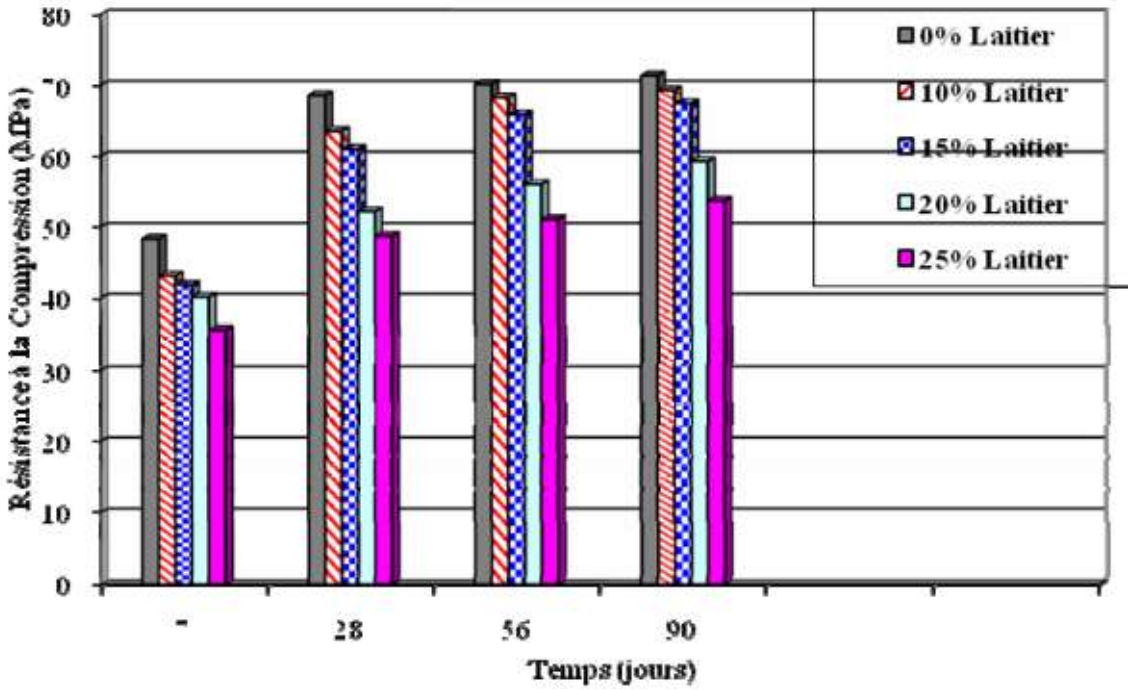


Figure1. 4.Variation de la Résistance à la Compression en fonction du Temps des BAP à base de laitier

Amrane et Kenai [17]ont introduit le laitier, par substitution, jusqu'à 50%. Ils ont observé une diminution de la résistance jusqu'à 28 jours, pour tous les pourcentages de substitution, mais à 90 jours, et pour 15% de substitution du ciment par du laitier, ils ont enregistré une résistance nettement supérieure à celle du béton de référence.
D'autre part Le calcaire à un effet accélérateur sur l'hydratation du ciment, néanmoins un pourcentage de 10 % est optimal pour aboutir à des performances maximales (résistances et durabilité) du ciment composé. Au-delà de ce pourcentage, son effet est néfaste.

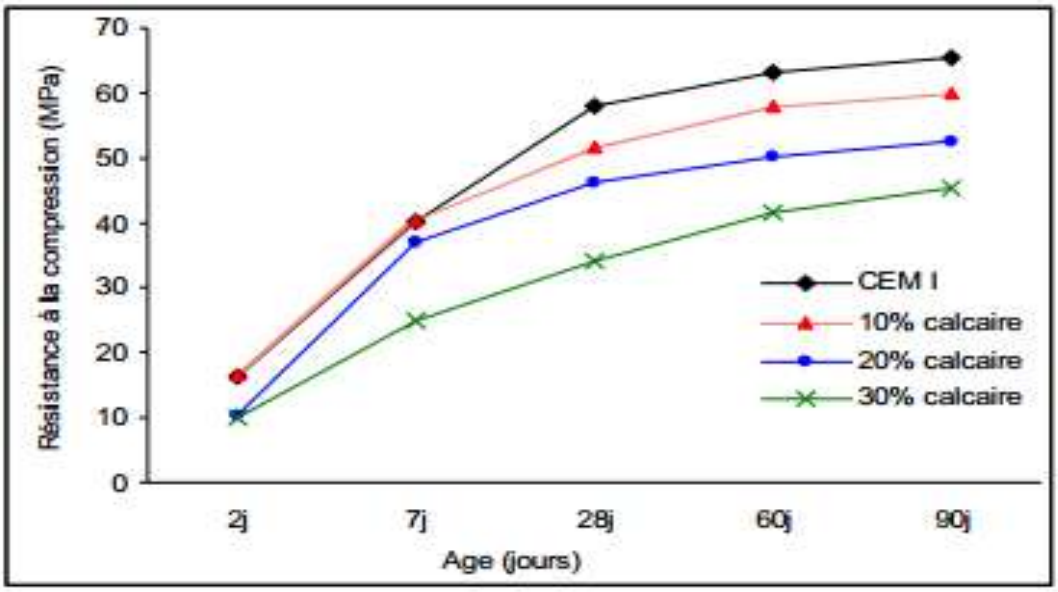


Figure1. 5.Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers contenant le calcaire[15].

Dans des recherches antérieurs, l'utilisation de la pouzzolane, du laitier et de silex avec des finesses égales à 3015 cm²/g, 3000 cm²/g et 1600 cm²/g. montrent que pendant les premiers âges, la résistance à la compression, flexion et traction par flexion en fonction du pourcentage de pouzzolane et de laitier et de silex est faible pour tous les échantillons. Au-delà de l'âge de 28 jours (à 90 jours), le taux d'augmentation de la résistance à la compression des mortiers contenant de la pouzzolane et de laitier et de silex par rapport au mortier témoin et ce pour les pourcentages (20%Pouzzolane, 10%Laitier, 5%silex) et (15%Pouzzolane, 15%Laitier,5%silex). Ces résultats confirment la propriété latente de l'hydratation des ciments avec la pouzzolane et le laitier. Les résistances mécaniques à la compression, flexion et traction par flexion augmentent avec l'addition de 5% de silex. Ce phénomène peut être expliqué par le changement de la structure des pores.[18].

Dans d'autres cas, quelques chercheurs ont utilisé la poudre de verre, le verre est un matériau qui est déjà utilisé dans les matériaux de construction. En effet, le verre pilé s'utilise comme agrégat dans le béton, comme matériau de déchets siliceux dans la production de ciment Portland [19]et comme remplissage pour améliorer l'hydratation. Cependant, le meilleur rendement de l'addition de verre dans le béton s'obtient lors de son utilisation sous forme de poudre fine (taille de particules inférieure ou égale à 75 µm) comme remplacement du ciment. Le verre est amorphe et a une forte teneur en silice lui conférant d'intéressantes propriétés pouzzolaniques.[19]IRKI et al. Ont utilisé la poudre de brique cuite, ils ont trouvé que l'augmentation de finesse de la brique cuite induit une augmentation de la résistance à la compression de 12% et de 95% de la résistance à la traction, pour un dosage de substitution de 5% de ciment[20].

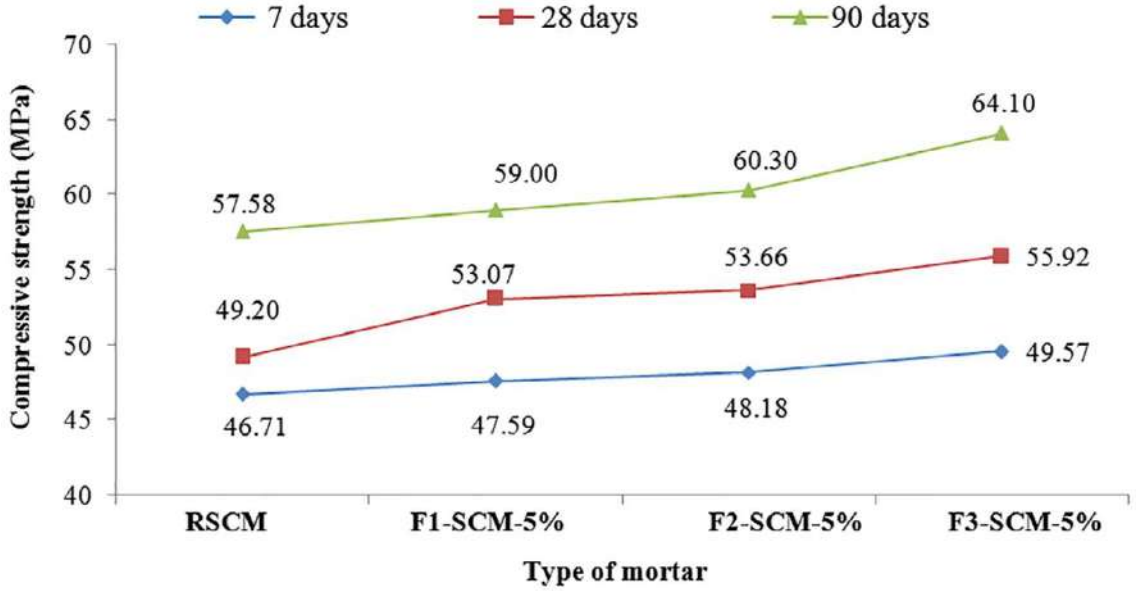


Figure1. 6.Evolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge des mortiers contenant la poudre de brique.

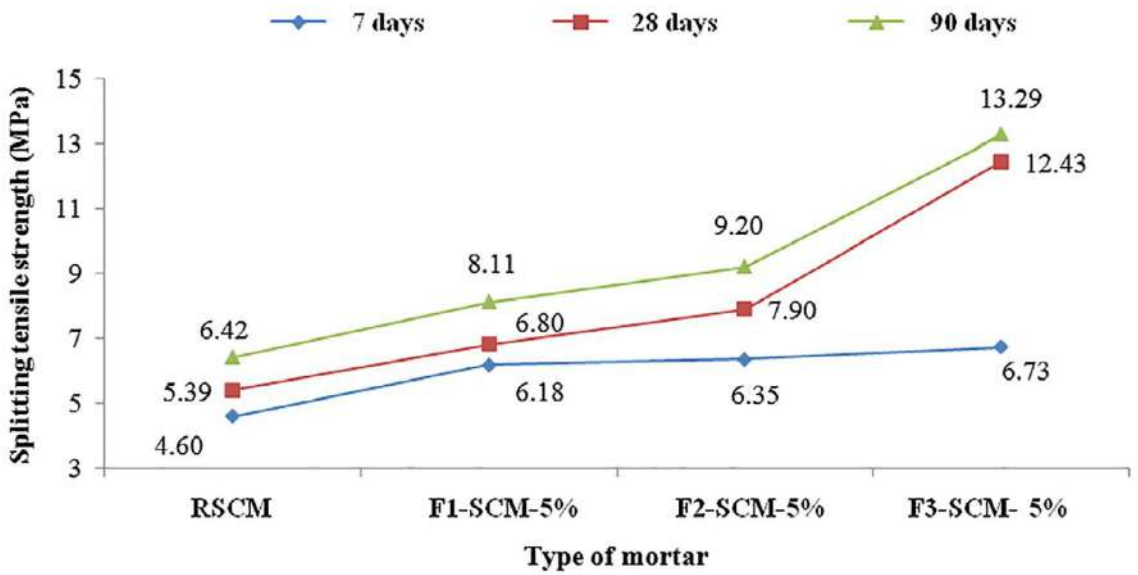


Figure1. 7.Evolution de la résistance à la traction en fonction de l'âge des mortiers contenant la poudre de brique.

1.10. Activation thermique

L'activation thermique est une accélération des réactions chimiques par l'élévation de la température [21]. Elle consiste à conserver le matériau dans un four à moufle à différentes températures jusqu'à l'échéance souhaitée.

La température élevée provoque une modification des propriétés intrinsèques, de la morphologie et de l'agencement des hydrates formés ; elle a pour effet d'encapsuler les grains anhydres dans des couches d'hydrate de faible porosité qui limiteraient ainsi leur hydratation en ralentissant considérablement la diffusion de l'eau vers les grains de ciment anhydres[22-24].L'hétérogénéité dans la répartition des hydrates engendre la formation de larges pores entre les grains[22]. L'augmentation du diamètre des pores pour des températures élevées [23,25, 26] se traduit par une diminution de la résistance à long terme par rapport au matériau curé à température faible ou modérée, même à degré d'hydratation comparable.

A. Activation des argiles par calcination [Procédé d'activation des sols argileux] :

Trois températures de calcinations différentes ont été réalisés pour le kaolin raffiné (700, 736 et751°C) génèrent les produits de cuisson AF700, AF736 et AF751 respectivement.

Des mortiers normaux sont réalisés par le ciment Portland (CEMI 52.5 R – Lafarge, Le Teil) avec des argiles non calcinées (avec un taux de substitution du ciment de 15 %, conformément à la norme NF P 18-513[27]. Les mortiers sont confectionnés et caractérisés selon la norme NF EN 196-1 [28]. Les contraintes à la rupture en traction par flexion et en compression sont mesurées à 7 et 28 jours sur 3 éprouvettes par formulation. L'indice d'activité, Ic, des produits est déterminé selon la norme NF P 18-513[27]. IC est défini comme le rapport des résistances en compression à 28 jours de deux mortiers normaux, l'un réalisé avec une substitution de 15% du ciment par du métakaolin et l'autre réalisé uniquement avec le ciment. Les résultats trouvés sont dans le tableau suivant.

Tableau1. 3.Résistances en compression (Rc) et en traction (Rt) mesurées à 7 et 28 jours sur les différents échantillons et l'indice d'activité associé (Ic) et (It) respectivement.

	7 jours				28 jours			
	Rt(MPa)	It_7	Rc(MPa)	Ic_7	Rt(MPa)	It_7	Rc(MPa)	Ic_7
Référence	7.38	1.000	49.22	1.000	8.36	1.000	62.91	1.000
A	6.45	0.873	41 .06	0.834	7.78	0.931	49.02	0.779
AF700	6.76	0.916	40.28	0.818	7.52	0.899	55.20	0.877
AF 763	7.13	0.967	41.96	0.852	7.73	0.924	56.63	0.900
AF751	6.82	0.924	43.51	0.884	8.32	0.955	54.28	0.863

Les mortiers réalisés avec une substitution du ciment par l'argile A non calcinée présentent des résistances honorables par rapport à celles du mortier de référence. Ceci est certainement lié à l'effet de filler que l'argile induit pour ce taux de substitution qui reste limité.

À 7 jours, les mortiers réalisés avec les produits de cuisson présentent des performances mécaniques en compression pratiquement équivalentes à celles obtenues avec l'argile A non calcinée. L'effet de fillers est donc également constaté au jeune âge pour ces produits. Par contre, ce constat n'est plus valable à 28 jours. La réaction pouzzolanique du métakaolin avec la portlandite du ciment est déclenchée entre 7 et 28 jours ce qui se traduit par une sensible augmentation des performances en compression mais pas en traction.

Les indices d'activité en traction restent élevés dès 7 jours. L'effet de la température de calcination sur ce paramètre reste difficile à interpréter. Les indices d'activité en compression, Ic, restent systématiquement inférieurs aux indices d'activité en traction, It.

Les résultats obtenus à 28 jours permettent de constater que le produit AF736 est caractérisé par un indice d'activité Ic égal à 0,9. Il peut donc être classé selon la norme NF P18-513 comme étant un métakaolin de type B.L'argile naturelle (K) est aussi calcinée dans les conditions optimales déterminées pour la série A, soit une température moyenne de colonne de calcination est 736°C.L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence de métakaolin dans le produit KF73 et indices d'activité forts.

L'effet de la calcination de la marne entraîne un gain de résistance, qui dépasse à 7 jours d'hydratation celle des ciments témoins, le développement de cette résistance est très lent dans le temps, ce qui a été confirmé par Husson [29].

Les traitements thermiques à 700 et 800°C améliore la pouzzolanicité de l'argile et augmente la consommation de la chaux. La pouzzolanicité de l'argile a été également suivie par la DRX. Une réduction des intensités des pics de la silice et de la portlandite a été distinguée entre le 7ème et le 28ème jour de durcissement. Cette diminution est due probablement à la réaction Pouzzolanique entre ces minéraux la calcination de l'argile permet d'améliorer la résistance à la compression du ciment qui la renferme, notamment à 7 jours, dont la valeur enregistrée est similaire à celle des ciments témoins[30].

B. Réactivité pouzzolanique du kaolin

Le kaolin calciné à 700°C, montre une importante consommation de la portlandite après 24 heures, suivi d'une chute au 3ème jour, avant qu'elle augmente au-delà de cette échéance pour atteindre des valeurs importantes, cette baisse de la consommation est probablement due à la décalcification des C-S-H ; influencée par la présence d'eau, le pH de la solution et le rapport C/S des C-S-H [31]Les résultats de l'indice d'activité de résistance IAR, qui est le rapport entre la résistance mécanique à la compression du ciment témoin et du matériau qui doit être supérieur ou égale à 0,75 ; ont montré que le kaolin brut n'est pouzzolanique qu'à 7 jours ; après calcination à 800°C il devient pouzzolanique quel que soit l'échéance. La calcination à 900°C joue un effet défavorable sur l'activité pouzzolanique du kaolin.

1.11. Activation chimique

L'activation chimique consiste à incorporer des produits spécifiques dans le mélange cimentaire à l'état frais afin de favoriser la dissolution de l'addition minérale.
Dans le cas d'une addition pouzzolanique, il s'agit de la rendre la plus réactive possible pour que l'hydroxyde de calcium, formé lors de l'hydratation du ciment, soit le plus rapidement consommé. Les silicates/silico-aluminates de calcium produits contribueront alors au gain de résistance au jeune âge.[2]

1.11.1 L'activation calcique du laitier de haut fourneau :

L'activation calcique est l'activation par la chaux. En présence d'eau, cette dernière se transforme rapidement en portlandite ($Ca(OH)_2$) conduisant à un dégagement de chaleur qui peut aussi activer thermiquement les réactions chimiques, le rôle de la chaux en tant qu'activateur est double :

- Elle augmente le pH de la solution interstitielle à une valeur supérieure à 12, ce qui permet d'accélérer la dissolution du laitier ;
- Elle contribue à la formation d'hydrates en apportant du calcium, son rôle ne se limite alors pas à un rôle catalytique.

La cinétique de durcissement du laitier activé par 5% de chaux est relativement lente avec environ 2 MPa après 24 heures mais 35 MPa sont obtenus à 28 jours sur mortiers [32]. Les travaux de [33] sur l'activation par 7,5 % de Ca(OH)2 confirment la cinétique de durcissement assez lente par l'activation calcique.

