



FACULTÉ DE GÉNIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CIVIL

**HYDRATATION D'UN SYSTÈME CIMENTAIRE BINAIRE
CONTENANT DES CENDRES VOLANTES DE BIOMASSE**

Thèse de doctorat ès Sciences Appliquées

Spécialité : Génie Civil

Tatyana DAVIDENKO

Jury :

Loïc DIVET

Pierre-Claver NKINAMUBANZI

Richard GAGNÉ (Rapporteur)

Arezki TAGNIT-HAMOU (Directeur de thèse)



Per aspera ad astra

"La brièveté est sœur du talent"

A. Tchekhov

RÉSUMÉ

L'utilisation des cendres volantes générées par la combustion de biomasse présente une solution très prometteuse pour la conception de bétons écologiques de haute performance. Cependant, leur comportement dans un milieu cimentaire est encore peu étudié. Ce projet est concentré sur la compréhension des processus d'hydratation d'un système cimentaire contenant les cendres volantes de biomasse disponibles localement.

Lors du programme expérimental, la caractérisation physico-chimique des cendres volantes étudiées a d'abord été réalisée. Ensuite, leur effet sur les propriétés rhéologiques, la cinétique d'hydratation, l'évolution des hydrates avec le temps et le développement des résistances ont été examinés. Les systèmes étudiés sont des pâtes et des mortiers avec différents taux de remplacement de ciment par les cendres volantes et deux rapports eau/liant de 0,5 et 0,4 en absence et en présence de superplastifiant. La variation des propriétés physico-chimiques de différents échantillons des cendres volantes (finesse, teneur en chaux libre, en sulfates et en calcite) a été utilisée pour déterminer l'effet de chacun de ces paramètres sur les performances des mélanges.

Le remplacement partiel du ciment par les cendres volantes de biomasse entraîne des changements sur la rhéologie, la cinétique d'hydratation, la composition des hydrates et la microstructure des pâtes hydratées. De plus, certains problèmes de compatibilité entre les cendres volantes et les superplastifiants sont observés. En se basant sur l'analyse des résultats obtenus, les explications des phénomènes qui se produisent dans les systèmes cimentaires contenant les cendres volantes de biomasse sont proposées.

Mots clés : cendres volantes de biomasse; ajout cimentaire alternatif; rhéologie; cinétique d'hydratation; produits d'hydratation; microstructure; résistance mécanique; superplastifiant.

ABSTRACT

The use of wastepaper sludge ash (WSA) represents a very promising solution for ecological high performance concrete design. However, the effect of WSA on cementitious systems properties is still insufficiently studied. The present project intends to understand the hydration process in Portland cement systems containing locally available WSA.

The experimental program begins with characterization of WSA physico-chemical properties. Then, the effect of WSA on rheology, hydration kinetics, hydration products evolution over time and strength development in cement blends is investigated. The systems discussed here are cement pastes and mortars with different cement replacement by WSA ratio and two water to binder ratio (0,5 and 0,4) with and without superplasticizer. The variation of physico-chemical properties (fineness; free lime, sulphate and calcite content) between different WSA samples was used to determine the effect of each of these parameters on blended cement performances.

Partial cement replacement by WSA leads to changes in rheology, hydration kinetics, composition of the hydrates and microstructure of hydrated pastes. Moreover, some incompatibility problems between WSA and superplasticizers used are observed. Based on experimental results analysis, the explanations of the phenomena taking place in cement systems containing WSA are proposed.

Keywords: wastepaper sludge ash (WSA); alternative supplementary cementitious material (ASCM); rheology; hydration kinetics; hydration products; microstructure; compressive strength; superplasticizer.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur **Arezki Tagnit-Hamou** pour m'avoir donné la chance de réaliser ce projet de recherche au sein de son Laboratoire des Matériaux Cimentaires Alternatifs à l'Université de Sherbrooke. Merci beaucoup de m'avoir soutenue et encouragée tout le long! Merci de votre compréhension lors de mes nombreux allers-retours en Europe!

Je voudrais remercier les membres du jury: Dr. **Loïc Divet** (Directeur du Laboratoire de Comportement Physico-chimique et Durabilité des Matériaux au Département Matériaux et Structures à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux), Dr. **Pierre-Claver Nkinamubanzi** (Agent de recherche au CNRC Construction) et Dr. **Richard Gagné** (Professeur titulaire à l'Université de Sherbrooke, Directeur adjoint du Centre de recherche sur les infrastructures en béton) pour avoir pris leur temps pour évaluer mon travail et donner leurs remarques et précisions pertinentes.

Merci à **Nikola Mikanovic**, l'ancien assistant de recherche au Département de Génie Civil, qui m'a guidée au début du projet. Merci également à **David Harbec**, le chercheur professionnel au Département de Génie Civil, pour ses conseils, sa patience et pour être le seul "étranger" dans notre groupe de recherche ☺ Une partie de mon remerciement est consacrée à **Jeff Sharman**, l'assistant de recherche au Département de Chimie, qui a pris beaucoup de son temps pour m'aider dans tout ce qui concerne la chimie. Merci à **Frank Winnefeld**, responsable du Groupe de Chimie de la Construction de l'EMPA (Suisse), pour son intérêt envers ce projet et son aide pour les calculs thermodynamiques.

Je voudrais remercier toute l'équipe du CCM de l'Université de Sherbrooke pour leur aide au laboratoire. **Stéphane Gutierrez**, pour son aide en DRX, pour m'avoir donné beaucoup de documentation utile, y compris de très belles présentations et pour sa bonne humeur. **Irène Kelsey**, pour ses conseils lors de l'utilisation du MEB ainsi que pour la réalisation des analyses thermiques, pour sa grande expérience et sa bonne volonté de partager cette expérience.

Je voudrais remercier également tout le personnel technique du laboratoire de notre groupe de recherche: **Rajko Vojnovic**, **Claude Faucher**, **Ghislaine Luc**, **Denis Bolduc** et **Sylvain Roy**.

Un grand merci à mes chères "Krugirls", **Ailing** et **Julie**, toujours si gentilles et prêtes à aider! **Ailing**, on a beaucoup travaillé ensemble. J'espère que j'ai pu t'aider à faire avancer ton projet et parfois aussi te remonter le moral! Toi, tu m'as apporté les deux!

Un remerciement tout spécial est consacré à toute la "gang du groupe béton"! Vous êtes incroyables!!! **Behrouz, Masoud, Ana, Josep, Jean, Schwartz, Baudoin, Jing, William, Zidol, Maryna, Aurélien, Julie, Étienne, Alex, Magali, Mathieu, J-P, Dimitri, Daddy, Yolanda, Amir, Fabien, Rami!** J'ai passé des moments magnifiques à vos côtés que je ne vais jamais oublier ☺ ☺ ☺ C'est grâce à vous qu'il est toujours si agréable de revenir à Sherbrooke!

Merci à **Cathy** et **Jordan** pour votre énergie et l'ambiance aux cours de Zumba™ ☺ Merci aux zumbettes et surtout à la plus belle d'entre vous : **Carolina!**

Je veux remercier **Colette** et **Ginette** de la cafétéria du pavillon Marie-Victorin pour avoir préparé le café et les brioches si bonnes. C'était un plaisir d'avoir des souhaits de bonne journée de votre part chaque matin!

Merci à **Maryna Danilova-Perez** de m'avoir tenue compagnie lors de notre arrivée dans un pays étranger lointain ☺ Merci également à son mari, **Aurélien**, d'avoir animé le groupe béton. Cela m'a fait plaisir d'être votre colocataire sur la rue des Seigneurs.

Et à la fin, je veux dire merci à mes personnes les plus chères au monde : ma mère **Elena**, mon père **Vladimir**, ma petite sœur **Nastya** et mon époux chéri **Anthony!** Je ne trouve pas de mots pour vous dire à quel point je vous aime, à quel point vous m'aidez et m'encouragez chaque jour!!! Et heureusement il y a Skype™, avec lequel vous me paraissiez un peu plus proche lorsque j'étais au Canada!

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xv
LEXIQUE ET ACRONYMES.....	xvi
TERMES UTILISÉS.....	xvi
NOMENCLATURE CIMENTAIRE	xvi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1. HYDRATATION D'UN SYSTÈME CIMENTAIRE.....	6
I.1.1. Hydratation des phases principales du ciment Portland.....	6
I.1.2. Cinétique d'hydratation du ciment Portland	8
I.1.3. Influence du rapport C_3A/SO_4 sur l'hydratation initiale	10
I.1.4. Réaction pouzzolanique.....	12
I.2. INTERACTION CIMENT/SUPERPLASTIFIANTS	15
I.2.1. Comportement rhéologique d'une pâte de ciment	15
I.2.2. Types et mode d'action des superplastifiants	16
I.2.3. Problèmes d'incompatibilité	18
I.3. CENDRES VOLANTES DES BOUES DE L'INDUSTRIE PAPETIÈRE CALCINÉES.....	21
I.3.1. Métakaolin obtenu à partir de calcination des boues de désencrage.....	21
I.3.2. Cendres volantes provenant du processus commercial de la combustion des boues de l'industrie papetière.....	23
CONCLUSIONS DU CHAPITRE I	25
II. MÉTHODES D'EXPÉRIMENTATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX AUTRES QUE LES CVK.....	26
II.1 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	26
II.1.1. Analyse des poudres	26
II.1.2. Essais sur les pâtes et les mortiers et techniques utilisés.....	29
II.1.3. Analyse de la solution interstitielle.....	31
II.1.4. Mode de préparation des échantillons pour l'analyse des produits d'hydratation.....	32

II.2. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	33
II.2.1. Ciment Portland.....	33
II.2.2. Sable.....	34
II.2.3. Adjuvants chimiques	34
III. CARACTÉRISATION DES CVK UTILISÉES DANS LE PROJET	36
III.1. ORIGINES DES CVK	36
III.1.1. Composition de la biomasse calcinée.....	37
III.1.2. Procédure de combustion	39
III.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CVK.....	40
III.2.1 Composition chimique	40
III.2.2 Propriétés physiques.....	41
III.3. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES CVK.....	44
III.3.1. Teneur en chaux libre	48
III.3.2. Teneur en calcite, portlandite et en eau lié chimiquement	49
III.4. CONTRIBUTION DES CVK À LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE.....	51
III.5. PROPRIÉTÉS HYDRAULIQUES DES CVK	55
III.5.1. Analyse des produits d’hydratation.....	55
III.5.2. Formation des carboaluminates.....	60
CONCLUSIONS DU CHAPITRE III.....	62
IV. EFFET DES CVK SUR L’HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT	63
IV.1. INFLUENCE DES CVK SUR LES PROPRIÉTÉS DES PÂTES DE CIMENT À L’ÉTAT FRAIS	63
IV.1.1. Composition des mélanges.....	63
IV.1.2. Effet des CVK sur les propriétés rhéologiques des pâtes.....	63
IV.1.3. Effet des CVK sur la cinétique de l’hydratation des pâtes de ciment	67
IV.2 INFLUENCE DES CVK SUR LES PRODUITS D’HYDRATATION DANS LES PÂTES DE CIMENT DURCIES	75
IV.2.1. Produits d’hydratation dans les pâtes de ciment durcies.....	75

IV.2.2. Microstructure des pâtes de ciment durcies	85
CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV	88
V. EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR L'HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK.....	90
V.1. EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR LES PROPRIÉTÉS DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK À L'ÉTAT FRAIS	90
V.1.1. Composition des mélanges.....	90
V.1.2. Effet fluidifiant obtenu initialement	90
V.1.3. Stabilité du comportement rhéologique dans le temps.....	93
V.2. EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR LA CINÉTIQUE D'HYDRATATION DANS LES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK.....	95
V.3. DÉVELOPPEMENT DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE DES MÉLANGES DE MORTIER CONTENANT DES CVK EN PRÉSENCE DE SUPERPLASTIFIANTS	97
V.4. PRODUITS D'HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK EN PRÉSENCE DE SUPERPLASTIFIANTS	100
V.4.1. Microstructure des pâtes contenant les CVK en présence de superplastifiant	106
V.4.2. Analyse d'évolution des hydrates dans les pâtes de ciment contenant les CVK en présence de superplastifiant durant les premières 24h d'hydratation.....	108
CONCLUSIONS DU CHAPITRE V.....	112
VI. HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK À JEUNE ÂGE	113
VI.1 HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK AVEC DEUX RAPPORTS EAU/LIANT DE 0,4 ET 0,5 À JEUNE ÂGE.....	113
VI.1.1. Composition des mélanges.....	113
VI.1.2. Étude de la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment avec les CVK6 et deux rapports eau/liant de 0,4 et 0,5.....	114
VI.1.3. Analyse des produits d'hydratation dans les pâtes de ciment avec les CVK6 et deux rapports eau/liant de 0,4 et 0,5.....	115
VI.1.4. Analyse de la solution interstitielle des pâtes de ciment avec les CVK6 et deux rapports eau/liant de 0,4 et 0,5.....	118

VI.2. DISCUSSION DU PHÉNOMÈNE D'EXPANSION DANS LES MÉLANGES CONTENANT DES CVK	125
CONCLUSIONS DU CHAPITRE VI	129
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	130
ANNEXE-A	135
ANNEXE-B	136
ANNEXE-C	138
ANNEXE-D. DÉVELOPPEMENT DES RÉSISTANCES DES MORTIERS AVEC 100% DES CVK	144
ANNEXE-E	146
ANNEXE-F. ÉVALUATION DES CVK SELON LES EXIGENCES DE LA NORME CSA A3004-E1	147
F.1. CARACTÉRISATION DES CVK	147
F.1.1. Composition chimique et minéralogique	147
F.1.2. Propriétés physiques	150
F.1.3. Activité hydraulique et pouzzolanique	150
F.1.4. Uniformité (Chapitre 8 de la norme CSA A3004-E1)	151
F.2. PROPRIÉTÉS DES BÉTONS BINAIRES CONTENANT LES CVK À L'ÉTAT FRAIS ET DURCI	152
F.3. CONCLUSIONS	154
LISTE DES RÉFÉRENCES	155

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Séquence schématique des réactions de C_3S pure (A) et de C_3S+C_3A +gypse (B)	9
Figure 1.2. Taux d'évolution de la chaleur et les phases de l'hydratation du ciment Portland	9
Figure 1.3. Influence du rapport C_3A/SO_4 sur la cinétique d'hydratation	11
Figure 1.4. Explication schématique du mécanisme d'hydratation dans le système pouzzolane- C_3S ..	14
Figure 1.5. A- fluide Newtonien (visqueux), B – fluide de Bingham (viscoplastique).....	15
Figure 1.6. Variations des paramètres rhéologiques	16
Figure 1.7. Structure de naphtalène polysulfonate	17
Figure 1.8. Répulsion électrostatique des molécules adsorbés de superplastifiant	18
Figure 1.9. La complexité d'interaction entre le ciment Portland, le sulfate de calcium et le superplastifiant	20
Figure 1.10. Évolution de la chaleur d'hydratation dans les pâtes de ciment contenant les boues calcinées	22
Figure 1.11. Diagramme DRX des WSA et de la pâte des WSA à l'âge de 90 jours	24
Figure 2.1. Interaction électron-matière	28
Figure 2.2. Appareil pour extraction de la solution interstitielle des pâtes et des mortiers durcis	31
Figure 2.3. Exemple de la courbe de calibration avec 4 standards.....	32
Figure 2.4. Distribution granulométrique du ciment Portland.....	34
Figure 2.5. Diagramme de DRX du ciment Portland	35
Figure 3.1. Échantillons des CVK étudiées.....	36
Figure 3.2. Combustibles utilisés à la centrale	37
Figure 3.3. Schéma d'une chaudière (A) et du lit fluidisé bouillonnant (B)	39
Figure 3.4. Distribution granulométrique des CVK	41
Figure 3.5. Effet de la surface spécifique Blaine et BET sur la demande en eau des CVK	42
Figure 3.6. Vue des particules des CVK au MEB.....	43
Figure 3.7. Diagrammes de DRX des CVK	44
Figure 3.8. Corrélation entre la teneur en CaO et la densité des CVK.....	45
Figure 3.9. Variation de la composition minéralogique des CVK avec la granulométrie	47
Figure 3.10. Corrélation entre la teneur en CaO libre des CVK et la demande en eau (A); corrélation entre la teneur en CaO libre des CVK et celle en CaO (B).....	48
Figure 3.11. Courbes dTG des CVK	50
Figure 3.12. Indices d'activité des CVK	51
Figure 3.13. Gain en résistance des mélanges contenant des CVK.....	52

Figure 3.14. Corrélation positive entre la finesse Blaine des CVK et leur indice d'activité à 1 jour d'hydratation (A); corrélation positive entre la teneur en chaux libre des CVK et le gain en résistance entre 7 et 28 jours des mélanges contenant des CVK (B).....	54
Figure 3.15. Diagrammes de DRX des CVK5 anhydres et à 28 jours d'hydratation.....	55
Figure 3.16. Diagrammes de DRX des CVK3 anhydres et à 28 jours d'hydratation.....	56
Figure 3.17. Courbes ATD des CVK5 anhydres et hydratées à l'âge de 28 jours	57
Figure 3.18. Microstructure des CVK5 hydratées à l'âge de 28 jours	58
Figure 3.19. Plaquettes des carboaluminates de calcium hydraté observées dans la pâte des CVK5 à 28 jours d'hydratation.....	59
Figure 3.20. Plaquettes de carboaluminate de calcium hydraté (A) et leur analyse EDS (B)	59
Figure 4.1. Effet du taux de remplacement sur les propriétés rhéologiques initiales : l'étalement (A); seuil de cisaillement et viscosité plastique (B)	64
Figure 4.2. Corrélation linéaire entre la finesse BET (A), la finesse Blaine (B), la teneur en sulfates (C) et l'étalement initial des mélanges avec un taux de remplacement de 20% ; effet combiné des finesesses BET et Blaine et de la teneur en sulfates sur l'étalement initial des mélanges avec un taux de remplacement de 20% (D).....	65
Figure 4.3. Changement dans le temps des paramètres rhéologiques des mélanges avec un taux de remplacement de 20% : étalement (A); viscosité plastique (B)	66
Figure 4.4. Corrélation linéaire entre la teneur en calcite (A), la finesse Blaine (B) et le changement d'étalement dans le temps des mélanges avec un taux de remplacement de 20%; effet combiné de la teneur en calcite et de la finesse Blaine sur le changement d'étalement dans le temps des mélanges avec un taux de remplacement de 20% (C).....	67
Figure 4.5. Taux de dégagement de chaleur par g du liant dans les mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%	68
Figure 4.6. Chaleur cumulative dégagée par g du liant dans les mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%	68
Figure 4.7. Taux de dégagement de chaleur par g du liant dans les mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK4.....	69
Figure 4.8. Corrélation linéaire entre la hauteur du pic initial et (A) la finesse Blaine, (B) la teneur en CaO libre, (C) la teneur en sulfates, (D) l'effet combiné de la finesse Blaine, de la chaux libre et de la teneur en sulfates.....	71
Figure 4.9. Corrélation linéaire entre la teneur en CaO libre, la finesse Blaine et le temps de prise initiale.....	72
Figure 4.10. Chaleur cumulative par g du ciment dégagée pendant 24h d'hydratation	74

Figure 4.11. Diagrammes de DRX des pâtes de ciment avec 0 et 20% de remplacement du ciment par les CVK à l'âge de 1 jour (A), 28 jours (B) et 91 jours (C).....	76
Figure 4.12. Diagrammes de DRX des pâtes de ciment avec 0 et 40% de remplacement du ciment par les CVK à l'âge de 1 jour (A), 28 jours (B) et 91 jours (C).....	77
Figure 4.13. Assemblage calculé des phases d'un mélange hydraté composé de C_3A , de portlandite et de différents rapports initiaux de SO_3/Al_2O_3 et CO_2/Al_2O_3 à 25° C.....	79
Figure 4.14. Courbes thermogravimétriques (TG) et leurs dérivés (dTG) des pâtes de ciment avec 0, 10, 20 et 40% de remplacement du ciment par les CVK4 à l'âge de 1 jour (A, B), 28 jours (C, D) et 91 jours (E, F)	82
Figure 4.15. Teneur en portlandite par rapport à la masse totale de l'échantillon (A) et celle par rapport à la teneur en ciment (B) en fonction du taux de remplacement à 1, 28 et 91 jours d'hydratation	83
Figure 4.16. Quantité d'eau liée chimiquement par rapport à la masse totale de l'échantillon (A) et celle par rapport à la teneur en ciment (B) en fonction du taux de remplacement à 1, 28 et 91 jours d'hydratation	84
Figure 4.17. Images de MEB de la pâte de référence à 1 jour d'hydratation : A – vue générale, B – dépôts de la portlandite.....	85
Figure 4.18. Images de MEB de la pâte de ciment avec 20% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A – vue générale, B – carboaluminates de calcium hydraté.....	86
Figure 4.19. Images de MEB de la pâte de ciment avec 40% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A, B, C, D – dépôts de la portlandite	86
Figure 4.20. Images de MEB de la pâte de ciment avec 40% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A, B – carboaluminates de calcium hydraté.....	87
Figure 4.21. Images de MEB de la pâte de ciment avec 40% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A, B – particules des CVK enrobées des produits d'hydratation.....	87
Figure 5.1. Étalement initial des mélanges de référence (A), des mélanges avec les CVK1 (B) et des mélanges avec les CVK4 (C) en fonction du dosage en superplastifiant	91
Figure 5.2. Changement du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique initiaux avec l'augmentation du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D).....	93
Figure 5.3. Changement d'étalement avec le temps dans les mélanges de référence (A), les mélanges avec les CVK1 (B) et les mélanges avec les CVK4 (C).....	94
Figure 5.4. Évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation des mélanges de référence avec différents superplastifiants	95

Figure 5.5. Évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation des mélanges avec les CVK1 (A) et les CVK4 (B) avec différents superplastifiants	96
Figure 5.6. Résistance en compression des mélanges en présence de superplastifiants à 1 jour (A), 7 jours (B), 28 jours (C) et 180 jours (D).....	98
Figure 5.7. Fissuration et gonflement observés à 24h d'hydratation dans les mélanges avec les CVK1 (A) et les CVK4 (B) lors de l'ajout de PNS	99
Figure 5.8. Diagrammes de DRX des mélanges de référence (100% de ciment Portland) en présence de PNS à 30min, 1h, 6h, 12h et 24h d'hydratation	100
Figure 5.9. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK1 en présence de PNS à 30min, 1h, 6h, 12h et 24h d'hydratation	101
Figure 5.10. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK4 en présence de PNS à 30min, 1h, 6h, 12h et 24h d'hydratation	101
Figure 5.11. Courbes TG et dTG des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec 20% des CVK1 et CVK4 en présence de PNS à 1h (A) et 6h (B) d'hydratation.....	103
Figure 5.12. Courbes TG et dTG des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec 20% des CVK1 et CVK4 en présence de PNS à 12h (A) et 24h (B) d'hydratation.....	104
Figure 5.13. Évolution de la teneur en portlandite avec l'âge d'hydratation des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec 20% des CVK1 et CVK4 en présence de PNS	106
Figure 5.14. Microstructure des pâtes de ciment avec 20% des CVK1 en présence de PNS à 12h.....	107
Figure 5.15. Plaquettes fines des carboaluminates de calcium hydraté formées à 12h (A) et 24h (B) d'hydratation dans les pâtes de ciment avec 20% des CVK1 en présence de PNS	107
Figure 5.16. Microstructure des pâtes de ciment avec 20% des CVK1 en présence de PNS à 12h (A) et 24h (B) d'hydratation.....	108
Figure 5.17. Évolution dans le temps des intensités des pics principaux I_{100} (I_{72} pour la portlandite) des hydrates sur les spectres de DRX et du taux de chaleur dégagée des mélanges de référence en présence de PNS.....	110
Figure 5.18. Évolution dans le temps des intensités des pics principaux I_{100} (I_{72} pour la portlandite) des hydrates sur les spectres de DRX et du taux de chaleur dégagée des mélanges avec 20% des CVK1 (A) et CVK4 (B) en présence de PNS	111
Figure 6.1. Diagrammes DRX des CVK4 et CVK6.....	114
Figure 6.2. Taux de dégagement de chaleur par g du liant des mélanges avec les CVK6	115
Figure 6.3. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK6 et un rapport eau/liant de 0,5 à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation.....	116

Figure 6.4. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK6 et un rapport eau/liant de 0,4 à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation.....	116
Figure 6.5. Courbes dTG des mélanges avec 20% des CVK6 et deux rapports eau/liant : 0,5 (A) et 0,4 (B) à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation	117
Figure 6.6. Teneur en portlandite (A) et la quantité d'eau liée chimiquement (B) des mélanges avec 20% des CVK6 et deux rapports eau/liant de 0,5 et 0,4 à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation.....	117
Figure 6.7. Évolution du pH et des concentrations des ions dans la solution interstitielle avec le temps	121
Figure 6.8. Indices de saturation pour portlandite (P), hydrogrenat siliceux (HS), stratlingite (St), jennite (J), tobermorite (Tob) et syngénite (Syn) calculés à partir des concentrations dans la solution interstitielle.....	124
Figure 6.9. Indices de saturation pour gypse, ettringite (E), monosulfoaluminate (Ms), hémicarboaluminate (Hc) et monocarboaluminate (Mc) calculés à partir des concentrations dans la solution interstitielle.....	124
Figure 6.10. Changement du volume des phases hydratées du mélange modelé contenant le C ₃ A, la portlandite, avec le rapport fixe SO ₃ /Al ₂ O ₃ = 1 et le changement du rapport CO ₃ /Al ₂ O ₃ à 25°C.....	126
Figure B-1. Paramètres rhéologiques initiaux des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK : seuil de cisaillement (A); viscosité plastique (B).....	136
Figure B-2. Pic initial des courbes calorimétriques des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK1 (A) et CVK5 (B).....	136
Figure B-3. Pic principal des courbes calorimétrique des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK1 (A) et CVK5 (B).....	137
Figure B-4. Chaleur cumulative dégagée des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK1 (A), CVK4 (B) et CVK5 (C).....	137
Figure C-1. Étalement initial des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D)	138
Figure C-2. Seuil de cisaillement initial des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D).....	139
Figure C-3. Viscosité plastique initiale des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D).....	140
Figure C-4. Évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation des mélanges avec PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C) et PCE3 (D).....	141
Figure C-5. Résistance à la compression des mélanges contenant les CVK exprimée en pourcentage par rapport à celle de référence à 1 jour (A), 7 jours (B), 28 jours (C) et 180 jours (D) .	142

Figure C-6. Gonflement des échantillons de pâte de ciment avec 20% de remplacement de ciment par les CVK4 et un rapport eau/liant = 0.4 en absence de superplastifiant (A) et en présence de 0.16% de PCE1 (B).....	143
Figure C-7. Fissuration et gonflement des échantillons de pâte de ciment avec 20% de remplacement de ciment par les CVK4 et un rapport eau/liant = 0.4 en absence de superplastifiant (A) et en présence de 0.16% de PCE1 (B).....	143
Figure D-1. Gonflement des échantillons de mortier avec 100% des CVK7 et un rapport eau/liant de 1,0 à l'âge de 24h	145
Figure D-2. Développement des résistances en compression des mortiers avec 100% des CVK7 et deux rapports eau/liant de 0,7 et de 1,0.....	145
Figure E-1. Analyse du ciment Portland par la méthode Rietveld.....	146
Figure F.1. Teneur moyenne en oxydes majeures (A) et mineures (B) des CVK produites en 2011 .	148
Figure F.2. Variation de la teneur en oxydes majeures des CVK produites en 2011.....	149
Figure F.3. Distribution granulométrique des CVK produites en 2011	150
Figure F.4. Indices d'activité des CVK produites en 2011	151
Figure F.5. Coefficient de variation des CVK produites en 2011	151
Figure F.6. Temps de prise des bétons avec un rapport e/l = 0.4 (A) et 0.7 (B)	152
Figure F.7. Résistance à la compression des bétons par rapport à la référence (0% des CVK) avec le rapport eau/liant de 0.4 (A) et 0.7 (B).....	153
Figure F.8. Retrait de séchage des échantillons de béton avec un rapport e/l = 0.4.....	154

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Composition chimique des WSA	23
Tableau 2.1. Composition chimique du ciment Portland	33
Tableau 2.2. Propriétés physiques du ciment Portland	33
Tableau 2.3. Composition minéralogique du ciment Portland.....	33
Tableau 2.4. Caractéristiques des superplastifiants utilisés	34
Tableau 3.1. Date de production des CVK et composition de la biomasse calcinée	38
Tableau 3.2. Composition minéralogique des boues sèches utilisées dans la production des CVK.....	38
Tableau 3.3. Composition chimique des résidus de bois	38
Tableau 3.4. Composition chimique des CVK.....	40
Tableau 3.5. Propriétés physiques des CVK.....	41
Tableau 3.6. Teneur en chaux libre des CVK	48
Tableau 3.7. Teneur en calcite, portlandite et en eau lié chimiquement des CVK	49
Tableau 3.8. Indices d'activité des CVK	52
Tableau 4.1. Temps de prise des mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%	69
Tableau 4.2. Chaleur cumulative des mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%	69
Tableau 5.1. Dosage en superplastifiant pour obtenir un étalement initial de 120 mm	92
Tableau 5.2. Demande en superplastifiant des mélanges de mortier pour un étalement initial de 200±10 mm	97
Tableau 5.3. Résistance en compression des mélanges avec les CVK par rapport à celle de référence; évaluation d'expansion observé	98
Tableau 5.4. Température de déshydratation d'ettringite/C-S-H et de la portlandite; teneur en portlandite et la quantité d'eau lié chimiquement des mélanges étudiés.....	105
Tableau 6.1. Propriétés physico-chimiques des CVK4 et CVK6.....	113
Tableau 6.2. Concentrations des ions dans la solution interstitielle.....	119
Tableau A-1. Exigences des normes CSA A3004-E1 et ASTM C618 concernant les propriétés physico-chimiques des ajouts cimentaires	135
Tableau D-1. Propriétés physico-chimiques des CVK7.....	144
Tableau F.1. Formulation des bétons et leurs propriétés à l'état frais	152
Tableau F.2. Résultats des tests sur la durabilité des bétons avec $e/l = 0.40$	153

LEXIQUE ET ACRONYMES

TERMES UTILISÉS

- Biomasse :** biomasse résiduelle de papeterie : mélange des boues primaires, mixtes et de désencrage provenant des opérations des usines de pâtes et papier de Kruger Inc., des écorces et des résidus de bois.
- CVK :** « Cendres Volantes de Kruger » : cendres volantes provenant d'une centrale de cogénération d'électricité à la biomasse, située à l'usine de Kruger Inc. à Bromptonville (Québec).
- Effet filler :** effet observé lors de l'ajout d'un matériau non réactif qui favorise l'hydratation du ciment à jeune âge, car la surface des particules de filler sert de sites de nucléation additionnels pour les hydrates et le rapport eau/liant effectif augmente. De plus, une plus large distribution granulométrique du liant améliore la compaction granulaire.
- WSA :** « *Wastepaper Sludge Ash* » : terme utilisé dans les publications pour désigner les cendres volantes à partir des boues de l'industrie papetière utilisées comme combustible dans une chaudière à lit fluidisé.

NOMENCLATURE CIMENTAIRE

Oxydes :	Composants anhydres :
S = SiO ₂ ;	C ₃ S = Silicate tricalcique (alite): 3CaO.SiO ₂ ;
A = Al ₂ O ₃ ;	C ₂ S = Silicate bicalcique (bélite): 2CaO.SiO ₂ ;
F = Fe ₂ O ₃ ;	C ₃ A = Aluminate tricalcique : 3CaO.Al ₂ O ₃ ;
C = CaO;	C ₄ AF = Aluminoferrite tétracalcique : 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ ;
S̄ = SO ₃ ;	CC̄ = Calcite.
C̄ = CO ₃ .	

Composants hydratés :

CH = Portlandite;

C-S-H = Silicates de calcium hydraté;

C₆A \bar{S} ₃H₃₂ = Ettringite (*AFt*);

C₄A \bar{S} H₁₂ = Monosulfoaluminate (Ms);

C₄A \bar{C} H₁₁ = Monocarboaluminate (Mc);

C₄A \bar{C} _{0.5}H₁₂ = Hémicarboaluminate (Hc).

} *Groupe des phases AFm*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Conformément aux exigences du développement durable dans la construction, l'industrie du ciment utilise de plus en plus différents sous-produits industriels (cendres volantes, fumée de silice, laitier de haut fourneau) comme ajouts lors de la production des ciments mixtes. Cette pratique est due principalement au besoin de tenir compte de l'aspect environnemental de la production du clinker (réduction des émissions de gaz à effet de serre, de la consommation d'énergie lors du processus de clinkerisation et d'exploitation des ressources naturelles), ainsi que des aspects financiers et des exigences du marché.

Les ajouts cimentaires sont des matériaux qui, combinés au ciment Portland, contribuent à l'amélioration des propriétés du béton durci par action hydraulique ou pouzzolanique ou les deux à la fois. Leur utilisation influence de différentes manières les propriétés du béton frais (demande en eau, ouvrabilité, teneur en air, chaleur d'hydratation, temps de prise, etc.) et durci (résistance mécanique et durabilité) en fonction du type d'ajout cimentaire.

D'un autre côté, en raison de l'utilisation croissante des bétons à haute performance ayant un faible rapport eau/liant, la compatibilité entre matériaux cimentaires et superplastifiants est devenue un problème important dans l'industrie du béton. La combinaison des superplastifiants et des ajouts cimentaires permet de favoriser une utilisation plus efficace et en plus grande quantité d'additions minérales hydrauliques ou pouzzolaniques tout en diminuant la quantité de C-S-H nécessaire pour développer les premiers liens qui donnent la résistance à jeune âge du béton. Cependant, dans des systèmes cimentaires complexes, comportant des ajouts cimentaires et des superplastifiants, il est possible que des problèmes d'incompatibilité entre adjuvants chimiques et ajouts cimentaires apparaissent. Ces problèmes peuvent se manifester par la variation imprévue de la maniabilité, ainsi que par une influence négative sur les propriétés à l'état durci du béton. Ainsi, l'utilisation des ajouts cimentaires dans le béton demande une étude de leur compatibilité avec les principaux adjuvants chimiques disponibles sur le marché. Une attention particulière doit être portée sur la robustesse des mélanges car les propriétés physico-chimiques des ajouts cimentaires peuvent varier suite à des procédés de production spécifiques.

Les cendres volantes sont utilisées depuis longtemps comme ajouts cimentaires dans la fabrication du ciment et du béton. D'après la norme CSA A3001-03, elles sont le résidu pulvérulent des centrales d'énergie thermique. Les cendres volantes proviennent de la combustion du charbon pulvérisé ou d'une combinaison de charbon pulvérisé mélangé à un maximum de 30 % à la masse de coke de pétrole qui se trouve dans les gaz s'échappant de la chambre de combustion d'un fourneau. L'hydratation des

endres volantes dans un milieu cimentaire déclenche une réaction pouzzolanique. Ce type de réaction consomme de la chaux pour produire du C-S-H, un liant du béton responsable du développement des performances de ce dernier (résistances mécaniques, imperméabilité et porosité).

En même temps, les cendres non normalisées, générées par la combustion de déchets solides, présentent aussi un grand intérêt, comme alternative aux cendres volantes conventionnelles. Ce sont, par exemple, les cendres volantes provenant de la combustion des boues des eaux usées, des déchets municipaux et des déchets des industries du bois et du papier. Depuis l'année 2008, la norme A3004-E1 permet en outre l'évaluation des cendres volantes de la combustion des déchets et leur possible définition comme un ajout cimentaire alternatif.

Les cendres volantes étudiées dans ce projet proviennent d'une chaudière à lit fluidisé faisant partie d'une centrale de cogénération à la biomasse, construite par la compagnie Kruger Inc. à son usine de pâtes et papier de Bromptonville (Québec) en 2007. La biomasse se compose principalement de déchets provenant des opérations de l'usine. Les usines de Kruger Inc., recyclant plus de 700 000 tonnes de papiers et cartons par année (KRUGER INC, 2009), génèrent une quantité importante de déchets, comme les boues de traitement des eaux de procédé et les boues de désencrage. L'installation de centrales de cogénération à la biomasse sur deux des sites de Kruger a permis de produire de l'électricité en brûlant près de 450 000 tonnes par année de boues de papeterie, d'écorce et autres résidus du bois qui sont ainsi soustraits à l'enfouissement (KRUGER INC, s.d.). Une centrale, alimentée à partir de la biomasse résiduelle de l'usine, permet également de réduire la consommation de combustible fossile et des émissions de GES. Cependant, une quantité importante de cendres volantes est générée par la combustion et doit être enfouie. Le présent projet est réalisé en collaboration avec Kruger Inc. qui recherche des solutions pour la valorisation des cendres volantes afin d'éviter des coûts supplémentaires et l'impact environnemental reliés à leur enfouissement.

L'utilisation des cendres volantes de biomasse de l'industrie papetière comme ajout cimentaire alternatif n'est pas très avancée. Les recherches sur la valorisation des boues de l'industrie papetière se sont surtout concentrées sur la transformation des boues de désencrage en métakaolin de haute réactivité par une calcination contrôlée. Cependant, les cendres étudiées dans ce projet sont des sous-produits d'un procédé qui a pour but la production d'énergie et dont les conditions sont très différentes du traitement thermique contrôlé. Certaines études ont montré que les cendres volantes provenant du processus commercial de la combustion de biomasse dans une chaudière à lit fluidisé peuvent avoir les composants pouzzolaniques et/ou hydrauliques et être utilisées comme activateur de laitier.

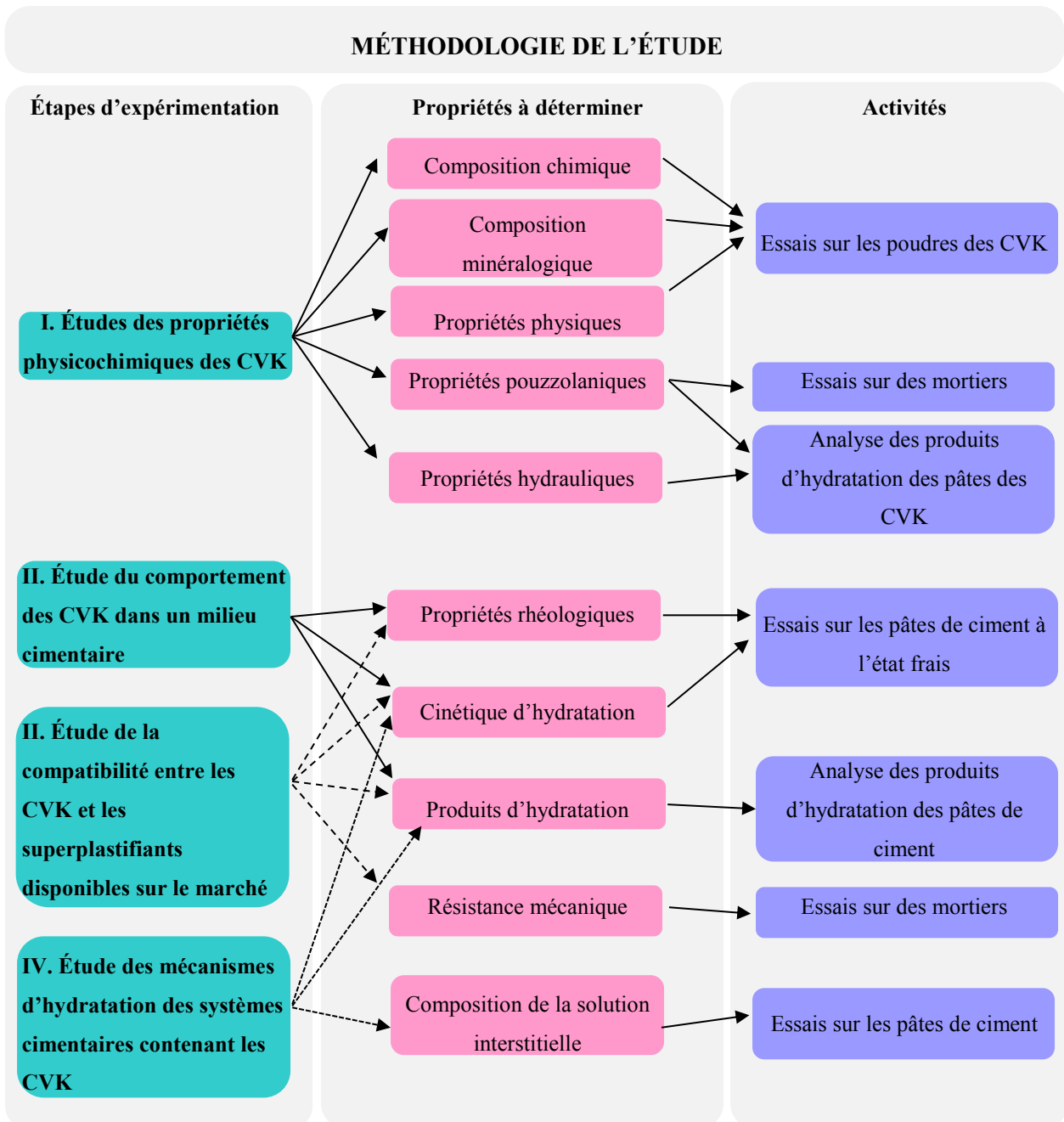
Le présent projet de recherche fait partie d'une étude plus générale sur le potentiel d'utilisation des cendres volantes en provenance de l'usine des pâtes et papiers de Kruger comme ajout cimentaire alternatif. Les études précédentes, menées à l'Université de Sherbrooke, ont montré des résultats prometteurs lorsque les cendres volantes de Kruger (CVK) remplacent une partie du ciment dans les mélanges binaires et ternaires (XIE, 2009; ROBY, 2011). Cependant, leur comportement dans un milieu cimentaire est encore mal élucidé et des questions suivantes persistent :

- Est-ce que les performances dans les propriétés mécaniques des bétons et des mortiers contenant les CVK sont dues à l'activité pouzzolanique? ou bien à l'effet de remplissage qui a lieu grâce à la finesse des particules des cendres? est-il possible, que les CVK possèdent le potentiel d'un liant hydraulique?
- Quels effets exercent les CVK sur la cinétique d'hydratation du ciment Portland, ainsi que sur les produits d'hydratation?
- Quel rôle jouent les variations dans la composition chimique, minéralogique et les propriétés physiques de différents échantillons des CVK?
- Quelles sont les interactions dans le système cimentaire contenant les CVK en présence de superplastifiant?

L'objectif général de ce projet consiste, donc, à comprendre les processus d'hydratation d'un système cimentaire contenant les CVK. Afin d'atteindre ce but principal, il faut répondre aux questions ci-dessus qui représentent les objectifs spécifiques. Ainsi, le programme du projet a été divisé en quatre parties (voir le schéma ci-dessous).

La première partie de l'étude est consacrée à la caractérisation physico-chimique des échantillons des CVK. L'analyse de leur potentiel hydraulique et pouzzolanique est également effectuée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du comportement des CVK dans un milieu cimentaire. Durant cette étape, l'effet du remplacement d'une partie de ciment par les CVK sur les propriétés rhéologiques, la cinétique et les produits d'hydratation a été étudié sur des pâtes de ciment et analysé en fonction des propriétés physico-chimiques des CVK. Les essais ont été réalisés sur des pâtes de ciment avec différents taux de remplacement de ciment (0%, 10%, 20%, 30% et 40%) par les CVK et un rapport eau/liant égale à 0,5.



Dans la troisième partie, la compatibilité entre les CVK et les superplastifiants disponibles sur le marché a été examinée à l'état frais sur des pâtes de ciment (comportement rhéologique et la cinétique d'hydratation), ainsi que la résistance mécanique sur des mortiers. L'évolution des hydrates formés lors des premières 24h a également été suivie. Les essais ont été réalisés sur des pâtes et des mortiers de référence (100% de ciment Portland) et ceux de 20% de remplacement de ciment par les CVK et un rapport eau/liant égale à 0,4.

La quatrième partie est consacrée à l'étude des mécanismes d'hydratation lors des premières 24h dans des pâtes de ciment contenant les CVK. Une série d'essais a été réalisée sur des pâtes avec 20 % de remplacement du ciment par les CVK et deux rapports eau/liant de 0,4 et 0,5. Les explications des phénomènes qui se produisent dans les systèmes étudiés sont proposées en se basant sur l'analyse de la solution interstitielle, de la cinétique et des produits d'hydratation.

L'utilisation des ajouts cimentaires dans la production de béton est une solution très avantageuse du point de vue économique et environnemental. Cette pratique va avoir une large croissance dans les années à venir. En même temps, les cendres volantes générées par la combustion de biomasse représentent une source alternative d'ajouts cimentaires dont l'industrie de la construction peut bénéficier. Ce projet de recherche permet de compléter les études sur le comportement des cendres volantes de biomasse dans un milieu cimentaire et contribue, ainsi, à leur valorisation à titre d'ajout cimentaire alternatif.

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique des processus d'hydratation dans le système cimentaire, ainsi que des interactions dans le système lors de l'ajout de superplastifiant. À la fin du chapitre, la revue des études sur le potentiel d'utilisation des cendres volantes, provenant de la combustion des boues de l'industrie papetière, comme ajout cimentaire est présentée.

I.1. HYDRATATION D'UN SYSTÈME CIMENTAIRE

I.1.1. Hydratation des phases principales du ciment Portland

Le ciment Portland est un système à composants multiples, dans lequel les phases de clinker C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF sont les composés majeures. Ainsi, l'hydratation du ciment Portland, qui constitue d'une série de réactions chimiques entre l'eau et ses composés, est un processus complexe. Les réactions d'hydratation se produisent simultanément et successivement avec la formation de nouveaux composés insolubles. Le développement de ces réactions entraîne les changements chimiques et physico-mécaniques du système tels que la prise et le durcissement progressif du matériau.

Le C_3S et le C_2S représentent 75-80% du ciment Portland. Leurs mécanismes d'hydratation sont similaires, mais dans le cas du C_2S , la cinétique d'hydratation est plus lente. Les produits d'hydratation formés à la température ambiante sont la portlandite et les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ces derniers sont des composés semi-cristallins, possédant une composition variable, dont le rapport molaire $CaO/SiO_2 < 3.0$ (ODLER, 1998).

Lors du contact de C_3S avec de l'eau, les ions de calcium et de silice passent rapidement en solution. Ensuite, la formation de C-S-H suivie d'un ralentissement d'hydratation a lieu. À la fin de la période dormante (point I.1.2 du présent chapitre), les réactions d'hydratation sont renouvelées. Les explications de ces phénomènes sont discutables et quelques théories sont proposées. Selon une des théories, initialement, le taux de dissolution de C_3S est plus rapide que la diffusion des ions dissous loin de la surface. Ainsi, la phase liquide proche de la surface devient sursaturée par rapport aux silicates de calcium hydratés et une couche de C-S-H se forme à la surface de C_3S (Figure 1.1 A). La couche formée recouvre partiellement la surface de C_3S et agit comme une barrière ce qui ralentit l'hydratation. À la fin de la période dormante, cette couche formée initialement devient plus perméable (suite aux changements dans la composition et/ou la morphologie ou bien à la destruction de la membrane de C-S-H par pression osmotique), ce qui permet le renouvellement de l'hydratation. Durant cette période d'accélération, la concentration de $Ca(OH)_2$ atteint son maximum et la portlandite

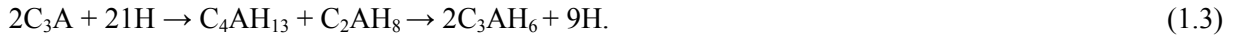
commence à précipiter en cristaux. En même temps, l'enchevêtrement des C-S-H comblent progressivement les pores entre les grains. Au bout de quelques heures, l'hydratation ralentie, car la couche d'hydrates enrobant la surface de C₃S devient épaisse. Cependant, les réactions d'hydratation peuvent continuer pendant des mois.

Les réactions d'hydratation peuvent être décrites de façon approximative par les équations 1.1-1.2.

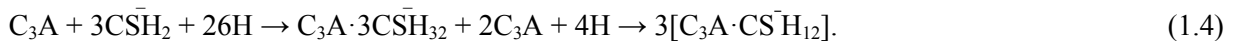


* formule approximative

La réactivité du C₃A dépend de sa forme cristalline (cubique, orthorhombique ou monoclinique). Lors de l'hydratation du C₃A, une réaction accélérée se produit et conduit à la formation des cristaux hexagonaux des phases d'aluminates de calcium hydraté C₄AH₁₃ et C₂AH₈. Ensuite, la cinétique d'hydratation du C₃A ralentit, car les nouveaux hydrates forment une couche à la surface de C₃A qui agit comme une barrière protectrice. Cette barrière disparaît avec la conversion des hydrates formés initialement en C₃AH₆, qui est une phase cubique thermodynamiquement stable :



Lors de l'hydratation du ciment Portland, le C₃A réagit avec les sulfates de calcium pour former de l'ettringite C₆A \bar{S} ₃H₃₂. Cette réaction est fortement exothermique. Une certaine quantité de monosulfoaluminate C₄A \bar{S} H₁₂ ou de C₄AH₁₃ peuvent se former également lorsqu'il manque des ions sulfates dans le système suite à une forte réactivité de C₃A et/ou une lente dissolution des sulfates de calcium. Après la réaction initiale rapide l'hydratation de C₃A ralentie significativement. La durée de la période dormante varie et dépend de la teneur en sulfates de calcium. Selon la théorie largement acceptée, la période dormante est causée par une couche protectrice d'ettringite formée à la surface de C₃A. Lorsque les sulfates de calcium sont épuisés, la concentration en sulfates de la solution interstitielle diminue. L'ettringite formé initialement et le C₃A se dissolvent pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté C₄A \bar{S} H₁₂ qui se précipite à partir de la solution :



Dans le cas de C_4AF , la séquence de formation des hydrates est similaire à celle de C_3A , mais les réactions sont plus lentes. En absence de gypse, les phases AFm $C_2(A,F)H_8$ et/ou $C_4(A,F)H_x$ sont formées initialement et converties ultérieurement en phase d'hydrogrenat contenant du fer $C_3(A,F)H_6$. Dans les mélanges avec l'ajout de gypse, la phase AFt $C_6(A,F)\bar{S}_3H_{32}$ est le produit d'hydratation principal qui est ensuite convertie en phase AFm $C_4(A,F)\bar{S}H_{12}$.

I.1.2. Cinétique d'hydratation du ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland est le résultat d'une synergie entre les réactions d'hydratation des phases minérales qui le composent. Cependant, la cinétique globale d'hydratation est contrôlée par l'hydratation du C_3S .

Les cinq phases successives de l'évolution de la chaleur dégagée pendant l'hydratation du ciment Portland peuvent être distinguées (Figure 1.2).

I. Réactions initiales. Durant cette phase les différents ions entrent rapidement en solution. Cette dissolution est rapide (la période dure quelques minutes) et de nature exothermique. La dissolution des sulfates alcalins et des sulfates de calcium libère les ions de K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} et Ca^{2+} , SO_4^{2-} respectivement. Les phases de C_3S et C_3A , ainsi qu'une petite quantité de C_2S et C_4AF se dissolvent. La surface des particules de ciment devient partiellement recouverte de C-S-H et d'ettringite. Les phases de silicates de calcium contribuent également à l'augmentation de la concentration de Ca^{2+} et OH^- dans la phase liquide.

II. Période d'induction (période dormante). Après la phase initiale rapide, la vitesse d'hydratation diminue de façon significative. L'hydratation progresse très lentement pendant quelques heures suivantes (phase II sur la Figure 1.2). Comme il a été déjà mentionné ci-dessus, il est largement accepté que la période dormante est liée avec la formation d'une couche imperméable des hydrates (le C-S-H et l'ettringite) à la surface des particules du ciment. La concentration de Ca^{2+} et OH^- dans la solution atteint son maximum durant cette période et commence à diminuer. Les ions SO_4^{2-} , consommés par la formation de l'ettringite, sont renouvelés suite à la dissolution des sulfates de calcium.

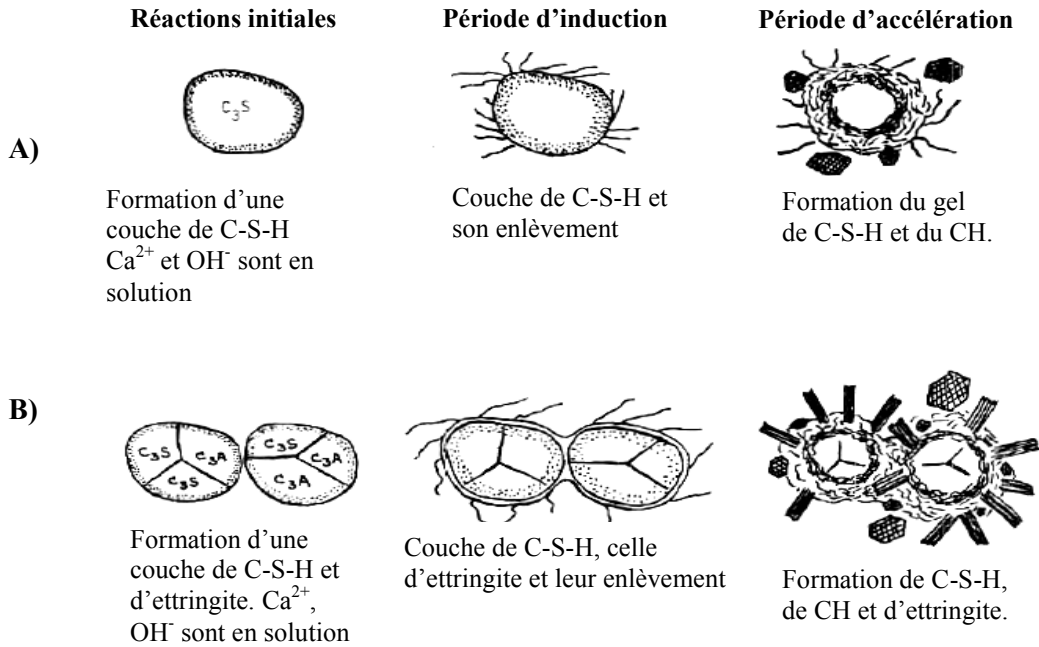


Figure 1.1. Séquence schématique des réactions de C₃S pure (A) et de C₃S+C₃A+gypse (B) (modifié de JENNINGS et PRATT, 1980)

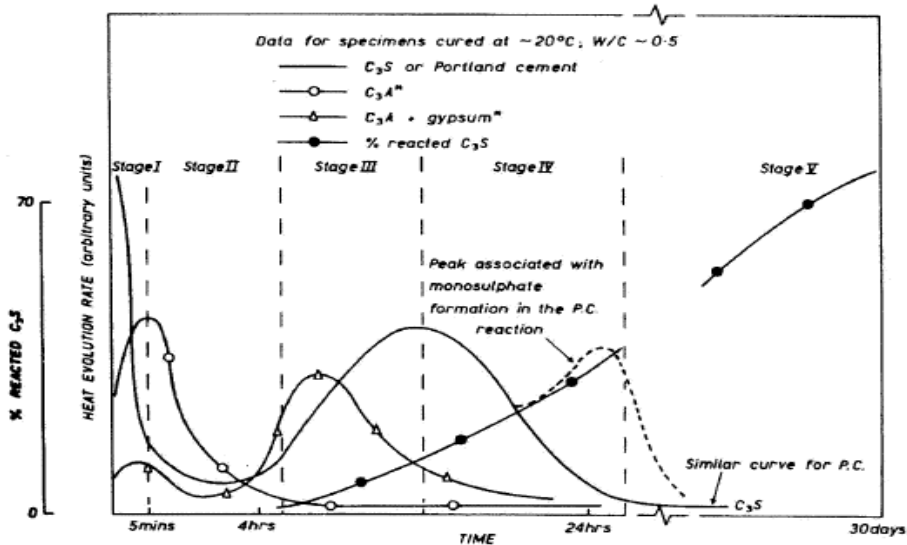


Figure 1.2. Taux d'évolution de la chaleur et les phases de l'hydratation du ciment Portland (PRATT et JENNINGS, 1981)

III. Période d'accélération (3-12 h après le contact eau-ciment). Lors de cette période, une accélération du processus d'hydratation a lieu avec la dissolution, la nucléation et la précipitation de différentes phases. Ces processus provoquent un fort dégagement de chaleur. La portlandite se cristallise et la concentration des ions Ca^{2+} diminue. Les sulfates sont consommés par la formation d'ettringite et la concentration des ions SO_4^{2-} diminue également. Les hydrates formés (le C-S-H et l'ettringite) commencent à s'enchevêtrer et créent un matériau solide.

IV. Période de ralentissement. Après avoir atteint son maximum, le taux d'hydratation commence à diminuer graduellement, car la quantité des phases non-hydratés diminue. Lors de cette période, le développement d'hydratation est contrôlé par la diffusion. Lorsque les sulfates sont épuisés, la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate a lieu.

Dans les systèmes avec le rapport eau/liant élevé, les réactions peuvent continuer pendant des mois en consommant les phases non-hydratés (phase V).

1.1.3. Influence du rapport $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_4$ sur l'hydratation initiale

Le comportement de la pâte de ciment lors de l'hydratation initiale et son ouvrabilité dépend directement du rapport $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_4$ du système. Il s'agit non seulement des quantités de C_3A et de sulfate de calcium, mais aussi de leur réactivité et disponibilité au moment donné. La *réactivité* de sulfate de calcium est déterminée par la vitesse de la production des ions sulfates, tandis que la réactivité de C_3A est déterminée par la vitesse de la consommation de ces ions. La réactivité initiale de C_3A dépend de sa forme cristallographique : cubique, orthorhombique ou monoclinique, dont les deux dernières ont lieu lorsque les ions étrangers sont incorporés dans le réseau cristallin de C_3A (comme Na^+ ou K^+). La qualité et la quantité des alcalis incorporés affectent la réactivité de C_3A . En même temps, les sulfates de calcium également existent sous différentes formes dont les niveaux de solubilité se diffèrent (en ordre croissant : anhydrite, gypse et hémihydrate).

Les conséquences de la variation du rapport $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_4$ sont présentées sur la Figure 1.3. Les sulfates de calcium agissent comme *régulateurs de prise*. Lorsque Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont présents en quantités suffisantes dans la solution, la quantité de C_3A hydraté initialement diminue et la formation de l'ettringite a lieu. L'ettringite se précipite sur la surface des particules de ciment en formant une couche protectrice. Ainsi, la plasticité de la pâte est préservée jusqu'à la formation d'autres hydrates (du C-S-H en particulier) qui provoque une *prise normale*. Dans le cas de manque de sulfates, il y a la formation des cristaux de C_4AH_x (C_4AH_{13} qui est une phase d'hydrocalumite sous forme des plaquettes hexagonales, stable dans le milieu alcalin (BENSTED et BARNES, 2008) qui provoque une *prise éclair* de la pâte. Cette réaction est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur immédiatement

après le contact avec l'eau. Par la suite, le développement de résistance est réduit, ce qui est probablement dû à l'affaiblissement de la microstructure par les plaquettes de C_4AH_x (ODLER, 1998). Lorsque la quantité et/ou la réactivité de C_3A est faible, une partie d'hémihydrate (ou d'anhydrite soluble (BENSTED et BARNES, 2008) peut se précipiter sous forme de *gypse secondaire*, dont les cristaux peuvent provoquer une perte de plasticité ou une *fausse prise* de la pâte. Dans le cas de la fausse prise, contrairement à la prise éclair, la plasticité du mélange peut être renouvelée par le malaxage. Ce phénomène n'est pas associé avec un fort dégagement de chaleur et le développement de résistance n'est pas affecté.

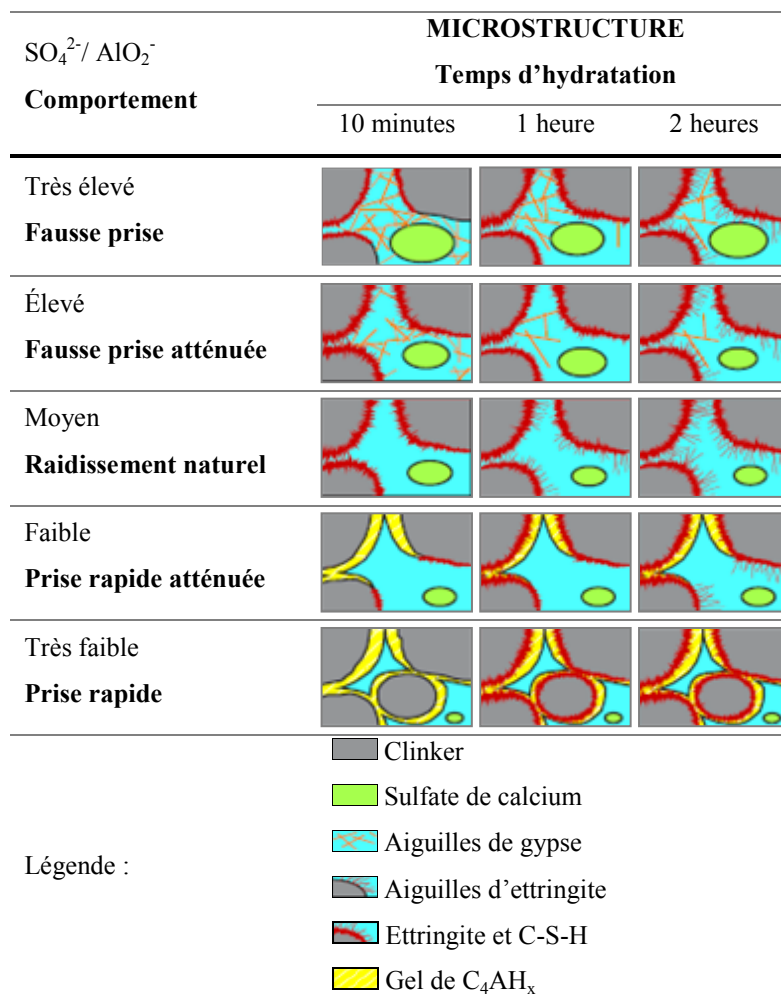


Figure 1.3. Influence du rapport C_3A/SO_4 sur la cinétique d'hydratation (VERNET dans AÏTCIN, 2008)

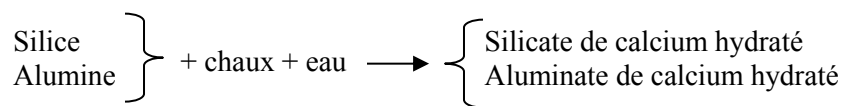
I.1.4. Réaction pouzzolanique

Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou siliceux et alumineux qui possèdent peu ou pas de valeur cimentaire, mais qui, une fois finement divisés et en présence d'humidité, réagiront chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à des températures ordinaires pour former des composants ayant des qualités cimentaires (KOSMATKA *et al.*, 2003).