1.11.2 Accélération du ciment au laitier par le ciment sulfo-alumineux :

Le ciment sulfo-alumineux est un liant ettringitique à base de yeelimite (C4A3.SO4) et de gypse. La présence de clinker Portland dans les liants ternaires étudiés entraine une prise et un durcissement rapides du mortier. Pour pallier un faible maintien de maniabilité, des retardateurs de prise peuvent être utilisés mais ces derniers ont tendance à altérer les performances mécaniques à moyen terme. Si la présence de clinker Portland dans les premiers instants a un aspect négatif, elle permet à plus long terme une activation calcique du laitier.

H.A. Abdel-Gawwad et al. Ont utilisé un ciment à base des déchets de béton activé thermiquement en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH), les déchets recyclés présentent une stabilité majeure à une température de 120°C[34].

1.12. Les activateurs alcalins

La présence d'activateurs fortement alcalins est indispensable pour que la réaction de géopolymérisation ait lieu. Les activateurs alcalins ont pour fonction d'accélérer la dissolution de la source d'aluminosilicate favorisant la formation d'hydrates stables à faible solubilité et la formation d'une structure compact avec ces hydrates. Les propriétés physiques et chimiques des activateurs jouent un rôle important dans le comportement du matériau activé[35].

Les activateurs généralement utilisés sont des hydroxydes ou des sels alcalins, dont les plus utilisés, et économiquement avantageux sont le NaOH, le Na2CO3, Na2OnSiO2 et le Na2SO4.Certains composants du potassium (KOH, K2OnSiO2,…) ont été utilisés dans certaines études de laboratoire. Cependant, leur application au niveau industriel est très limitée, en raison de la disponibilité et des coûts[35].

1.12.1 Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium ou soude caustique, est l'un des composés les plus utilisés dans l'industrie chimique avec l'acide sulfurique et la soude commerciale. Il y a difficilement un composé chimique simple qui ne nécessite pas un ou plusieurs de ces trois composés chimiques pour sa production [C. J. Shi et al., 2006]. La soude caustique est produite par l'électrolyse d'une saumure (eau saturée en sel). Ce procédé est responsable du dégagement de la majeure partie de l'énergie (95%) nécessaire pour la production de la soude. Cette base forte est communément utilisée pour activer les matériaux qui permettent de former les géopolymères.[35]

Du point de vue environnemental, la production de NaOH contribue aussi au réchauffement climatique. Selon P. Duxson et al.[36], une tonne de NaOH produite, émet environ une tonne de CO2. Quant à [Turner et Collins, 2013], ils estiment à 1,9 tonne la quantité de CO2émis par une tonne de NaOH produite. Cependant, en raison de la très faible quantité de NaOH nécessaire pour activer les matériaux, son impact environnemental est négligeable par rapport à la quantité de ciment nécessaire pour élaborer des bétons à base de ciment Portland ordinaire. Dans la figure 1.8 on montre les étapes du cycle de vie pour la production de NaOH[36].



Figure1. 8. Étapes du cycle de vie considérées pour la production de NaOH[37]

L'hydroxyde de sodium anhydre a une densité de 2,13 g/cm à 20°C et un point de fusion de318°C. Il est très soluble dans l'eau avec une solubilité de 1090 g/l à 20°C.

La dissolution de NaOH dégage une grande quantité de chaleur avec une augmentation de la température jusqu'à atteindre une température proche de celle du point d'ébullition de l'eau, soit 100°C, risquant ainsi de provoquer des éclaboussures dangereuses. C'est un produit qui doit donc être manipulé avec beaucoup de précautions (gants, lunettes de

protection, blouse, etc).L'hydroxyde de sodium est largement utilisé dans l'industrie comme base pour la fabrication de papier, de savon et détergents, de produits chimiques[37].

1.12.2 Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium est un composé chimique ayant pour formule Na2CO3. Il s'agit d'un sel de sodium de l'acide carbonique. Il peut être sous forme de poudre blanche anhydride avec environ 99% de carbonate de sodium (Na2CO3). Le carbonate de sodium peut être obtenu à partir de sources naturelles ou selon le procédé industriel Solvay (pour environ 74% de la production mondiale) à partir de chlorure de sodium et de craie (calcaire). Il peut, en effet, être obtenu à partir de gisements de natron ou dans les cendres d'algues ou de plantes et peut également être synthétisé en chauffant du bicarbonate de sodium à une température de 100°C. Il a une densité de 2,5 g/cmet sa solubilité dans l'eau est de 300 g/l à 20°C. Le carbonate de sodium peut aussi être sous forme hydraté : (1) le carbonate de sodium monohydrate (Na2CO3·H2O), (2) le carbonate de sodium heptahydrate (Na2CO3·7H2O) et le (3) carbonate de sodium décahydrate (Na2CO3·10H2O). La formation de chaque hydrate dépend de la concentration de la solution du carbonate de sodium et de la température. La solubilité augmente lorsque la température augmente jusqu'à 35,4 °C, puis diminue graduellement.

Lorsque les carbonates de sodium anhydride et hydraté sont dissouts dans l'eau, ils ont des propriétés thermiques différentes. Le carbonate de sodium anhydride et le carbonate de sodium monohydrate dégagent de la chaleur tandis que le carbonate de sodium heptahydrate et le décahydrate absorbe de la chaleur[37].

Le carbonate de sodium est utilisé dans plusieurs domaines d'application, notamment dans la fabrication du verre, d'émail pour la céramique, pour la fabrication de détergents…

En raison de ses propriétés basiques, il est aussi utilisé pour l'activation alcaline du laitier [38, 39]. Cependant, son utilisation comme activateur de cendres volantes est moins efficace. [40]

1.12.3 Silicate de sodium

Le silicate de sodium se présente sous une forme solide ou liquide. La forme la plus utilisée pour l'activation alcaline est la forme liquide (solution de silicate de sodium). Elle est obtenue par dissolution sous pression à des températures de 140-160°C de silicates de sodium cristallins fabriqués à haute température (≈1400°C) à partir de carbonate ou de sulfate de sodium et de sable de silice. Elle peut être aussi préparée par attaque à chaud de produits siliceux par de la soude concentrée. Les étapes du cycle de vie considérée pour la production de silicate de sodium sont montrées dans la figure 1.9.



Figure1. 9. Étapes du cycle de vie considérées pour la production de silicate de NaOH[37]

Les solutions de silicate de sodium sont caractérisées par le rapport molaire SiO2/Na2O souvent noté n. Leur domaine d'application dépend fortement de la valeur de n qui peut varier de 0,25 à 2,5 pour les solutions commerciales [40]. La viscosité de la solution est d'autant plus élevée que le rapport molaire SiO2/Na2O augmente. C'est un composé qui intervient dans divers domaines, notamment dans l'industrie du ciment, dans les réfractaires, dans l'industrie textile, etc.

Les différentes études menées jusqu'à présent sur l'activation alcaline des matériaux ont montré que les solutions de silicate alcalin de faible rapport SiO2/Na2O sont les activateurs les plus efficaces pour l'obtention de géopolymères de meilleures performances mécaniques. Cela n'est possible qu'en ajoutant du NaOH à la solution commerciale afin d'augmenter le pH de la solution et rendre plus réactive les espèces silicatées qui jouent un rôle important dans la formation du gel géopolymérique. Comme tout composé basique et en raison de son caractère corrosif, la manipulation de la solution de silicate de sodium doit se faire en prenant des précautions.

1.13. Matériaux précurseurs solides

En général, tout matériau aluminosilicate possédant une phase réactive peut être activé entrant une large gamme de matériaux susceptibles d'être activés, dont les sous-produits industriels et les cendres volcaniques (pouzzolanes artificielles), les argiles calcinées ou non calcinées et les pouzzolanes naturelles [40].

1.13.1. Le métakaolin

Le métakaolin, matériau naturel riche en silice et en alumine, est obtenu à partir de la calcination (autour de 700°C) du kaolin brut qui contient de la kaolinite comme minéral principal. C'est un matériau amorphe métastable avec une grande réactivité. Sa réaction avec des solutions alcalines entraine la formation d'un géopolymère avec des performances mécaniques élevées.

L'activation alcaline du métakaolin est basée sur la rupture des liaisons covalentes Si-O-Si, SiO-Alet Al-O-Al due à la concentration élevée d'ions OH^- dans le milieu conduisant au passage en solution des ions aluminates et des silicates formant des groupements Si-OH et Al-OH. La condensation de ces espèces chimiques entraine la formation d'un gel d'aluminosilicate amorpheaux DRX couramment nommé NASH (Na2O-Al2O3-SiO2-H2O).

De nombreuses études portant sur l'activation alcaline du métakaolin avec différents activateurs ont été réalisées [41]. Selon Alonzo et al.les caractéristiques physico-chimiques des géopolymères à base de métakaolin dépendent de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la teneur en silice dissoute, la température de maturation, la nature et la concentration de l'activateur, la composition chimique et minéralogique du métakaolin.

1.13.1.1. Influence de la teneur en silice

Monzó et al ont déterminé l'effet de la quantité de silice soluble dans la solution d'activation (rapport molaire SiO2/Na2O égal à 0,19 et 0,69, MK-DNW1 et MK-DNW2) à différentes températures de maturation (85°C (C1), 150°C (C2) et 200°C (C3)) sur les caractéristiques physico-mécaniques et minéralogiques et sur la microstructure des produits formés par activation alcaline du métakaolin[42]. Le métakaolin a été activé avec

NaOH (MKDN) et avec silicate de sodium MK-DNW1etMK-DNW2.LaFigure1. 10Montre les résultats de la résistance mécanique à la compression du matériau géopolymères (à24heures).Dans tous les cas, il est à note que, quelle que soit la température de durcissement, la matrice avec un teneur plus élevée en silice soluble(MKDNW2 soit SiO2/Na2O=0,69))est celle qui a la résistance à la compression la plus élevée.

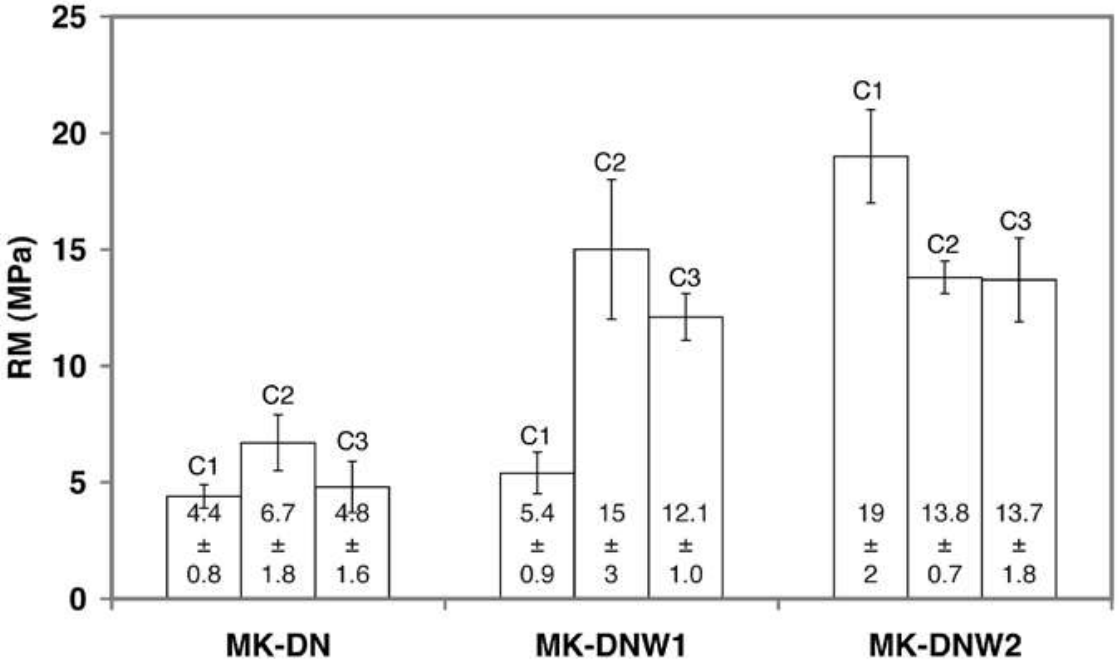


Figure1. 10.Résistance mécanique à compression en fonction du processus de durcissement et de la composition de la matrice [42]

1.13.1.2. Influence de la température de maturation

Selon [Alonso et Palomo, 2001et Monzó et al. [42, 43]la température accélère l'activation alcaline d'un mélange solide de métakaolin et d'hydroxyde de sodium entrainant une formation plus rapide (accélération du processus de polymérisation) du produit final.

[Alonso et Palomo ont étudié l'activation alcaline de métakaolin avec du $Ca(OH)_2$ à différentes températures par conduction calorimétrique [41-43]. Ils ont attribué l'allure des courbes calorimétriques à la dissolution, la précipitation des phases aluminosilicates amorphes, et la formation de phases de zéolithe. Ils ont aussi observé que la cinétique de la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée.Par contre, une température trop élevée peut fragiliser la structure et diminuer les performances mécaniques du géopolymère (Figure 1.11). Ceci serait sans doute lié à la perte d'une partie de l'eau de cohésion, ce qui suggère la nécessité de maintenir de petites quantités d'eau structurelle pour réduire l'apparition de fissures et maintenir l'intégrité structurelle du matériau. En outre, une température excessivement élevée accélère la cinétique de réaction en favorisant la cristallisation de zéolithes au détriment de la quantité de gel NASH [42].

1.13.1.3. Influence de la concentration d'hydroxyde de sodium

Des études réalisées par Torgal et al., 2011] ont montré que l'augmentation de la concentration d'hydroxyde de sodium permet une augmentation de la résistance à la compression, mais cela se produit seulement au-delà de 7 jours de durcissement et la maniabilité du mortier diminue avec l'augmentation de la concentration d'hydroxyde de sodium[44]. Des concentrations élevées de la solution alcaline augmentent le pH, ce qui entraine une augmentation de la dissolution et de la solubilité des résidus minéraux d'aluminosilicate. Une quantité suffisante d'ions positifs (tels Na^+) sont donc disponibles pour équilibrer la charge négative des groupements aluminates. Par contre, un excès en sodium (en raison de l'augmentation de la concentration de l'activateur) peut conduire à la cristallisation de sodalite, ou faujasite, qui a un effet négatif sur le développement de la résistance [45].

1.13.1.4. Influence du rapport molaire silicium/aluminium (Si/Al)

Le mécanisme de durcissement d'un liant aluminosilicate obtenu par activation alcaline implique la dissolution de la silice et de l'alumine, en présence d'hydroxyde de sodium suivie par la précipitation du silicate de calcium hydraté ou de gel silicoaluminate alcalin selon le matériau activé [46]. La résistance d'un matériau géopolymérique est fortement dépendante des rapports molaires Si/Al et Na/Al du matériau. La présence de silice soluble dans la solution d'activation conduit à la formation de gels de rapport Si/Al plus élevé et par conséquent, à la diminution de la vitesse de la formation de zéolite, facteurs qui ont un effet positif sur la résistance mécanique [45-47].

1.13.2. Laitiers de haut fourneau

L'addition du laitier de haut fourneau au ciment présente un intérêt économique dans l'industrie du ciment et un intérêt technique dans le domaine de la construction. Le coût énergétique de ce sous-produit est pratiquement nul, néanmoins il requiert un peu plus d'énergie de broyage que le clinker.

Le laitier granulé de haut fourneau s'obtient par refroidissement brusque par un courant d'eau (jet d'eau), ce qui permet de freiner le processus de cristallisation et d'obtenir ainsi, un matériau vitrifié et granulé. Ce mode de refroidissement transforme le laitier liquide en un granulat fin (procédé ou mode de granulation du laitier) à grains déchiquetés de dimensions inférieures à 5 mm, qui sera utilisé comme ajout au liant ou comme liant hydraulique. La composition chimique du laitier de haut fourneau (laitier granulé) est proche de celle du ciment Portland ordinaire (CP), ce qui permet d'envisager son emploi en qualité de liant comme ajout cimentaire (clinker + laitier)[12]. Les facteurs déterminants de l'hydraulicité du laitier granulé (matériau hydraulique latent) sont : l'état vitreux, l'indice d'hydraulicité et les principaux constituants : le C2S et le C_2AS. Cependant, une simple addition d'eau au laitier n'est pas suffisante pour induire une réaction hydraulique. Le laitier doit être activé avec un composant de base qui augmente le pH à un niveau satisfaisant. En règle générale, dans l'utilisation classique du laitier en remplacement du ciment Portland, le ciment alcalin joue le rôle d'activateur du laitier. Des ions hydroxyles OH^-, coupent les liaisons Al-O et Si-O. Sa combinaison avec Ca^{2+}dans la solution conduit à la formation de silicate de calcium hydrate (CSH), de l'aluminate tétracalcique hydraté, de l'éttringite, et du Ca(OH)2 qui va disparaître pour les teneurs élevées en laitier [12]. Les structures des différents produits d'hydratation du laitier sont tout à fait différentes de

celles obtenues dans le cas de l'hydratation du ciment Portland pur. L'étude de la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide de^{27}Al a révélé un phénomène de substitution forte dans la chaîne de silicate indiquant la présence de N-A-S-H [39, 48].L'aluminium pourrait également s'incorporer dans le réseau du C-S-H pour donner le C-A-S-H. L'activateur basique détruit la structure cristalline du laitier et dégage, dans la solution d'eau/laitier, différents éléments nécessaires pour la formation des produits d'hydratation.

1.13.2.1. Effet des activateurs alcalins

Escalante-García et al ont étudié les produits d'hydratation et la réactivité des laitiers de haut fourneau avec différents activateurs. Les activateurs utilisés sont NaOH, une solution de silicate de sodium (ou water glass, WG) et un mélange des trois composés Na2CO3, Na2SO4et Ca(OH)2[49]. D'après ces auteurs, le NaOH semble plus efficace que les autres activateurs, carson utilisation donne les meilleures propriétés mécaniques à jeune âge et à long-terme. Le silicate de sodium est de loin l'activateur qui donne des résultats moins intéressants ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus par d'autres auteurs tels [Fernández-Jiménez et al.,1999][50]. Cette différence serait liée au rapport molaire SiO2/Na2O qui serait trop élevé et du pH plus faible dans le cas étudié par [Escalante-García et al., 2003] qui a utilisé la solution de silicate sans ajout de NaOH rendant ainsi les espèces silicates moins réactives. En effet, l'efficacité de la solution de silicate de sodium réside dans la réactivité des espèces en solution et du pH qui ne sont possibles que par ajout supplémentaire d'un hydroxyde alcalin pour diminuer le rapport SiO2/Na2O et augmenter le pH de la solution[49]. Ce qui a pour conséquence, la formation de petites espèces silicatées (monomères) plus réactives chargées négativement par rupture des liaisons Si-O-Si des oligomères (polymères).Un autre paramètre important dans le cas de l'activation du laitier est le rapport molaire Si/Al[49].

1.13.3. Cendres volantes

Les cendres volantes sont des sous-produits qui proviennent des centrales thermiques au charbon. Les centrales au charbon sont connues pour générer d'importantes quantités de CO2, un des principaux gaz à effet de serre (GES). Selon le type de charbon (anthracite, bitumineux, lignite), le type de brûleur et les conditions d'opération, la combustion produira également diverses quantités d'oxyde d'azote et de soufre, de même que des résidus minéraux dont la majeure partie s'échappe avec les gaz de combustion : la cendre volante.

Les particules minérales entraînées avec les gaz de combustion sont issues de la fusion des minéraux cueillis avec le charbon lors de l'extraction minière de ce dernier : mort terrain, gangue, inclusions minérales dans le charbon. La fusion de matières minérales effectuée à haute température génère des particules très fines et de forme sphérique obtenues par un processus de refroidissement rapide. Les cendres volantes se composent pour l'essentiel de silicium, d'aluminium et d'oxyde de fer, les principales composantes de l'écorce terrestre. Parleur composition chimique et leur réactivité, ces particules s'apparentent à des particules de ciment Portland, celui utilisé dans la construction d'ouvrages ou d'infrastructures en béton. Dans l'activation alcaline des cendres volantes le principal produit de réaction obtenu est un gel aluminosilicate amorphe avec une structure

tridimensionnelle similaire au gel obtenu dans le cas du métakaolin. Le type et la concentration de l'activateur utilisé, ainsi que les conditions de maturation des matériaux et l'origine des matières premières sont des variables qui affectent le développement microstructural des géopolymères.

1.13.3.1. Effet de la nature et de la concentration de l'activateur

[Somna et al.ont étudié la formation de géopolymères par l'activation à température ambiante des cendres volantes avec NaOH. Selon ces auteurs, l'augmentation de la concentration de NaOH entraine une augmentation des résistances mécaniques de la pâte. Une nette augmentation de 7 à 23 MPa de la compression à 60 jours, peut être observée lorsque la concentration de NaOH augmente de 4,5 à 9,5M[51]. Une résistance maximale de 25,5 MPa à 60jours a été obtenue avec une concentration de NaOH de 14M. Cependant, une forte augmentation de la concentration au-delà de cette valeur a tendance à décroitre les performances mécaniques des géopolymères. Lorsque la concentration en OH^- est suffisamment élevée, la dissolution de la cendre volante est accélérée, mais est entravée par des réactions de polycondensation [52]. Une augmentation de la concentration en alcali augmente la résistance des géopolymères, toutefois, un excès en ions hydroxydes cause la précipitation prématurée de gel d'aluminosilicate à jeune âge, conduisant à la formation de géopolymères moins résistants.

Dans une autre étude Palomo et al., portant sur l'activation des cendres volantes avec différents activateurs (KOH, NaOH et solution de silicate de sodium), il a été montré que l'activation avec l'hydroxyde de potassium donne des résultats moins intéressants que l'hydroxyde de sodium, liés sans doute à la grande taille et à la réactivité plus faible du potassium[53, 54]. Selon ces auteurs, l'ajout d'une petite quantité de silicate de sodium à la solution d'activation conduit à l'obtention d'une microstructure dense et plus compacte. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Palomo et Fernández-Jiménez, 2011[54] qui ont montréque les activateurs contenant une certaine quantité de silice soluble sont capables d'améliorer la réactivité des cendres ou même stimuler une plus grande polymérisation (riche en silice)conduisant à l'obtention d'un produit final plus compact et mécaniquement plus résistant.

Par ailleurs, plusieurs travaux de recherche montrent que les cendres volantes ont un énorme potentiel pour élaborer des bétons géopolymères. [Hardjito et al., 2004;Raijiwala et Patil, 2012; Kong et Sanjayan, 2010 ; Wongpa et al., 2010] ont montré que les bétons à base de cendre volante présentent une meilleure durabilité contre des milieux agressifs tels que les acides, les sulfates et l'eau de mer, par rapport aux matériaux traditionnels à base de ciment Portland[55-58].

L'augmentation de la réactivité chimique de(laitiers de haut fourneau, cendres volantes)passe par 3 étapes [2, 45, 47].

1. La dissolution des espèces solubles dans la phase alcaline
2. Une réorganisation et une diffusion des ions dissous avec la formation de petites structures coagulées,
3. La croissance et la condensation de ces structures pour former les produits hydratés.

L'incorporation d'alcalins contribue à augmenter le pH de la solution interstitielle. D'après l'étape N°01, il est donc compréhensible qu'une activation alcaline puisse accentuer la

dissolution des phases siliceuses dans les laitiers (système Si-Ca), siliceuses et alumineuses dans les cendres volantes et les métakaolin (système Si-Al) puisque cette dissolution est largement accentuée avec l'augmentation du pH au-dessus de 12,5[59].
Des études ont montré l'efficacité d'activateurs alcalins sur l'accentuation de la pouzzolanicité des laitiers et des cendres et l'amélioration de la résistance au jeune âge de la matrice cimentaire résultante [56, 60]
D'après Shi et al., 2006, les propriétés des activants qui contiennent du sodium et du potassium sont très similaires, mais contrairement aux produits à base de potassium[38], les activants NaOH, Na2CO3, Na2O.SiO2 et Na2SO4,… sont les plus largement disponibles et commercialisés. Les activants ne sont pas de simples catalyseurs permettant le déroulement des réactions mais également des réactifs entrant dans les réactions de la formation des hydrates[61].

L'utilisation d'eau alcalinisée à la place de l'eau pure permet d'augmenter la solubilité du laitier et donc d'accélérer l'hydratation de ce dernier. En effet, la précipitation des hydrates à partir des ions passés en solution sera plus rapide avec des concentrations plus fortes en solution[62].

L'évolution dans le temps de l'hydratation de laitier activé par Na2CO3 est présentée :

- 20 minutes : précipitation de CaCO3 cristallisé à la surface des grains de laitier.
- 2 heures : précipitation plus importante de CaCO3 et C-S-H. L'attaque par OH^- est encore possible[63].
- 1 jour : les grains sont presque entièrement recouverts par C-S-H ayant la morphologie « Foil-like » courante.
- 3 jours : la structure est encore plus dense avec présence de C-S-H et C3A.CaCO3.12H2O mis en évidence par DRX.

De récentes recherches Redden et Neithalath, 2014 ont confirmé la formation d'un gel de silicate de sodium lorsque la poudre de verre est activée avec NaOH à la différence du gel NASH formé lorsque 50% de poudre de verre est remplacé par la cendre volante[64]. Ceci est dû à l'absence d'aluminium dans la poudre de verre. Les gels de silicate de sodium présentent des problèmes de lixiviation des alcalis lorsqu'ils sont exposés à des conditions de murissement humide qui introduisent une faiblesse dans la structure du gel. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Cyr *et al.*, 2012 qui ont corroboré que la durabilité des géopolymères à base de poudre de verre est affectée par la cure humide, probablement par le manque d'aluminium[35, 65].

Le temps de prise de pâtes de laitier activé par Na2CO3, NaOH et du silicate de sodium (de module n = 3,35 et n = 0,9) ne semble pas être affecté jusqu'à une finesse Blaine du laitier de 530m²/kg. L'activation par Na2CO3 permet d'obtenir un temps de prise d'environ 100 minutes, soit plus que l'activation par NaOH et le silicate de sodium de module n = 0,9.

Dans le système MK/chaux, [40, 66] montre que la soude et le carbonate de sodium entraînent plus rapidement la période de prise et raccourcissent cette dernière significativement, par comparaison au sulfate de sodium.
Dans un système pouzzolane naturelle-chaux, le sulfate de calcium accélère très peu la prise en comparant avec le mélange de référence [67]

L'accélération de la prise est observée dans des mortiers de laitier (mortier contenant du laitier) lorsqu'ils incorporent de la soude ou du carbonate de sodium, par comparaison avec le mortier de ciment seul [68] montre des augmentations significatives de la consistance des mélanges frais lorsque du silicate de soude est utilisé et dans ce cas, l'accélération de la prise est la plus importante ; il attribue le changement de rhéologie à la présence des anions SiO_3^{2-} introduits en solution et qui viennent s'ajouter aux silicates du laitier.

Une accélération de la prise est pareillement constatée sur des combinaisons clinker/laitier en présence de sulfate de calcium [69]. Ces auteurs montrent que l'augmentation de la quantité de l'activant peut accentuer l'apparition précoce de la prise. Cela est confirmé par [40, 66]avec la soude (Figure1.11).

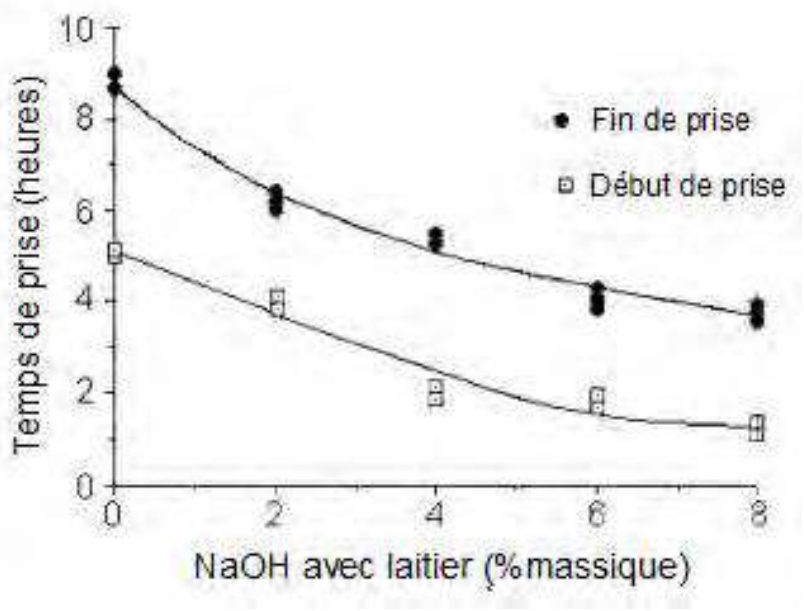


Figure1.11.Effet du dosage de NaOH sur le temps de prise d'un mélange contenant 50% ciment et 50%laitier [40, 66].

La résistance en compression de mortiers activés avec 6 % (en masse de Na2O) de soude, de carbonate de sodium et de silicate de sodium a été étudiée par [40], la montée en résistance est donnée jusqu'à 180 jours, à court et long termes, le mortier le plus résistant est celui activé par le silicate de sodium. Ses résistances sont plus élevées que celles du mortier de ciment pris en référence. L'activation par le carbonate de sodium donne des performances du même ordre de grandeur que la référence à base de ciment Portland. Par contre, l'activation par la soude confère des performances relativement faibles à toutes les échéances de mesure. Des chercheurs, [53] ont élaboré des bétons à base de cendres volantes activés avec du NaOH et une solution de silicate de sodium à différentes températures et temps de maturation. Des matériaux présentant des propriétés spéciales (monobloques, revêtements résistants au feu…) ont été obtenus. Ces matériaux développent des résistances mécaniques élevées dans une période de temps relativement court (30MPa après 6 heures à 95°C et 40MPa à 115°C).

[Cyr *et al.*, 2012] ont élaboré des géopolymères à base de poudre de verre utilisant comme activateurs alcalins le NaOH et le KOH avec des concentrations de 1, 5 et 10M. Ils ont montré qu'une activation thermique de 40-60°C était nécessaire pour développer des propriétés mécaniques et des résistances en compression allant jusqu'à 60 MPa ont pu être obtenues pour des géopolymères activés avec KOH 5 mol et une température d'activation thermique de 40°C[65]. D'autres auteurs comme [Lin *et al.*, 2012] ont étudié aussi le potentiel de l'utilisation de la poudre de verre électronique comme remplacement jusqu'à 40% du métakaolin pour l'élaboration de géopolymères[70]. Leur étude est basée sur l'effet des rapports SiO2/Na2O et solide/liquide et du taux de remplacement de poudre de verre par métakaolin sur la résistance à la compression. Les résultats démontrent la possibilité de l'utilisation de la poudre de verre pour la fabrication de géopolymères. Puisque des géopolymères composés de 10% de poudre de verre et de 90% de métakaolin présentant des résistances à la compression de 46,9, 61,8 et 62 MPa à 1, 28 et 60 jours respectivement, ont pu être développés.

Deux méthodes d'introduction des activant dans les mortiers sont testé. La première méthode consiste à l'ajout directement dans le liant (ciment seul ou ciment plus métakaolin) de l'activant(s), la seconde méthode consiste à la dilution de l'activant dans l'eau pour avoir une solution activant(e).

- Préparation d'un mortier contient 75% de ciment avec 25% de métakaolin et 2M (4% de poids de liant) d'hydroxyde de sodium NaOH.

Selon les résultats présentés, l'utilisation de la solution activante préparée d'après la dissolution d'un activant dans l'eau a un effet néfaste sur la résistance au jeune âge pour la plupart des activants utilisés. L'hydroxyde de potassium (KH) ne se mélange pas correctement dans le solide (liant) à cause de sa forme non poudreuse, mais il est dissout dans l'eau pour former la solution de KOH qui correspond à la concentration visée dans le mortier. Cet activant n'a aucun effet sur la réactivité du métakaolin.
Cet effet néfaste apparait aussi lors de l'utilisation des autres activants (Na2SO4, K2SO4, K2CO3, Na2CO3…) dans l'eau, d'après les résultats des tests de maniabilité (temps d'écoulement du mortier) et de résistance mécanique à la compression des mortiers étudiés.[2]

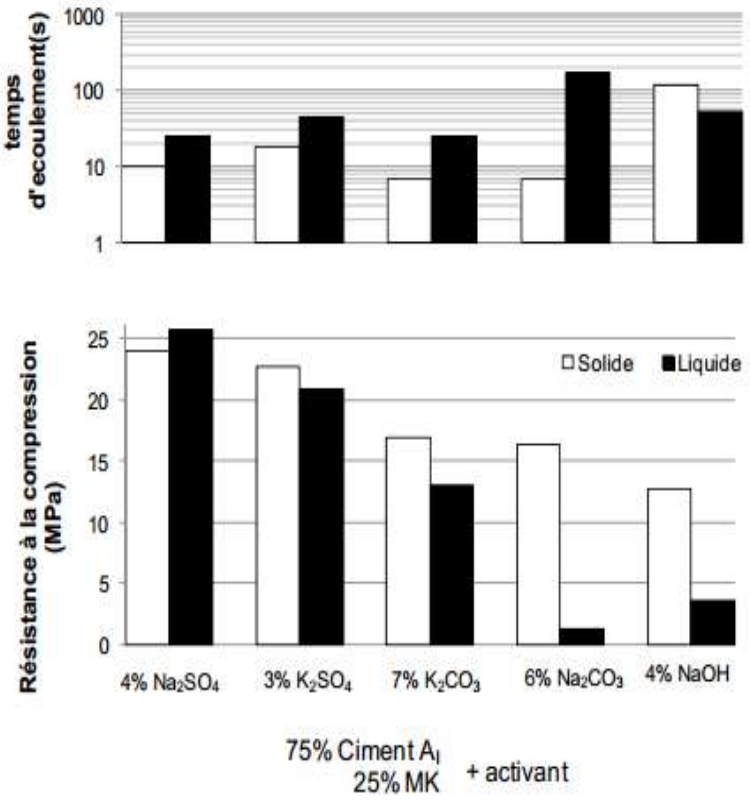


Figure1.12. Résistance à la compression (24h) et le temps d'écoulement de mortiers contenant des activants soit dissous dans l'eau de gâchage, ou utilisés comme poudre mélangée avec le liant.

Les résultats de la Figure1.9, montrent que l'introduction de l'activant dans l'eau sous forme d'une solution entraine soit une chute de la résistance à la compression et une chute de la maniabilité soit un effet semblable à l'introduction dans le solide comme pour le cas des sulfates de sodium NS et de potassium KS. On constate qu'il est préférable d'ajouter l'activant directement dans le solide, qui est plus pratique aussi pour l'industrie. L'utilisation de la solution activante n'apporte aucun avantage, en plus il faut dissoudre l'activant avant de l'utiliser.

L'amélioration de la maniabilité des mortiers à l'aide de superplastifiants pour faciliter la mise en place et ainsi pour éviter la création d'une porosité néfaste au développement des résistances. En effet, le temps d'écoulement au maniabilimètre LCL est fortement affecté par l'ajout d'hydroxydes alcalins NaOH.

Tableau1. 4. Maniabilité de mortiers avec et sans NaOH

Mélange	Temps d'écoulement	Mélange	Temps d'écoulement
100% A_l	2s	100% A_l+4% NaOH	100s
75% A_l	7s	74% A_l+25% MK+4% NaOH	125s

Sur la base des résultats obtenus du tableau 1.4, la concentration en NaOH influence peu les résultats même s'il y a une amélioration (légère) avec la baisse de concentration ;

L'ajout d'un superplastifiant, même s'il améliore grandement la rhéologie des mortiers, ne permet pas de mettre en évidence une quelconque action d'activation du NaOH, puisqu'aucun gain de résistance n'est obtenu à 24h.

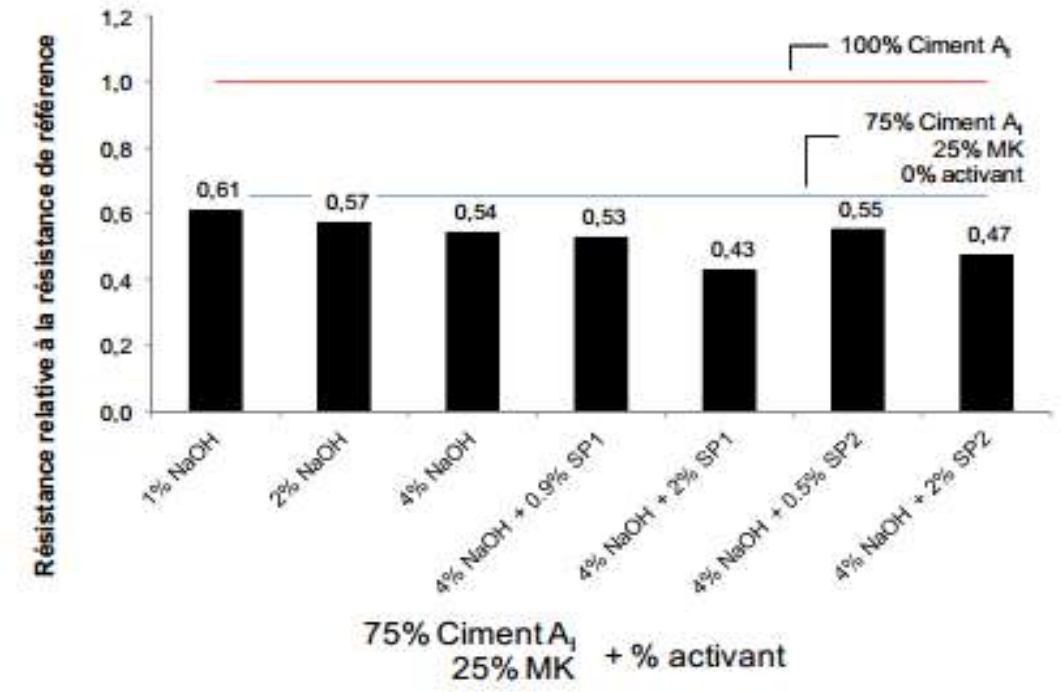


Figure1.13. Résistance relative à 24h par rapport à la résistance de référence (100% ciment) de mortiers contenant différentes concentrations en NaOH et en superplastifiants. Comparaison aux mortiers sans activants.