Les cendres volantes et les pouzzolanes naturelles sont classées comme suit (ASTM C618):

- *type N* - pouzzolanes naturelles (terres diatomées, tufs, cendres volcaniques), calcinées ou non calcinée, et divers matériaux traités thermiquement dans un four puis broyés en fine poudre afin d'obtenir les propriétés satisfaisantes (argile calcinée, schiste calciné, métakaolin);
- *type F* - cendres volantes normalement produites à partir d'anhracite ou de charbon bitumineux et à faible teneur en calcium (< 8 %). Cette classe des cendres possède des propriétés pouzzolaniques;
- *type C* - cendres volantes normalement produites par la combustion de lignite pulvérisée ou de charbon subbitumineux (teneur en calcium est $\geq 8\%$). En plus d'avoir les propriétés pouzzolaniques, cette classe des cendres volantes possède également de certaines propriétés cimentaires.

L'activité pouzzolanique inclut toutes les réactions qui se passent entre les composants actifs des pouzzolanes avec la chaux en présence d'eau. Ces réactions peuvent s'écrire de façon schématique suivante:



Dépendamment du type de pouzzolane et de l'âge d'hydratation, autres produits de la réaction pouzzolanique ont été rapporté dans la littérature en plus de C-S-H et des aluminates de calcium hydratés. Ce sont des carboaluminates, de la gehlénite hydraté et du hydrogrenat ainsi que de l'ettringite et du monosulfoaluminate (HEWLETT, 1998).

La propriété pouzzolanique est attribuée aux teneurs élevés en silice et en alumine, à l'état vitreux des phases qui les contiennent ainsi qu'à la grande surface spécifique des particules (JARRIGE, 1971). La quantité totale de la chaux qu'une pouzzolane est capable de fixer et la rapidité de cette fixation sont les deux facteurs caractérisant l'activité pouzzolanique. La nature et les quantités des phases actives, le

rapport chaux/pouzzolane du mélange et l'âge d'hydratation influencent la quantité de la chaux fixée. La rapidité de la fixation de la chaux dépend de la surface spécifique (BET) des particules, du rapport eau/liant du mélange et de la température (HEWLETT, 1998).

La réaction pouzzolanique commence lorsque le pH de la solution interstitielle atteint la valeur nécessaire pour la dissolution de la partie vitreuse d'une pouzzolane. Dans les pâtes de ciment contenant des pouzzolanes utilisées généralement, la réaction pouzzolanique devient évidente dans 3-14 jours après le contact du mélange avec l'eau; c'est-à-dire lorsque 70-80 % d'alite contenu dans le ciment Portland ordinaire a réagi (HEWLETT, 1998). Les particules sphériques des cendres volantes sont bloquées dans la pâte et consommées vers l'intérieur à partir de la surface extérieure. La dissolution de Na^+ et K^+ , contenant dans la pouzzolane, provoque la formation d'une couche amorphe riche en Si et Al sur la surface de la particule de pouzzolane (Figure 1.4). Cette couche qui adsorbe les ions Ca^{2+} , est brisée par la suite par pression osmotique permettant d'abord la précipitation du C-S-H et des aluminates de calcium hydraté autour des hydrates de C_3S formés précédemment, ainsi que sur la couche amorphe. Plus tard, l'espace entre la couche amorphe et la surface de pouzzolane est également remplie par la croissance des cristaux topochimique et celle à partir de la solution. La réaction pouzzolanique résulte en formation des hydrates avec le rapport CaO/SiO_2 élevé dans la région proche de C_3S ; tandis que les hydrates sur les particules de pouzzolane représentent une couche poreuse des faisceaux du C-S-H fibreux avec un rapport CaO/SiO_2 bas (OGAWA *et al.*, 1980; DIAMOND *et al.*, 1981). L'alumine de la phase vitreuse est partiellement incorporée dans les aluminates hydratés, le monosulfoaluminate, l'ettringite et la stratlingite (DIAMOND *et al.*, 1981), ainsi que dans le C-S-H (DE WEERDT *et al.*, 2011a).

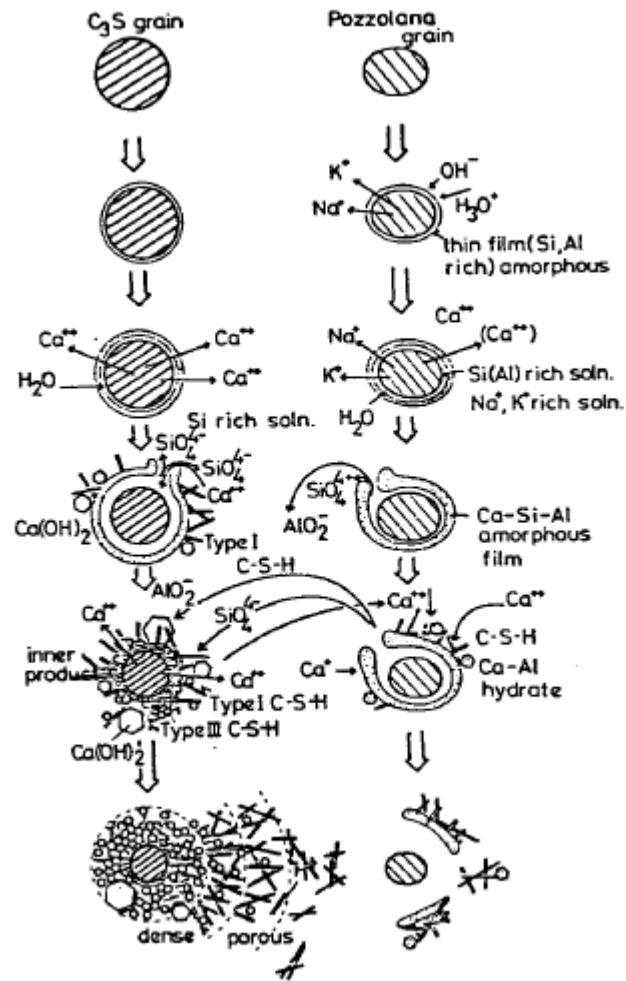


Figure 1.4. Explication schématique du mécanisme d'hydratation dans le système pouzzolane-C₃S (OGAWA *et al.*, 1980)

I.2. INTERACTION CIMENT/SUPERPLASTIFIANTS

I.2.1. Comportement rhéologique d'une pâte de ciment

La pâte de ciment est une suspension composée de particules de ciment et d'eau. Lorsqu'on parle de la structure de suspension de la pâte de ciment, il existe les forces de répulsion électrostatique, les forces d'attraction de Van der Waals, ainsi que l'effort de pesanteur qui sont exercés sur les particules de ciment. Plus ces forces sont grandes, plus la viscosité est importante. Ainsi, la viscosité est une mesure de la résistance interne à l'écoulement.

Le comportement rhéologique d'une suspension dépend de la concentration des particules solides et du taux de leur floculation. Afin de décrire le comportement rhéologique du béton, le modèle de Bingham ou le modèle pseudo-plastique sont utilisés. Lorsque le rapport eau/ciment est élevé, la pâte peut être décrite comme un fluide newtonien (HEWLETT, 1998). Les fluides newtoniens sont les fluides de Bingham dont le seuil de cisaillement τ_0 est nul. Le comportement newtonien est caractérisée par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (le gradient de vitesse dV/dx). La viscosité η demeure constante et indépendante du taux de cisaillement (Figure 1.5 A).

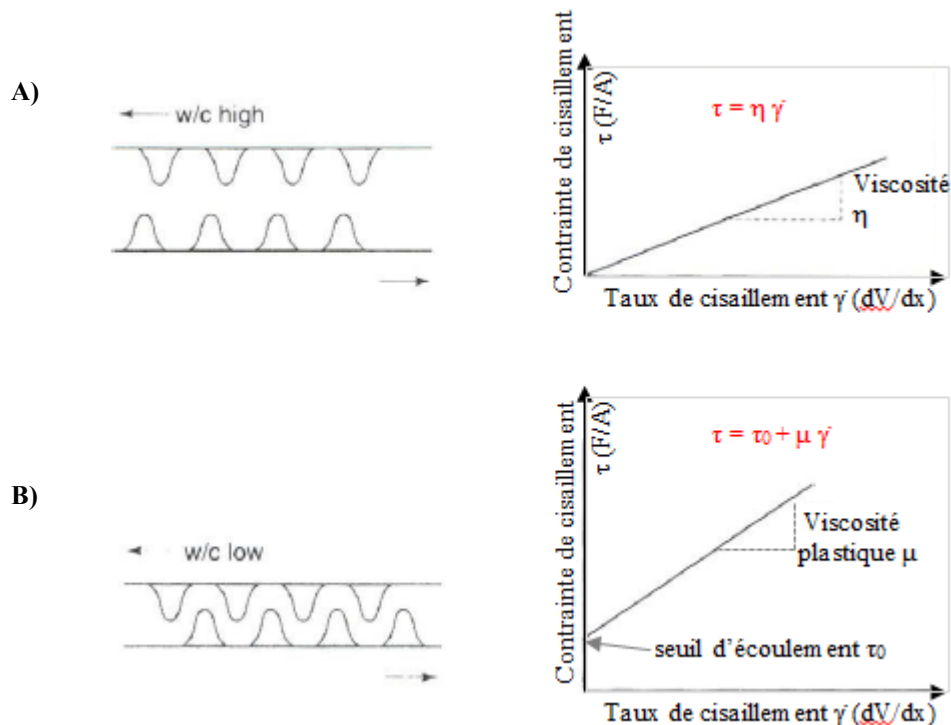


Figure 1.5. A- fluide Newtonien (visqueux), B – fluide de Bingham (viscoplastique) (modifié de HEWLETT, 1998)

Avec la diminution de la quantité d'eau, une contrainte minimale (seuil de cisaillement τ_0) est nécessaire afin de provoquer l'écoulement. La pâte de ciment se comporte alors comme un fluide binghamien (Figure 1.5 B). Avec le développement d'hydratation, le seuil de cisaillement et la viscosité plastique de la pâte de ciment augmentent.

Lors de l'ajout de superplastifiant les particules de ciment se dispersent, ce qui entraîne une forte diminution du seuil de cisaillement et une légère diminution de la viscosité plastique de la pâte de ciment (Figure 1.6). Le coulis se comporte alors presque comme un fluide newtonien.

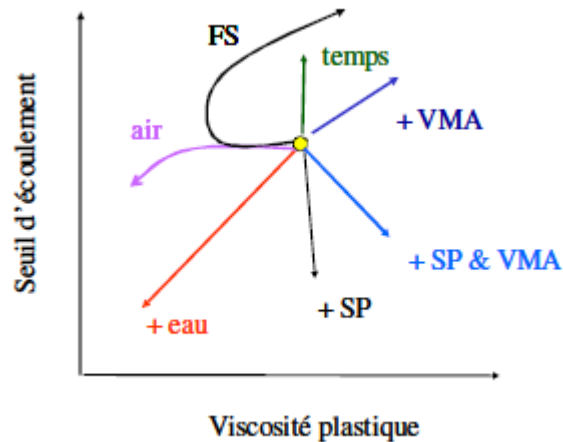


Figure 1.6. Variations des paramètres rhéologiques (KHAYAT, 2009)

1.2.2. Types et mode d'action des superplastifiants

Les superplastifiants sont des réducteurs d'eau à haute efficacité utilisés pour fluidifier un béton. Ces adjuvants chimiques sont des dispersants polymériques synthétiques, dont la fonction primaire consiste à augmenter la dispersion des particules de ciment dans le mélange de béton. Cependant, les superplastifiants peuvent participer dans de différents processus secondaires à cause de leur interaction avec d'autres composantes de la phase liquide et solide du mélange. L'utilisation des superplastifiants exige, donc, la compréhension de leurs modes d'action et d'interaction avec les systèmes cimentaires, ainsi que des conséquences de ces interactions sur les propriétés du béton frais et durci.

Tous les superplastifiants consistent des polymères solubles à masse moléculaire élevée. Leur solubilité est assurée par la présence des groupes hydroxyles, sulfonates ou carboxylates attachés à une unité organique répétitive qui est généralement anionique (HEWLETT, 1998). La Figure 1.7 représente la structure de naphthalène polysulfonate, dont chaque unité répétitive contient un groupe sulfonate.

Les principaux types des superplastifiants utilisés présentement sont: *naphtalène polysulfonates* (naphtalène-formaldehyde condensé (*PNS*); *mélamine polysulfonates* (mélamine-formaldehyde condensé (*PMS*); *lignosulfonates modifiés*; *polycarboxylates* (*PCP*); *polyacrylates*; *superplastifiants à base de polyphosphonates et différents copolymères*.

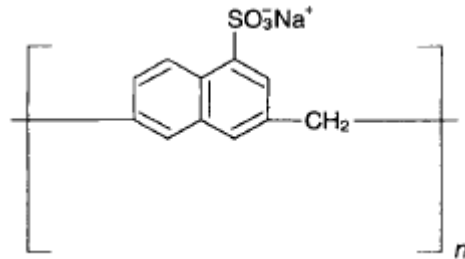


Figure 1.7. Structure de naphtalène polysulfonate (HEWLETT, 1998)

L'interaction entre les particules de ciment et les molécules organiques de superplastifiant dépend des caractéristiques physico-chimiques des particules de ciment et de l'architecture des molécules organiques. Les molécules du superplastifiant étant adsorbées sur les surfaces des grains de ciment qui s'hydratent, donnent aux surfaces une charge (potentiel) électrique négative (Figure 1.8). Les surfaces chargées négativement provoquent la défloculation et la dispersion des particules voisines à cause de la répulsion électrostatique. La défloculation est encore provoquée par la répulsion des particules due à l'effet stérique. Le mode d'action des molécules de polynaphtalène et polymélamine sulfonates est essentiellement la répulsion électrostatique, tandis que celui des polycarboxylates et polyacrylates est la répulsion stérique. L'effet de défloculation et de la dispersion des superplastifiants a pour conséquence la libération de l'eau piégée dans l'ensemble des particules de ciment floculées, aussi bien que l'amélioration du contact entre la surface des particules du ciment et l'eau (SPIRATOS *et al.*, 2006; AÏTCIN, 2008).

Outre les effets physico-chimiques (répulsion stérique et celle électrostatique) il existe également les effets chimiques de la présence des molécules de superplastifiant adsorbées sur particules minérales, qui peuvent être caractérisés par deux phénomènes : adsorption sélective et l'inhibition des sites de nucléation et des produits d'hydratation (AÏTCIN, 2008; SPIRATOS *et al.*, 2006; FLATT ET HOUST, 2001). Les molécules sulfonées de superplastifiant s'adsorbent préférentiellement sur les phases aluminates de ciment (particulièrement C₃A). Ainsi, elles font la concurrence aux ions SO₄⁻² dans les réactions qui contrôlent l'hydratation de C₃A.

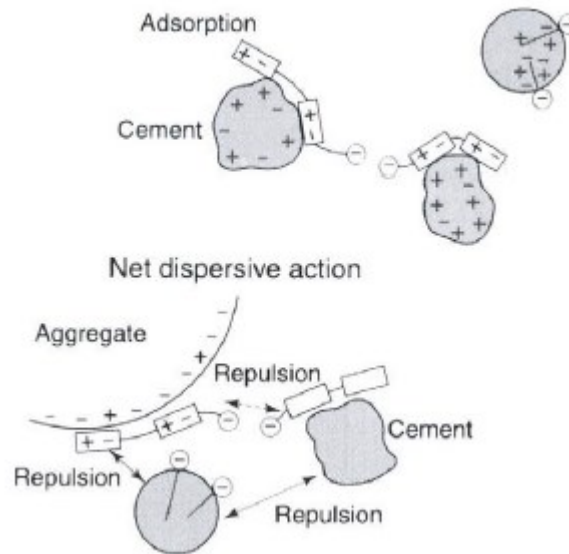


Figure 1.8. Répulsion électrostatique des molécules adsorbés de superplastifiant (HEWLETT, 1998)

D'autre part, le superplastifiant peut également bloquer la croissance des hydrates sur la surface des particules réactives ou à partir de la solution et s'intercaler dans les produits d'hydratation en formant les phases organominérales. Le polymère intercalé n'est plus disponible pour les besoins de dispersion, ce qui diminue l'efficacité du superplastifiant.

Le mode d'action des superplastifiants disponibles sur le marché actuellement est difficile à distinguer, car il combine les effets de plusieurs produits chimiques actifs mélangés (HEWLETT, 1998) dont la géométrie des molécules et la vitesse d'action sont différentes. Généralement, les polymères utilisés provoquent temporairement une répulsion entre les particules, mais l'eau n'est pas complètement enlevée de la surface des grains. La croissance des hydrates lors de la progression du processus d'hydratation annule l'effet de superplastifiant. La durée d'action de superplastifiant peut être prolongée lorsqu'il comprend également un autre groupe de molécules à efficacité différée (VILLARD, 2013). En même temps, les superplastifiants conçus pour un maintien d'ouvrabilité peuvent représenter un mélange superplastifiant-retardateur (HEWLETT, 1998).

I.2.3. Problèmes d'incompatibilité

L'interaction chimique entre les molécules du superplastifiant et les composants des systèmes cimentaires peuvent emmener aux situations quand la performance du superplastifiant est affectée. Dans ces cas on parle des *problèmes d'incompatibilité*. Ces problèmes sont entre autre remarqués sur la

rhéologie, particulièrement quand les combinaisons ciment/superplastifiant montrent un faible affaissement initial ou une perte rapide de l'affaissement.

Les facteurs qui influencent cette interaction ont été étudiés (généralement pour le cas des PNS) par plusieurs chercheurs (AÏTCIN *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 2000; PRINCE *et al.*, 2003). Au niveau du ciment, ces facteurs sont premièrement les caractéristiques physiques et chimiques des particules :

- la surface spécifique;
- la morphologie et plus particulièrement la structure externe des particules de ciment (par exemple la quantité de C_3A superficielle);
- la composition minéralogique;
- la disponibilité d'ions SO_4^{2-} rapidement solubles;
- la quantité d'alcalis solubles.

La Figure 1.9 représente le système de l'interaction et ses différents constituants.

Les taux de dissolution de différentes formes des sulfates de calcium, ajoutés au ciment afin de contrôler l'hydratation de C_3A , se diffèrent (point I.1.3). De plus, ces taux de dissolution peuvent être modifiés lors de la présence de polysulfonate. Le comportement rhéologique des combinaisons ciment/polysulfonates dépend de l'équilibre qui existe entre le nombre de sites actifs de la phase interstitielle et la quantité d'ions SO_4^{2-} rapidement solubles (AÏTCIN *et al.*, 2001). S'il y a un bon équilibre entre ces deux valeurs, ou un excès d'ions SO_4^{2-} , la combinaison ciment/superplastifiant sera compatible puisque finalement assez peu de polymères seront consommés par réaction de sa terminaison sulfonate avec le C_3A . Quand la concentration en ions SO_4^{2-} est insuffisante, on voit alors de nombreuses molécules de polysulfonate disparaître de la solution interstitielle et se combiner avec le C_3A . La compatibilité de la combinaison ciment/ superplastifiant est alors fonction de la valeur de ce déficit et de son évolution dans le temps. Plus ce déficit est grand, plus la combinaison est incompatible. De plus, dans certains cas, une fausse prise ou une prise éclair peuvent se produire.

Quant aux superplastifiants à base de polyacrylate, ils paraissent être moins sensibles envers les variations dans la composition du ciment Portland et moins robustes envers les autres adjuvants chimiques (particulièrement les agents entraîneurs d'air). La teneur en sulfates alcalins semble être un facteur clé pour l'efficacité des polycarboxylates.

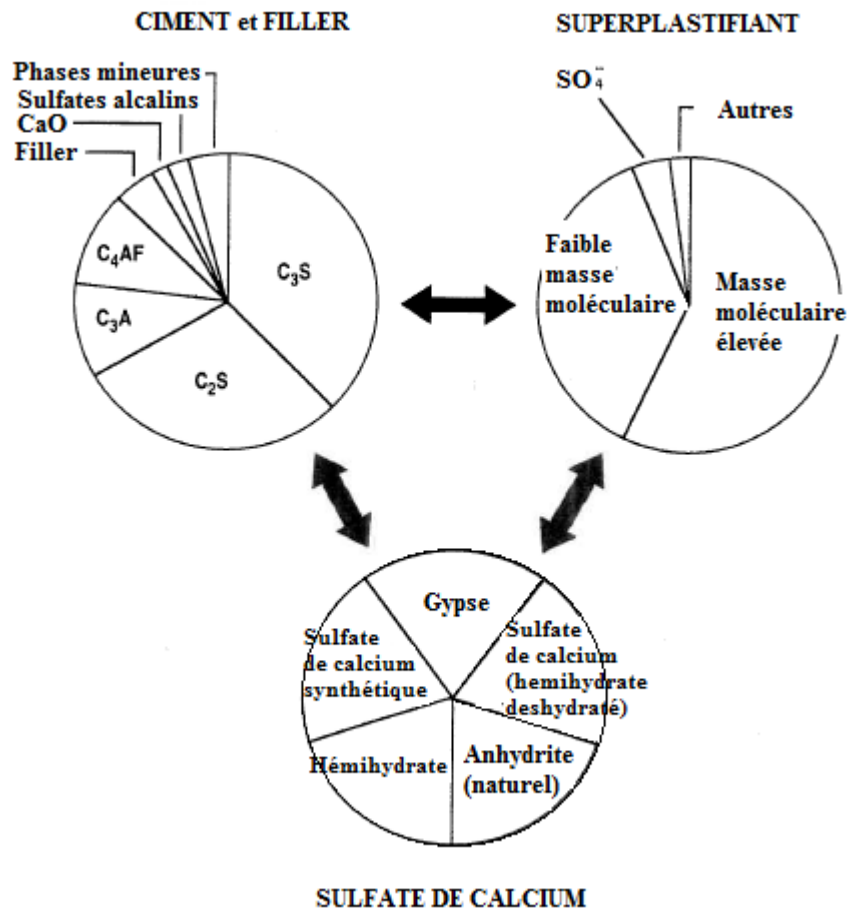


Figure 1.9. La complexité d'interaction entre le ciment Portland, le sulfate de calcium et le superplastifiant (AÏTCIN, 2008)

I.3. CENDRES VOLANTES DES BOUES DE L'INDUSTRIE PAPETIÈRE CALCINÉES

Les études sur différents types de cendres volantes alternatives sont nombreuses et montrent le potentiel de leur utilisation dans le béton. Les cendres provenant de l'incinération des déchets municipaux sont le plus souvent examinées. En ce qui concerne les boues de l'industrie papetière, les études sont plutôt concentrées sur l'utilisation de boues riches en kaolin calcinées comme ajout cimentaire (PERA et AMBROISE, 1998; PERA et AMROUZ, 1995,1998; GARCIA *et al.*, 2008; VEGAS *et al.*, 2009; BANFILL et FRIAS, 2007). Cependant, la valorisation des cendres volantes générées par la combustion des boues de l'industrie papetière dans la chaudière à lit fluidisé n'est pas très développée à nos jours. Certaines études ont montré que les cendres volantes provenant du processus commercial de la combustion de biomasse peuvent avoir les composants pouzzolaniques et/ou hydrauliques et être utilisées comme activateur de laitier en remplaçant une partie du ciment Portland (KINUTHIA *et al.*, 2001; CHAIPANICH *et al.*, 2005; BAI *et al.*, 2003; MOZAFFARI *et al.*, 2005).

I.3.1. Métakaolin obtenu à partir de calcination des boues de désencrage

De nombreuses recherches (PERA et AMBROISE, 1998; PERA et AMROUZ, 1995,1998) ont démontré que le métakaolin de haute réactivité peut être produit à partir de la calcination des boues de désencrage à la température 700 - 750 °C durant 2 - 5 heures (équation 1.5). Le traitement thermique doit être soigneusement contrôlé de façon à obtenir d'une part une destruction totale de la matière organique contenue dans les boues et d'autre part à minimiser la décarbonatation de la calcite.



Les boues calcinées sont, donc, le mélange de métakaolin et de calcite qui est capable de consommer l'hydroxyde de calcium plus vite que le métakaolin pur. Cette capacité peut être expliquée par deux phénomènes (PERA et AMBROISE, 1998) :

- les défauts superficiels produits lors de la calcination qui augmentent la réactivité;
- le carbonate de calcium contenu dans les boues calcinées, combinée au ciment Portland et l'eau, réagit avec l'hydroxyde de calcium et le métakaolin pour produire du gel de C-S-H et du monocarboaluminate:



Quand la température du traitement thermique est plus élevée que 750 °C, les cendres générées contiennent une quantité significative de chaux qui s'hydrate mélangée avec de l'eau et augmente la teneur en hydroxyde de calcium. De cette façon, les propriétés pouzzolaniques des cendres générées à la température au-dessus de 750 °C sont plus faibles par rapport à celles des cendres générées à la température de 700-750 °C.

Le remplacement du ciment Portland par les boues calcinées augmente significativement la demande en eau du mélange. Cependant, le niveau des performances des mortiers élaborés avec les boues calcinées reste tout à fait convenable jusqu'à un taux de substitution de 20 % (perte de résistance est inférieure à 10 %) (PÉRA et AMROUZ, 1995).

L'effet des boues de désencrage calcinées sur la rhéologie et la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment a été étudié (BANFILL et FRIAS, 2007). L'augmentation du taux de remplacement des boues calcinées provoque l'augmentation du seuil de cisaillement dans les pâtes de ciment. Quant à la cinétique d'hydratation, les boues calcinées accélèrent le processus d'hydratation en présence et en absence du superplastifiant (Figure 1.10). Cette accélération est plus importante avec la diminution du rapport eau/liant (0,5 → 0,4). Le phénomène d'accélération de l'hydratation est expliqué par la réaction des particules des boues calcinées avec l'hydroxyde de calcium qui diminue la concentration des ions Ca^{2+} dans la solution et facilite leur dissolution ultérieure à partir du ciment et/ou la présence des particules fines qui servent de sites de nucléation pour la formation des hydrates.

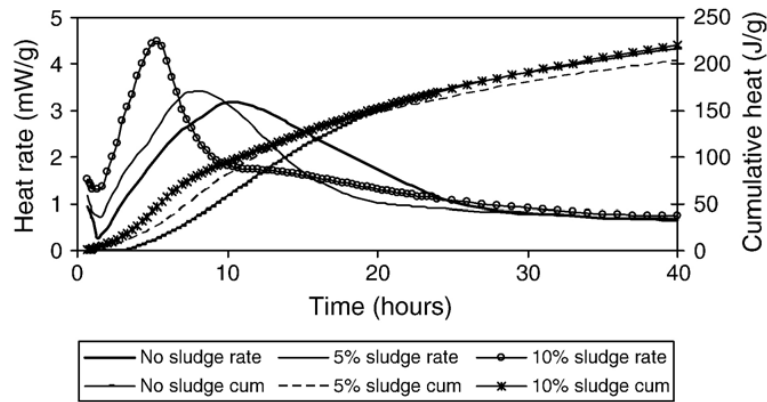


Figure 1.10. Évolution de la chaleur d'hydratation dans les pâtes de ciment contenant les boues calcinées (BANFILL et FRIAS, 2007)

I.3.2. Cendres volantes provenant du processus commercial de la combustion des boues de l'industrie papetière

Les cendres volantes à partir des boues de l'industrie papetière utilisées comme combustible dans une chaudière à lit fluidisé (WSA) font également l'objet de certaines études (KINUTHIA *et al.*, 2001; CHAIPANICH *et al.*, 2005; BAI *et al.*, 2003; MOZAFFARI *et al.*, 2005). Les WSA sont supposées avoir le composant pouzzolanique (phases d'aluminosilicates amorphes) et le composant hydraulique (phase du silicate de calcium α' -C₂S stabilisé par Al et associé à une phase de bredigite (Ca₇Mg(SiO₄)₄), ainsi que des phases cristallines semi et/ou non hydrauliques comme l'anorthite et la gehlénite. Les WSA ne contiennent pas de métakaolin à cause de la haute température de production (850-1200 °C). La forte alcalinité des cendres, probablement liée à la présence de la chaux libre et d'alcalis, permet d'utiliser les cendres volantes du processus commercial de la combustion des boues de papeterie comme activateur du laitier (O'FARELL *et al.*, 2002).

Le Tableau 1.1 représente la composition chimique des WSA.

Tableau 1.1. Composition chimique des WSA (BAI *et al.*, 2003)

Teneur (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI
	43.51	25.7	18.86	0.87	5.15	1.56	1.31	1.05	1.2

Lors du contact avec l'eau l'hydratation rapide de la chaux libre (et, probablement, de α' -C₂(S, A) est observée, qui provoque la prise rapide de la pâte, la perte de solidité et la fissuration. Les produits principaux de l'hydratation (Figure 1.11) sont la portlandite, les aluminates de calcium hydratés (C₄AH₁₃, C₄A·0.5CO₂·H₁₂) et le gel du C-S-H. La portlandite est formée lors de l'hydratation de la chaux libre et de α' -C₂(S, A). Les aluminates de calcium hydratés et le gel du C-S-H se produisent principalement lors de l'hydratation de α' -C₂(S, A), mais dans le milieu alcalin observé la phase vitreuse peut également s'hydrater et contribuer à la formation de ces hydrates (CHAIPANICH *et al.*, 2005). Lorsque le gypse est ajouté dans le système, la formation rapide d'ettringite est observée, dont la quantité augmente avec l'augmentation de la quantité de gypse (BAI *et al.*, 2003).

CONCLUSIONS DU CHAPITRE I

L'hydratation du ciment Portland est le résultat d'une synergie entre les réactions d'hydratation des phases minérales qui le composent. La cinétique globale d'hydratation est contrôlée par l'hydratation du C_3S , cependant le comportement de la pâte de ciment lors de l'hydratation initiale et son ouvrabilité dépendent directement du rapport C_3A/SO_4 du système.

À long terme, lorsque le système contient des pouzzolanes, la phase amorphe de cette dernière se dissout en apportant la silice et l'alumine qui vont former du C-S-H additionnel, ainsi que d'autres hydrates (tels que les phases d'ettringite ou d'aluminates de calcium hydraté).

Mis à part l'effet de défloculation et de dispersion, les molécules de superplastifiant, adsorbées sur les particules de liant, peuvent également entraîner des perturbations dans le processus d'hydratation de système liant-superplastifiant incompatible.

En ce qui concerne les études sur le potentiel d'utilisation des cendres volantes provenant de la combustion des boues de l'industrie papetière comme ajout cimentaire, elles sont plutôt concentrées sur la transformation des boues de désencrage en métakaolin de haute réactivité par une calcination contrôlée. Cependant, la valorisation des cendres volantes générées par la combustion des boues de l'industrie papetière dans la chaudière à lit fluidisé n'est pas très avancée à nos jours. Tout de même, certaines études ont montré que les cendres volantes provenant du processus commercial de la combustion de biomasse dans une chaudière à lit fluidisé peuvent avoir les composants pouzzolaniques et/ou hydrauliques et être utilisées comme activateur de laitier.

II. MÉTHODES D'EXPÉRIMENTATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX AUTRES QUE LES CVK

II.1 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les essais et les analyses qui font partie de ce projet de recherche ont été effectués au sein du Laboratoire de Recherche sur les Matériaux Cimentaires Alternatifs (LMCA) et du Centre de Caractérisation des Matériaux (CCM) de l'Université de Sherbrooke.

II.1.1. Analyse des poudres

Fluorescence X. La spectrométrie d'émission secondaire des rayons X (*XRF*) est une technique d'analyse élémentaire. Elle consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X primaires. L'analyse des rayons X secondaires caractéristiques émis par l'échantillon permet de déterminer la composition de ce dernier. L'énergie des rayonnements caractéristiques renseigne sur la nature des éléments contenus dans l'échantillon. L'intensité mesurée, pour une énergie donnée, est reliée à la concentration massique de l'élément concerné (LYNCH, 2001). L'analyse par fluorescence X a été utilisée pour déterminer la composition chimique des CVK et celle du ciment.

Perméabilité à l'air Blaine. Le test Blaine est une méthode de mesure de la surface spécifique de la poudre par la perméabilité à l'air. Cette méthode est basée sur le fait que le temps, mis par un volume d'air donné pour traverser un volume donné de la poudre compactée sous la pression donnée, est une fonction de la surface spécifique de la poudre. La surface spécifique Blaine a été déterminée selon la norme ASTM C204. La surface spécifique représente la surface totale des particules par unité de masse.

Méthode BET. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon ainsi que la distribution de ses pores en fonction de leur taille par adsorption physique des molécules du gaz sur la surface de l'échantillon. Cette technique consiste à mesurer la quantité d'azote condensé à l'état liquide sur les particules de la poudre en formant une couche fine qui recouvre toute la surface des particules.

Granulométrie laser. La granulométrie laser est une technique d'analyse de la répartition des particules basée sur la diffraction de la lumière. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble des particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. L'analyse granulométrique des poudres a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern. L'alcool isopropylique (Propanol-2) a été utilisé

comme liquide porteur pour mettre les particules en suspension. Les poudres des CVK ont été préalablement dispersées avec ultrason pour éliminer les agglomérats des grains nanométriques.

Teneur en chaux libre. La teneur en chaux libre des CVK et du ciment Portland a été déterminée par l'extraction de la chaux avec de l'éthylène glycol et le titrage ultérieur de la suspension avec l'acide chlorhydrique (JAVELLANA et JAWED, 1982). Cet essai consiste à réchauffer l'éthylène glycol à la température de 80-100°C et le mélanger pendant 5 min avec l'échantillon analysé de ~1 g. La suspension est ensuite filtrée et titrée avec 0,1005N HCl. Il est nécessaire de noter, que cette méthode permet la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec la CaO. Ainsi, la teneur réelle en chaux libre a été calculée par la soustraction de la teneur en portlandite (calculée par l'ATG) du résultat obtenu par la méthode à l'éthylène glycol.

Analyse thermique. L'analyse thermique comprend une analyse thermogravimétrique (ATG) et une analyse thermique différentielle (ATD). Le principe de l'ATG est de mesurer en fonction du temps ou de la température les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de température déterminé. La courbe d'ATG et sa dérivée (DTG) quantifient les diverses pertes ou reprises de masse observées au cours de l'essai. Le principe de l'ATD est de mesurer, en fonction du temps ou de la température, la différence de température entre un échantillon et une référence provoquée par toutes modifications physique et/ou chimique de l'échantillon lorsqu'ils sont soumis à une même loi de variation de température. L'ATD permet une identification des phases responsables de différentes pertes ou reprises de masse observées au cours de l'essai (DIVET *et al.*, 2005).

Les ATG-ATD ont été réalisées sur un analyseur thermique SETSYS 24 de SETARAM. Les échantillons de ~ 50-80 mg ont été soumis au chauffage linéaire depuis la température ambiante (~ 20°C) jusqu'à 1000 °C et à une vitesse de 10 °C/min sous l'atmosphère d'azote.

Microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour la production des images de la surface d'un échantillon basée sur le principe des interactions électron-matière. Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par une sonde électronique. En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon sous l'impact de la sonde (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés ou photons X) peut être capté par le détecteur respectif (Figure 2.1). Les images en électrons secondaires (SE) ont été utilisées pour décrire la morphologie des échantillons. Le contraste des images en électrons secondaires résulte des variations locales du nombre d'électrons secondaires détectés (LYNCH, 2001).

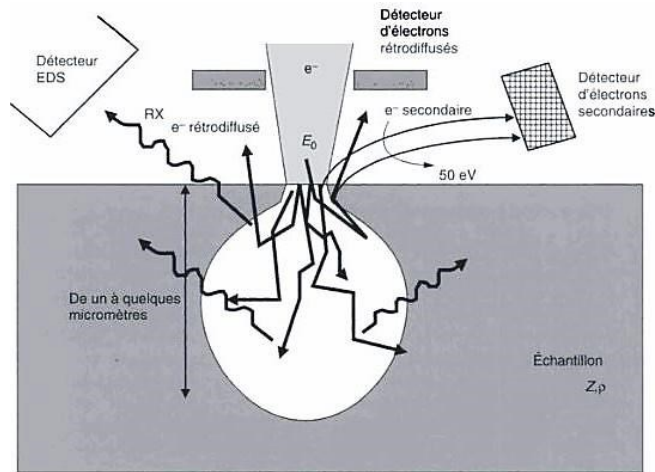


Figure 2.1. Interaction électron-matière (LYNCH, 2001)

L'analyse élémentaire a été effectuée à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie EDS qui analyse les rayonnements X primaires excités lorsque les atomes subissent une interaction avec les électrons de la sonde électronique du MEB.

Les particules des CVK ont été examinées à l'aide du MEB à pression variable Hitachi S-3400N (tension d'accélération 15 kV) et du MEB à haute résolution Hitachi S-4700 (1 kV). La poudre a été dispersée dans l'acétone; ensuite, une goutte de la suspension a été déposée sur un papier adhésif de graphite collé au porte-échantillon. Les produits d'hydratation dans les pâtes durcies ont été observés à l'aide des MEB à pression variable Hitachi S-3400N et Hitachi S-3000N (15-20 kV). La métallisation des surfaces a été réalisée par la méthode de pulvérisation cathodique qui consiste à déposer sur l'échantillon des atomes arrachés à un morceau de métal (palladium) par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel.

Diffraction des rayons X. L'analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) permet d'obtenir des données qualitatives et semi-quantitatives sur les phases cristallines présentes dans l'échantillon. Une détermination quantitative peut être réalisée en utilisant certaines méthodes basées sur la comparaison des intensités des pics individuels (en utilisant un standard interne) ou sur l'ajustement de l'ensemble du spectre (Rietveld). La diffraction des rayons X est une diffusion élastique (réflexion) des photons par des atomes dans un réseau cristallin périodique donnant des phénomènes d'interférence lorsque les ondes diffusées s'additionnent en phase. En mesurant les angles sous lesquels les ondes interférées quittent le cristal, la distance correspondante (d , exprimée en Å) entre les plans réticulaires de chaque phase cristallographique peut être déterminée. Ces données sont comparées avec ceux des fichiers de référence contenant la distance réticulaire et l'intensité normalisée des raies expérimentales pour

chaque minéral qui sont disponibles dans une base de données (DIVET *et al.*, 2005; LYNCH, 2001; RAMACHANDRAN et BEAUDOIN, 2001).

Lors du présent projet, la DRX a été utilisée pour l'identification de phases cristallines dans les CVK, le ciment et les pâtes de ciment. L'analyse a été réalisée sur un diffractomètre X'pert Pro MPD (PANalytical). Le rayonnement est émis par une anticathode de cuivre bombardée par un faisceau d'électrons de haute énergie (tension de 45 kV et intensité de courant de 40 mA). Un monochromateur arrière (situé entre l'échantillon et le détecteur) lui est associé. La longueur d'onde (λ) est égale à 1,54Å pour CuK α . Les données ont été collectées entre les angles 2-70 °2 θ avec un pas de 0.10 ° 2 θ et un temps de comptage de 8 sec (0.06° 2 θ avec 80 sec pour affinement Rietveld). La taille de la fente de divergence utilisée est de 1/4°. L'interprétation des diagrammes a été réalisée en utilisant le logiciel JADE et une base de données (*Powder Diffraction File (PDF) database*) de ICDD.

Le spectre de DRX du ciment Portland a été traité par affinement Rietveld à l'aide du logiciel HighScore Plus. Cette méthode consiste en simulation du spectre de diffraction à partir de la structure cristallographique des phases d'échantillon et en ajustement des paramètres (amplitude des pics, paramètres de maille, etc.) de manière que le spectre simulé se rapproche de celui mesuré.

II.1.2. Essais sur les pâtes et les mortiers et techniques utilisés

Procédure du malaxage. Lors des essais en l'absence du superplastifiant le malaxage a été effectué selon la procédure décrite dans la norme ASTM C305.

Dans les mélanges avec les superplastifiants, l'ajout de PNS a été retardé de 1 min après le contact eau/liant, tandis que les PCE ont été ajoutés directement dans l'eau de gâchage.

Demande en eau. La demande en eau est calculée selon la norme ASTM C311. La demande en eau représente un rapport de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir en étalement de $110 \pm 5\%$ (ASTM C1437) pour les mélanges contenant 20% de cendres volantes comparée à un mélange de référence (100% de ciment).

Expansion en autoclave. L'essai d'expansion en autoclave fournit un indice de l'expansion retardée potentielle, provoquée par l'hydratation de CaO et/ou MgO, présents dans un liant hydraulique. Ce test a été réalisé par Ciment Québec selon la norme CSA A3004-B5 sur les pâtes avec un taux de remplacement du ciment par les CVK de 20 % par masse.

Indice d'activité pouzzolanique. L'indice d'activité pouzzolanique est un paramètre qui permet d'évaluer la contribution d'une cendre volante à la résistance mécanique lors de la substitution de 20%

de ciment par masse. Le rapport des résistances obtenues pour les mélanges contenant des cendres volantes sur la résistance de l'échantillon de référence (100% de ciment) reflète le pourcentage de gain ou de perte en résistance mécanique.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de mortier selon la norme ASTM C311 à l'âge de 1, 7, 28 et 180 jours. Le rapport sable/liant par masse était 2,75. L'étalement a été déterminé selon la norme ASTM C1437. La résistance à la compression a été déterminée sur des cubes de 50-mm selon la norme ASTM C109.

Afin d'étudier le développement de la résistance mécanique des mortiers avec l'ajout de superplastifiant, la même méthode décrite ci-dessus a été utilisée.

Essai d'étalement au mini-cône. L'essai d'étalement au mini-cône permet de caractériser la fluidité des pâtes (ou des coulis) de ciment. Cette méthode consiste à faire un essai d'affaissement sur une petite quantité de pâte en utilisant un mini-cône à dimensions spécifiques (AÏTCIN, 1998). Le diamètre moyen de la pâte donne la valeur d'étalement. L'essai d'étalement au mini-cône présente un intérêt pratique car l'étalement mesuré peut être corrélé avec le seuil de cisaillement, tandis que la quantité des matériaux nécessaire pour la réalisation du test est minimale.

Viscosimètre ConTec pour pâtes et mortiers. Les paramètres rhéologiques des pâtes et des coulis ont été déterminés à l'aide d'un viscosimètre ConTec à cylindres coaxiaux permettant de réaliser les mesures du moment résistant en fonction de la vitesse de rotation. Les paramètres rhéologiques du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique sont ensuite calculés à partir de ces mesures selon les équations de Reiner-Riwlin. Les mélanges ont été remalaxés à faible vitesse pendant 1 min avant de prendre des mesures.

Calorimétrie. Le taux d'évolution de la chaleur lors de l'hydratation des pâtes de ciment a été suivi à l'aide d'un microcalorimètre isotherme TAM Air (TA Instruments). La calorimétrie isotherme est une technique selon laquelle le système est maintenu à une température constante imposée par l'appareil. Le calorimètre utilisé fonctionne selon le principe des cellules jumelles qui comprennent une ampoule avec l'échantillon réactif liée à une ampoule avec la matière de référence (billes de verre de 80-150 μm). Le signal observé est la différence des signaux de ces cellules.

Les échantillons de $\sim 3\text{g}$ ont été mélangés à l'intérieur du calorimètre. Lors des analyses avec les superplastifiants, les échantillons ont été mélangés à l'extérieur du calorimètre pour assurer un meilleur malaxage.

Le temps de prise initiale et le temps de prise finale ont été calculés en utilisant les dérivées de la chaleur dégagée par rapport au temps (CHRISTENSEN, 2006). Le temps de prise initiale correspond au maximum de la dérivée seconde de la chaleur dégagée par rapport au temps. Le temps de prise finale correspond au maximum de la dérivée de la chaleur dégagée par rapport au temps.

II.1.3. Analyse de la solution interstitielle

La solution interstitielle a été extraite à l'aide de la méthode décrite par BARNEYBACK et DIAMOND (1981). Cette méthode consiste à presser les échantillons de $\sim 250\text{g}$ à l'intérieur d'un appareil spécialement conçu et fixé à une presse hydraulique (Figure 2.2). Lors de l'essai la contrainte montait jusqu'à 300 MPa . Les concentrations des ions de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Si^{4+} et Al^{3+} ont été déterminées par ICP-MS et celle de SO_4^{2-} a été déterminée par chromatographie à ions.

ICP-MS (Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif). ICP-MS est une technique d'analyse de la composition élémentaire de l'échantillon qui combine une torche à plasma avec un spectromètre de masse. Lors de l'analyse, les atomes de l'échantillon sont transformés en ions par l'injection de l'échantillon dans un plasma d'argon. Ces ions sont ensuite séparés par un spectromètre de masse. La concentration de chaque élément de l'échantillon est déterminée en comparant l'intensité du signal mesurée pour chaque isotope avec la courbe de calibration externe qui a été générée pour cet élément. Des standards liquides de calibration ont été préparés et analysés pour obtenir une courbe de calibration. La Figure 2.3 montre l'exemple de la courbe de calibration pour la détermination de la concentration de Si.



Figure 2.2. Appareil pour extraction de la solution interstitielle des pâtes et des mortiers durcis

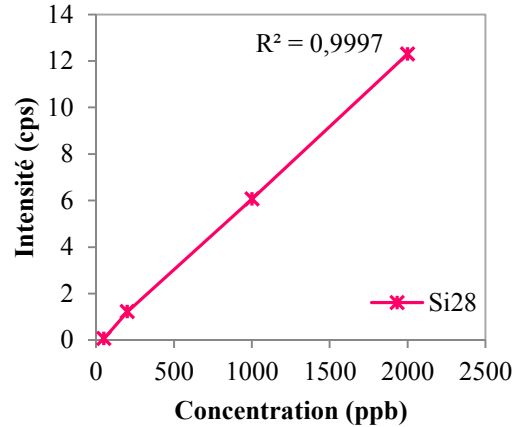


Figure 2.3. Exemple de la courbe de calibration avec 4 standards*

*Une ppt correspond à un rapport de 10^{-12} (un nanogramme par litre), ppb – 10^{-9} , ppm – 10^{-6} .

Modélisation thermodynamique. Le calcul des indices de saturation a été effectué au sein du *Laboratoire fédéral pour la science des matériaux et de la technologie*, Empa (Dübendorf, Suisse) à l'aide du logiciel *Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling*, GEMS-PSI (KULIK, 2003-2013) et une base de données CEMDATA07.2 (CEMDATA07.2, 2008).

Les indices de saturation (IS) sont calculés à partir des concentrations mesurées dans la solution interstitielle. L'IS d'une phase solide donnée est calculé comme $\log(IAP/K_{s0})$. IAP (*ion activity product*) est calculé à partir des concentrations déterminées dans la solution interstitielle, tandis que K_{s0} est le produit de solubilité en état d'équilibre. Comme l'utilisation des indices de saturation peut être embrouillant lors de la comparaison des phases qui se dissolvent en nombres différents d'ions, les IS "effectifs" ont été obtenus en divisant les IS par le nombre d'ions qui participent à la réaction pour former des solides. Les valeurs pour le gypse, la tobermorite, la portlandite, la stratlingite, le monosulfoaluminate ou ettringite ont été divisées par 2, 2.5, 3, 6, 11 ou 15 respectivement (LOTHENBACH, 2010).

II.1.4. Mode de préparation des échantillons pour l'analyse des produits d'hydratation

Les échantillons de la pâte de ciment de ~ 20 ml ont été conservés dans les tubes en PVC fermés hermétiquement à la température ambiante (~ 23°C). À l'âge donné, les échantillons ont été retirés et l'hydratation a été arrêtée par l'immersion dans l'alcool isopropylique (Propanol-2). Ensuite, les échantillons ont été séchés à 38°C pendant 24h et broyés en poudre fine pour les analyses DRX et ATG, sauf quelques morceaux gardés pour l'analyse au MEB.

II.2. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

II.2.1. Ciment Portland

Le ciment Portland utilisé dans le présent projet est de type GU selon la norme CSA A3001-A5 (équivalent au type I selon ASTM C150), fourni par Holcim (Canada) inc.

Les propriétés physico-chimiques du ciment Portland sont regroupées dans les Tableaux 2.1-2.2. La distribution granulométrique des particules est présentée sur la Figure 2.4. Le diagramme de DRX du ciment Portland est présenté sur la Figure 2.5.

La teneur en phases cristallines du ciment a été calculée par deux méthodes. La méthode Bogue permet de calculer la composition potentielle en minéraux principaux d'un clinker ou d'un ciment à partir de sa composition chimique en se basant sur certaines hypothèses à condition d'équilibre durant la cuisson. Cependant, généralement, ce calcul est incorrect, car l'équilibre n'est jamais atteint durant la cuisson. De plus, le calcul Bogue ne prend pas en considération la formation des solutions solides et la présence des phases mineures (PAUL, 2005). La composition minéralogique du ciment Portland a été également analysée par la méthode Rietveld (Annexe –E). Le principe de la méthode Rietveld a été décrit ci-dessus (paragraphe II.1.1 du présent chapitre). Les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau 2.3. Le pourcentage des phases du clinker varie dépendamment de la méthode de calcul utilisée. Les sulfates de calcium sont présents sous forme d'hémihydrate (2.3%), de gypse (2.1%) et d'anhydrite (1.2%).

Tableau 2.1. Composition chimique du ciment Portland

Teneur (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	LOI
	63.7	20.9	5.07	2.07	2.06	0.89	3.33	0.97

Tableau 2.2. Propriétés physiques du ciment Portland

Densité (g/cm ³)	Finesse			
	Blaine (m ² /kg)	BET (m ² /g)	< 45µm (%)	< 3 µm (%)
3.14	390	1.38	97	13

Tableau 2.3. Composition minéralogique du ciment Portland

Méthode de calcul	Clinker (%)				Phases mineures (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Hémihydrate	Anhydrite	Calcite
Bogue	54	19.2	9.9	6.3				
Rietveld	60.7	15	3.1	11	2.1	2.3	1.2	3.7

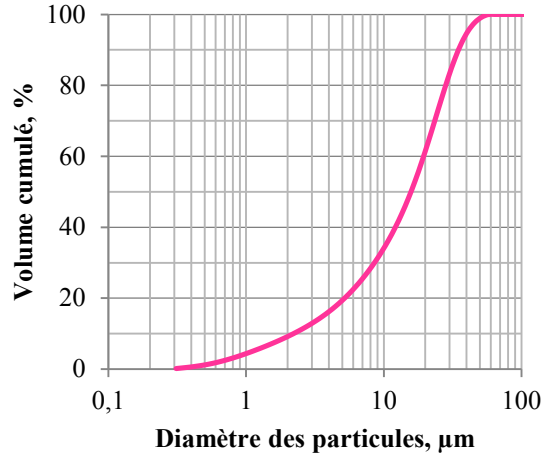


Figure 2.4. Distribution granulométrique du ciment Portland

II.2.2. Sable

Le sable utilisé pour les mortiers est un sable normalisé selon les spécifications d'ASTM C778 appelé sable d'Ottawa. C'est un sable siliceux, composé de grains naturellement arrondis de quartz presque pur.

II.2.3. Adjuvants chimiques

Les adjuvants utilisés dans le présent projet sont des superplastifiants commerciaux de deux types : polymère à base de polynaphtalène-sulfonate (PNS) et ceux à base de polycarboxylate (PCE). Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4. Caractéristiques des superplastifiants utilisés

Type/désignation	Nom commercial	Formule	Densité relative	Teneur en solides, %	Spécifications
PNS	Disal	Polynaphtalène-sulfonate de sodium	1.21	41	Affaissement initial élevé
PCE1	Plastol 5000	Polycarboxylate	1.07	31	Hautes résistances à jeune âge
PCE2	Adva 140M	Polycarboxylate	1.04	16	Affaissement élevé
PCE3	Glenium 7102	Polycarboxylate	1.05	25	Maintien d'ouvrabilité

Dans le présent projet le dosage en superplastifiant des pâtes, des mortiers et des bétons est toujours exprimé en pourcentage des solides du superplastifiant par rapport à la masse du liant dans un mélange.

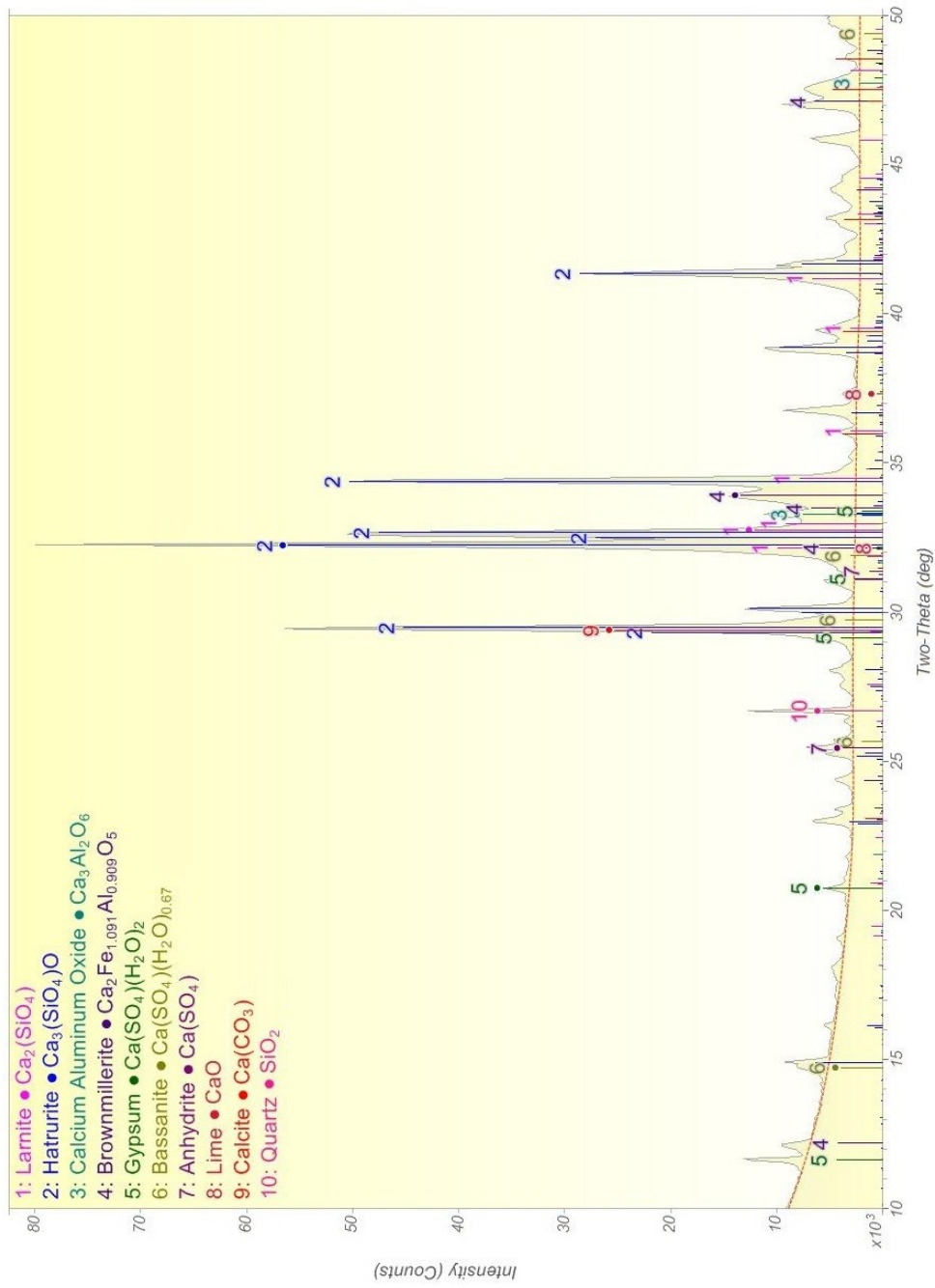


Figure 2.5. Diagramme de DRX du ciment Portland

III. CARACTÉRISATION DES CVK UTILISÉES DANS LE PROJET

Cette partie de l'étude est consacrée à la caractérisation physico-chimique de cinq différents échantillons des CVK et à l'analyse de leur potentiel hydraulique et pouzzolanique.

Au début du présent chapitre, les origines des CVK (combustibles, processus de combustion) sont résumés. Ensuite, les propriétés physico-chimiques des CVK sont examinées et comparées aux exigences des normes ASTM C618 et CSA A3004-E1. La composition minéralogique et l'historique thermique sont également présentés. Malgré que la quantité des échantillons étudiés n'est pas suffisante du point de vue statistique, certaines corrélations entre les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques ont été établies. Les propriétés hydrauliques des CVK sont étudiées vers la fin du chapitre.

III.1. ORIGINES DES CVK

Les CVK proviennent d'une chaudière à lit fluidisé qui fait partie d'une centrale de cogénération d'électricité à la biomasse. Cette centrale est construite par la compagnie Kruger Inc. à son usine de pâtes et papier de Bromptonville (Québec). Elle est alimentée à partir de la biomasse résiduelle de papeterie et l'énergie résultante est utilisée pour le fonctionnement de l'usine. Les cinq échantillons des CVK étudiés dans ce projet ont été produits à différents moments au cours de trois années (2008-2010).

Les poudres des CVK ont une couleur variant du blanc-jaunâtre au gris (Figure 3.1). Des particules noires de charbon sont quelquefois observées à l'œil nu.



Figure 3.1. Échantillons des CVK étudiés

III.1.1. Composition de la biomasse calcinée

La biomasse calcinée à la centrale (Figure 3.2) se compose principalement des boues primaires, mixtes et de désencrage provenant des opérations des usines de Kruger Inc., des écorces et des résidus de bois, incluant des matériaux de construction et de démolition provenant de centres de tri.

Les boues, générées par les ateliers de désencrage lors du recyclage de papier, représentent 50 à 80 % des boues calcinées (Tableau 3.1). Le processus de désencrage consiste à séparer les particules d'encre et les additifs du papier de fibres de bois à l'aide de produits chimiques avec l'élimination ultérieure de l'encre par lavage ou par flottation. Les boues de désencrage contiennent des quantités à peu près égales de composants organiques et inorganiques (Tableau 3.2). L'énergie latente de la matière organique composée principalement de fibres de cellulose est récupérée par combustion des boues à des températures supérieures à 850°C (KINUTHIA *et al.*, 2001). La partie inorganique est composée principalement de calcaire et de kaolin. La teneur en calcaire peut varier entre 20-50 % et celle en kaolin entre 5-16 %. Ces proportions dépendent du type et de la qualité de papier recyclé (KINUTHIA *et al.*, 2001).

Les boues primaires et mixtes (boues primaires et biologiques mélangées) sont des boues d'épuration des eaux de procédé. Les boues primaires proviennent d'un équipement de clarification lorsque la partie décantable des matières solides en suspension est éliminée. Les fibres de cellulose en représentent plus de 90 % (Tableau 3.2). Les boues biologiques sont issues du traitement secondaire des eaux de procédé qui est un processus biologique de digestion des matières organiques par des micro-organismes.

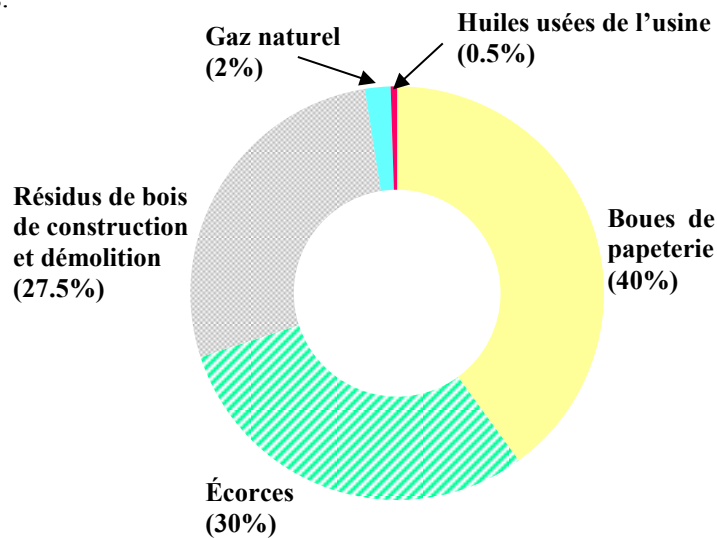


Figure 3.2. Combustibles utilisés à la centrale (HAMEL, 2013)

Le reste du combustible se compose principalement des écorces et des résidus de bois, constitués de copeaux, de sciures, des planures, des résidus de sablage, des panneaux particules, des panneaux de contre-plaqué, des palettes de bois, des résidus industriels et des résidus de bois de l'industrie de la construction et de la démolition. La composition chimique des résidus de bois est présentée dans le Tableau 3.3. Du mazout et du gaz naturel peuvent également être utilisés comme combustible lors du démarrage de la chaudière (THÉBERGE, 2005).

La partie inorganique, composée de calcaire et de kaolin, représente en moyenne 20 % de la biomasse calcinée (calculée à partir des données présentées dans les Tableaux 3.1 et 3.2). Le calcaire et le kaolin constituent respectivement 15 % et 5 % de la biomasse calcinée.