De Silva et Glasser rapportent que le système MK/chaux activé avec de la soude ou du sulfate de calcium présente par rapport au mélange non activé, des résistances plus élevées jusqu'à 28 jours et plus faibles à 90 jours et à 180 jours[71]. Les mélanges activés présentent néanmoins une augmentation de résistance jusqu'à 180 jours. Ces résultats sont confirmés par Jiang [40, 66] à l'échéance de 28 jours : la soude et le sulfate de calcium augmentent la résistance, en particulier NaOH. Le même auteur montre que le carbonate de calcium n'a pas d'effet sur la résistance à 28 jours. Shi et Day Shi et Day, 1993a, 1993b, rapporté par Shi, 2001 montrent aussi une augmentation des résistances à tous les âges dès lors que le système pouzzolane (80%) /chaux (20%) est activé avec 4% de sulfate de sodium [59, 72, 73].

Marciano et Bettagin montrent que, sur mortier incorporant des ciments au laitier avec activant, les performances sont systématiquement plus élevées à un jour, plus faibles dès 7 jours, par rapport aux performances du mélange de référence (Figure I- 18). Il apparaît que les sulfates alcalins sont les activants les plus efficaces, à savoir qu'ils permettent les meilleures résistances à 1 jour, et qu'ils limitent la baisse ou conservent le niveau de résistance à 28 jours. Au contraire, Singh et al [Singh et al., 2001] rapportent une amélioration des résistances lorsque 4% de sulfate de sodium sont ajoutés à un mélange contenant 50% de laitier et 50% de clinker[69].

A travers cette étude bibliographique, on va proposer un protocole expérimental pour la réactivation des ciments périmés, à savoir le broyage à une finesse semblable au ciment témoin, différentes températures de calcination, l'utilisation d'un activateur alcalin avec plusieurs pourcentages, et la combinaison de ces procédés d'activations.

CHAPITRE II

Etude expérimentale

Chapitre 2 : Etude expérimentale

Dans ce chapitre, une description détaillée sur les essais expérimentaux, la préparation des mélanges et des variables d'études sont exposés. L'étude expérimentale a été réalisée au niveau du Hall de technologie; laboratoire matériaux de construction et béton de l'Université YAHIA FARES de MEDEA.

2.1. Matériaux

2.1.1. Ciment hydraté

Le ciment utilisé est le CEM I 42.5N présenté dans la figure 2.1, il a été conservé au niveau du laboratoire dans un milieu ambiant pendant une année d'environ pour assurer une pré-hydratation de ce dernier.



a/ciment utilisé en sac b/ciment utilisé en poudre

Figure 2.1. Ciment hydraté utilisé

2.1.2. Ciment témoin

Le ciment témoin utilisée est un ciment Portland composé CEM II/A 42.5, caractérisé par une résistance minimale à la compression à 28 jours est de 42,5 MPa, produit par la cimenterie de Chlef conformément à la norme NA 234. La composition chimique et minéralogique de ce type de ciment est résumée dans le tableau 2.1.

Tableau 2. 1.Composition chimique

Eléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Cl^-	PAL
Teneur%	18.57	4.63	3.34	61.08	1.16	0.71	0.4	2.64	0.017	6.69

2.1.3. Le sable

Le sable utilisé dans cette étude est un sable normalisé CEN EN 196-1.

Carartérisé par une densité relative de 2,64Mg/m3EN 197-6un module de finesse de 2.6, la figure 2.2. Présente la courbe granulométrique de ce type de sable[1].

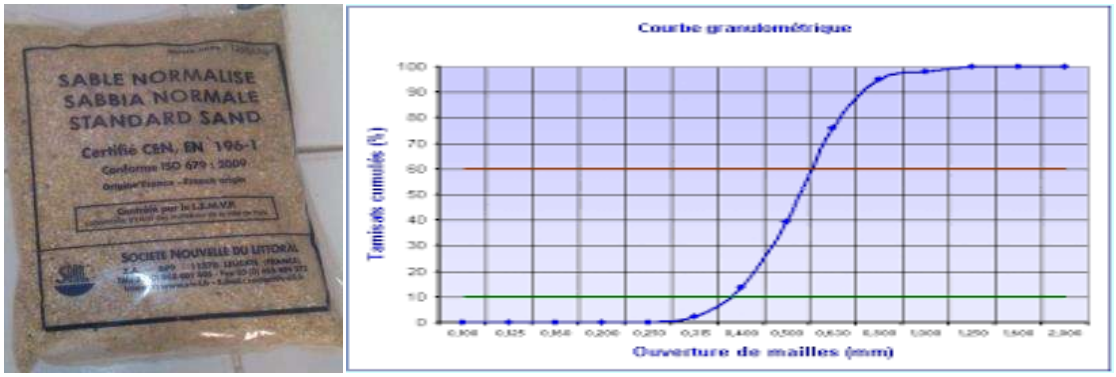


Figure 2.2. Sable normalisé

Tableau 2. 2. Caractéristiques de sable normalisé EN 196-1[5] :

	Date mesure	Valeur ponctuelle	Valeur min	Valeur max
Masse volumique réelle (Mg/m3) EN 1097-6	novembre-11	2,64		
Absorption eau (%) EN 1097-6	novembre-11	0,2		
Module de finesse (%) EN 12620	novembre-11		2,6	2,7
Ecoulement sable (s) EN 933-6	novembre-11	28		
Teneur en eau (%)	janvier-17		0,02	0,07
	février-17		0,01	0,07
	mars-17		0,03	0,07
Teneur en chlorure (ppm)	janvier-17		< 50	
	février-17		< 50	
	mars-17		< 50	
Teneur en silice (% SiO2)	janvier-16	98,05		
Teneur alumine (% Al2O3) ISO 29581-2	janvier-16	0,54		
Teneur fer (% Fe2O3) ISO 29581-2	janvier-16	0,07		
Perte au feu 950 °C (EN 196-2)	janvier-16	0,16		

2.1.4. Eau de gâchage

L'eau de gâchage utilisée dans cette étude est l'eau du robinet, utilisé à une température comprise entre 10 et 22°C.

2.1.5. Hydroxyde de sodium (NaOH)

L'activateur alcalin utilisé dans cette étude, est un hydroxyde de sodium (NaOH) avec plusieurs concentrations de 4,6 et 8% par rapport au poids de ciment poids de ciment, l'hydroxyde de sodium est utilisé sous forme de solution aqueuse.



Figure 2.3. Hydroxyde de sodium

Il présente une composition chimique de 97% en NaOH, 1% en carbonate de sodium et le reste est un mélange de chlorures, de phosphates, de sulfates, etc…(Voir fiche technique dans l'annexe A).

Tableau 2. 3. Propriété chimiques

Formule brute	Masse molaire	pKa (constante d'acidité)
NaOH	39,9971 ± 0,0004 g/mol H 2,52 %, Na 57,48 %, O 40 %.	base forte

Tableau 2. 4. Propriétés physiques

T° fusion	T°ébullition	solubilité	Masse volumique	Pression de vapeur saturante
318 °C	1 390 °C	Dans l'eau à 20 °C : 1 090 g·l^{-1}	2,1 g·cm^{-3}	0,13 kPa à 739 °C 2,67 kPa à 953 °C 13,3 kPa à 1 111 °C 53,3 kPa à 1 286 °C

Propriétés otiques

Indice de réfraction **:** 1,357**.**

2.2.Protocole expérimental

2.2.1 Activation du ciment hydraté

Notre travail consiste à traiter le ciment hydraté par deux procédés résumés comme suit :

2.2.1.1 Calcination

Une fois les ciments sont réceptionnés, ils sont disposés dans un four à moufle à dans différentes températures de calcination 400, 600 et 800.



Figure 2.4. Calcination des ciments hydratés

2.2.1.2 Broyage

La figure 2.5.Montre les étapes de broyage de différentes ciment utilisés afin d'avoir une finesse entre 3400 et 3500 g /cm², comparable à la finesse du ciment témoin de 3450 g/cm².



Figure 2.5. Broyage des ciments hydraté

2.2.2 Caractérisation physique des pâtes de ciments

Les ciments utilisés dans cette étude, sont caractérisés conformément aux normes EN196-1/ EN196-3.

2.2.2.1. Composition chimique des ciments par infrarouge (FTIR)

Protocole

La spectroscopie infrarouge La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule[74]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée[75].

Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul.

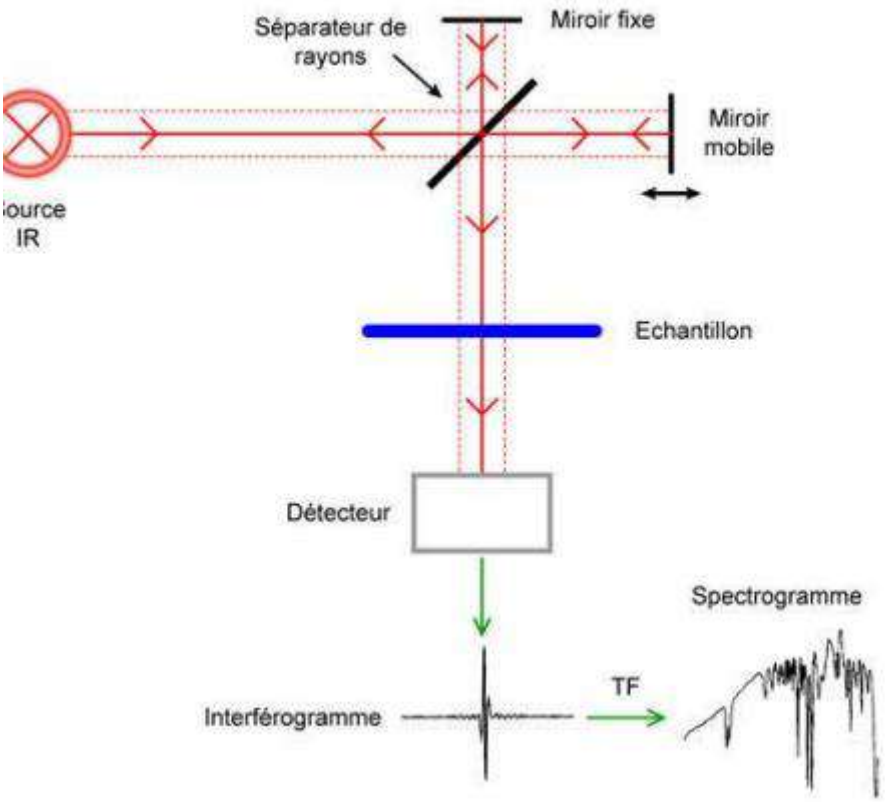


Figure : schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Préparation de l'échantillon en pastille de KBr

L'échantillon est déposé d'ans un moule puis semis a une très forte pression dans une presse hydraulique .il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille.

Acquisition des spectres d'absorption FTIR

Le porte d'échantillon contentent la pastille KBr est placé dans le compartiment de mesure du spectro sur le trajet de fiscaux incident. Le signale enregistré par le détecteur du spectro prend en compte, non seulement l'absorption du rayonnement l'IR par le produit à étudier, mais aussi par l'air présente dans le compartiment de mesure et éventuellement par le KBr s'il n'est pas complètement anhydre.il faut donc enregistrer un spectre de bruit de fond de l'air éventuellement d'une pastille de KBr pure), qui sera ensuite soustrait du spectre obtenu avec la pastille contentent l'échantillon. Ce la permit de se débarrasser des absorptions parasites. Les spectres sont enregistrés en transmutantes. Les spectres de chaque type de ciment seront présentés dans la partie des ANEXES.

2.2.2.2. Consistance normale (EN 196-3) :

La pâte de ciment est essentiellement constituée d'eau et de ciment, vis-à-vis de ces deux éléments sa composition est définie par le rapport E/C. Dans ce rapport E et C représentent les concentrations d'eau et de ciment exprimées en masse pour un volume unité de pâte. La consistance de la pâte caractérise sa plus ou moins grande fluidité. Un essai normalisé permet d'apprécier cette consistance.

L'essais de consistance est effectué avec l'appareil de Vicat conformément à la norme EN196-3, la consistance est évaluée ici en mesurant L'enfoncement, dans la pâte, d'une tige cylindrique sous l'effet d'une charge constante. L'enfoncement est d'autant plus important que la consistance est plus fluide.la consistance évaluée de cette manière sera appelée « consistance Vicat ».



Figure 2.6.Consistance Vicat

La distance (d) caractérise l'aptitude de la consistance de la pâte étudiée. - Si (d) = 6mm ± 1mm, on dit que la consistance de la pâte étudiée est normalisée, (Consistance normalisée). - Si (d) n'atteint pas cette valeur (c.à.d. d > 7 mm ou d < 5mm), il convient de refaire l'essai avec une valeur différente du rapport E/C jusqu'à atteindre la valeur recherchée de la consistance.

2.2.2.3. Essai de prise (NF P15-473)

Dès que le ciment anhydre a été mélangé avec de l'eau, l'hydratation commence et les propriétés de la pâte ainsi obtenue sont évolutives dans le temps. Tant que cette hydratation n'est pas trop avancée la pâte reste plus ou moins malléable, ce qui permet de lui faire épouser par moulage la forme désirée. Mais au bout d'un certain temps, les cristaux d'hydrates prenant de plus en plus d'importance, le mélange a changé de viscosité et se raidit, on dit qu'il se fait priser.

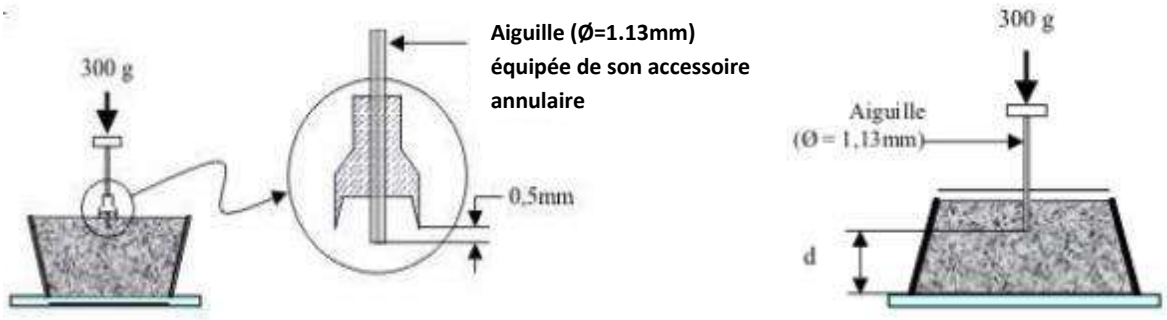


Figure 2.7. Détermination du temps de prise

Le début de prise correspond au moment où l'on observe une augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte, ce qui, dans la pratique, se mesure au moyen de l'aiguille normalisée (appareil de Vicat) et correspond au temps écoulé depuis le gâchage de la pâte jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance (d = 4 mm ±1 mm) du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment selon la norme NF P15-473. De même, la fin de prise correspond au moment où l'aiguille ne s'enfonce plus que de0, 5mm dans l'anneau.

2.2.3 Formulation de mortier normal

Les mortiers ont été préparés suivant la norme NF EN 196-1. Avec une gâchée qui comporte : 450± 2 g de ciment, 1350 ± 5 g de sable et 225± 1g d'eau. Le rapport E/C est égal à 0.5.

2.2.4 Optimisation du pourcentage du NaOH

L'optimisation du pourcentage du NaOH consiste à développer les meilleures caractéristiques du mortier à l'état frais pour assurer des performances meilleures à l'état durci. On a varié le pourcentage du NaOH de 4% à 8 %, avec un pas de 2%, en fixant le rapport E/C= 0,50.

La séquence de malaxage suit les étapes suivantes **:**

- Mélanger le sable normalisé avec le ciment à tester et l'eau dans proportions suivantes : 450 ± 2 g de ciment, 1350 ± 5g de sable normalisé et 225 ± 1 g d'eau.
- Avant d'être utilisé pour l'identification de caractéristique physique et/ou mécanique, ce mortier est malaxé pendant 4minutes conformément aux prescriptions de la norme :

- Introduire l'eau en premier dans la cuve du malaxeur ; y verser ensuite le ciment ; aussitôt après, mettre le malaxeur en marche à vitesse lente.
- Après 30 s de malaxage introduire régulièrement le sable pendant les 30s suivantes. Mettre alors le malaxeur à sa vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30s supplémentaires.
- Arrêter le malaxeur pendant 1 min 30 s. Pendant les 15 premières secondes enlever au moyen d'une raclette tout le mortier adhérent aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci.
- Reprendre ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 s.

Après cette séquence les mortiers obtenus, sont versées dans des moules prismatiques afin d'assurer une durée de cure de 28 jours conformément à la norme EN 196-1 et EN 196-2.[6, 28]

2.2.5 Maniabilité (NF P18-452et NF P18-437)

La maniabilité du mortier frais est déterminée à l'aide d'appareil de maniabilimètre LCL, il consiste en un boitier parallélépipédique métallique a des dimension connus, posé sur des supports en caoutchouc, équipé d'un vibrateur et muni d'une cloison amovible. Le mortier est introduit dans la partie la plus grande délimitée par la cloison et mis en place 4 couche, chaque couche étant soumise à6coups au moyen de la tige de piquage,4minute après la fin du malaxage la cloison est retirée, provoquant la mise en route du vibrateur et le déclenchement d'un chronomètre, sous l'effet de la vibration le mortier S'écoule, le chronomètre est arrête quand le mortier atteint un trait repère sur la paroi opposée du boitier, le temps « t »mis par le mortier pour s'écouler caractérise sa consistance

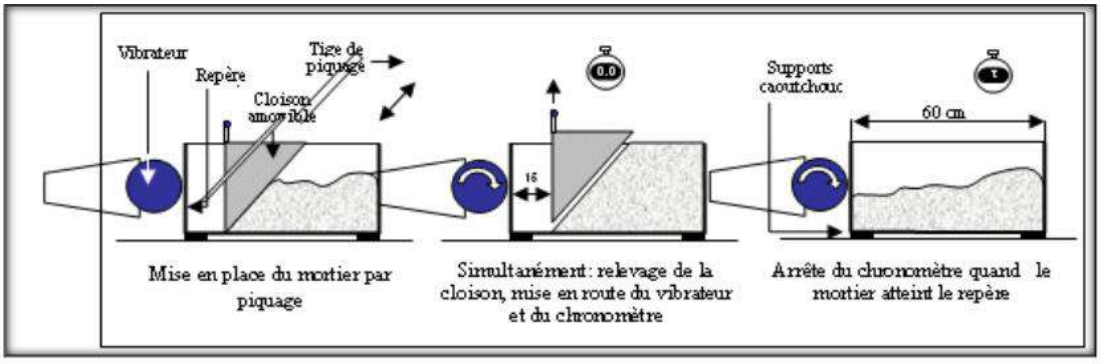


Figure 2.8. Principe de fonctionnement du maniabilimètre LCL

2.2.6 Préparation et Conservation des Eprouvettes

La préparation des éprouvettes (40X40X160 mm^3) du mortier normal effectuée selon la norme EN 196-1[28]**.**

Les éprouvettes sont de forme prismatique de section carré (40X40X160 mm^3). Elles doivent être moulées le plus vite possible après la confection du mortier. Le moule métallique à trois alvéoles et sa hausse étant fermement fixés à la table à choc, on introduit la première des deux couches de mortier. La couche est étalée uniformément en utilisant la

grande spatule puis serrée par 60 chocs. La deuxième couche est alors introduite, nivelée avec la petite spatule et serrée à nouveau par 60 chocs.
Le moule est enlevé de la table à choc, et après avoir retiré la hausse, on enlève l'excédent de mortier par arasage. La surface des éprouvettes est ensuite lissée.