Tableau 3.1. Date de production des CVK et composition de la biomasse calcinée

	CVK1	CVK2	CVK3	CVK4	CVK5
Date de production	04-2008	11-2008	12-2008	04-2009	01-2010
Combustible (%)					
Boues de désencrage (% du total des boues)	n.d.* (82)	20 (47)	30 (56)	41 (72)	39 (69)
Boues primaires et mixtes (% du total des boues)	n.d. (18)	22 (53)	24 (44)	16 (28)	18 (31)
Boues au total	n.d.	42	54	57	57
Résidus de bois	n.d.	58	46	43	43

* n.d = non déterminé

Tableau 3.2. Composition minéralogique des boues sèches utilisées dans la production des CVK

Opération	Désencrage				Traitement primaire et secondaire		Traitement primaire
	Brompton	Crabtree	Kingseyfall	Candiac	Brompton	Kingseyfall	Lennoxville
Composition (%)							
Calcaire	20	45.7	43.3	49.2	10.5	18.1	1.5
Kaolin	16.1	5.5	6.8	7.5	14.2	4.6	3.9
Talc	1.8	1.5	1.5	1.3	1	1.2	1.8
Quartz	1.6	-	0.1	-	0.8	-	-
Matière organique	58.6	45.8	47.4	41.3	71.4	74.4	93.5
Total	98.1	98.5	99.1	99.3	97.9	98.3	100.7

Tableau 3.3. Composition chimique des résidus de bois

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	LOI
Résidus de bois, %	1.76	0.33	0.11	0.22	0.06	0.08	0.08	0.13	0.92	96
Résidus de bois calcinés, %	30.5	29.1	6.8	3.4	3.5	3.4	2.5	2.9	15.9	-

III.1.2. Procédure de combustion

Les CVK sont les produits de l'incinération à haute pression dans une chaudière à lit fluidisé bouillonnant (*bubbling fluidized bed boiler; BFB*). Les schémas de la chaudière et du lit fluidisé bouillonnant sont présentés sur la Figure 3.3. Lors de la combustion, les boues et les résidus du bois sont introduits dans un lit de sable et maintenus en suspension par un courant d'air ascendant injecté à la base du lit et reparti à l'aide d'une grille de distribution. Le comportement de la masse des particules flottantes ressemble à celui d'un liquide bouillonnant. Le sable sert à brasser les particules du combustible et à avoir une inertie thermique suffisante pour maintenir la température de combustion. L'air injecté crée un régime de fluidisation par sa vitesse et fourni de l'oxygène pour les réactions chimiques (LI, 2008). Au-dessus du lit bouillonnant les gaz entraînent avec eux vers le haut des particules calcinées en continuant la combustion de ces dernières. La température varie entre 700-750°C dans la zone du lit et augmente jusqu'à 900°C à la sortie du foyer. La biomasse reste dans la zone de combustion pendant quelques secondes. Les produits de combustion sont composés de cendres résiduelles qui restent au fond de la chaudière et de cendres volantes (CVK) qui sont évacuées avec les gaz et récupérées du cyclone.

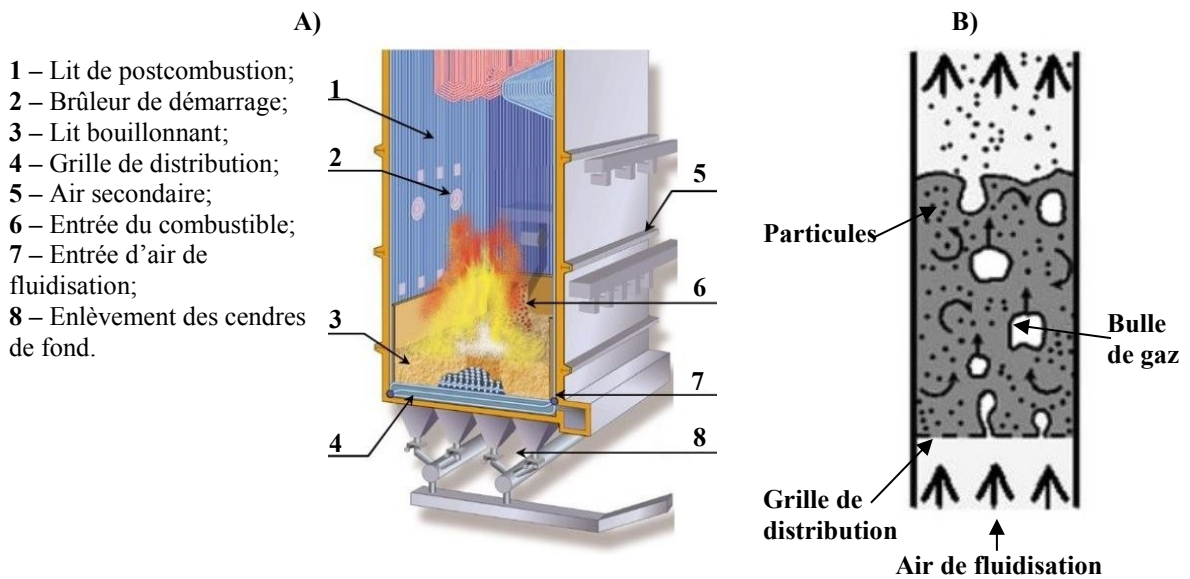


Figure 3.3. Schéma d'une chaudière (A) (SAARIO *et al.*, 2011) et du lit fluidisé bouillonnant (B)

Les changements dans la composition chimique et les proportions des composants du combustible, ainsi que le traitement thermique variable provoquent une variation importante des propriétés physico-chimiques d'un échantillon des CVK à l'autre.

III.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CVK

III.2.1 Composition chimique

La teneur en oxydes des CVK est présentée dans le Tableau 3.4. Les oxydes majeurs sont CaO (33-51%), SiO₂ (20-29 %) et Al₂O₃ (10-15 %). La teneur élevée en CaO permet de classer les CVK plutôt parmi les cendres volantes de classe C. Cependant, la somme des oxydes de SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ est inférieure à 50 % requis par la norme ASTM C618 pour les cendres volantes de classe C. En ce qui concerne la teneur en SO₃, les normes ASTM C618 et CSA A3004-E1 la limitent à 5,0 %. Toutefois, la norme CSA A3004-E1 permet de dépasser cette limite si les résultats des tests d'expansion due à l'attaque sulfatique interne sont acceptables (Annexe-A). La teneur en sulfates des CVK varie entre 2 et 7 %. Les quantités des oxydes de tous les autres éléments, présents dans les CVK, sont inférieures à 2 %, sauf celle de MgO qui s'élève à 3%. Finalement, la valeur de la perte au feu, limitée à 6,0 % par la norme ASTM C618, est élevée pour tous les échantillons, à l'exception des CVK5, et peut atteindre 13%.

Tableau 3.4. Composition chimique des CVK

Teneur (%)	CVK1	CVK2	CVK3	CVK4	CVK5
SiO ₂	24.87	26.6	29.12	20.18	22.01
Al ₂ O ₃	14.08	14.41	14.5	10.16	13.34
Fe ₂ O ₃	1.66	1.76	2.4	1.89	1.58
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	40.61	42.77	46.02	32.24	36.93
CaO	45.12	35.17	32.85	44.44	50.55
MgO	1.88	2.42	3.02	2.14	2.64
K ₂ O	0.77	0.72	1.01	0.71	0.42
Na ₂ O	0.72	0.46	0.64	0.42	0.61
Na ₂ O _{eq}	1.23	0.94	1.3	0.89	0.89
Cl	0.43	0.84	1.78	0.15	-
TiO ₂	0.94	0.88	1.02	0.73	1.42
P ₂ O ₅	0.97	0.56	1.34	0.82	0.67
SrO	0.12	0.045	0.09	0.06	0.05
Mn ₃ O ₄	0.11	0.08	0.08	0.17	0.07
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
ZnO	0.03	0.05	0.06	0.04	0.16
SO ₃	1.86	3.41	4.55	4.25	7.05
Perte au feu (LOI)	6.44	12.59	7.53	13.08	3.74

III.2.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des CVK sont regroupées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5. Propriétés physiques des CVK

	CVK1	CVK2	CVK3	CVK4	CVK5	
Densité, g/cm ³	2.67	2.57	2.5	2.8	2.9	
Finesse	Blaine, m ² /kg	1195	614	483	1253	885
	BET, m ² /g	4.98	2.95	3.56	3.80	2.71
	< 45µm, %	98	76	79	94	93
	< 3 µm, %	63	36	39	46	45
Demande en eau, % de référence (ASTM C311)	113	109	109	109	104	
Expansion en autoclave, %	n.d	n.d	n.d	0.138	n.d	

* n.d = non déterminé

Densité. La densité des CVK, mesurée à l'aide d'un pycnomètre à l'hélium, varie entre 2,5 et 2,9g/cm³.

Finesse. La surface spécifique Blaine des CVK étudiées est très élevée et varie entre 480 et 1250m²/kg. Elle n'est pas en corrélation avec la surface spécifique BET à cause de la microporosité des particules des CVK. La distribution granulométrique (Figure 3.4) est bimodale : les CVK sont composées principalement de particules nanométriques et micrométriques. Cependant, les particules de taille de 1-2 mm sont aussi présentes (particules noires de carbone). 76 à 98 % des particules passent à travers le tamis de 45 µm, tandis que 40 à 60 % des particules sont inférieures à 3µm.

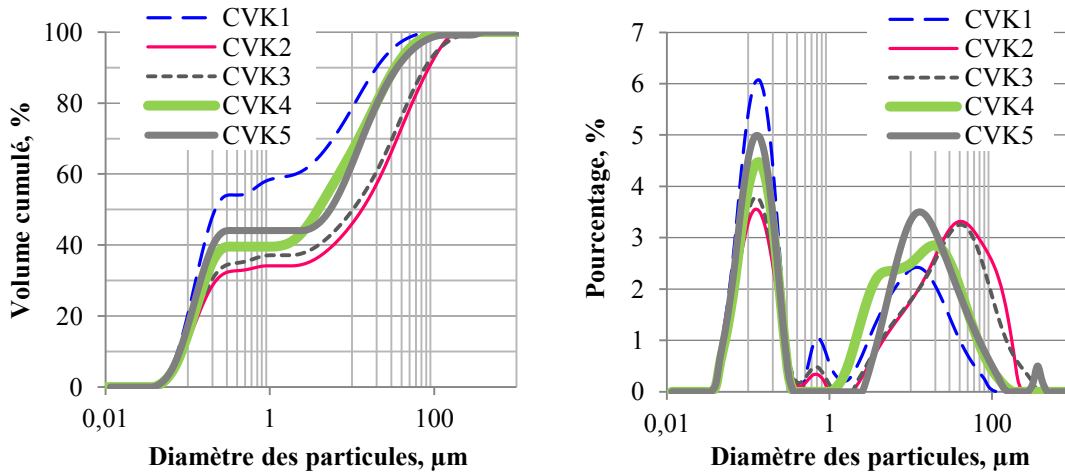


Figure 3.4. Distribution granulométrique des CVK

Demande en eau. Le remplacement de 20% de ciment par les CVK augmente significativement la demande en eau des mélanges. Selon la norme ASTM C618, la valeur de la demande en eau ne doit pas dépasser 105 %. Cette exigence n'est respectée que dans le cas des CVK5 (Tableau 3.5).

La demande en eau élevée des cendres volantes provenant des boues de papeterie a été reportée par d'autres chercheurs. Elle a été attribuée, outre la finesse, à la réactivité des particules due à leurs défauts superficielles qui agissent comme des sites d'absorption de différentes molécules ou/et à leurs défauts volumiques liés à la porosité (PÉRA et AMBROISE, 1998; PÉRA et AMROUZ, 1998). La demande en eau élevée a été également attribuée à la consommation de l'eau par l'hydratation de la chaux libre contenue dans les cendres volantes (CHAIPANICH *et al.*, 2005; PÉRA et AMBROISE, 2001). Dans le cas des CVK, il n'existe pas de bonne corrélation entre la teneur en chaux libre et la demande en eau (Figure 3.10A). Ainsi, la demande en eau élevée ne peut pas être causée par la présence de la chaux libre uniquement.

La Figure 3.5 représente la relation entre la demande en eau, la surface spécifique Blaine et celle de BET. Une bonne corrélation positive entre la surface spécifique BET et la demande en eau est observée. Comme la finesse BET est liée avec la microporosité des particules, cette dernière semble avoir un effet majeur sur la demande en eau des CVK. Les CVK3 en sont un bon exemple : leur demande en eau est une des plus élevées, tandis que la finesse Blaine est la moins élevée de tous les échantillons des CVK étudiées. En même temps, la finesse BET élevée des CVK3 explique leur demande en eau élevée.

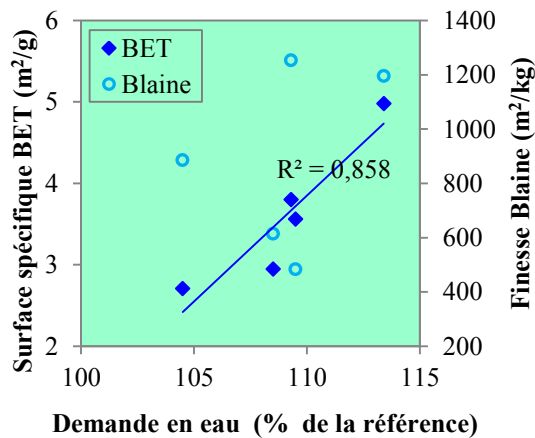


Figure 3.5. Effet de la surface spécifique Blaine et BET sur la demande en eau des CVK

Morphologie des particules. Les particules de CVK ne sont pas toujours sphériques et uniformes comme celles des cendres volantes normalisées. Des grosses particules sont généralement de forme irrégulière (Figure 3.6, A-D), contenant parfois une large porosité, ce qui leur donne un aspect spongieux (Figure 3.6, D). Des particules fines ($< 5\mu\text{m}$) possèdent une forme sphérique ou irrégulière ayant un aspect de particules fusionnées (Figure 3.6, E-F).

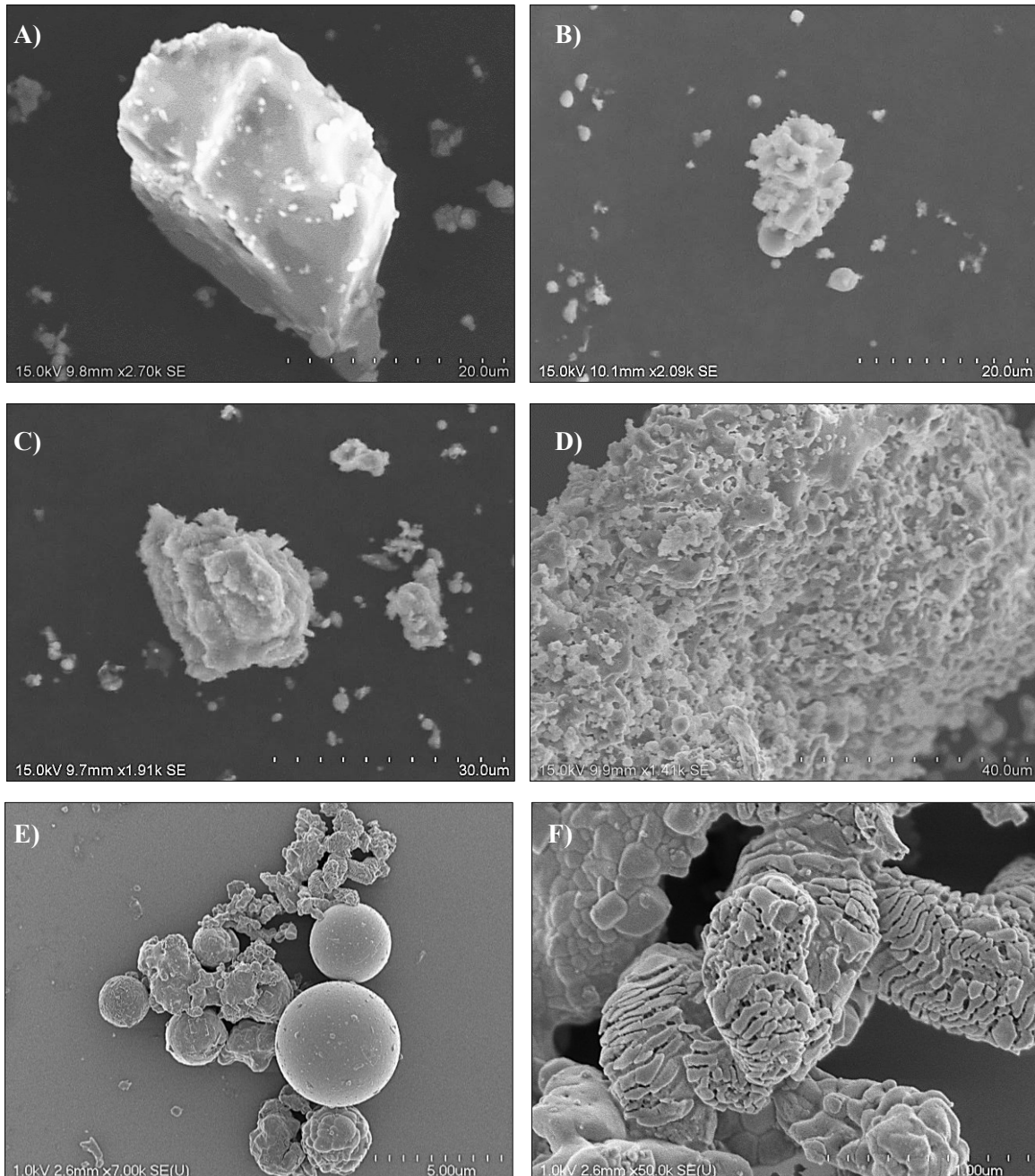


Figure 3.6. Vue des particules des CVK au MEB

III.3. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES CVK

L'analyse DRX des échantillons révèle la complexité de la composition minéralogique des CVK. Les diagrammes de DRX sont montrés sur la Figure 3.7. Les CVK se composent de 14-15 phases cristallines qui sont généralement présentes dans tous les échantillons étudiés, mais leurs proportions varient. Les phases cristallines principales sont l'anhydrite (CaSO_4), la calcite (CaCO_3), la chaux libre (CaO), la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), le silicate bicalcique (larnite) C_2S (Ca_2SiO_4), l'aluminate tricalcique C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) et la mayénite C_{12}A_7 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Les phases de cristobalite et de quartz (SiO_2), ainsi que celles de graphite (C) et d'yeelimite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$) peuvent également être présentes. Certains échantillons (CVK2, CVK3) ont été exposés à l'humidité lors du stockage et contiennent de la portlandite et de l'ettringite. Par ailleurs, il est possible que les phases de pérovskite (CaTiO_3) et d'hématite (Fe_2O_3) soient présentes, ainsi que celles de microcline (KAlSi_3O_8) et d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) formant probablement une solution solide avec de l'anorthite.

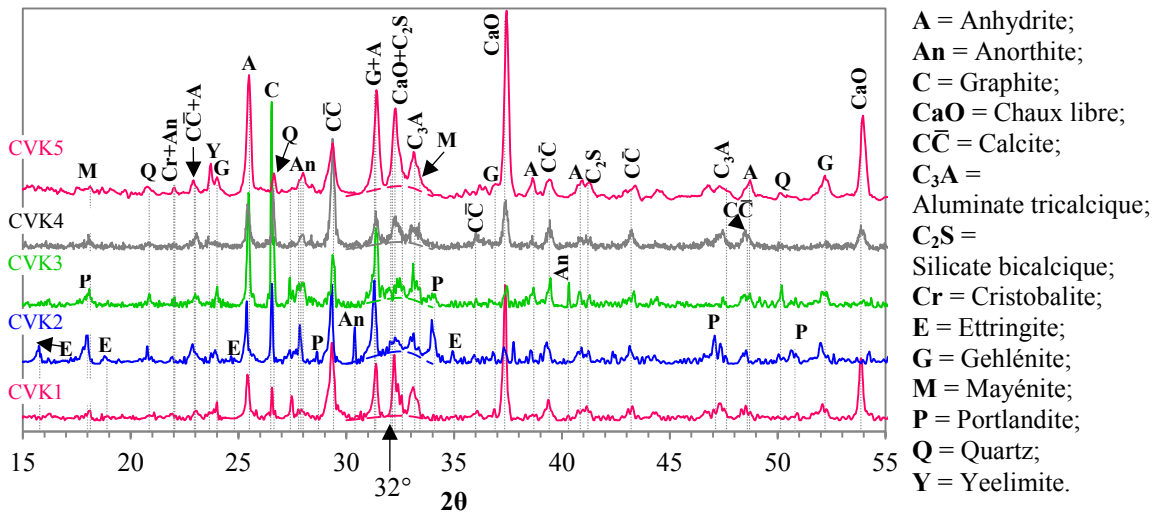


Figure 3.7. Diagrammes de DRX des CVK

Un halo de la phase vitreuse est présent dans tous les spectres, mais n'est pas très prononcé. Sa position à $32^\circ 2\theta$ indique que les particules contiennent suffisamment de calcium et d'alumine pour former un verre de type d'aluminate de calcium et non pas de silice, même si certaines quantités de SiO_2 sont présentes dans la structure du verre. Le verre de type d'aluminate de calcium qui se forme dans les cendres volantes à haute teneur en CaO est plus soluble que le verre siliceux, se formant dans les cendres volantes à basse teneur en CaO (DIAMOND, 1983). Les particules sphériques de 1-5 μm de diamètre séparées ou associées à des particules fusionnées observées au MEB (Figure 3.6, E) démontrent la présence de la phase vitreuse dans les CVK.

La plupart des phases cristallines des CVK sont les produits de la calcination du kaolin et de la calcite qui se trouvent dans les boues. Le kaolin se déshydrate à 600°C en formant du métakaolin :



En maintenant la température à 700-750°C pendant 2-5 h, le métakaolin de haute réactivité peut être produit à partir des boues de désencrage (PÉRA et AMBROISE, 1998; PÉRA et AMROUZ, 1998).

Lorsque la température augmente jusqu'à 850°C, la calcite se décompose en chaux libre et le CO₂:



À 800-850°C la chaux réagit avec du kaolin décomposé en formant des matériaux amorphes métastables. Ces derniers se densifient rapidement lors du frittage entre 850-950°C. De plus, avec l'augmentation de la teneur en CaO, le frittage se passe à des températures plus basses (< 900°C) (KOBAYASHI, 1997) ce qui se traduit par une corrélation positive entre la teneur en CaO des CVK et leur densité (Figure 3.8). Les phases d'aluminosilicate de calcium (la gehlénite et l'anorthite), ainsi que celle du silicate bicalcique (larnite), se cristallisent ensuite à la température de ~1000°C. Lorsque le kaolin et le carbonate de calcium sont présents tous les deux en quantités suffisantes, il y a plutôt la formation de gehlénite et d'anorthite. Dans le cas où les proportions de carbonate de calcium sont plus élevées par rapport à celles du kaolin, la formation de gehlénite et de silicate bicalcique est favorisée (PÉRA et AMBROISE, 1998).

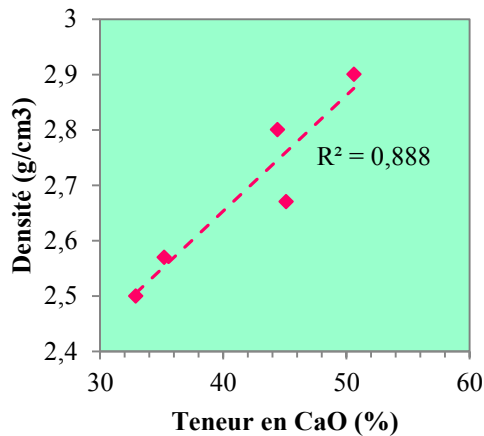


Figure 3.8. Corrélation entre la teneur en CaO et la densité des CVK

Le fait que la production des CVK se passe à des températures de 700-900°C et sous haute pression, ainsi que la présence des minéraux d'aluminosilicate de calcium dans les CVK, permet de supposer que les CVK ne contiennent pas beaucoup de métakaolin.

Il a été déjà reportée dans la littérature que certaines cendres volantes à haute teneur en CaO peuvent contenir du silicate bicalcique C₂S (MACCARTHY *et al.*, 1984; CARLES-GIBERGUES, 1978), du C₃A (MACCARTHY *et al.*, 1984; AITCIN, 1986; TISHMACK, 1999) et de l'yeelimite (AITCIN, 1986; TISHMACK, 1999). Ce dernier est également un composé réactif des ciments bélite-sulfoalumineux formant de l'ettringite en présence de l'anhydrite et de la chaux (HEWLETT, 1998).

La composition des cendres volantes des boues de papeteries provenant d'une chaudière à lit fluidisé reportée dans la littérature (KINUTHIA *et al.*, 2001; BAI *et al.*, 2003) diffère de celle des CVK. La gehlénite et l'anorthite sont présents dans les deux cas, mais leurs quantités sont beaucoup plus faibles dans les CVK. La présence du silicate bicalcique α' -C₂S stabilisé par Al et associé à une phase de bredigite (Ca₇Mg(SiO₄)₄) a été également supposée par les auteurs (BAI *et al.*, 2003). Les phases d'anhydrite et d'aluminates de calcium n'ont pas été détectées par ces auteurs. De plus, les teneurs en calcite et en chaux libre sont beaucoup plus élevées dans le cas des CVK.

Étant donné que les phases hydrauliques de l'anhydrite, de la chaux libre et du C₂S sont généralement présentes en quantités importantes, la composition minéralogique des CVK ressemble plutôt à celle des cendres sulfocalciques (AITCIN, 1986; CARLES-GIBERGUES, 1978). Ces dernières possèdent à la fois des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques qui doivent être encore amplifiées par la réactivité des phases d'aluminates de calcium cristallines et vitreuses des CVK.

La distribution des phases minérales des CVK varie avec la granulométrie. La séparation de la poudre des CVK1 à 5 µm montre que les phases cristallines d'aluminosilicates de calcium (gehlénite, anorthite) se concentrent plutôt dans la partie grossière, tandis que les phases réactives se concentrent dans la partie fine des CVK (Figure 3.9, A). En effet, l'analyse EDS des particules larges (Figure 3.9, B) montre la présence de Si, Al, Ca et Na, qui confirme la présence des cristaux d'aluminosilicate de calcium.

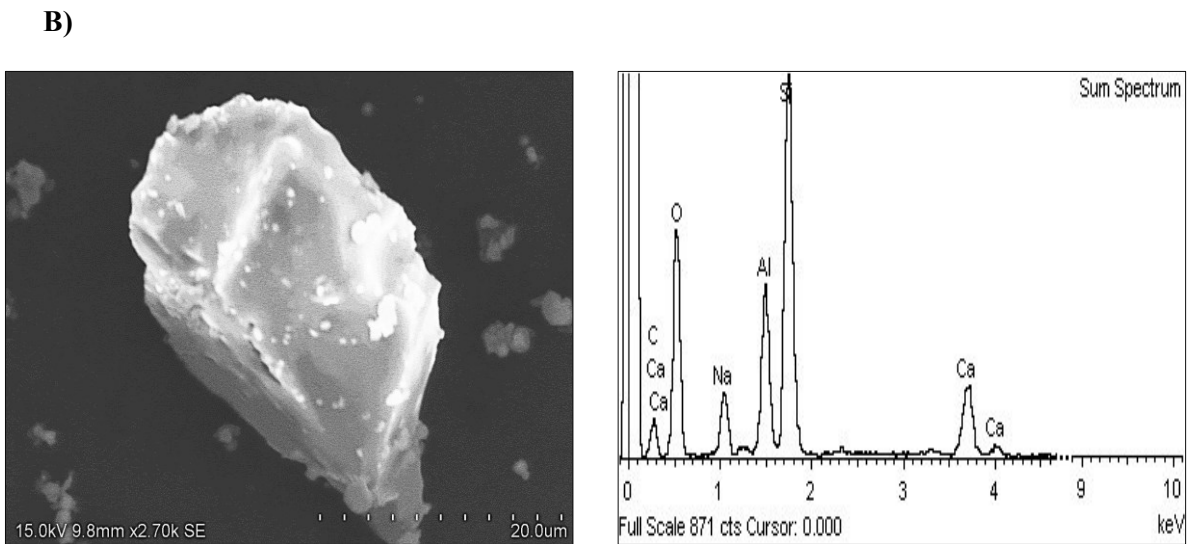
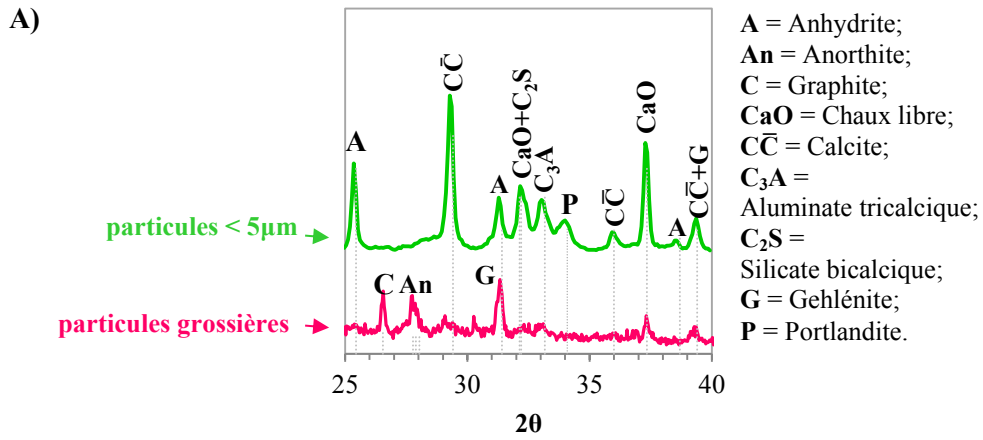


Figure 3.9. Variation de la composition minéralogique des CVK avec la granulométrie : diagrammes DRX des particules fines $< 5\mu\text{m}$ et grossières des CVK1 (A); diagramme typique d'analyse EDS des particules grossières des CVK (B)

III.3.1. Teneur en chaux libre

La présence de chaux libre dans les CVK est un point important, car son hydratation peut permettre la réaction pouzzolanique de la phase vitreuse des cendres volantes. Cependant, lorsque la chaux libre est calcinée sous forme de gros grains à hautes températures de $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ (ce qui n'est pas le cas pour les CVK), le processus de son hydratation est très lent et peut provoquer le gonflement (MACCARTHY *et al.*, 1984; CHATTERJI, 1995), car la chaux hydratée occupe plus de volume que la chaux libre.

La teneur en chaux libre des CVK est présentée dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6. Teneur en chaux libre des CVK

	CVK1	CVK2	CVK3	CVK4	CVK5
CaO libre + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%) *	11.6	4.7	3.4	6.8	12.6
CaO libre (%) **	4.0	0.9	0.1	2.2	6.4

* obtenu par méthode à l'éthylène glycol; ** teneur réelle en chaux libre (Chapitre II.1.1)

Malgré la teneur en chaux libre élevée des CVK, l'expansion en autoclave des pâtes contenant 20 % des CVK est généralement faible et inférieure à la limite de 0,8 % requise par la norme ASTM C618 (Tableau 3.5).

Tel que déjà mentionné plus haut, il n'existe pas de bonne corrélation entre la teneur en chaux libre des CVK et leur demande en eau (Figure 3.10, A).

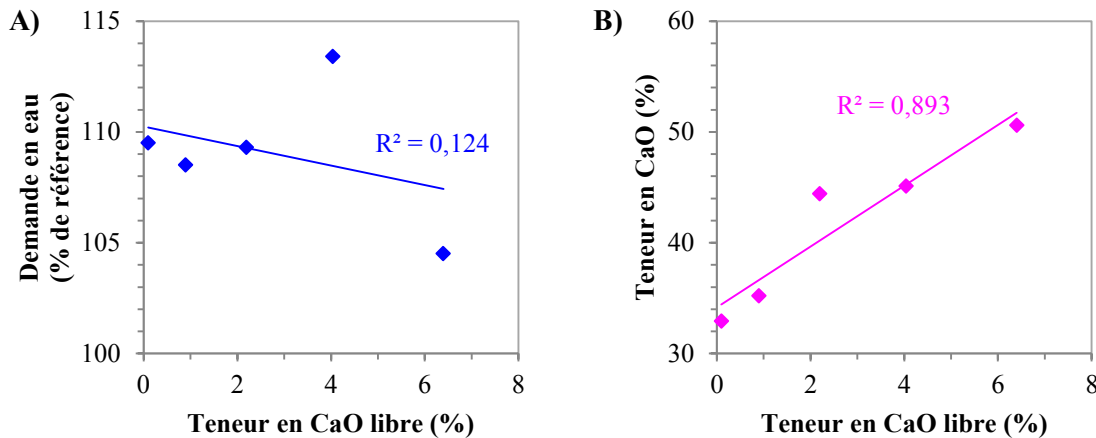


Figure 3.10. Corrélation entre la teneur en CaO libre des CVK et la demande en eau (A); corrélation entre la teneur en CaO libre des CVK et celle en CaO (B)

Comme dans le cas des cendres volantes de classe C (TISHMACK, 1999), les CVK ayant plus de CaO dans leur composition chimique, contiennent plus de chaux libre (Figure 3.10, B), bien que le calcium fait partie d'autres phases cristallines et de la phase vitreuse.

III.3.2. Teneur en calcite, portlandite et en eau lié chimiquement

Les teneurs en calcite, portlandite et en eau lié chimiquement (Tableau 3.7) ont été calculés à partir de la perte de masse due respectivement à la décarbonatation de la calcite (750-850°C), déshydratation de la portlandite (400-450°C) et à la perte d'eau liée chimiquement (100-500°C) lors de l'analyse ATG des CVK. La Figure 3.11 représente les courbes dTG des CVK. Un léger déplacement des pics observé indique que le degré de cristallinité des phases varie en fonction de l'échantillon des CVK.

La présence de phases hydratées des CVK est due à l'humidité atmosphérique lors de stockage. La présence de calcite dans les CVK contenant de la chaux libre peut être expliquée par la carbonatation de cette dernière. Le carbonate de calcium formé lors de la carbonatation de la portlandite correspond à la calcite qui est une forme bien cristallisée de CaCO_3 et se décompose à la même température. En même temps, lorsque le niveau de carbonatation est élevé et le pic principal de calcite sur les courbes dTG se déplace vers de plus hautes températures, un deuxième pic doit apparaître à 650 - 750°C (VILLAIN *et al.*, 2007). Cependant, ce pic n'a pas été observé sur les courbes dTG des CVK. Ainsi, la présence de la calcite est, probablement, causée par la persistance de cette dernière durant le traitement thermique variable de la biomasse. Il est donc possible que lors de la combustion il existe des zones où la température n'atteint pas celle de la décomposition de la calcite.

La teneur élevée en calcite et la présence des particules imbrûlées de carbone (graphite) se traduisent par une perte au feu importante des CVK.

Tableau 3.7. Teneur en calcite, portlandite et en eau lié chimiquement des CVK

	CVK1	CVK2	CVK3	CVK4	CVK5
Calcite (%)	16.4	5.7	6.4	25.3	10.3
Portlandite (%)	7.6	3.8	3.3	4.6	6.2
Eau lié (%)	2.7	1.1	1.2	2.0	1.7

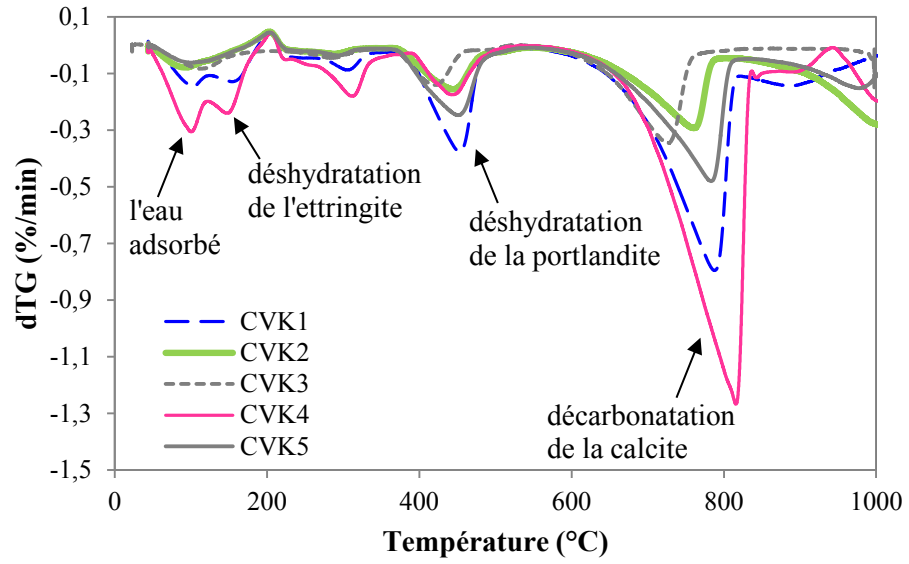


Figure 3.11. Courbes dTG des CVK

III.4. CONTRIBUTION DES CVK À LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE

Lorsqu'il s'agit des cendres volantes normalisées, leur contribution à la résistance mécanique est évaluée à l'aide de l'indice d'activité pouzzolanique. Ce dernier est déterminé selon la norme ASTM C311 sur des mélanges de mortier avec un taux de remplacement du ciment par les cendres volantes de 20% (par masse). Le rapport des résistances obtenues pour les mélanges contenant des cendres volantes sur la résistance de l'échantillon de référence (100% de ciment Portland) donne un indice d'activité pouzzolanique des cendres volantes (Chapitre II). La contribution des CVK à la résistance mécanique a été déterminée par la méthode (ASTM C311). Il est, par contre, important de mentionner ici que cette contribution des CVK à la résistance mécanique n'est pas dû uniquement aux propriétés pouzzolaniques des CVK, mais également à leur propriétés hydrauliques, ainsi qu'à l'effet de remplissage. Il est, donc, plus exact de parler *d'indice d'activité* dans ce cas. Les indices d'activité des CVK à l'âge de 1, 7, 28 et 180 jours d'hydratation sont présentés sur la Figure 3.12 et dans le Tableau 3.8. Le gain en résistance entre 1-7, 7-28 et 28-180 jours d'hydratation des mélanges contenant les CVK est montré sur la Figure 3.13.

Selon la norme ASTM C618, l'indice d'activité pouzzolanique à l'âge de 7 et 28 jours ne doit pas être inférieur à 75% pour toutes les classes de pouzzolanes. Bien que tous les échantillons, à l'exception des CVK3, dépassent le minimum exigé, la contribution des CVK à la résistance mécanique diffère entre les échantillons.

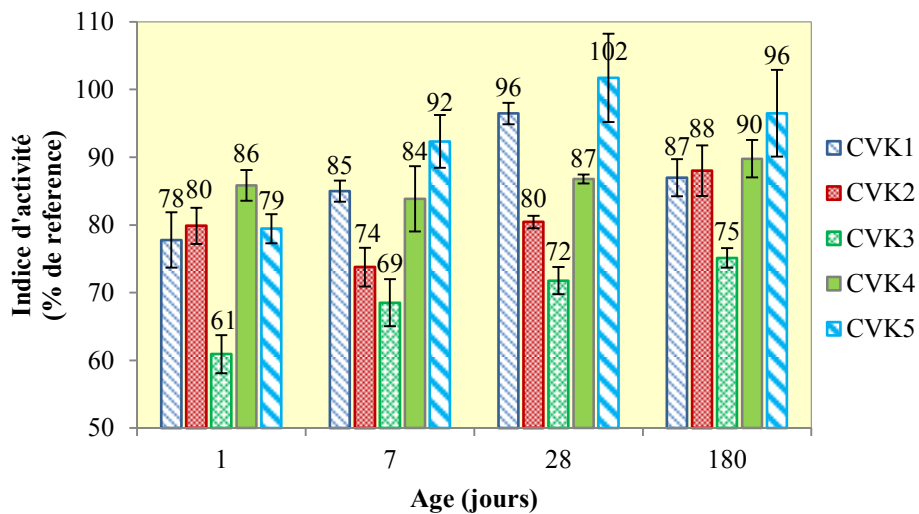


Figure 3.12. Indices d'activité des CVK

Tableau 3.8. Indices d'activité des CVK (% de la référence)

	CVK1	CVK2	CVK3	CVK4	CVK5
1 jour	78 ± 4	80 ± 3	61 ± 3	86 ± 2	79 ± 2
7 jours	85 ± 2	74 ± 3	69 ± 3	84 ± 5	92 ± 4
28 jours	96 ± 2	80 ± 1	72 ± 2	87 ± 1	102 ± 7
180 jours	87 ± 3	88 ± 4	75 ± 1	90 ± 3	96 ± 6

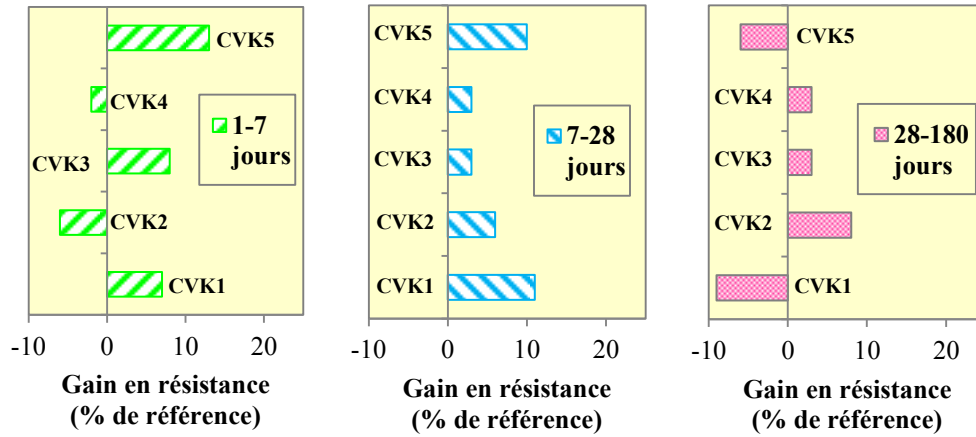


Figure 3.13. Gain en résistance des mélanges contenant des CVK

À l'âge de 1 jour, la finesse Blaine des CVK semble être un des facteurs principaux provoquant la variation de l'indice d'activité (Figure 3.14). En effet, la finesse Blaine des pouzzolanes naturelles influence la résistance des pâtes de ciment à jeune âge (DAY et SHI, 1994). Cependant, dans le cas des cendres volantes à haute teneur en CaO le rôle de la finesse est moins prononcé dû à leurs composants hydrauliques (MASSAZZA, 1993). Les particules fines des cendres volantes peuvent contribuer au développement des résistances à jeune âge en raison de l'effet de remplissage, ainsi qu'en servant de sites de nucléation additionnels ce qui provoque une accélération d'hydratation des phases silicates de ciment. D'autre part, les composants hydrauliques des CVK peuvent également avoir un effet sur le développement des résistances à jeune âge dépendamment des produits d'hydratation qu'ils forment, des quantités de ces derniers et de leur séquence de formation. De plus, il est possible qu'avec l'augmentation de la finesse des CVK la surface réactive augmente, ce qui peut améliorer les propriétés hydrauliques.

À 28 jours d'hydratation, l'indice d'activité de tous les échantillons des CVK est plus élevé que celui à l'âge de 7 jours (Figure 3.13). Ce fait est attribué au déclenchement des réactions pouzzolaniques des composants vitreux des CVK. La corrélation positive entre le gain en résistance des mélanges avec les

CVK et la teneur en chaux libre des CVK (Figure 3.14) indique que cette dernière favorise le développement des résistances entre 7 et 28 jours. Contrairement aux études précédentes sur les cendres des boues de papetières, où la présence de la chaux libre dans les cendres a été considérée responsable de la perte de résistance des mélanges (BAI *et al.*, 2003), dans le cas des CVK, l'hydratation de la chaux libre se passe probablement avant la prise et n'entraîne pas l'instabilité du volume. En même temps, la portlandite, provenant de l'hydratation de la chaux libre présente dans les CVK, maintient le pH élevé de la solution, ce qui provoque la dissolution et la réaction accélérée de la phase vitreuse des CVK. Une corrélation positive entre l'augmentation du rapport chaux/pouzzolane jusqu'à une certaine valeur et la résistance mécanique des pâtes a été déjà observée dans les mélanges contenant des pouzzolanes naturelles et de la chaux (FOURNIER, 1978 dans HEWLETT, 1998).

Ainsi, les CVK1 et CVK5, dû à leur teneur en phases hydrauliques et, particulièrement, à leur teneur élevée en chaux libre (4 et 6% respectivement), donnent un gain en résistance le plus élevé durant les premiers 28 jours d'hydratation (Figure 3.13). À l'âge de 28 jours, la résistance des mélanges avec les CVK1 et les CVK5 est égale à celle de la référence. Ces cendres ne contiennent pas beaucoup de composants vitreux (le halo de la phase vitreuse est à peine visible). La réaction pouzzolanique, accélérée par la teneur élevée en chaux libre et limitée par une faible quantité de phase vitreuse, se passe durant les premiers 28 jours d'hydratation. Après 28 jours, le potentiel hydraulique et pouzzolanique est épuisé ce qui se traduit par une perte de résistances par rapport celles de la référence (Figure 3.13).

Les CVK2 contiennent moins de chaux libre (1%), mais plus de composants vitreux (le halo de la phase vitreuse est le plus prononcé parmi tous les échantillons). À 1 jour d'hydratation, l'indice d'activité obtenu pour un mélange avec les CVK2 est élevé pour la finesse donnée (Figure 3.14), dû à l'effet combiné de la finesse et de l'hydratation des CVK. Cependant, la perte en résistance par rapport au mélange de référence est observée entre 1 et 7 jours d'hydratation (Figure 3.13). Les réactions pouzzolaniques qui commencent après 7 jours d'hydratation, continuent également entre 28 et 180 jours.

Les CVK3 et CVK4 se trouvent entre les deux cas décrits ci-dessus. Le gain en résistance des mélanges contenant les CVK3 par rapport à la référence est observé en tout temps (Figure 3.13). Cependant, une très faible résistance à 1 jour, probablement due à la finesse des CVK, ne permet d'atteindre le minimum exigé par la norme qu'à 180 jours. Les CVK4 ressemblent aux CVK2, mais les propriétés hydrauliques des CVK4 sont plus fortes et celles pouzzolaniques sont plus faibles. La résistance élevée à 1 jour d'hydratation est surtout provoquée par la finesse des CVK4.

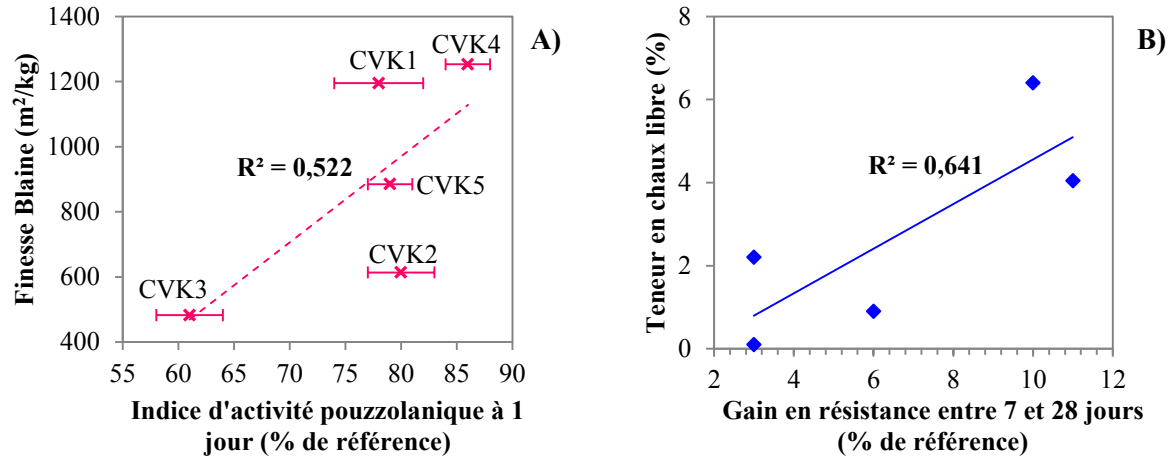


Figure 3.14. Corrélation positive entre la finesse Blaine des CVK et leur indice d'activité à 1 jour d'hydratation (A); corrélation positive entre la teneur en chaux libre des CVK et le gain en résistance entre 7 et 28 jours des mélanges contenant des CVK (B)

III.5. PROPRIÉTÉS HYDRAULIQUES DES CVK

Il s'ensuit de l'analyse de la composition minéralogique, que les CVK possèdent des propriétés hydrauliques (dû à la présence de la chaux libre, de l'anhydrite, des aluminates et des silicates de calcium) et probablement certaines propriétés pouzzolaniques (dû à la présence de la phase vitreuse). De plus, les mortiers avec 100% de CVK développent des résistances à 28 jours d'hydratation (Annexe-D). Afin d'étudier les propriétés hydrauliques des CVK, les échantillons de CVK3 et CVK5 ont été mélangés avec un large excès d'eau pour avoir une bonne dispersion des particules. À l'âge de 28 jours, les produits d'hydratation des CVK ont été déterminés par DRX et ATD et observés au MEB.

III. 5. 1. Analyse des produits d'hydratation

Les diagrammes de DRX des CVK anhydres et hydratées sont présentés sur les Figures 3.15-3.16. Lors de l'hydratation, les pics principaux de l'anhydrite (25.44, 31.37 et 38.64° 2θ), de la chaux libre (37.35, 53.86 et 32.25° 2θ), du C₂S (32.14, 32.05, 32.59 et 41.21 ° 2θ), du C₃A (33.17, 47.63 et 59.27 ° 2θ) et de la mayénite à 33.41° 2θ (l'autre pic principal à 18.13 ° 2θ est superposé à celui de la portlandite) disparaissent, ainsi que le pic principal de l'yeelimite (23.64° 2θ) dans le cas des CVK5. La diminution de l'intensité des pics de la gehlénite à 52.10 et 36.96° 2θ (son pic principal à 31.42° 2θ est superposé à celui de l'anhydrite), et de l'anorthite (28.03, 27.78 et 27.89° 2θ), qui pourrait indiquer la participation de ces phases dans le processus d'hydratation, n'est pas évidente. Les phases de gehlénite et d'anorthite sont considérées comme inertes (PÉRA et AMBROISE, 1998).

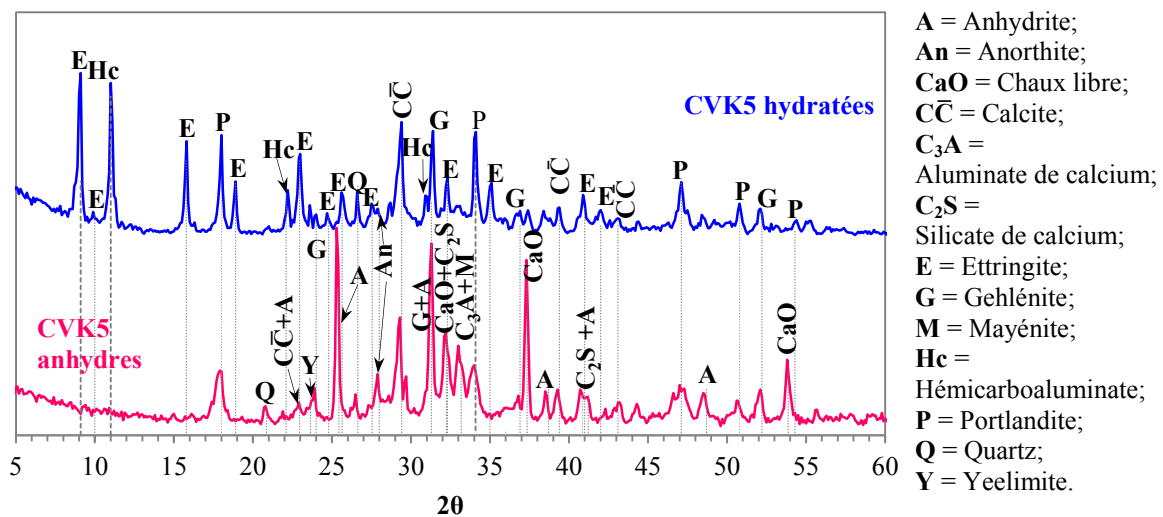


Figure 3.15. Diagrammes de DRX des CVK5 anhydres et à 28 jours d'hydratation

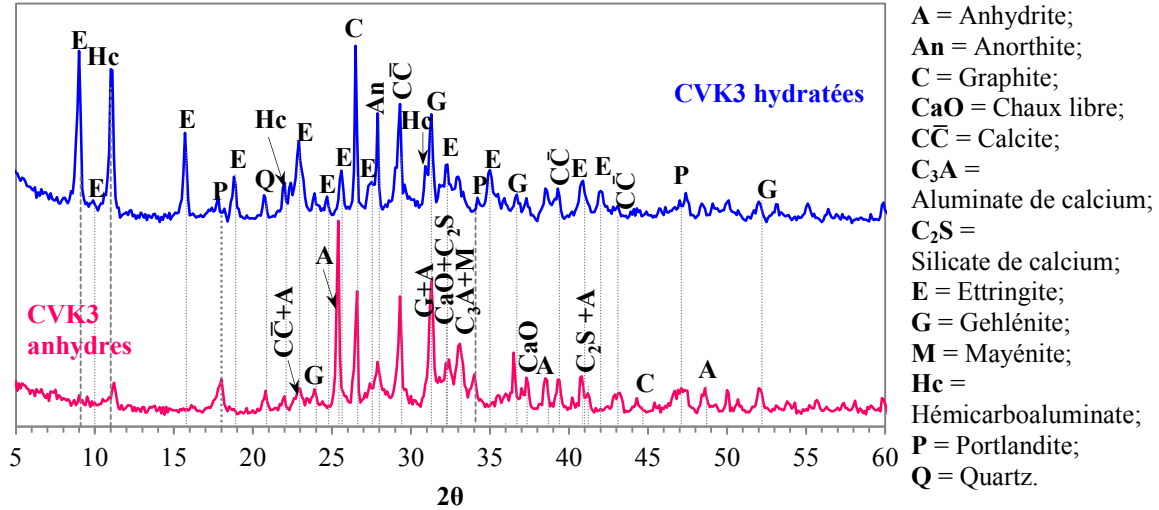


Figure 3.16. Diagrammes de DRX des CVK3 anhydres et à 28 jours d'hydratation

Comme dans le cas des cendres sulfocalciques (AITCIN, 1986), les phases principales cristallines qui se forment lors de l'hydratation des CVK sont celles de l'ettringite (9.09 , 15.78 et $22.95^\circ 2\theta$) et de la portlandite (34.10 , 18.00 et $50.81^\circ 2\theta$). De plus, un pic intense apparaît sur les diagrammes de DRX des CVK hydratées à $11.06^\circ 2\theta$. Ce pic est situé dans la zone de diffraction des carboaluminates de calcium hydraté se trouvant entre l'hémi- ($10.8^\circ 2\theta$) et le monocarboaluminate ($11.7^\circ 2\theta$). Les carboaluminates de calcium hydraté sont des solutions solides de la phase AFm, dont la structure lamellaire, permettant un échange facile des anions, peut incorporer différentes quantités d'eau et d'anions, tels qu' OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . (GLASSER *et al.*, 1999). Le pic à $11.06^\circ 2\theta$ a été également observée dans les pâtes contenant de la marne calcinée et attribué au monocarboferroaluminate $\text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, qui est une phase de monocarboaluminate de calcium hydraté $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, dont les cations d'aluminium sont partiellement remplacés par ceux de fer dans le feuillet principal (DANNER *et al.*, 2012). La formation des carboferroaluminates de calcium a été aussi remarquée lors de la réaction du C_4AF avec la calcite (INGRAM et DAUGHERTY, 1991; LEA, 1970; DILNESA *et al.*, 2011). En ce qui concerne les CVK, leur teneur en Fe_2O_3 ne représente que $\sim 2\%$. De plus, la substitution de Al par Fe est comparativement limitée dans les pâtes de ciment Portland ordinaire (GLASSER *et al.*, 1999). Ainsi, la formation du monocarboferroaluminate en grandes quantités semble être peu probable. Le pic observé à $11.06^\circ 2\theta$ sur les diagrammes DRX des CVK hydratées a été attribué à une phase d'hémicarboaluminate $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$, dont les pics principaux (10.78 , 21.66 et $30.98^\circ 2\theta$) sont décalés vers un angle plus élevé. Ceci est

probablement dû au remplacement partiel des CO_3^{2-} par d'autres anions dans sa structure cristalline ou bien de la variation de la quantité d'eau inter cristalline.

Les résultats d'analyse de la courbe ATD des CVK hydratées (Figure 3.17) sont en accord avec ceux de DRX. La déshydratation de l'ettringite et de la portlandite correspond à des pics à 140°C et 450°C respectivement. La perte d'eau intercalaire des carboaluminates donne un pic à 180°C (DIVET *et al.*, 2005; RAMACHANDRAN et CHUN-MEI, 1986; DILNESA *et al.*, 2011). Les deux pics à 700-800°C sont associés à la calcite et aux carboaluminates (LOTHENBACH *et al.*, 2007) et sont provoqués par la décarbonatation de ces derniers.

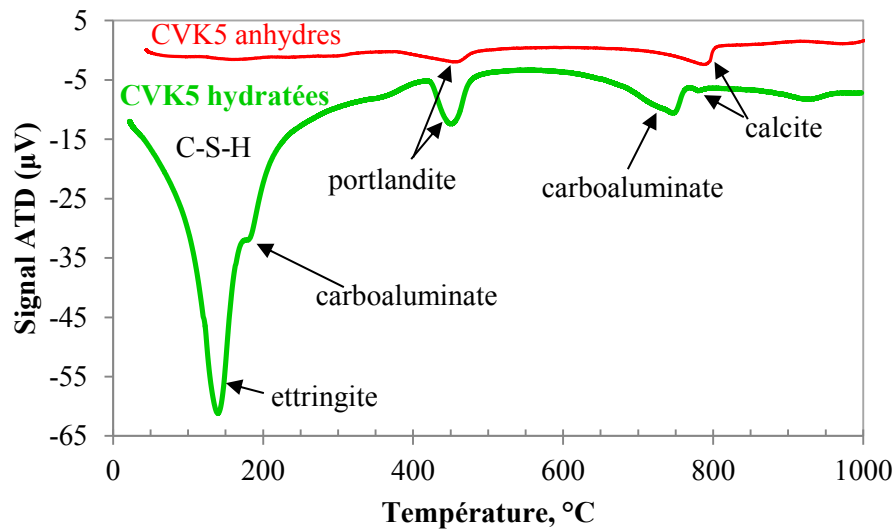


Figure 3.17. Courbes ATD des CVK5 anhydres et hydratées à l'âge de 28 jours

La pâte durcie des CVK représente une structure poreuse. Les observations au MEB des fractures des pâtes des CVK à 28 jours d'hydratation ont montré la présence de portlandite, d'ettringite, de carboaluminate de calcium hydraté et, probablement, de gel de C-S-H (Figures 3.18-3.19). La portlandite s'est cristallisée en plaquettes hexagonales massives, empilées préférentiellement dans les zones poreuses (Figure 3.18 A, B). L'ettringite a été également observé dans les zones poreuses de la pâte sous forme d'aiguilles longues de $\sim 10\text{-}20\ \mu\text{m}$ (Figure 3.18 - B). L'analyse EDS du gel sur l'image C (Figure 3.18) a montré la présence de Ca et de Si, ainsi que de S et d'Al, et d'une petite quantité de Mg et de C, indiquant que la phase C-S-H est probablement mélangée avec de l'ettringite et d'autres hydrates. La Figure 3.18 D représente une particule sphérique de la phase vitreuse des CVK enrobée des produits d'hydratation.

Les carboaluminates se cristallisent en plaquettes hexagonales formant des rosettes (RAMACHANDRAN et CHUN-MEI, 1986; DILNESA *et al.*, 2011). Des cristaux similaires ont été observés en quantités importantes dans les pâtes des CVK (Figure 3.19). L'analyse EDS des plaquettes (Figure 3.20) a montré la présence de Ca, Al, S et C, mais pas celle de Fe. Le pic de Cl est dû à l'interférence d'une raie $K\alpha$ de Cl (énergie de rayonnement = 2,622 keV) avec celle de $L\alpha$ de Pd (2,839 keV) de la couche métallique (RAMACHANDRAN et BEAUDOIN, 2001).