Figure 2.9.Moulage et conservation des d'éprouvettes prismatiques.

Après le démoulage d'échantillons ont laissé pendant 24 heures pour sécher relativement, après cette période, nous mettons les échantillons, dans le bac d'eau à une température de 20±2°C.

2.2.7 Résistance Mécanique

La résistance à la compression a été mesurée selon la norme EN 196-1[28] par compression axiale pour demi-prisme d'éprouvettes prismatiques après rompre en flexion à l'âge de 28 jours, à l'aide d'une presse de capacité de 2000 KN (Figure 2.10). La résistance à la compression correspond à la contrainte moyenne d'écrasement de trois (03) demi-prismes des trois éprouvettes.

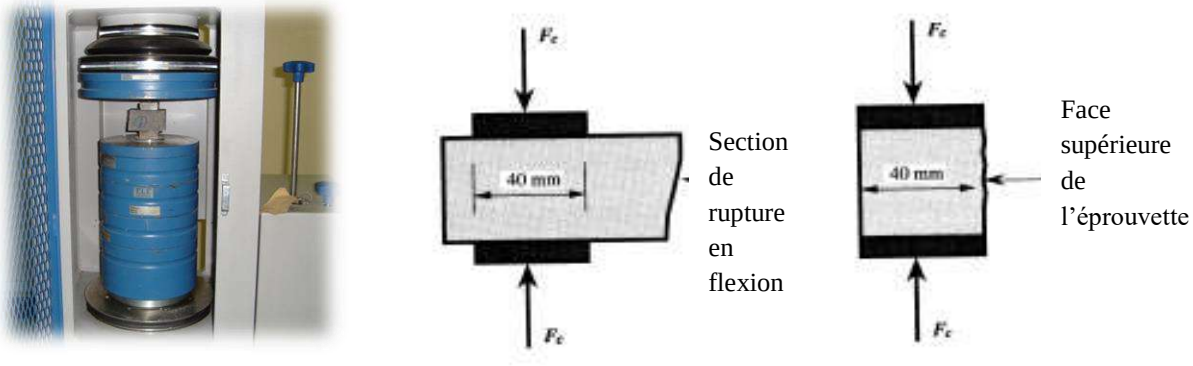


Figure 2.10.Essai de compression sur mortier

Si Fc est la charge de rupture, la contrainte de rupture vaudra : $\sigma_c = \frac{F_c}{a^2}$

Cette contrainte est appelée résistance à la compression et, si Fc est exprimée en newtons, cette résistance exprimée en MPa vaut :

$$f_{c28}\,(\text{MPa}) = \frac{F_c\,(\text{N})}{1600}$$

2.2.8 Absorption d'eau par capillarité (NE-13057)

Dans cet essai, on prend un morceau d'éprouvette de béton déjà séché dans une étuve ventilée à 105 °C, jusqu'au masse constante, après cette étape, les quatre faces latérales des éprouvettes sont couvertes par un film protecteur afin d'assurer que l'absorbation soit uniquement capillaire. Après le séchage de ces derniers on le pèse (m_0), ces éprouvettes sont à la suite introduite dans un bac remplis de 0.5cm d'eau, pendant 24 heures, l'essais consiste à peser les échantillons dans un intervalle de temps définie par la norme (15 min, 30 min ,1 h, 2 h ,4h ,24h). L'eau absorbée est exprimée par la différence (m_i- m_0).

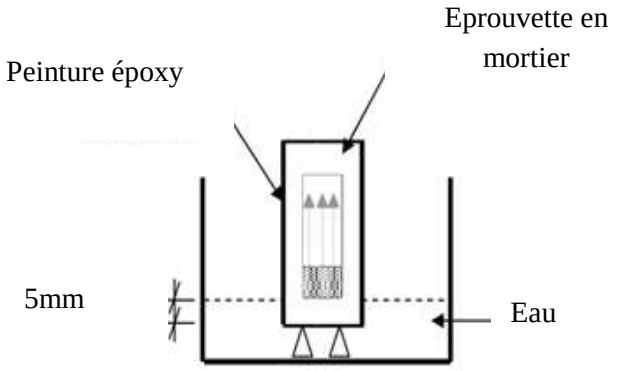


Figure 2.11.Essai d'absorption d'eau par capillarité sur mortier.

2.2.9 Porosité accessible à l'eau

a. Imbibition du corps d'épreuve :

Placer le corps d'épreuve dans un récipient étanche .une fois le récipient fermé, faire le vide jusqu'à ce que l'on atteigne une pression constante de 25 mbars ; maintenir ce vide pendant au moins 4h. Pour s'assurer que le dégazage des corps d'épreuve est terminé, déconnecter le récipient de la pompe à vide et vérifier à l'aide d'un manomètre que la pression ne remonte pas dans le corps d'épreuve.

Reconnecter le récipient à la lampe à vide et introduire progressivement l'eau d'immersion de façon qu'après 15minutes, le corps d'épreuve soit recouvert d'environ 20 mm d'eau. Maintenir cette pression réduite pendant 20h $\pm$ 1h à 20C°, puis déconnecter la pompe et ouvrir le récipient.

b. Détermination de la masse du corps d'épreuve immergé :

Suspendre le corps d'épreuve à l'aide d'un fil à partir du système de suspension de la balance hydrostatique et le peser complètement immergé dans une certaine quantité d'eau d'immersion contenue dans un bêcher. Mettre le point s'il est utilisé. On obtient ainsi la masse M_{eau} du corps d'épreuve immergé. La pesée doit être effectuée à 0,01 g prés. Déterminer la température de l'eau d'immersion.

c. Détermination de la masse du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air :

Extraire le corps d'épreuve de l'eau et l'essuyer rapidement et rapidement et soigneusement, à l'aide d'une éponge ou d'une ligne humide, afin de débarrasser des gouttelettes et du film superficiel d'eau, sans toutefois retirer l'eau des pores.

Peser immédiatement le corps d'épreuve dans l'air à 0,01 g prés. S'assurer que l'évaporation de l'eau d'imbibition ne provoque pas de perte de masse appréciable pendant les opérations de l'eau de pesées. On obtient, de cette manière, la masse M_{air} du corps d'épreuve imbibé.

d.Détermination de la masse du corps d'épreuve sec :

Sécher le corps d'épreuve à 105 ± 5C° jusqu'à masse constante, c'est-à-dire jusqu'à ce que deux pesées successives, avant et après un séjour de 24 h à l'étuve, ne différent pas de plus de 0,05 %.

Avant chaque pesées, placer l'éprouvette dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante. Les pesées doivent être effectuées à 0,05 g prés.

La masse ainsi déterminée est la masse de l'éprouvette sèche (M_{sec})

La porosité accessible à l'eau, ε,exprimée en pourcentage en volume, est donnée par l'équation[76] : **Livre GRAN Dubé 383-384**

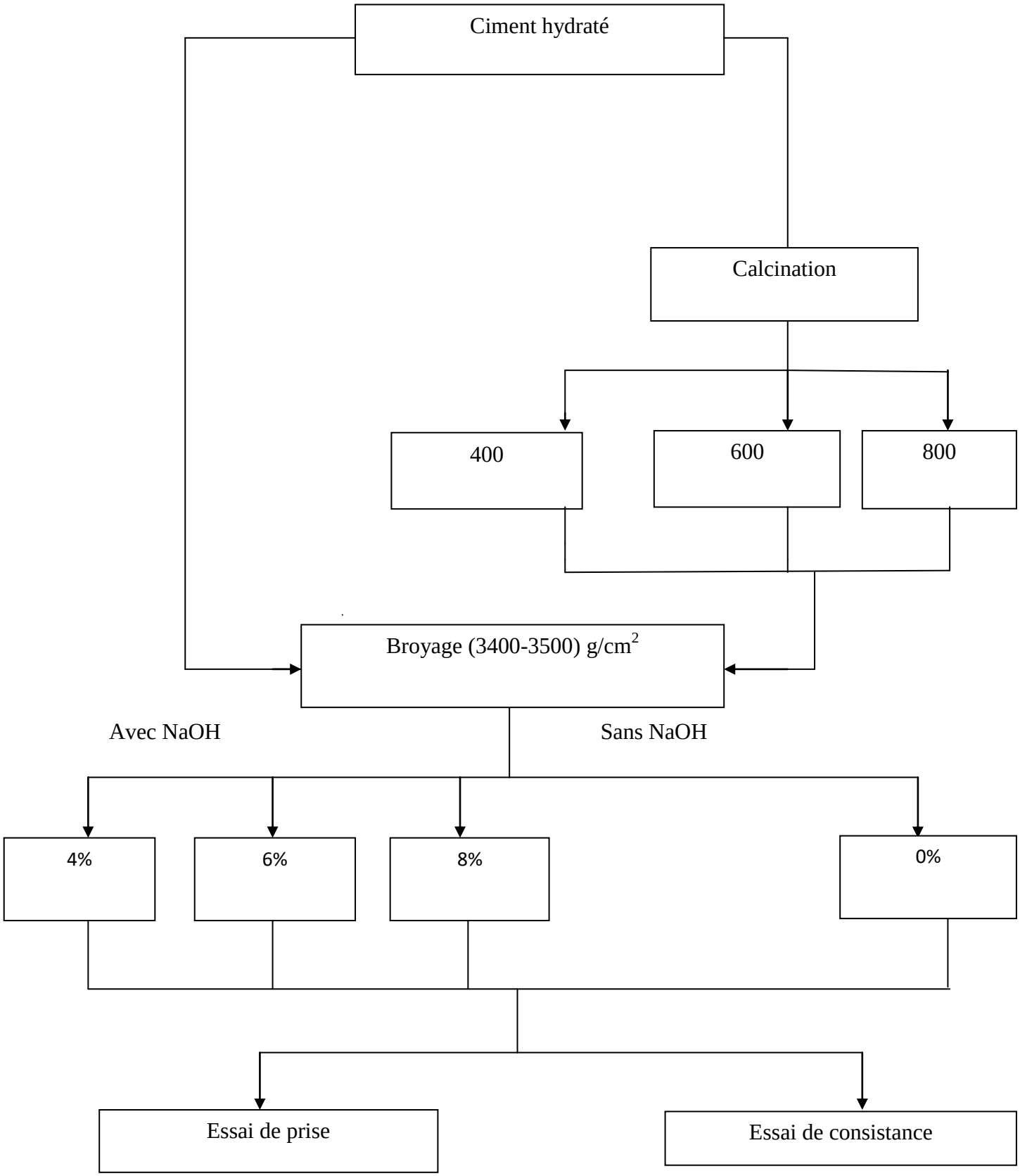
$$\varepsilon\% = \frac{\text{Mair} - \text{Msec}}{\text{Mair} - \text{Meau}} \text{X100} \qquad \text{Eq.2.2}$$

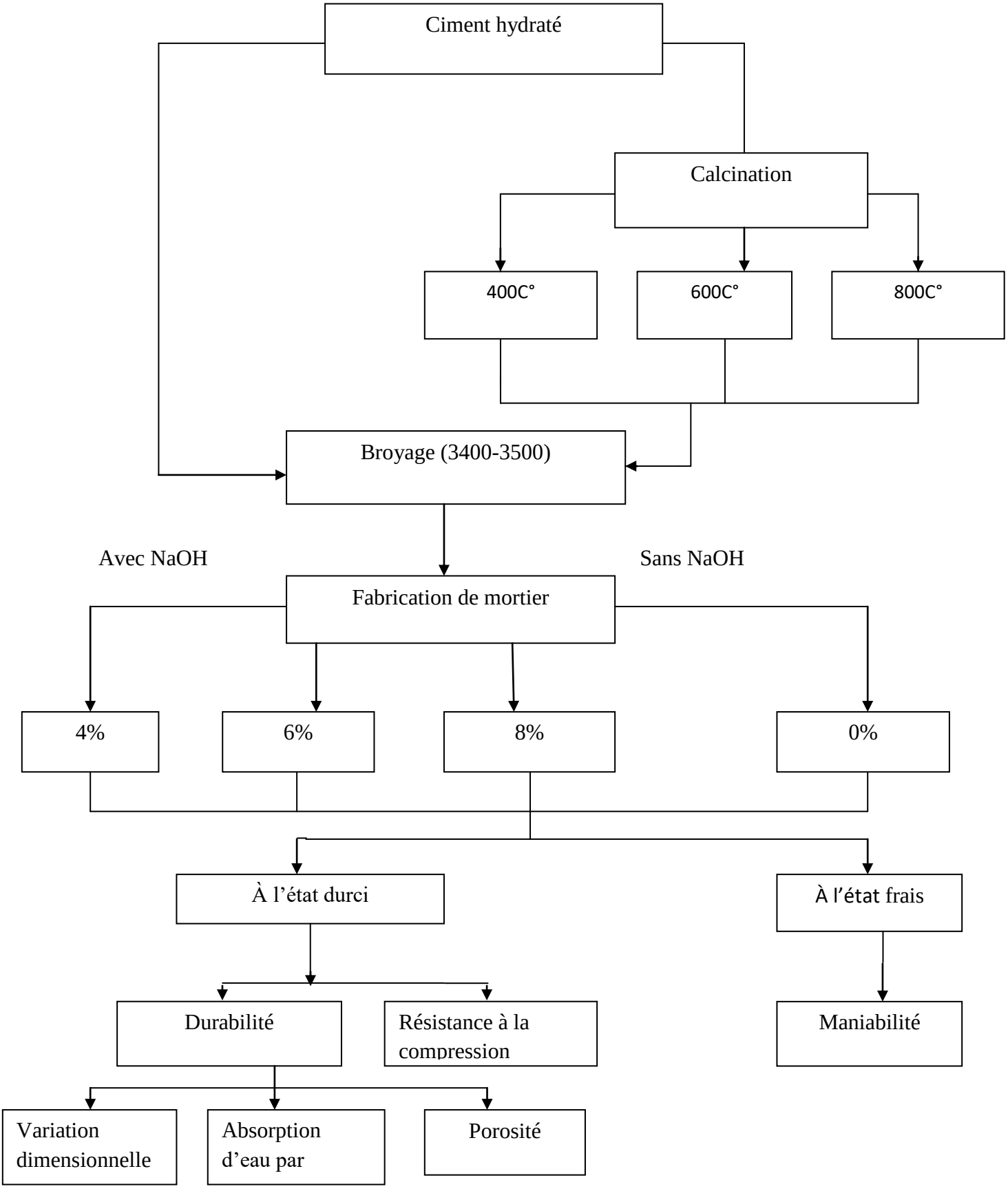
2.3.Variables étudiées

Les mélanges confectionnés sont répartis sur cinq famille, dépendant de la température de calcination, et le pourcentage de l'hydroxyde de sodium. Le tableau2.2. Présente les différentes familles.

Tableau 2. 5.Variables étudiées

Notation	Température de calcination C°	NaOH (%)
CT	Ciment témoin	
CS -0% CS-4% CS-6% CS-8%	0	0 4 6 8
C400-0% C400-4% C400-6% C400-8%	400	0 4 6 8
C600-0% C600-4% C600-6% C600-8%	600	0 4 6 8
C800-0% C800-4% C800-6% C800-8%	800	0 4 6 8


Ciment hydraté
Calcination
400
600
800
Broyage (3400-3500) g/cm2
Avec NaOH
Sans NaOH
4%
6%
8%
0%
Essai de prise
Essai de consistance


Ciment hydraté
Calcination
400C°
600C°
800C°
Broyage (3400-3500)
Avec NaOH
Sans NaOH
Fabrication de mortier
4%
6%
8%
0%
À l'état durci
À l'état frais
Durabilité
Résistance à la compression
Maniabilité
Variation dimensionnelle
Absorption d'eau par
Porosité

CHAPITRE III

Résultats et interprétations

Dans ce chapitre nous présentons l'analyse et la discussion des résultats obtenus à partir des différents essais effectués dans le chapitre 2. Ils permettent de donner des interprétations sur l'effet de calcination de ciment à basse température (400C°, 600C°, 800C°), le broyage et l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) sur les propriétés physiques, mécaniques et de la durabilité des mortiers normalisés.

3.1. Propriétés physiques des pâtes de ciments

Les résultats des essais physiques à savoir, la consistance normale et le temps de début et de fin de prise, pour les différents mortiers testés sont présentées dans le tableau 3.1.

Tableau 3. 1.Propriétés physiques des pâtes de ciments testés

Notation	Consistance (mm)	Temps de début de prise (mn)	Temps de fin de prise (mn)
CT	6	120	260
C_S-0%	3	180	290
C_S-4%	20	150	285
C_S-6%	26	115	265
C_S-8%	30	95	250
C_{400}-0%	22	180	285
C_{400}-4%	25	90	235
C_{400}-6%	32	80	195
C_{400}-8%	36	60	176
C_{600}-0%	30	105	245
C_{600}-4%	34	95	215
C_{600}-6%	37	80	200
C_{600}-8%	40	65	150
C_{800}-0%	30	130	270
C_{800}-4%	32	110	240
C_{800}-6%	35	90	220
C_{800}-8%	39	70	190

D'après le tableau 3.1, on constate que la consistance normale des pâtes des ciments augmente avec l'augmentation de la température de calcination par rapport ou ciment témoin, cela est constaté pour les mélanges avec 0% NaOH, le même phénomène se présente pour mélanges contenant des pourcentages différentes du NaOH.

Plus on augmente ce pourcentage du NaOH, plus la consistance est plus importante. Cela peut-être dû au changement de la morphologie des grains des ciments traités par calcination [66], ce qui induit une absorption d'eau supplémentaire [66, 77]. De même, le temps de prise est aussi affecté. On a constaté une large variation, pour la même famille, une augmentation du pourcentage du NaOH améliore la prise, donc le NaOH joue le rôle d'un accélérateur de prise [66, 77]. Néomoins, parmi ces résultats, ils existent des temps de prise comparable au ciment témoin, le cas des mélanges CS-6%, C_{600}-0% et C_{800}-4%.

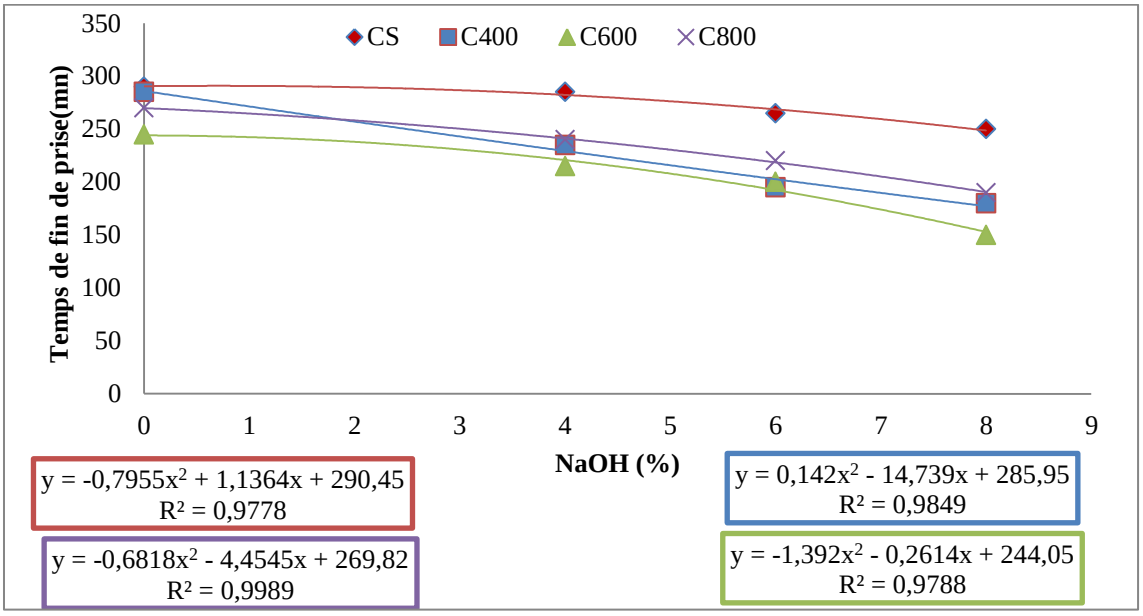


Figure3. 1.relation entre le temps de prise et le pourcentage du NaOH

A travers la figure 3.1. On constate que le temps de prise est amélioré par l'ajout du NaOH, dont il y a une relation inversement proportionnelle entre ces deux paramètres pour tous les familles de mortiers. D'autre part on a une réduction importante du temps de prise en fonction du NaOH pour les mélanges à base de ciment calciné à 600°C. Où on a une réduction de 45 %. D'autre part, les mélanges à base de ciment sans calcinations sont les moins affectés, de point de vue d'amélioration; la première famille (Sans calcination) présente les meilleurs résultats.

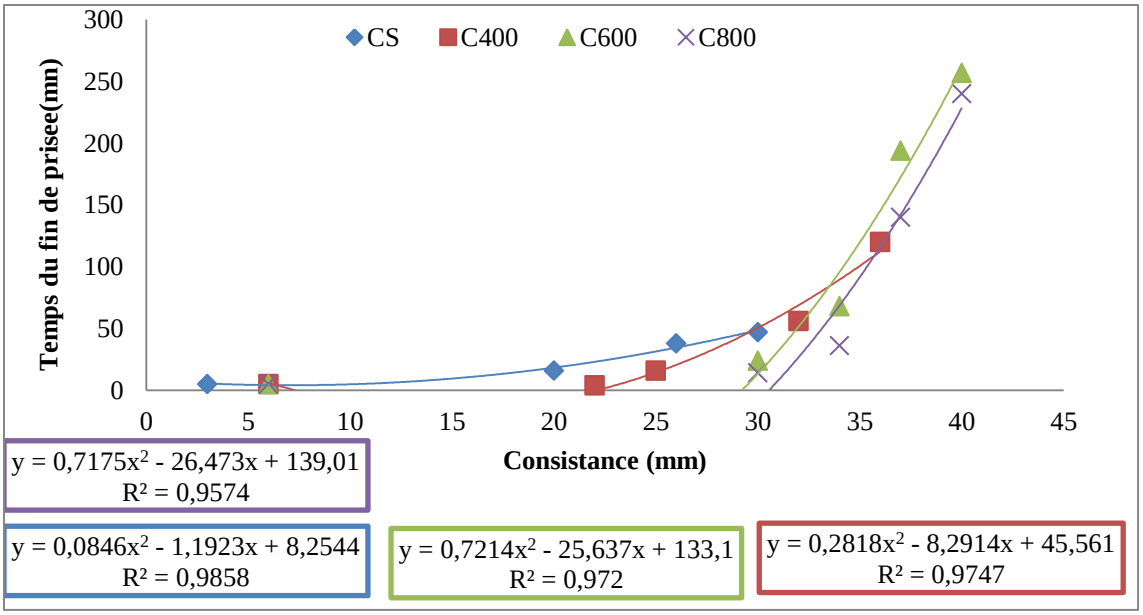


Figure3. 2. Corrélation entre le temps de prise et la consistance normale.

De plus, pour tous les mélanges, on a constaté une relation proportionnelle entre les deux paramètres.

3.2. Maniabilité des mortiers ;

Après avoir caractérisé les pates de ciments, on procède à tester les mortiers normalisé correspondant à l'état frais et durci. Le seul paramètre a étudié à l'état frais est la maniabilité, le tableau 3.2 présente cette propriété en fonction de température de calcination et les différents pourcentages du NaOH.

Tableau 3. 2.Maniabilités des mortiers testés

Notation	Temps d'écoulement(s)
CT	5
CS-0%	5
CS-4%	16
CS-6%	38
CS-8%	47
C400-0%	4
C400-4%	16
C400-6%	56
C400-8%	120

C600-0%	24
C600-4%	68
C600-6%	194
C600-8%	257
C800-0%	14
C800-4%	36
C800-6%	140
C800-8%	240

Le tableau ci-dessus présente la variation de la maniabilité des mortiers normalisés, on constate que plus on augmente la température de calcination, plus la maniabilité diminue, avec une augmentation importante de temps d'écoulement, sauf pour le C_{400}-0%, ou il a présenté une maniabilité comparable. En corrélation avec les propriétés physiques des pâtes de ciments, on confirme que les ciments calcinés absorbent plus d'eau que le ciment témoin [66, 77].

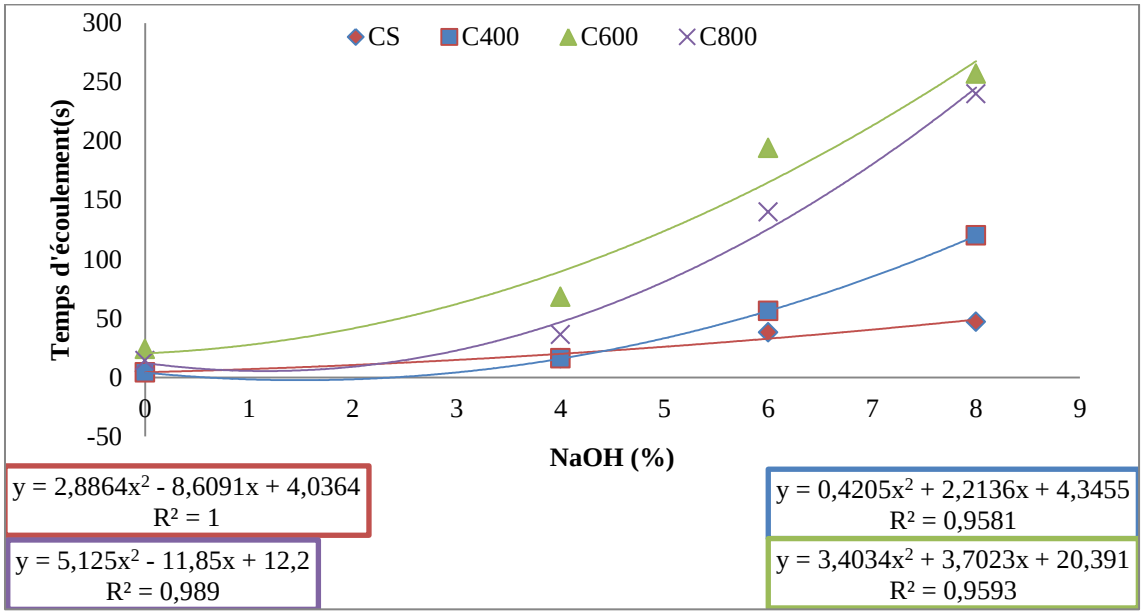


Figure3. 3.Temps d'écoulement en fonction du NaOH

La figure 3.3. représente la relation entre temps d'écoulement et le pourcentage du NaOH, on constate qu'il y'a une variation polynomiale et proportionnelle entre ces deux paramètres, ce qui confirme le rôle d'accélérateur de prise du NaOH [66, 77].

3.3. Résistance à la compression

Les résultats de l'essai de compression sont issues de la moyenne des trois mesures, après une durée de cure de 28 jours dans un bac d'eau de 20±2°C, conformément aux normes EN12390-1 and EN12390-2 [78, 79], pour les différentes familles réalisées dans cette étude.

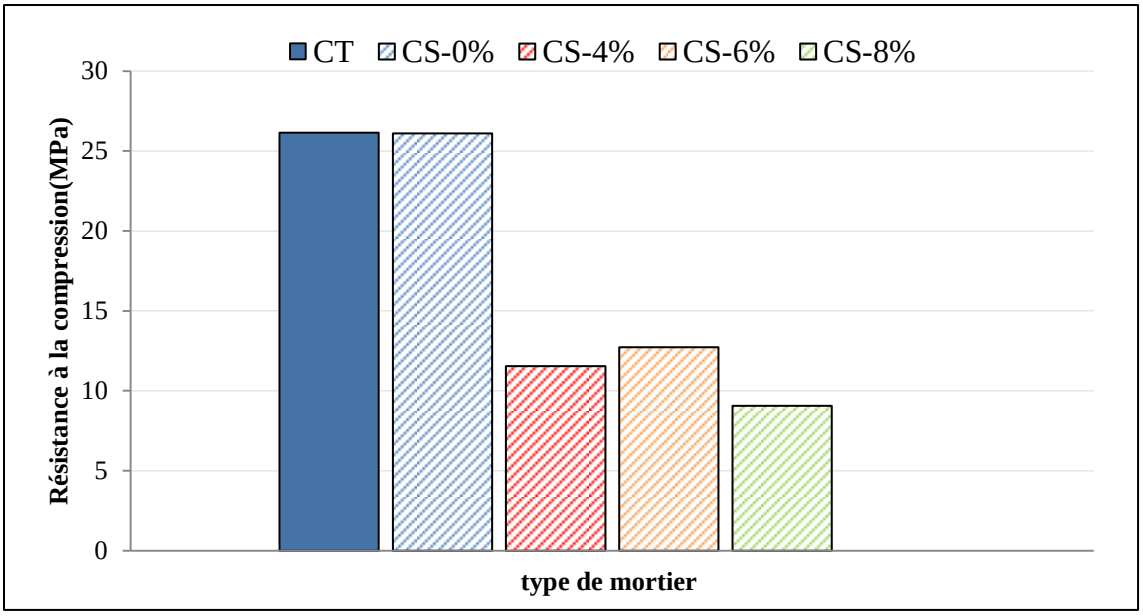


Figure3. 4.évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment « CS »

A partir de la figure 3.4 …. On constate que la résistance à la compression des mortiers à base de ciment sans calcination est la plus proche du mortier témoin, mais avec l'ajout des déférents pourcentages du NaOH, la résistance diminue. Cette diminution de la résistance varie entre 50et 65% pour les mortiers à base du ciment CS.

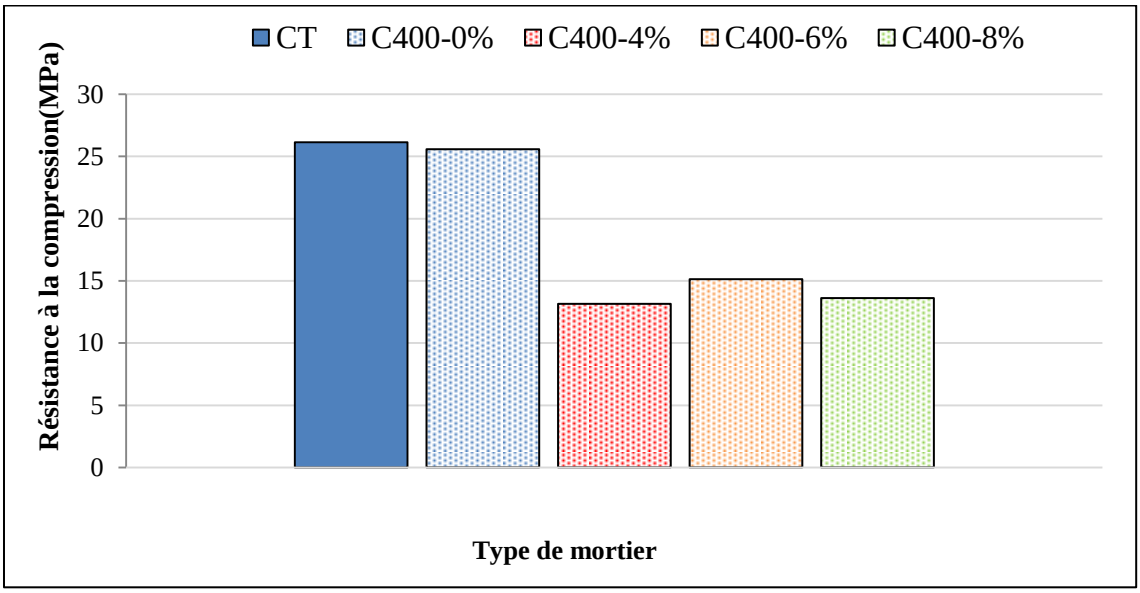


Figure3. 5.évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment« C400 ».

De même, la résistance à la compression diminue avec l'augmentation de la teneur en NaOH, à partir d'une valeur initiale de C_{400}-0% similaire au mortier témoin, la diminution est entre 42 et 49%. On constate que cette réduction est nettement inférieure par rapport au mortier à base de ciment sans calcination.

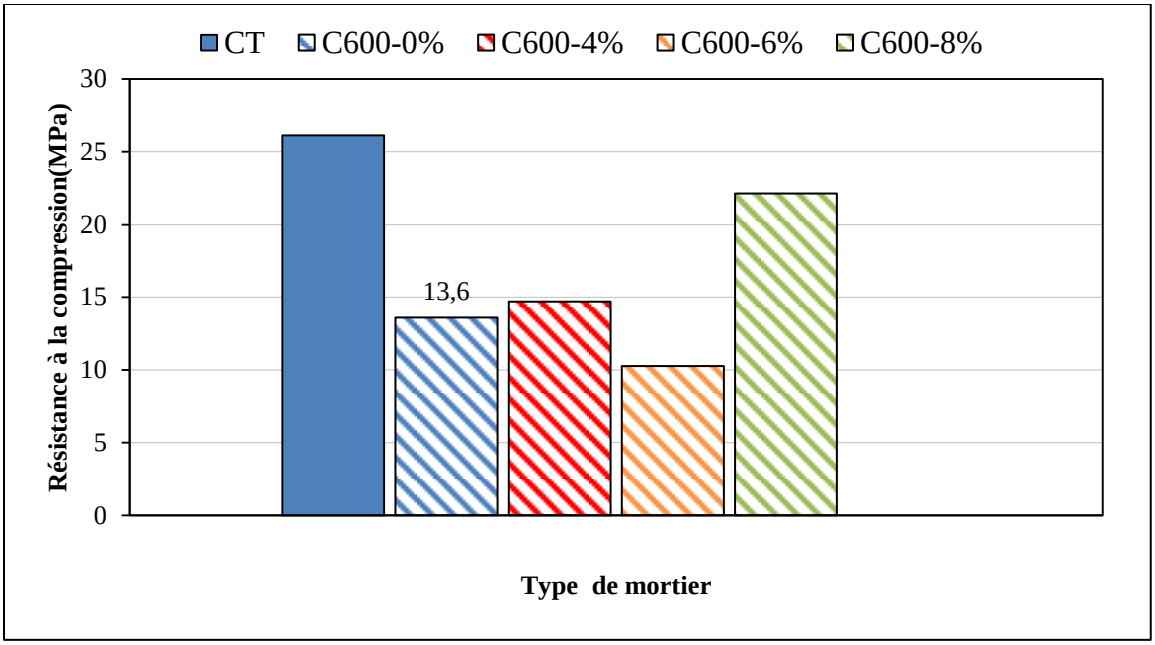


Figure3. 6.Évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment « C600 »

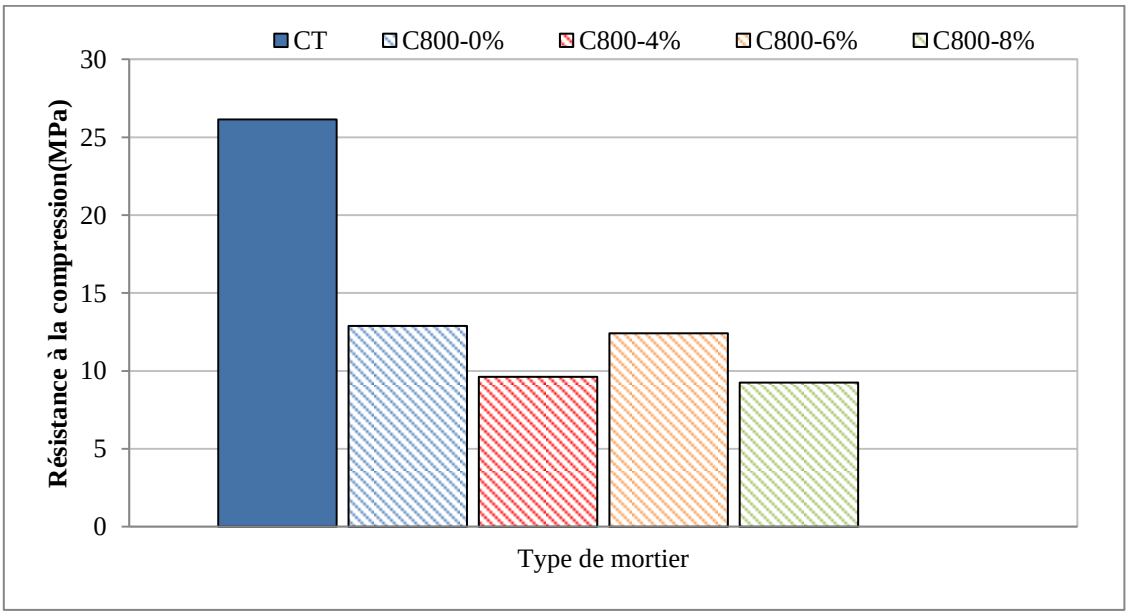


Figure3. 7.évaluation de la résistance à la compression des mortiers à base de ciment « C800 ».

Concernant les mortiers à base de ciments calcinés à 600 °C, la réduction de la résistance à la compression varie est entre 45et 60 % pour 4et 6% de NaOH respectivement. Hors, pour le mortier C600-8% on a une amélioration de la résistance par rapport à sa famille mais il reste inferieur par rapport au mortier témoin.

Le même résultat trouvé pour les mortiers C600-x%, est enregistré pour les familles de C 800-x%. Où on a constaté une réduction de la résistance entre 50et 60%.