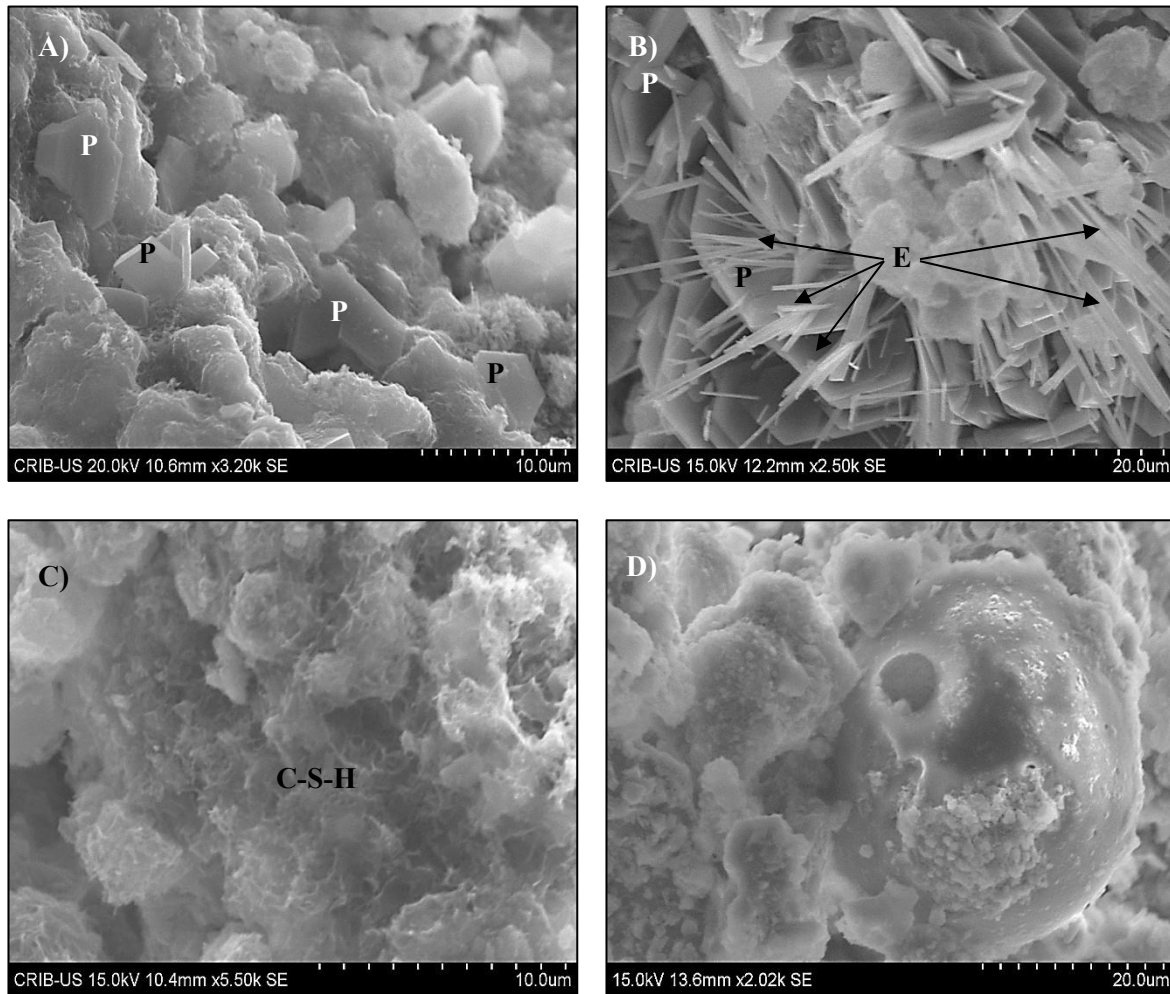


Figure 3.18. Microstructure des CVK5 hydratées à l'âge de 28 jours (P=Portlandite, E=Ettringite, C-S-H=silicate de calcium hydraté)

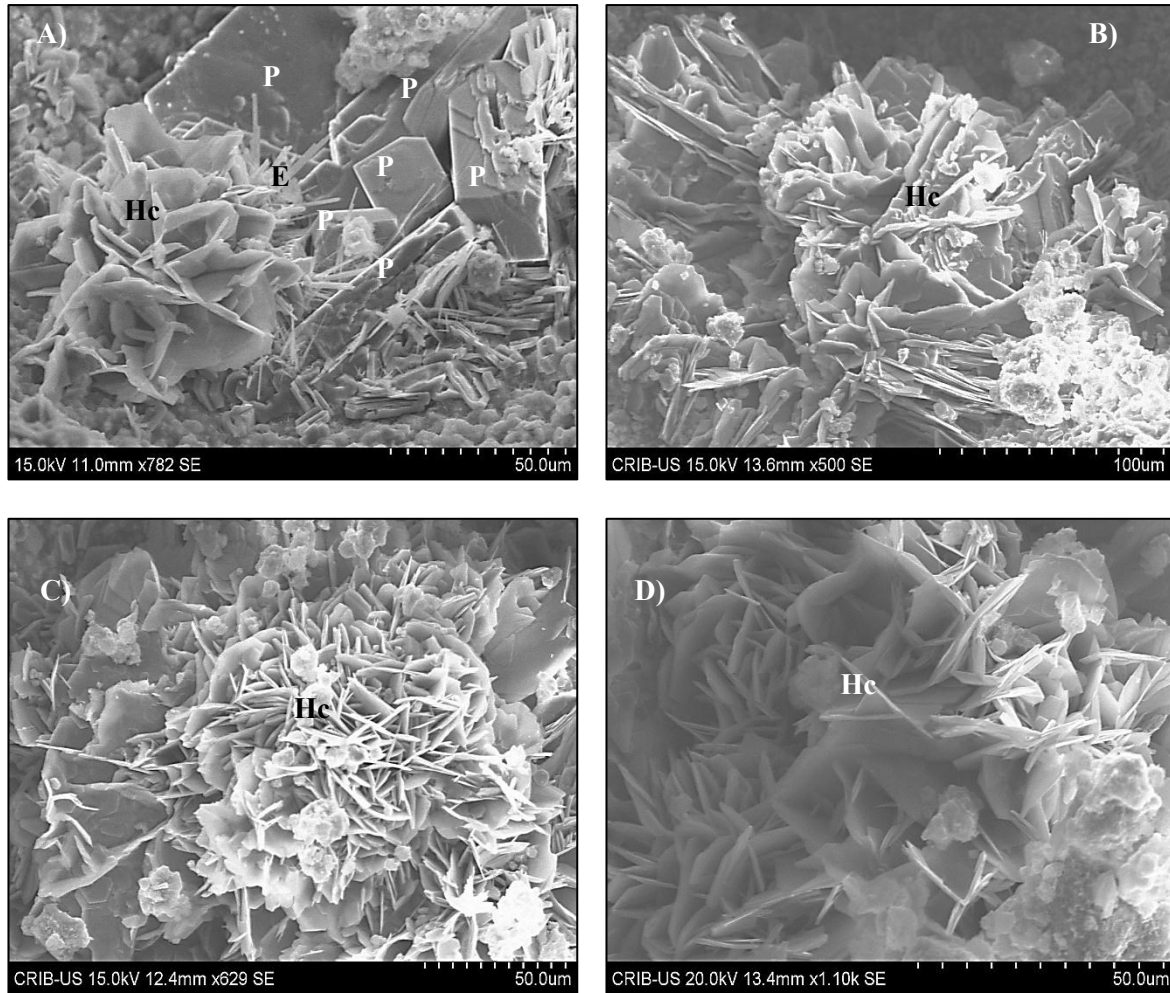


Figure 3.19. Plaquettes des carboaluminates de calcium hydraté observées dans la pâte des CVK5 à 28 jours d'hydratation (Hc=Hémicarboaluminate, P=Portlandite, E=Ettringite)

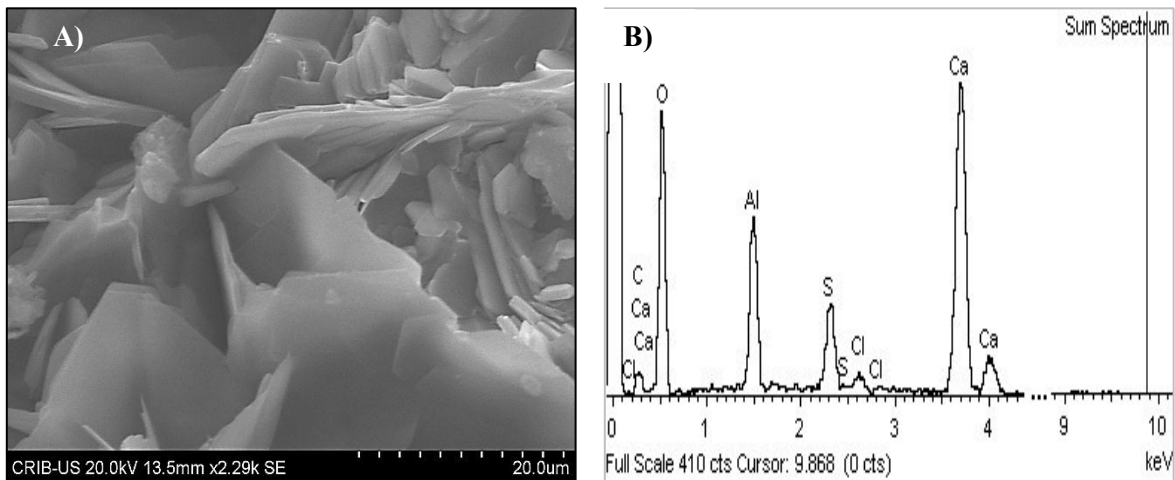


Figure 3.20. Plaquettes de carboaluminate de calcium hydraté (A) et leur analyse EDS (B)

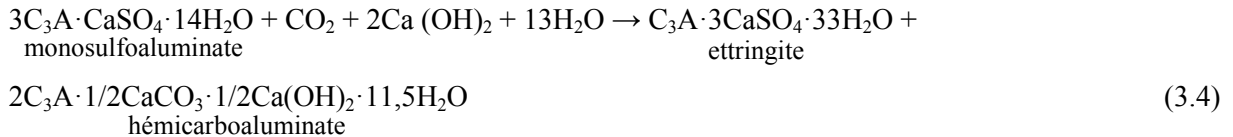
III. 5. 2. Formation des carboaluminates

Plusieurs auteurs ont rapporté la formation des carboaluminates de calcium hydraté dans les pâtes de ciment contenant des cendres de boues de papeterie (PÉRA et AMBROISE, 1998; BAI *et al.*, 2003), le filler calcaire (PÉRA *et al.*, 1999; IPAVEC *et al.*, 2011; KUZEL, 1996; LOTHENBACH *et al.*, 2007), les cendres volantes et le filler calcaire (DE WEERDT *et al.*, 2011a,b; DE WEERDT *et al.*, 2012), les granulats calcaires (GRANDET et OLLIVIER, 1980) ou le CO₂ atmosphérique (KUZEL, 1996).

Dans le cas des cendres des boues de papeterie contenant du métakaolin et de la calcite, le monocarboaluminate se forme lors de la réaction de ces deux composants avec la portlandite selon l'équation suivante (PÉRA et AMBROISE, 1998):



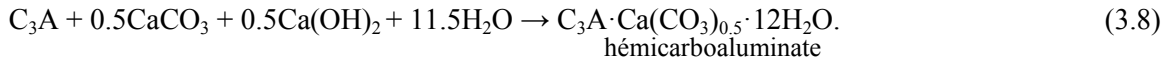
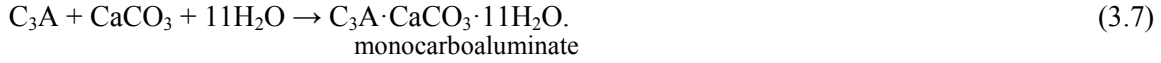
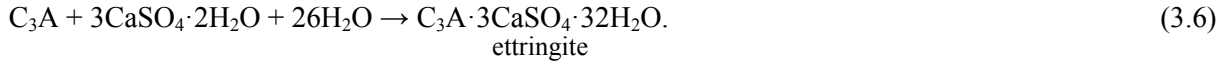
Dans le cas des pâtes de ciment la formation des carboaluminates est possible lorsque le monosulfoaluminate est attaqué par le CO₂. Les groupes intercalaires de SO₄²⁻ dans la structure cristalline du monosulfoaluminate sont alors remplacés par CO₃²⁻ et la concentration des sulfates dans la solution interstitielle augmente, permettant la formation d'ettringite additionnelle (KUZEL, 1996) :



Cependant l'ettringite qui se forme au cours de l'hydratation initiale va se transformer en monosulfoaluminate (selon l'équation 1.4) seulement sous condition que la pâte ne contienne pas de CO₂ et de filler calcaire (KUZEL, 1996). Dans le cas des pâtes de ciment contenant le filler calcaire, lorsque la quantité de CaCO₃ réactive est suffisante, après l'épuisement des ions sulfates, le C₃A restant réagit avec le CO₂ et la portlandite pour former l'hémi- (Hc) ou le monocarboaluminate (Mc) ou la combinaison des deux. La conversion d'ettringite en monosulfoaluminate est empêchée et au final, le monocarboaluminate, l'ettringite et la portlandite sont en équilibre (KUZEL, 1996; KUZEL et POLLMANN, 1991; DE WEERDT *et al.*, 2011a).

Les CVK étudiées dans ce projet ne contiennent pas beaucoup de métakaolin. La présence en quantités importantes d'anhydrite, d'aluminates de calcium, de chaux libre et de calcite indique, que la formation

des hydrates principaux se passe plutôt suite à des réactions décrites ci-dessus selon les équations 3.5 – 3.8 (KUZEL et POLLMANN, 1991; DE WEERDT et *al.*, 2011a) :



Contrairement au monocarboaluminate, l'hémicarboaluminate n'est pas fréquemment observé comme produit d'hydratation dans les systèmes cimentaires en raison de son instabilité en présence d'un excès de calcite selon les calculs thermodynamiques (IPAVEC et *al.*, 2011 ; MATSCHEI et *al.*, 2007). Les pics principaux de calcite (29.41 , 39.40 et $43.15^\circ 2\theta$) sont toujours présents sur les diagrammes des CVK hydratés, donc, l'approche thermodynamique prédit la formation du monocarboaluminate. La formation de Hc au lieu de Mc peut être attribuée à une lente cinétique de dissolution de calcite ou une plus lente formation de monocarboaluminate par rapport à celle d'hémicarboaluminate (DE WEERDT et *al.*, 2011a).

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

L'analyse des propriétés physico-chimiques a montré que les CVK ne satisfont pas entièrement aux exigences de la norme ASTM C618 pour les pouzzolanes normalisés. Les CVK sont plus proches de la classe C des cendres volantes à cause de leur teneur élevée en CaO. Les échantillons des CVK peuvent contenir beaucoup de sulfates et avoir une perte au feu importante à cause de la teneur élevée en calcite.

Les propriétés physico-chimiques des CVK varient considérablement d'un échantillon à l'autre dû aux changements dans la composition et les proportions du combustible ainsi qu'au traitement thermique non équilibré.

Les composés des CVK sont essentiellement cristallins : l'anhydrite, la calcite, la chaux libre, la gehlénite, l'anorthite, le silicate bicalcique (larnite) C_2S , l'aluminate tricalcique C_3A et la mayénite $C_{12}A_7$. La phase vitreuse est de type d'aluminate de calcium et peu présente.

L'utilisation des CVK augmente la demande en eau, principalement à cause de la teneur élevée en particules fines, leur morphologie non sphérique et microporeuse.

Les CVK sont de nature hydraulique et partiellement pouzzolanique. Les propriétés cimentaires des CVK sont liées à la présence des composants hydrauliques, tels que la chaux libre, l'anhydrite, les aluminates et les silicates de calcium et l'yeelimite. Au cours de l'hydratation des CVK, il y a la cristallisation de la portlandite, de l'ettringite et des carboaluminates. La phase vitreuse réagit également pour former du C-S-H.

Généralement, le remplacement de 20% du ciment par les CVK diminue la résistance du mélange, même si le minimum de l'indice d'activité pouzzolanique exigé par la norme est atteint. La contribution des CVK dans le développement des résistances dépend principalement de la finesse des CVK à 1 jour d'hydratation et de la teneur en chaux libre à long terme, bien que la teneur en autres phases cristallines réactives et la phase vitreuse jouent son rôle. Lorsque les CVK ont une teneur élevée en phases hydrauliques et, particulièrement, en chaux libre, combinée à une finesse élevée, l'effet de dilution du ciment par les CVK peut être compensé à l'âge de 28 jours.

IV. EFFET DES CVK SUR L'HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT

Dans le présent chapitre l'effet du remplacement d'une partie de ciment par les CVK sur les propriétés rhéologiques, la cinétique et les produits d'hydratation a été étudié et analysé en fonction des propriétés physico-chimiques des CVK. Les pâtes de ciment avec quatre taux de remplacement et un rapport eau/liant constant ont été conçues sans l'ajout de superplastifiant. La rhéologie et la cinétique d'hydratation ont été d'abord examinées. Ensuite, l'évolution des hydrates avec le temps a été suivie.

IV.1. INFLUENCE DES CVK SUR LES PROPRIÉTÉS DES PÂTES DE CIMENT À L'ÉTAT FRAIS

IV.1.1. Composition des mélanges

Les pâtes de ciment ont été réalisées avec quatre taux de remplacement du ciment Portland par les CVK (10, 20, 30 et 40% par masse) et un rapport eau/liant constant égale à 0,5. Un mélange avec 100% de ciment Portland a été utilisé comme référence. La procédure de malaxage est décrite dans le Chapitre II.

IV.1.2. Effet des CVK sur les propriétés rhéologiques des pâtes

L'effet des CVK sur la rhéologie des pâtes de ciment a été étudié à l'aide de l'essai d'étalement au mini-cône et du viscosimètre ConTec décrits dans le Chapitre II. Les mesures des propriétés rhéologiques initiales ont été effectuées sur des mélanges avec quatre différents taux de remplacement du ciment par les CVK après 10 min du contact eau-liant. Les mélanges contenant 20% des CVK et celui de référence ont été suivis pendant 1h après le contact eau-liant (les mesures ont été prises à 30 et 60 min).

Les propriétés rhéologiques initiales des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK sont présentées sur la Figure 4.1 et Figure B-1 de l'Annexe B. L'augmentation du taux de remplacement provoque la diminution de l'étalement, l'augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique. L'augmentation du seuil de cisaillement des pâtes de ciment lors de l'ajout des boues des papetières calcinées a été également observée par d'autres chercheurs (BANFILL et FRIAS, 2007). Les CVK1 et CVK4 ont plus d'impact sur les propriétés rhéologiques que les CVK3 et CVK5. Avec le remplacement jusqu'à 40% du ciment par les CVK3 et CVK5, le seuil de cisaillement des mélanges est plus élevé que celui de la référence, mais se trouve toujours dans la plage des valeurs conventionnelles des pâtes de ciment mesurées avec ConTec (10-100 Pa). Cependant, dans le cas des CVK1 et CVK4 le taux de remplacement ne doit pas dépasser 20% et 30% respectivement. La viscosité plastique est plus élevée que les valeurs conventionnelles des pâtes de ciment (0.01 - 1 Pa·s) lorsque le taux de remplacement dépasse 10% dans tous les mélanges étudiés.

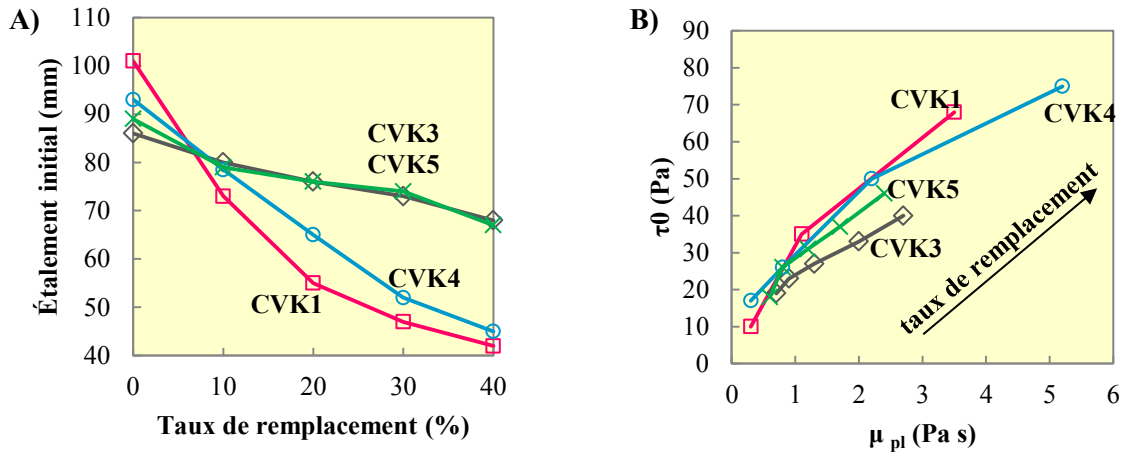


Figure 4.1. Effet du taux de remplacement sur les propriétés rhéologiques initiales : l'étalement (A); seuil de cisaillement et viscosité plastique (B)

Les propriétés rhéologiques initiales dépendent principalement de la finesse des CVK (Figure 4.2 A, B). La finesse BET des CVK est liée à leur microporosité. Son augmentation va abaisser le rapport eau/liant effectif dans les pâtes. Le comportement d'écoulement des pâtes de ciment est influencé par le rapport eau/liant et la diminution de ce dernier résulte en une augmentation du seuil de cisaillement (diminution d'étalement) et augmentation de la viscosité plastique (RAMACHANDRAN et BEAUDOIN, 2001). Comme le seuil de cisaillement d'une suspension concentrée est dû à son origine aux attractions entre les particules, les grains fins des CVK créant un nombre plus élevé de contact entre les particules par unité de volume, provoquent, par conséquent, l'augmentation du seuil de cisaillement (la diminution d'étalement). De plus, la finesse élevée augmente la surface réactive des CVK, en promouvant ainsi la formation des premiers hydrates, ce qui entraîne à son tour les enchevêtrements physiques des particules. Contrairement à la finesse, l'augmentation de la teneur en sulfates augmente l'étalement initial. Ce fait est dû à la formation d'une couche protectrice d'ettringite autour des particules de C_3A réactifs. Cependant, une corrélation entre l'étalement initial et la teneur en sulfates n'a pas été observée (Figure 4.2 C). En même temps, lorsque la teneur en sulfates est également considérée, l'effet combiné de la finesse et de la teneur en sulfates augmente le coefficient de corrélation (Figure 4.2 D).

Dans le Chapitre III, il a été établi que la demande en eau des CVK dépend de leur finesse BET, mais pas de leur surface spécifique Blaine. Cependant, lorsqu'on parle de l'étalement initial, ce dernier est influencé également par la finesse Blaine et la teneur en sulfates. Ceci est dû au fait que la demande en eau est mesurée après seulement 5 min du contact eau-liant, tandis que l'étalement initial est mesuré à 10 min, quand le processus d'hydratation a plus d'ampleur.

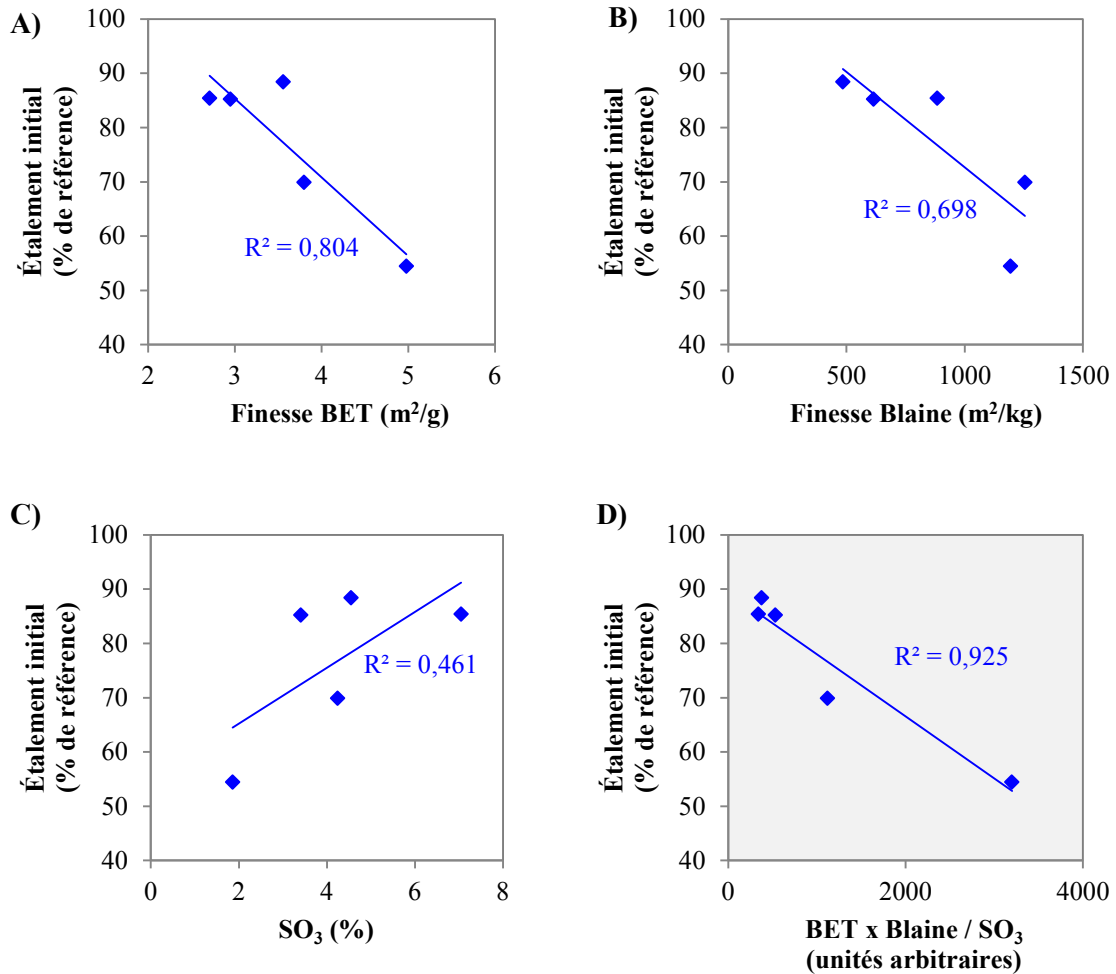


Figure 4.2. Corrélation linéaire entre la finesse BET (A), la finesse Blaine (B), la teneur en sulfates (C) et l'étalement initial des mélanges avec un taux de remplacement de 20% ; effet combiné des finesse BET et Blaine et de la teneur en sulfates sur l'étalement initial des mélanges avec un taux de remplacement de 20% (D)

Le changement des paramètres rhéologiques dans le temps des mélanges contenant 20% des CVK et de celui de la référence sont présentées sur la Figure 4.3 A, B. L'effet des CVK sur le changement des paramètres rhéologiques dans le temps dépend de l'échantillon ajouté. Les mélanges avec des CVK2, CVK3 et CVK5 ont une perte d'étalement qui est similaire à celle de la référence. Lorsque les CVK1 ou CVK4 sont ajoutées, une perte importante d'étalement avec le temps est observée ainsi que une augmentation du seuil de cisaillement et de viscosité plastique.

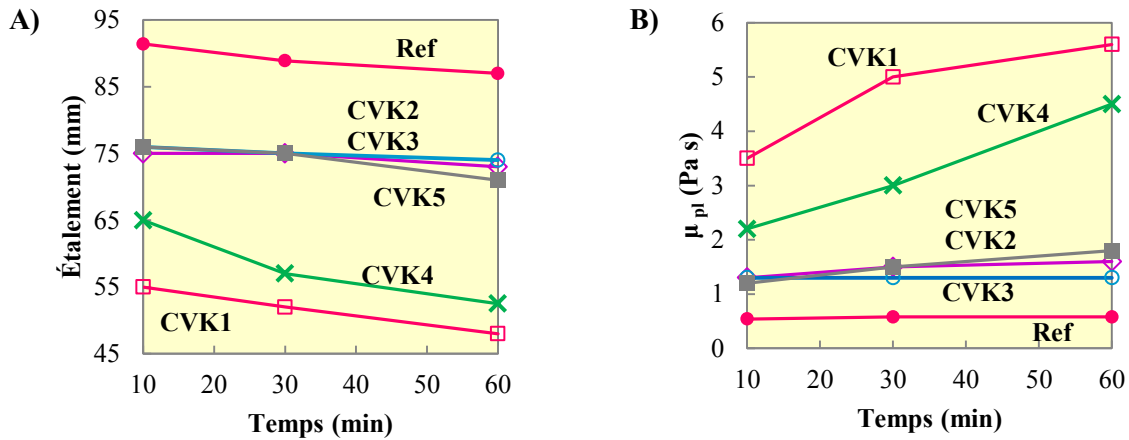


Figure 4.3. Changement dans le temps des paramètres rhéologiques des mélanges avec un taux de remplacement de 20% : étalement (A); viscosité plastique (B)

La perte d'étalement dans le temps semble être plus importante lorsque la finesse Blaine et la teneur en calcite des CVK sont élevées (Figure 4.4). Il a été rapporté dans la littérature, que la réaction de la calcite sur la surface du C_3A forme une membrane perméable de plaquettes hexagonales de carboaluminat, facilitant la diffusion de H_2O et de SO_4^{2-} vers la surface du C_3A , ce qui accélère la formation de l'ettringite (RAMACHANDRAN et CHUN-MEI, 1986). Ainsi, la finesse Blaine élevée des CVK et la présence de calcite promeuvent la formation de nouveaux hydrates, ce qui entraîne une diminution de l'étalement et une augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique.

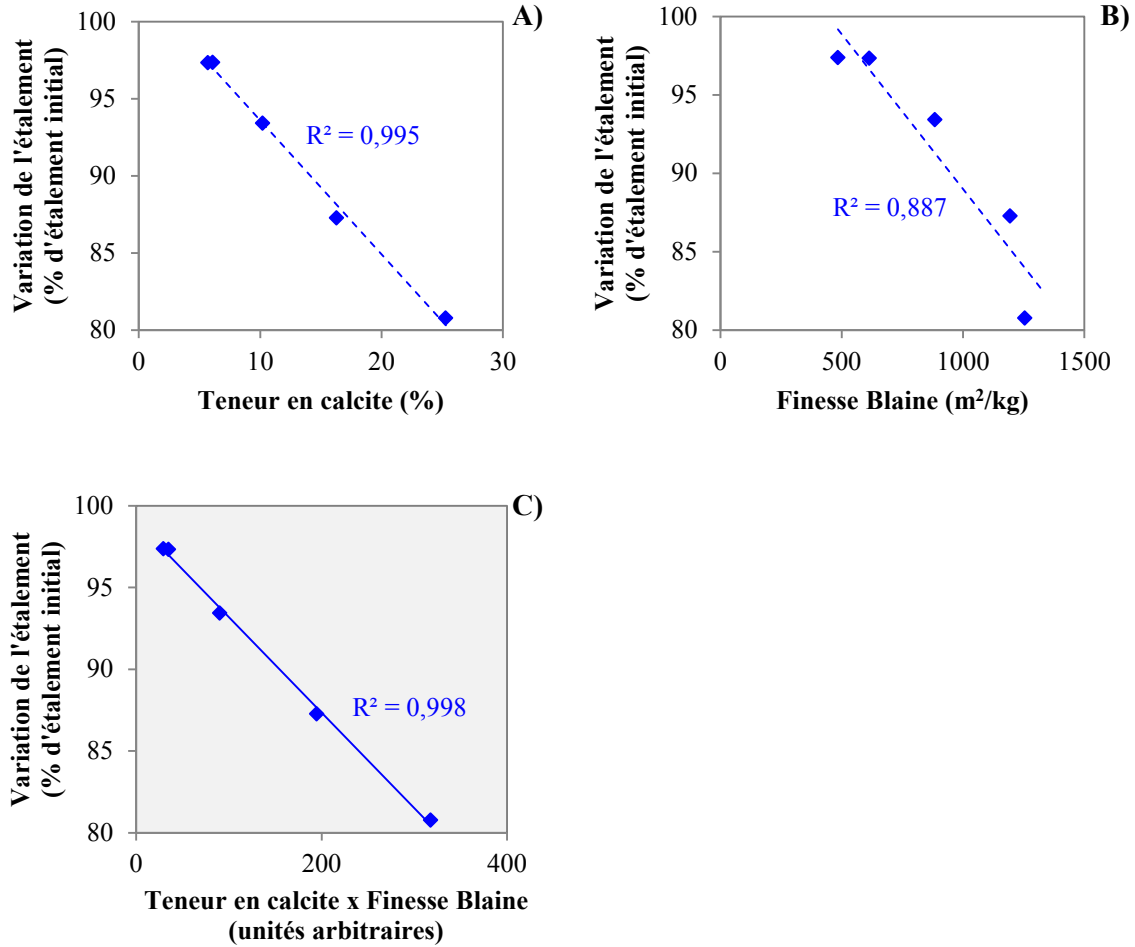


Figure 4.4. Corrélation linéaire entre la teneur en calcite (A), la finesse Blaine (B) et le changement d'étalement dans le temps des mélanges avec un taux de remplacement de 20%; effet combiné de la teneur en calcite et de la finesse Blaine sur le changement d'étalement dans le temps des mélanges avec un taux de remplacement de 20% (C)

IV.1.3. Effet des CVK sur la cinétique de l'hydratation des pâtes de ciment

Le taux de dégagement de chaleur et la chaleur cumulative dégagée des mélanges de référence et de ceux contenant 20% des CVK sont présentées sur les Figures 4.5-4.6.

Le taux de dégagement de chaleur dans le temps varie en fonction de l'échantillon de CVK ajouté. Cependant, tous les échantillons provoquent une augmentation de la chaleur dégagée lors de la période dormante, un avancement du pic principal d'hydratation ($\Pi^{\text{ème}}$ pic) du ciment et une diminution du temps de prise (Tableau 4.1). De plus, les changements du cours de l'hydratation du ciment avec l'ajout des CVK sont amplifiés avec l'augmentation du taux de remplacement (Figure 4.7; Figures B-2 - B-4 de l'Annexe B).