Sur la base des résultats obtenus, les ciments qui développent des résistances similaires aux mortiers témoins sont les ciments CS-0% et C400-0%, présentant des temps de prises comparables au ciment témoin. A cette étape on peut dire que ces deux types de ciments (CS-0% et C400-0%) sont activés.

L'introduction de l'activant dans l'eau sous forme d'une solution entraine soit une chute de la résistance à la compression et une chute de la maniabilité. On constate qu'il est préférable d'ajouter l'activant directement dans le solide, qui est plus pratique aussi pour l'industrie. L'utilisation de la solution activante n'apporte aucun avantage, en plus il faut dissoudre l'activant avant de l'utiliser[2, 42].

De Silva et Glasser rapportent que Les mélanges activés présentent néanmoins une augmentation de résistance jusqu'à 180 jours[71]. Ces résultats sont confirmés par Jiang. à l'échéance de 28 jours : la soude et le sulfate de calcium augmentent la résistance, en particulier NaOH à long terme[66, 77].

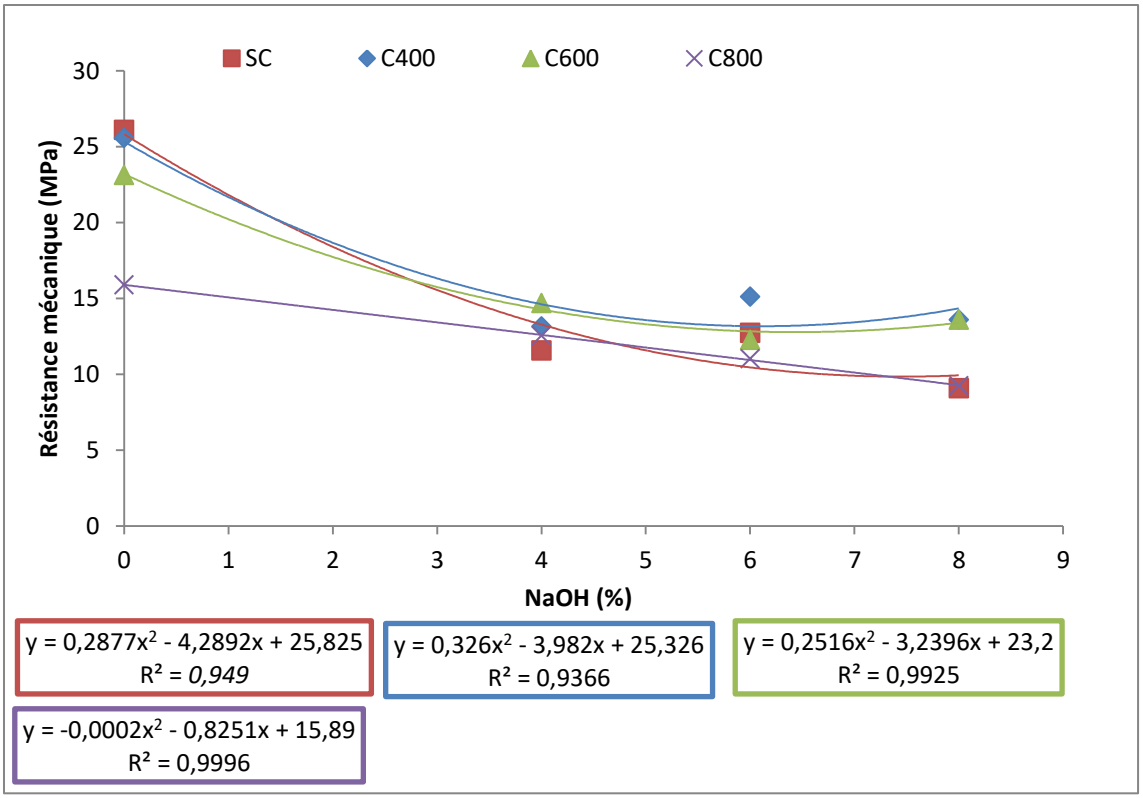


Figure3. 8.Corrélation entre la résistance à la compression et le taux de NaOH

La figure 3.8 représente l'influence des différentes pourcentages de NaOH sur la résistance à la compression des mortiers étudies a 28 jours. On constate que l'addition du NaOH réduit la résistance à la compression des mortiers contenant de CS, C400 et C800. Les mortiers à base de C600 donnent les meilleures variations de la résistance que les autres mortiers.

3.4. porosité

L'étude de la porosité des mortiers confectionnés, est un paramètre très essentiel pour l'évaluation de la résistance et de la compacité des mélanges, dont il y'a une relation directe entre eux. Les résultats de la porosité sont calculés selon l'équation fournis dans la recommandation AFREM [80]

$$\varepsilon\% = \frac{\text{Mair} - \text{Msec}}{\text{Mair} - \text{Meau}} \text{X100} \qquad \text{Eq 3.1}$$

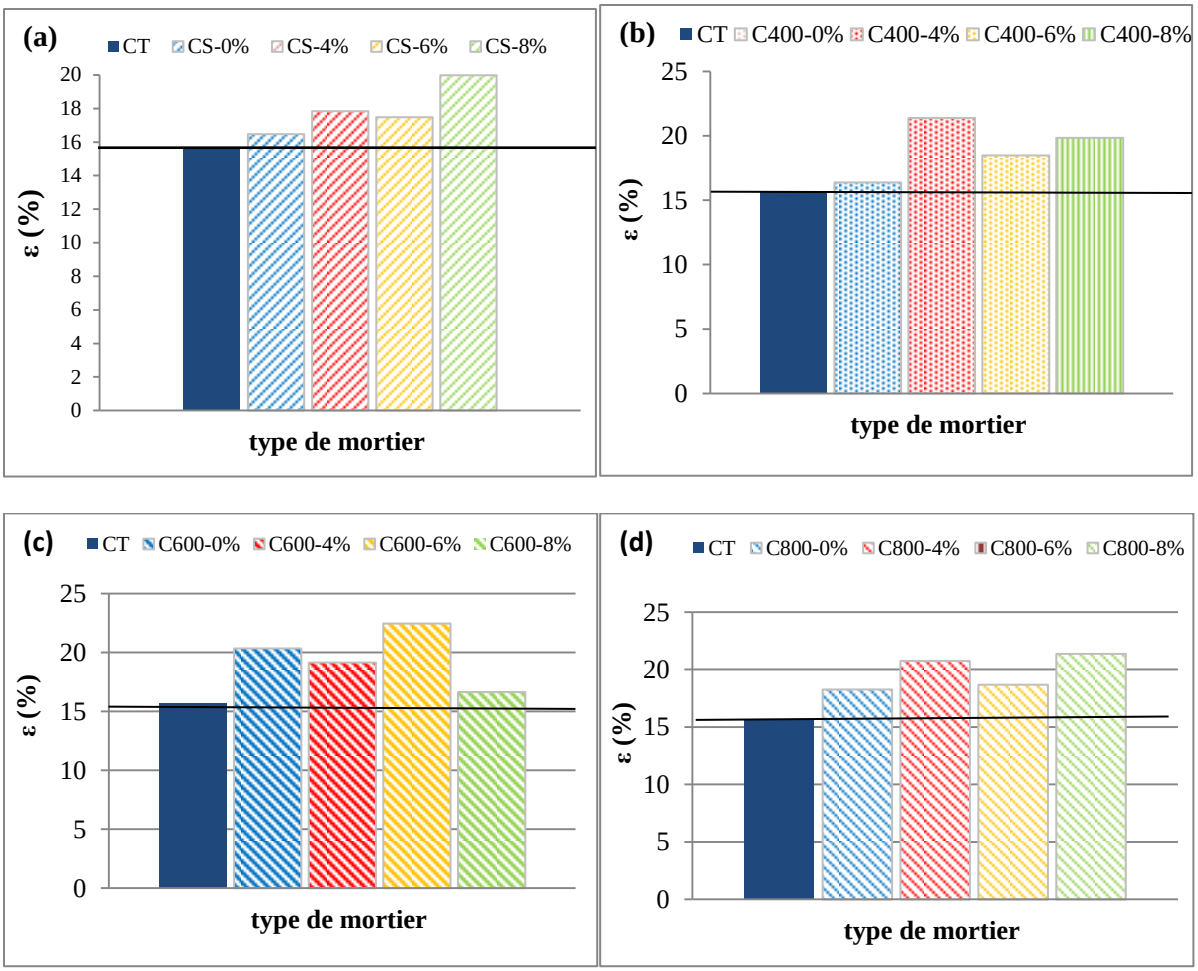


Figure3. 9.**:** Porosité des mortiers

Les figures.3.9 a, b, c et d représente les résultats de la porosité des mortiers CS, C400, C600 et C800 respectivement. On constate que pour les quatre familles de mortiers, la porosité augmente avec l'augmentation de la teneur en NaOH, en présence de l'eau il y'a formation d'un sel expansif inerte (Na-CH), permettant de laisser plus de vide à l'intérieur de la matrice cimentaire, après durcissement et séchage des éprouvettes la porosité des mortiers augmente […....]. Cette réduction de la compacité est estimée de 8 à 12% pour les mortiers CS, de15 à 35% pour les mortiers C400-x%, de 6 à 43% pour les mortiers C600 et de 15 à 35% pour les mortiers c800-x%. Après l'analyse de ces pourcentages, on a constaté que mortiers CS et C400-x% sont les meilleurs mortiers.

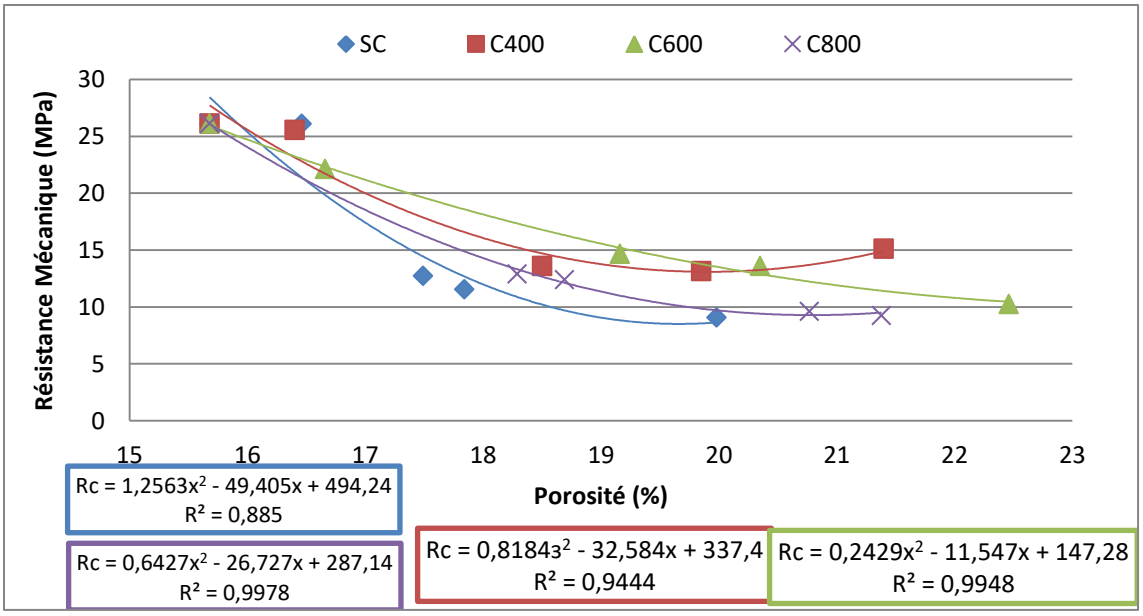


Figure3. 10.Corrélation entre la résistance et la porosité des déférents types des mortiers

En corrélation de la résistance mécanique avec de la porosité, on remarque qu'il y'a une variation inversement proportionnelle entre ces deux paramètres.

3.5. Absorption d'eau par capillarité

Les résultats de l'essai de l'absorption d'eau capillaire de différents types de mortiers sont élaborés selon la norme NE-13057 et représentés ci-dessous.

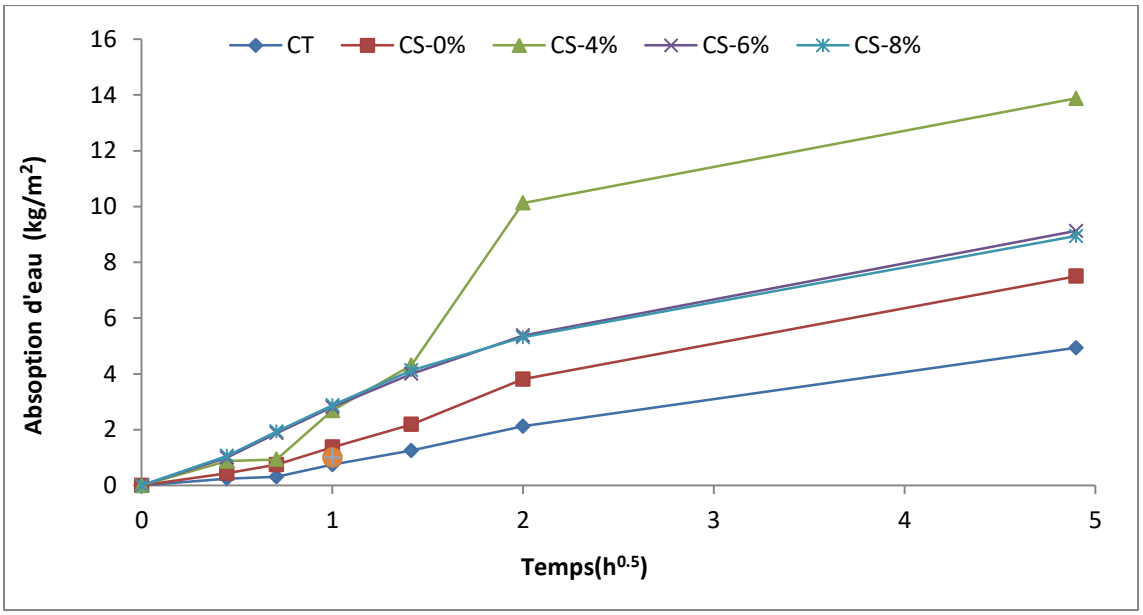


Figure3. 11.Absorption d'eau par capillarité du mortier CS.

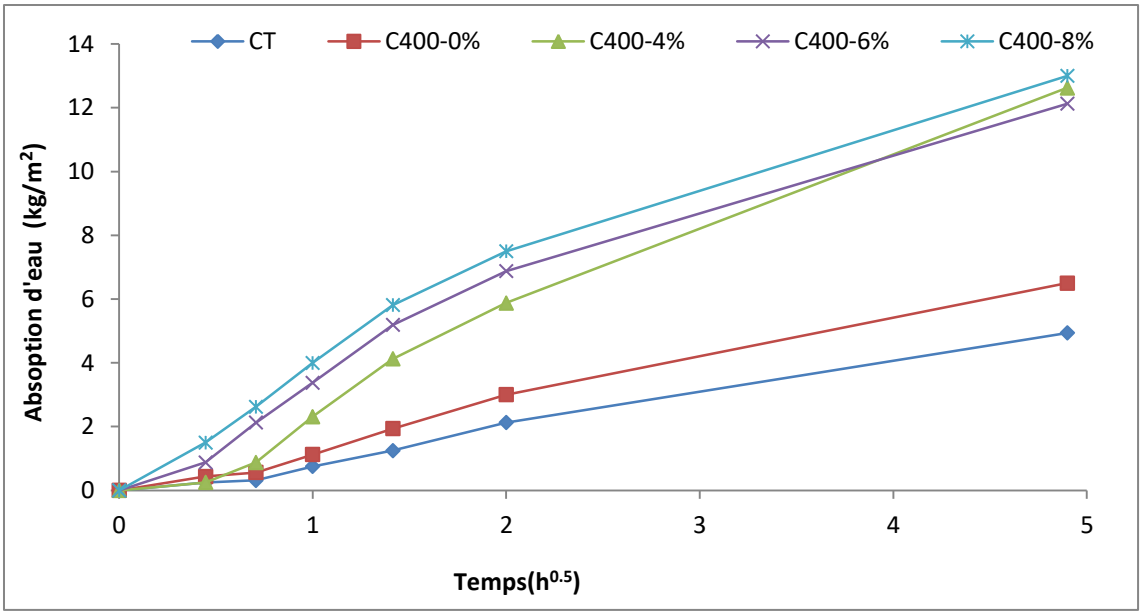


Figure3. 12.Absorption d'eau par capillarité du mortier C400.

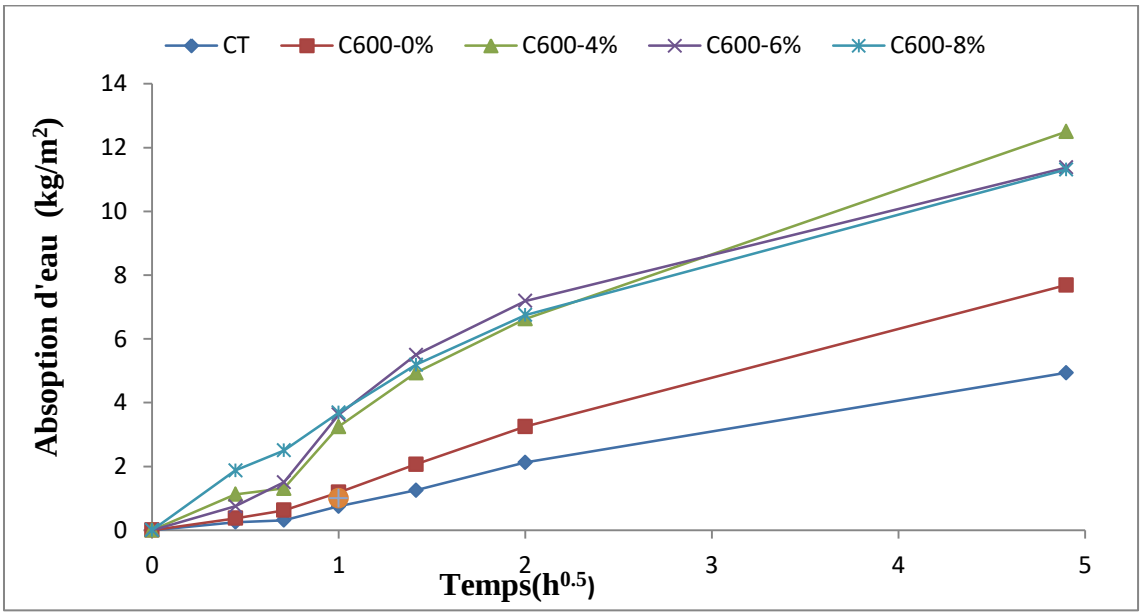


Figure3. 13.Absorption d'eau par capillarité du mortier C600.

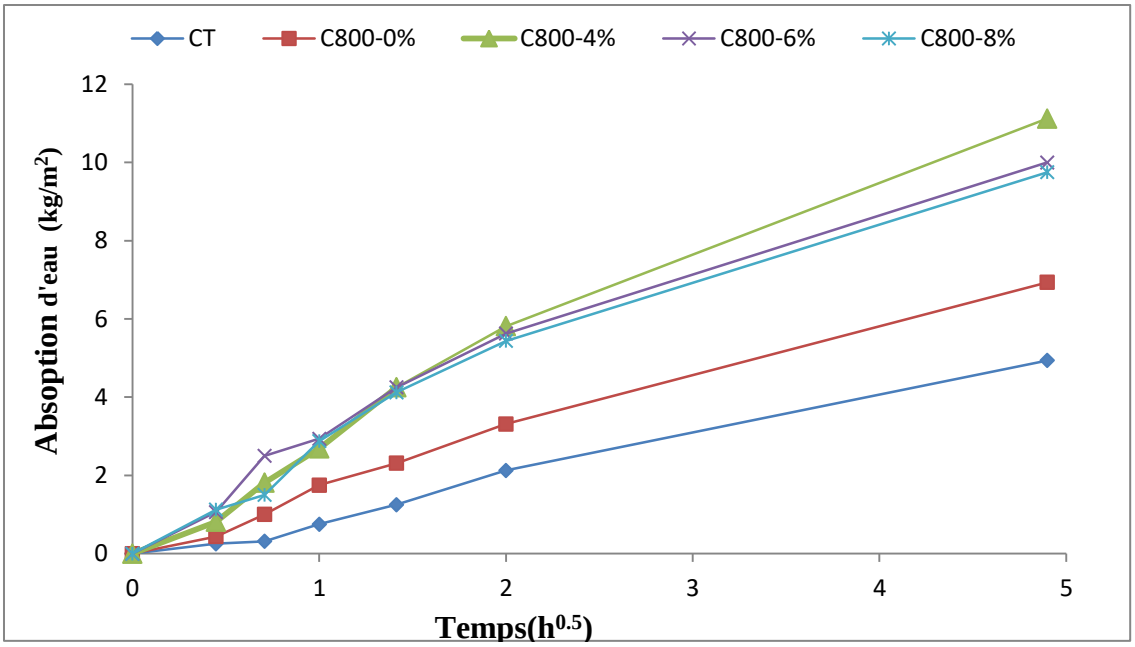


Figure3. 14.Absorption d'eau par capillarité du mortier C800.

Les figures 3.11.Jusqu'au 3.14. représente la variation de l'absorption capillaire des mortiers CS, C400, C600 et C800 respectivement.

On a remarqué que pour toutes les familles de mortiers confectionnées, l'absorption d'eau par capillarité augmente avec l'augmentation du pourcentage du NaOH. En corrélation avec de la porosité on peut confirmer qu'il existe une variation proportionnelle entre les deux paramètres ce qui confirme une diminution de la compacité des mélanges et par conséquence augmentation de la porosité.

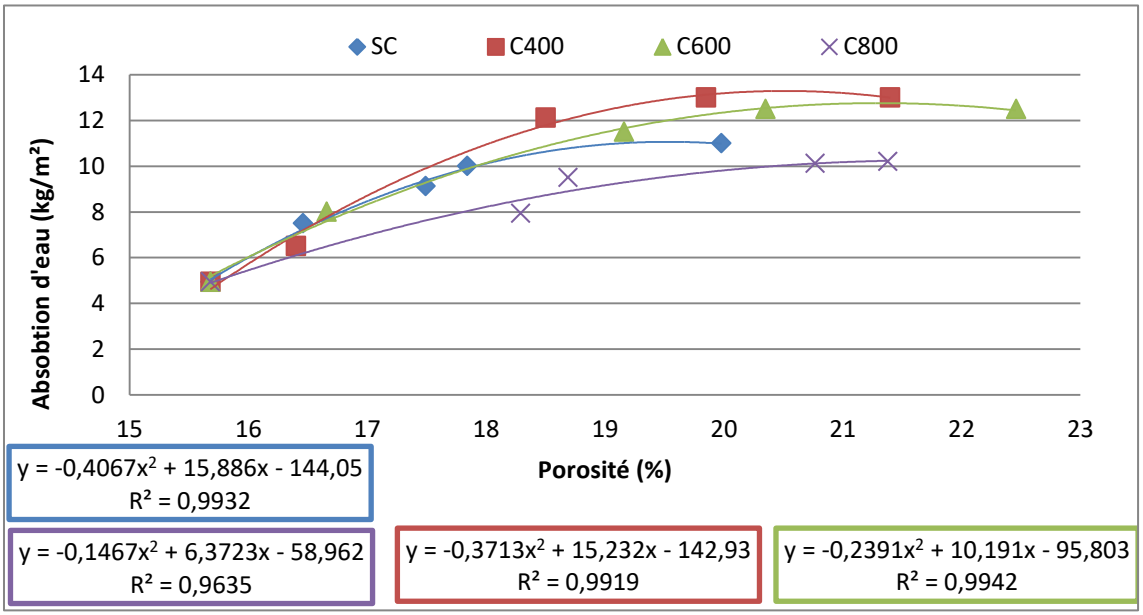


Figure3. 15.Relation entre l'absorption d'eau et de la porosité

CONCLUSIONS ET RECOMMENDATIONS

L'objectif de ce travail était de déterminer l'influence de déférentes températures de calcination et de pourcentages du NaOH sur le comportement des ciments traités utilisé dans un mortier normal, et étudier leurs caractéristiques physiques et mécaniques.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

- **Effet de la température de calcination**

✓ Les caractéristiques physiques des ciments à savoir la consistance normale et le temps de prise des pâtes, augmentent avec l'augmentation de la température de calcination par rapport ou ciment témoin ;

✓ La maniabilité des mortiers diminue avec l'augmentation de la température de calcination ;

✓ Les ciments CS et C400 développent des résistances mécaniques similaires au mortier témoin, mais après cette température (400°C), la résistance diminue en augmentant la température de calcination.

✓ La porosité et l'absorption d'eau par capillarité des mortiers suivent la même cinétique des résistances mécaniques.

✓ Il ya une relation proportionnelle entre le temps de prise et le temps d'écoulement d'après la corrélation entre ces deux paramètres ce qui résulte une variation polynomiale croissante.

- **Effet de la teneur en NaOH**

✓ L'augmentation des pourcentages du NaOH augmente la consistance, améliore la prise des pâtes de ciment et affecte aussi le temps d'écoulement des mortiers;

✓ L'addition du NaOH réduit la résistance à la compression et augmente la porosité des mortiers.

✓ L'augmentation des pourcentages des NaOH augmente la porosité et l'absorption capillaire des mortiers C600-x% etC800-x%. Contrairement aux mortiers CS-x% et C400-x% où les résultats sont les meilleurs.

✓ la relation est inversement proportionnelle entre le temps de prise et le pourcentage du NaOH suivant une variation polynomiale décroissante qui conduit à une diminution de temps de prise des pâtes de ciment.

- **Effet combinée Calcination-NaOH**

✓ La variation de la porosité en fonction de l'absorption capillaire est une variation polynomiale croissante, plus la porosité augment l'absorption capillaire et augmente.

✓ La corrélation entre la porosité est la résistance est inversement proportionnelle, plus que la porosité augmente la résistance diminue.

D'après les conclusions ci-dessus on recommande les utilisateurs du domaine du BTP de traiter les ciments hydratés (CS) par un broyage mécanique pour avoir une finesse de 3500 m^2/kg et d'utiliser un faible pourcentage de NaOH (1 à 2%) pour améliorer la prise de ciment.

D’après les résultats intéressant trouvés ci-dessus, on recommande quelques points pour les futurs projets de recherches :

- Etudier l’effet de température de calcination de 100,200, et 300°C.
- Faire des essais de caractérisation approfondie à savoir le MEB et le DRX.
- Etudier l’effet du temps de calcination à partir de 2 heures, 3 heures.
- Etudier l’effet du protocole d’utilisation d’activant chimique.
- Etudier l’effet de l’utilisation d’autres activant chimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

[1] B. En, 197-1 (2000) Cement: composition, specifications and conformity criteria for common cements, British Standards Institution, London (2000).
[2] F. Saidat, Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
[3] T. BOUBEKEUR, Evaluation des performances des ciments portland au calcaire.: Exemple de la cimentaire de chlef, Ali MAKHELOUF, 2009.
[4] M.M. Abdellah, SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN CIMENT BELITIQUE RICHE EN άL-C2S ET DE HAUTE REACTIVITE HYDRAULIQUE, Département de Chimie Industrielle, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF », Oran, 2009.
[5] B. EN, 196-6: 2010, Methods of testing cement. Determination of fineness (2010).
[6] N. EN, 196-3: Méthodes d'essais des ciments–Partie 3: Détermination du temps de prise et de la stabilité (March), Comité Européen de Normalisation (CEN), AFNOR, Paris, France (2006).
[7] H. Le Chatelier, Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments, Bulletin Societe de l'encouragement pour l'industrie nationale 5 (1900).
[8] Z. Objekttyp, Conservation et stockage du ciment Bulletin du ciment Band] 10-11 (1942-1943).
[9] Z. Sekulic, M. Petrov, D. Zivanovic, Mechanical activation of various cements, International Journal of Mineral Processing 74 (2004) S355-S363.
[10] G. Frigione, S. Marra, Relationship between particle size distribution and compressive strength in Portland cement, Cement and concrete research 6(1) (1976) 113-127.
[11] Ž. Sekulić, S. Popov, M. Đuričić, A. Rosić, Mechanical activation of cement with addition of fly ash, Materials Letters 39(2) (1999) 115-121.
[12] A. Naceri, I. Messaoudene, Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier, Lebanese Science Journal 7(2) (2006) 85.
[13] B.M. Salah, Effet de l'activation du ciment avec ajout minéral par la chaux fine sur le comportement mécanique du mortier Key-words: Activation method, slag, lime, cement, mortar, mechanical behavior, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.
[14] A. Bougara, C. Lynsdale, K. Ezziane, Activation of Algerian slag in mortars, Construction and Building Materials 23(1) (2009) 542-547.
[15] B. Toufik, Evaluation des Performances Des Ciments Portland au Calcaire-Exemple de la cimenterie de Chlef, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, 2009.
[16] O. Boukendakdji, S. Kenai, E. Kadri, F. Rouis, Effect of slag on the rheology of fresh self-compacted concrete, Construction and Building Materials 23(7) (2009) 2593-2598.
[17] A. Amrane, S. Kenai, Propriétés mécaniques et durabilité du béton au laitier en climat chaud, Séminaire International sur la Qualité du Béton en Climat Chaud (1994) 106-122.
[18] S. Chabi, B. Mezghiche, H. Guettala, Etude de l'influence des additions minérales actives sur le comportement mécanique des ciments et mortiers, Courrier du Savoir 5 (2004).
[19] Z. Xie, Y. Xi, Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement, Materials and Structures 35(8) (2002) 510-515.
[20] I. Irki, F. Debieb, S. Ouzadid, H.L. Dilmi, C. Settari, D. Boukhelkhel, Effect of Blaine fineness of recycling brick powder replacing cementitious materials in self compacting mortar, Journal of Adhesion Science and Technology 32(9) (2018) 963-975.

[21] G. Fagerlund, Predicting the service life of concrete structures, Characterization and Performance Prediction of Cement and Concrete.(New York: Engineering Foundation, 1982) (1983) 187-198.
[22] M.L. Barnett, R.M. Salomon, Beyond dichotomy: The curvilinear relationship between social responsibility and financial performance, Strategic Management Journal 27(11) (2006) 1101-1122.
[23] K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, O.E. Gjørv, Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cement and concrete research 21(1) (1991) 179-189.
[24] G. Verbeck, R. Helmuth, pp. 1–32 in, Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.
[25] Ö. Eren, Strength development of concretes with ordinary Portland cement, slag or fly ash cured at different temperatures, Materials and Structures 35(9) (2002) 536-540.
[26] J. Zou, S. Rodriguez-Zas, M. Aldea, M. Li, J. Zhu, D.O. Gonzalez, L.O. Vodkin, E. DeLucia, S.J. Clough, Expression profiling soybean response to Pseudomonas syringae reveals new defense-related genes and rapid HR-specific downregulation of photosynthesis, Molecular plant-microbe interactions 18(11) (2005) 1161-1174.
[27] N. AFNOR, P 18-513–Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons-Définitions, spécifications, critères de conformité, Mars 2 (2010).
[28] N. EN, 196-1, Méthodes d'essais des ciments-Partie 1: détermination des résistances mécaniques, French Standard (2006).
[29] S. Husson, Etude physicochimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991.
[30] D. Geryville, L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Amélioration et étude de l'activité pouzzolanique de certains matériaux d'aluminosilicates naturels, (2011).
[31] M.M. Rahman, S. Nagasaki, S. Tanaka, A model for dissolution of CaO-SiO2-H2O gel at Ca/Si> 1, Cement and concrete research 29(7) (1999) 1091-1097.
[32] A.A.M. Neto, M.A. Cincotto, W. Repette, Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum, Cement and concrete composites 32(4) (2010) 312-318.
[33] K. Veiga, A. Gastaldini, Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag, Construction and Building Materials 34 (2012) 494-503.
[34] H. Abdel-Gawwad, S. Abo-El-Enein, A novel method to produce dry geopolymer cement powder, HBRC Journal 12(1) (2016) 13-24.
[35] A.B. Pascual, ÉLABORATION DE NOUVEAUXLIANTS MINERAUX POUR LA FORMULATION DE BÉTONS ECOLOGIQUES ET DURABLES, Département de génie civil, herbrooke (Québec) Canada, Août 2014.
[36] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J. Van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, Journal of materials science 42(9) (2007) 2917-2933.
[37] B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, G.D. Corder, Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, Journal of cleaner production 19(9-10) (2011) 1080-1090.
[38] C.-J. Chen, Y. Shi, A. Hearn, K. Fitzgerald, D. Golenbock, G. Reed, S. Akira, K.L. Rock, MyD88-dependent IL-1 receptor signaling is essential for gouty inflammation stimulated by monosodium urate crystals, The Journal of clinical investigation 116(8) (2006) 2262-2271.
[39] S. Murgier, H. Zanni, D. Gouvenot, Blast furnace slag cement: a 29Si and 27Al NMR study, Comptes Rendus Chimie 7(3-4) (2004) 389-394.

[40] C. Shi, P.V. Krivenko, Della Roy," Alkali-Activated Cements and Concretes (2006) 6-29.
[41] S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures, Cement and Concrete Research 31(1) (2001) 25-30.
[42] M. Monzo, A. Fernández-Jiménez, M. Vicent Cabedo, A. Palomo, A. Barba, Alkaline activation of metakaolin. Effect of the soluble silicate addition and curing temperature, 2008.
[43] S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, Materials Letters 47(1-2) (2001) 55-62.
[44] F. Pacheco-Torgal, D. Moura, Y. Ding, S. Jalali, Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars, Construction and Building Materials 25(9) (2011) 3732-3745.
[45] M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez, Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, Journal of Materials Science 42(9) (2007) 2934-2943.
[46] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, Journal of materials science 42(3) (2007) 729-746.
[47] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction, Journal of the American Ceramic Society 85(1) (2002) 225-231.
[48] I. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois, F. Maseri, A. Rulmont, R. Cloots, (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement, Journal of the European Ceramic Society 26(16) (2006) 3789-3797.
[49] J.I. Escalante-García, A.F. Fuentes, A. Gorokhovsky, P.E. Fraire-Luna, G. Mendoza-Suarez, Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis, Journal of the American Ceramic Society 86(12) (2003) 2148-2153.
[50] A. Fernández-Jiménez, J. Palomo, F. Puertas, Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour, Cement and Concrete Research 29(8) (1999) 1313-1321.
[51] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, Fuel 90(6) (2011) 2118-2124.
[52] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, Applied Clay Science 43(2) (2009) 218-223.
[53] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, Cement and Concrete Research 29(7) (1999) 997-1004.
[54] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications, World of Coal Ash (WOCA) Conference, 2011, pp. 1-14.
[55] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M. Sumajouw, B.V. Rangan, On the development of fly ash-based geopolymer concrete, Materials Journal 101(6) (2004) 467-472.
[56] D. Raijiwala, H. Patil, Geopolymer concrete: A concrete of the next decade, Concrete Solutions 2011 (2011) 287.
[57] D.L. Kong, J.G. Sanjayan, Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, Cement and concrete research 40(2) (2010) 334-339.
[58] J. Wongpa, K. Kiattikomol, C. Jaturapitakkul, P. Chindaprasirt, Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete, Materials & Design 31(10) (2010) 4748-4754.
[59] C. Shi, J. Qian, High performance cementing materials from industrial slags—a review, Resources, Conservation and Recycling 29(3) (2000) 195-207.

[60] C. Shi, Pozzolanic reaction and microstructure of chemical activated lime-fly ash pastes, Materials Journal 95(5) (1998) 537-545.
[61] I. VOINOVITCH, R. Dron, Action des différents activants sur l'hydratation du laitier granulé, SILIC IND 41(4/5) (1976).
[62] J. Alexandre, J.-L. Sebileau, Le laitier de haut fourneau, Elaboration, Traitements, Propriétés, Emploi, CTPL, Paris, France (1988).
[63] C. Shi, Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag cement pastes, X Intern. Cong. Chem, Cem (Goteborg) Vol 3 (1997).
[64] R. Redden, N. Neithalath, Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders, Cement and Concrete Composites 45 (2014) 46-56.
[65] M. Cyr, R. Idir, T. Poinot, Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet, Journal of Materials Science 47(6) (2012) 2782-2797.
[66] W. Jiang, Alkali-activated cementitious materials: mechanisms, microstructure and properties, 1997.
[67] A. Allahverdi, J. Ghorbani, Chemical activation and set acceleration of lime-natural pozzolan cement, Ceramics Silikaty 50(4) (2006) 193.
[68] V.r. Živica, Effectiveness of new silica fume alkali activator, Cement and Concrete Composites 28(1) (2006) 21-25.
[69] E. Marciano, A. Battagin, The influence of alkali activator on the early hydration and performance of Portland blast furnace slag cement, Proceedings of 10th ICCC Gotemborg Sweden (1997) 4.
[70] K.-L. Lin, H.-S. Shiu, J.-L. Shie, T.-W. Cheng, C.-L. Hwang, Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers, Construction and Building Materials 36 (2012) 501-507.
[71] P. De Silva, F. Glasser, Pozzolanic activation of metakaolin, Advances in Cement Research 4(16) (1992) 167-178.
[72] C. Shi, R.L. Day, Acceleration of strength gain of lime-pozzolan cements by thermal activation, Cement and Concrete Research 23(4) (1993) 824-832.
[73] C. Shi, R.L. Day, Chemical activation of blended cements made with lime and natural pozzolans, Cement and Concrete Research 23(6) (1993) 1389-1396.
[74] M. Harrat, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt, Université Kasdi Merbah de Ouargla, 2007.
[75] M. Ibn Ghazala, Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, (2009).
[76] H. Hornain, GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons, Presses des Ponts2007.
[77] C. Shi, Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars, Cement and Concrete Research 26(12) (1996) 1789-1799.
[78] E. British Standard, EN 12390-2: Testing hardened concrete, Making and curing specimens for strength tests (2009).
[79] N. EN, 12390-1,"Essais pour béton durci, Partie.
[80] P. Rougeau, Les résultats d'essais croisés AFREM «Essai de carbonatation accéléré», dans Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons,«méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité», France, 1997.