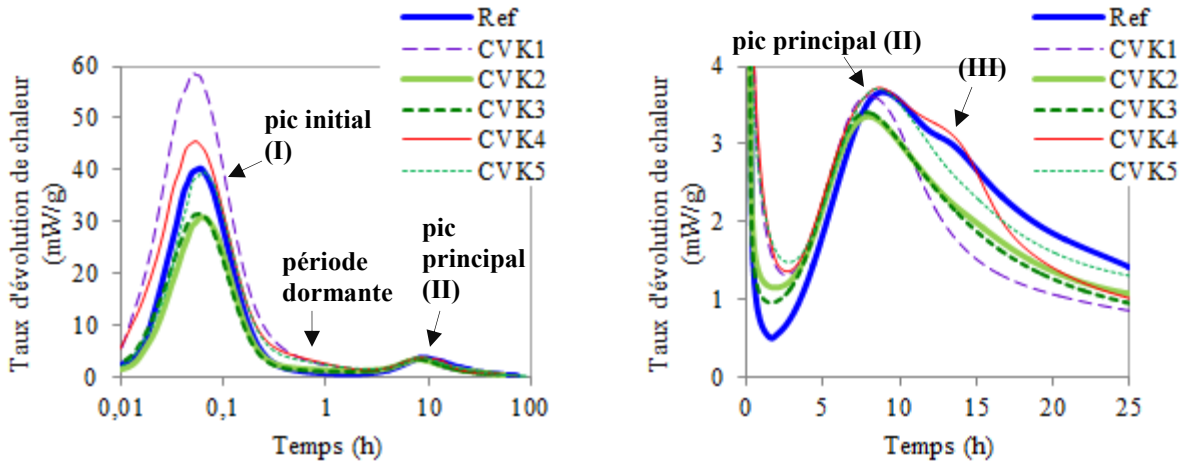


Figure 4.5. Taux de dégagement de chaleur par g du liant dans les mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%

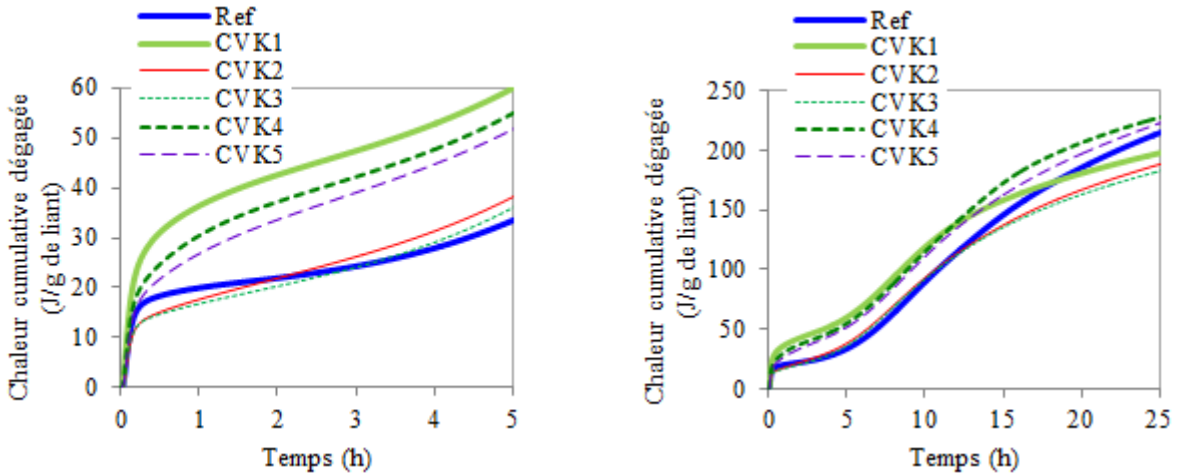


Figure 4.6. Chaleur cumulée dégagée par g du liant dans les mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%

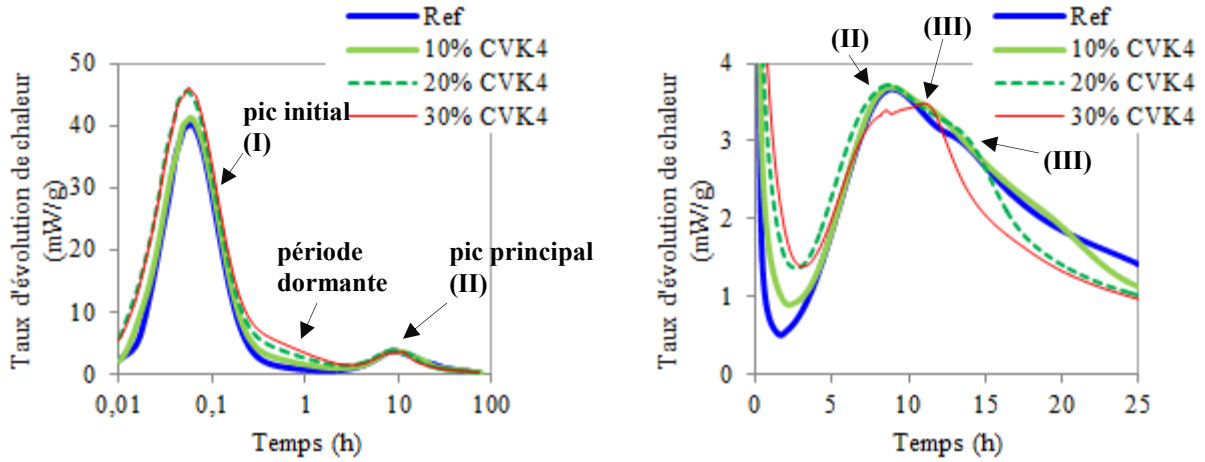


Figure 4.7. Taux de dégagement de chaleur par g du liant dans les mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK4

Tableau 4.1. Temps de prise des mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%

Mélange	Temps de prise initiale*	Temps de prise finale*
Référence	5h 35min	8h 55min
20% CVK1	5h 25min	8h 5min
20% CVK2	5h 10min	8h
20% CVK3	5h 5min	7h 55min
20% CVK4	5h 10min	8h 35min
20% CVK5	5h 35min	8h 35min

*calculé en utilisant les dérivées de la chaleur dégagée par rapport au temps (Chapitre II)

Tableau 4.2. Chaleur cumulée des mélanges contenant différents échantillons des CVK avec un taux de remplacement de 20%

Mélange	Chaleur cumulée dégagée pendant 1h d'hydratation		Chaleur cumulée dégagée pendant 24h d'hydratation	
	(J/g du liant)	(J/g du ciment)	(J/g du liant)	(J/g du ciment)
Référence	20	20	210	210
20% CVK1	36	45	195	240
20% CVK2	18	22	185	230
20% CVK3	17	21	180	225
20% CVK4	30	38	225	280
20% CVK5	27	34	220	270

La hauteur du pic initial (I^{er} pic) de la courbe calorimétrique augmente ou diminue par rapport à la référence en fonction de l'échantillon de CVK ajouté (Figure 4.5). La chaleur cumulative par g de liant dégagée pendant la première heure d'hydratation (Tableau 4.2, Figure 4.6) est directement proportionnelle à la hauteur des pics initiaux correspondants. L'ajout des CVK2 et CVK3, dont la teneur en CaO libre et la finesse Blaine sont les plus basses, diminue la chaleur dégagée pendant la première heure d'hydratation. Les CVK1, ayant une teneur en CaO libre et une finesse élevées, au contraire provoquent l'augmentation la plus importante de la chaleur. Il faut noter, que les mélanges avec les CVK5, dont la teneur en CaO libre est la plus élevée, mais la finesse Blaine est comparativement basse, ne montrent pas le dégagement de chaleur le plus important. Il s'ensuit que la réaction exothermique qui se passe lors de la première heure d'hydratation ne peut pas être attribuée à l'hydratation de la chaux libre seulement, comme il a été rapporté pour les cendres des boues de papeteries (CHAIPANICH *et al.*, 2005). Les graphiques sur la Figure 4.8 montrent que la chaleur dégagée durant la première heure d'hydratation dépend de la combinaison de quelques facteurs. L'augmentation de la finesse Blaine provoque l'augmentation de la chaleur dégagée (Figure 4.8 A). Le coefficient de corrélation positive entre la teneur en CaO libre et la hauteur du pic initial est significativement plus bas que dans le cas de la finesse Blaine (Figure 4.8 B). D'un autre côté, l'augmentation de la teneur en sulfates, contrôlant l'hydratation des aluminates de calcium, devrait diminuer la chaleur dégagée durant la première heure d'hydratation. Par contre, la corrélation entre la teneur en sulfates et la hauteur du pic initial n'est pas évidente (Figure 4.8 C). Toutefois, lorsque la teneur en sulfates est combinée à la finesse Blaine et la teneur en CaO libre, le coefficient de corrélation augmente (Figure 4.8 D).

Le dégagement de chaleur pendant la période dormante dans les mélanges contenant les CVK semble être lié avec la perte d'étalement entre 10 et 60 min d'hydratation. Comme il était supposé ci-dessus, la finesse Blaine des CVK élevée et la présence de calcite sont responsables de la continuation des réactions d'hydratation durant cette période.

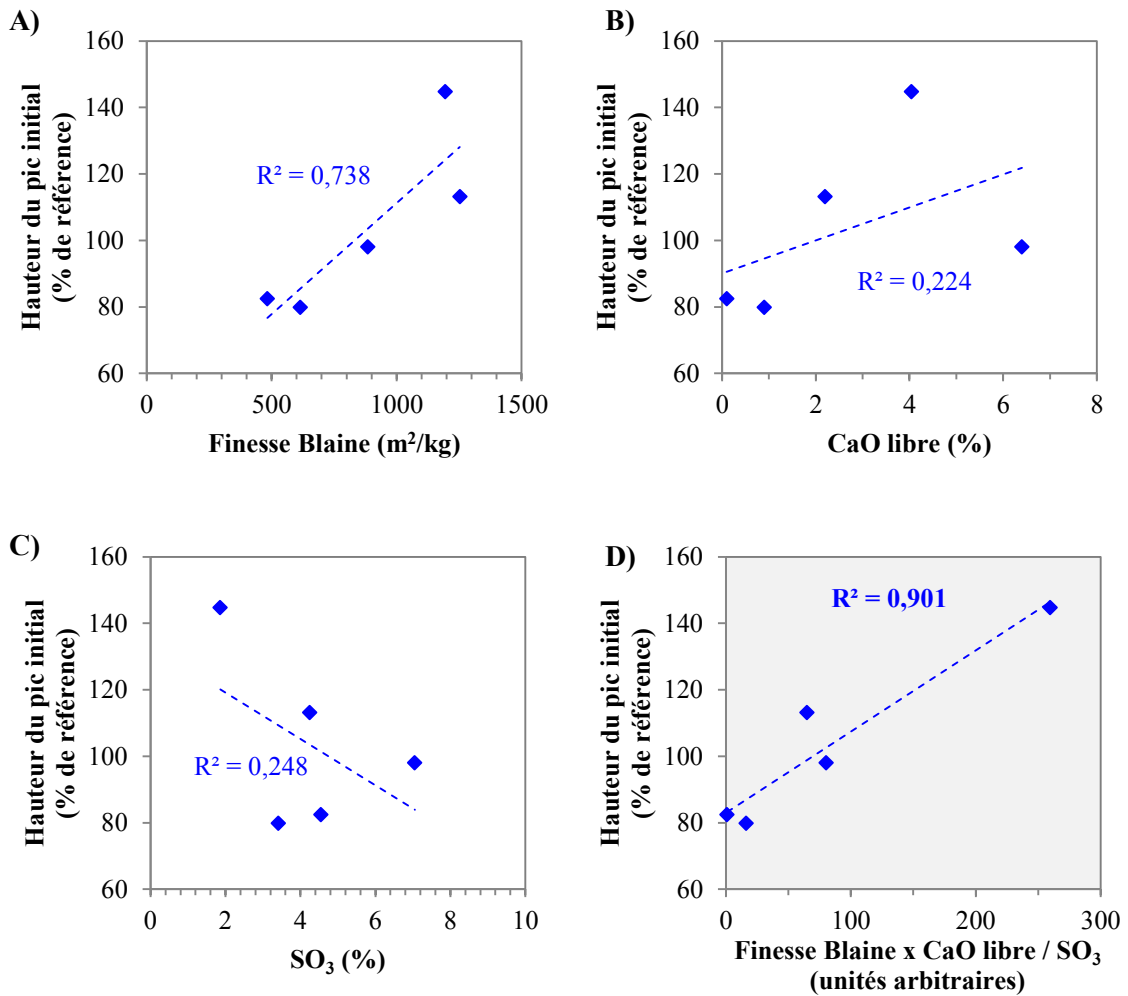


Figure 4.8. Corrélation linéaire entre la hauteur du pic initial et (A) la finesse Blaine, (B) la teneur en CaO libre, (C) la teneur en sulfates, (D) l'effet combiné de la finesse Blaine, de la chaux libre et de la teneur en sulfates

Il a été mentionné dans le Chapitre I que le pic principal de la courbe calorimétrique correspond principalement à l'hydratation du C_3S avec la formation de la portlandite et du C-S-H, ainsi qu'à la formation renouvelée de l'ettringite provoquant le pic des aluminates (TAYLOR, 1997). Par conséquent, l'avancement du pic principal lors de l'ajout des CVK peut être interprété comme une accélération de l'hydratation du C_3S . En général, l'hydratation initiale du clinker est accélérée par les pouzzolanes (MASSAZZA, 1993), ainsi que par les boues de papetières calcinées (BANFILL et FRIAS, 2007). Ce fait est attribué, premièrement, à la finesse élevée des particules des cendres volantes, servant de sites de nucléation pour la précipitation des hydrates à partir de la solution interstitielle.

L'accélération de l'hydratation du C_3S peut être due à l'adsorption ou la pénétration des ions Ca^{2+} sur la surface poreuse des pouzzolanes, ce qui va favoriser leur suppression de la solution et, ainsi, augmenter la vitesse de dissolution du C_3S (OGAWA *et al.*, 1980). Lorsqu'on parle des CVK, une corrélation linéaire positive a été observée entre le temps de prise initiale et la teneur en CaO libre (Figure 4.9). Ainsi, il est possible de supposer, que dans les mélanges avec les CVK à teneur en chaux libre moins élevée, la concentration basse des ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle va accélérer l'hydratation du C_3S .

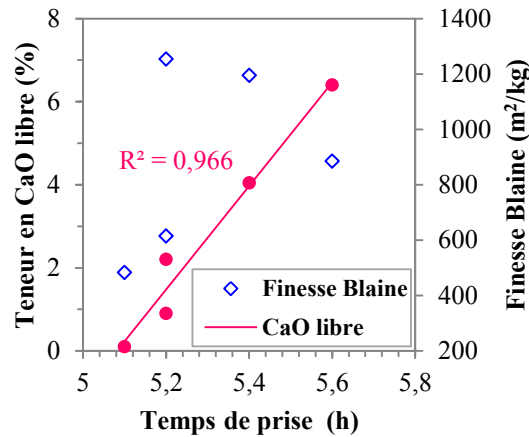


Figure 4.9. Corrélation linéaire entre la teneur en CaO libre, la finesse Blaine et le temps de prise initiale

Afin d'expliquer le dégagement de chaleur durant la période d'accélération (pic principal) dans les mélanges contenant les cendres des boues de papetières, l'hydratation du C_2S et les réactions de la phase vitreuse ont été proposés (CHAIPANICH *et al.*, 2005). Dans le cas des CVK, c'est leur teneur en sulphates et en aluminates de calcium qui semble avoir un effet majeur sur l'hydratation durant cette période. La hauteur du pic principal dans les mélanges contenant les CVK2 et CVK3 est plus basse par rapport à celle de la référence suite à l'effet de dilution du ciment. Dans le cas des CVK1, CVK4 et CVK5, la hauteur du pic principal est égale à celle de la référence. Cela est, probablement, dû à la superposition du pic du C_3S avec celui des aluminates. La formation de l'ettringite, dans ce cas, peut être favorisée non seulement par la présence de l'anhydrite et des aluminates de calcium dans les CVK, mais également par la calcite. Tel que mentionné déjà plus haut, cette dernière accélère la formation de l'ettringite suite à la formation des carboaluminates sous forme d'une membrane perméable de plaquettes hexagonales sur la surface du C_3A , facilitant la diffusion de H_2O et de SO_4^{2-} vers la surface de ce dernier (RAMACHANDRAN et CHUN-MEI, 1986).

L'apparition du III^{ème} pic de la courbe calorimétrique de la référence (Figure 4.5) est associée à la transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate. Dans les mélanges contenant les CVK4 ce pic est également présent et devient plus prononcé avec l'augmentation du taux de remplacement (Figure 4.7). Cependant, dans le cas des CVK4, dont la teneur en calcite est d'environ $\sim 25\%$, l'apparition du III^{ème} pic correspond plutôt à la formation des carboaluminates suite à la réaction du C_3A restant avec la calcite après épuisement des ions sulphates. La conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate est empêchée dans ce cas (équations 3.5-3.8 du Chapitre III).

Au bout des premières 24h, le remplacement de 20 % de ciment par les CVK1, CVK2 et CVK3 diminue la chaleur totale par g de liant (210 \rightarrow 195, 185 et 180 J/g de liant, respectivement), tandis que les CVK4 et CVK5 en provoquent une légère augmentation (210 \rightarrow 225 et 220 J/g de liant, respectivement). Cependant lorsque le taux d'évolution de chaleur et la chaleur cumulative d'hydratation sont présentés par rapport à la fraction du ciment, l'impact des ajouts cimentaires sur la chaleur d'hydratation devient plus évident (HEWLETT, 1998). La chaleur dégagée calculée par g de ciment augmente avec l'ajout de tous les échantillons des CVK étudiés (Figure 4.10, Tableau 4.2). Cela veut dire, que tous les échantillons des CVK contribuent au développement de la chaleur dégagée (et donc au processus d'hydratation), mais, par exemple, dans le cas des CVK1, CVK2 et CVK3, lorsqu'on parle de la chaleur totale libérée pendant les premières 24h, l'effet de dilution du ciment est plus important que celui de la contribution des cendres volantes.

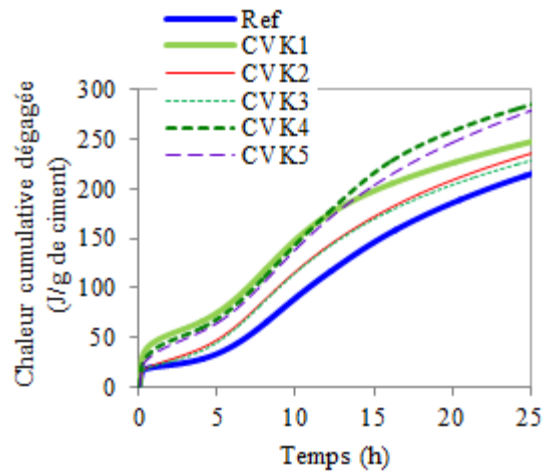


Figure 4.10. Chaleur cumulative par g du ciment dégagée pendant 24h d'hydratation

IV.2 INFLUENCE DES CVK SUR LES PRODUITS D'HYDRATATION DANS LES PÂTES DE CIMENT DURCIES

Les produits d'hydratation ont été étudiés sur les pâtes avec 0, 10, 20 et 40 % de remplacement par masse du ciment par les CVK1, CVK4, CVK5 et un rapport eau/liant constant égale à 0,5. Les échantillons des CVK choisis pour cette étude sont ceux dont la contribution en résistance mécanique à 28 jours est la plus élevée. Le mode de préparation des échantillons est décrit dans le Chapitre II. L'hydratation a été arrêtée à l'âge de 1, 28 et 91 jours.

Lors de l'étude des produits d'hydratation dans les pâtes contenant les CVK il faut tenir compte de leur demande en eau élevée. Les pâtes préparées avec un rapport eau/liant constant, ont un rapport eau/liant effectif qui diffère dépendamment de l'échantillon des CVK ajouté et qui diminue avec l'augmentation du taux de remplacement. La diminution de la quantité d'eau disponible pour la réaction empêche la bonne dispersion des particules et le mouvement des ions provenant de la dissolution des phases, ce qui se traduit par des perturbations dans l'hydratation et dans la formation des hydrates. Cela concerne surtout les pâtes contenant les CVK1 dont la demande en eau est la plus élevée parmi les échantillons étudiés.

IV.2.1. Produits d'hydratation dans les pâtes de ciment durcies

Afin d'étudier la différence entre les produits d'hydratation formés dans la pâte de référence et dans celles contenant les CVK, leurs diagrammes DRX ont été comparés. La différence est surtout visible aux angles faibles contenant les pics principaux d'ettringite et de carboaluminates de calcium hydraté (Figures 4.11-4.12). Elle consiste en un changement dans l'intensité des pics des hydrates principaux et en formation d'hémicarboaluminate Hc dès le jeune âge dans les pâtes contenant les CVK.

Quant à la comparaison des intensités des pics, elle ne peut donner qu'une idée générale sur l'évolution de la quantité des hydrates, car l'intensité des réflexions peut être affectée par plusieurs facteurs, même si les conditions expérimentales et les paramètres opératoires étaient constants. En particulier, cela concerne des problèmes d'orientation préférentielle des cristaux des carboaluminates (DILNESA *et al.*, 2011) et de la portlandite, ainsi que d'augmentation de l'intensité du fond avec une augmentation du contenu amorphe des échantillons, lors de la formation du gel de C-S-H.

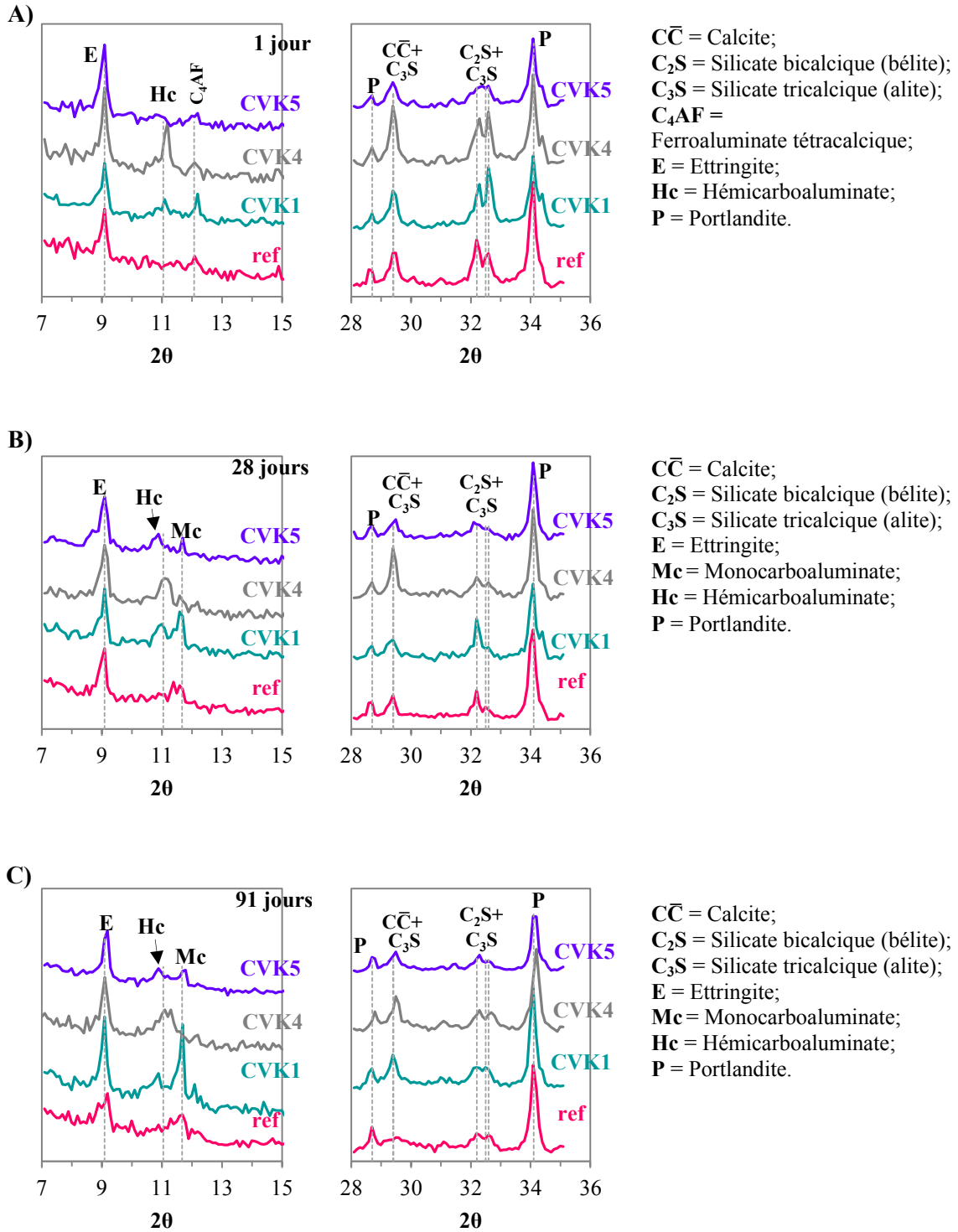


Figure 4.11. Diagrammes de DRX des pâtes de ciment avec 0 et 20% de remplacement du ciment par les CVK à l'âge de 1 jour (A), 28 jours (B) et 91 jours (C)

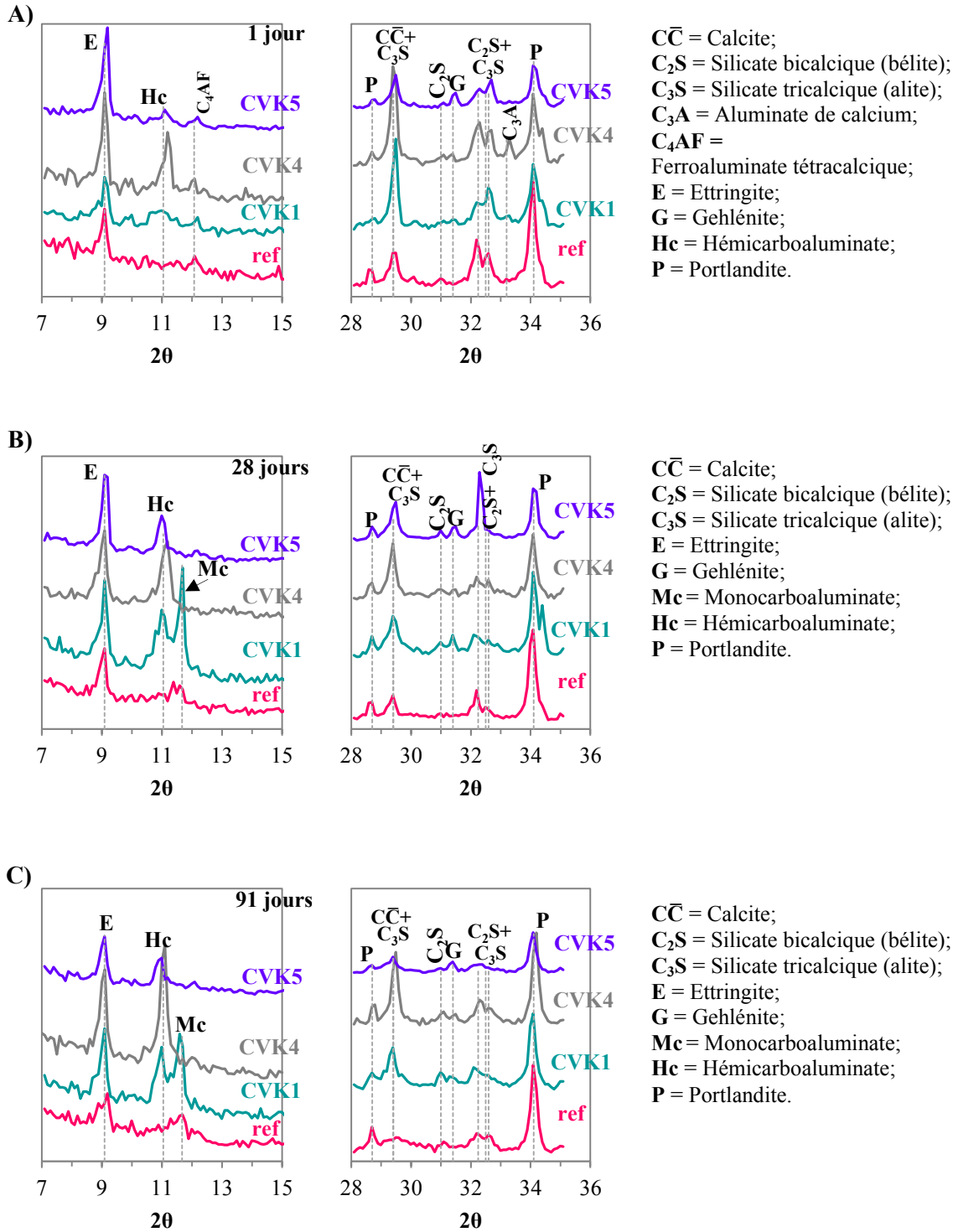


Figure 4.12. Diagrammes de DRX des pâtes de ciment avec 0 et 40% de remplacement du ciment par les CVK à l'âge de 1 jour (A), 28 jours (B) et 91 jours (C)

Après 1 jour d'hydratation, les phases d'ettringite et du C_4AF , ainsi que celles de la portlandite et des silicates de calcium sont observés dans toutes les pâtes examinées. De plus, le pic du C_3A est toujours présent sur les diagrammes des pâtes contenant 40% des CVK1 et CVK4 après 1 jour d'hydratation, ce qui indique une mauvaise dispersion des particules à cause de la diminution du rapport eau/liant effectif. Les pâtes avec les CVK contiennent également du Hc, dont le pic principal à $11.06^\circ 2\theta$ devient plus prononcé lorsque le taux de remplacement du ciment est de 40% (Figure 4.12 A). À l'âge de 28 jours, le pic du monocarboaluminate Mc ($11.7^\circ 2\theta$) apparaît sur les diagrammes des pâtes examinées (Figure 4.11 B, 4.12 B). Les pics du C_3S et du C_2S diminuent significativement entre 1 et 28 jours d'hydratation et deviennent faibles à 91 jours (Figure 4.11 C, 4.12 C). Il est très difficile de mettre en évidence la formation de C-S-H sur les diagrammes DRX à cause de sa nature semi-cristalline et l'apparition de ses pics principaux ($29.36, 32.05$ et $50.08^\circ 2\theta$) aux mêmes angles que ceux de la calcite et des silicates de calcium.

Phases d'ettringite et d'AFm

Généralement, les cendres volantes à haute teneur en CaO sont capables de former des quantités importantes d'ettringite lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau. Cependant, les pâtes de ciment contenant ces cendres volantes forment moins d'ettringite que les pâtes de référence (TISHMACK *et al.*, 1999). L'ajout des CVK, au contraire, semble augmenter la quantité d'ettringite formé dans les pâtes par rapport à celle de la référence avec l'augmentation du taux de remplacement à tous les âges examinés.

L'identification des phases d'AFm est généralement compliquée, car le séchage et le broyage des échantillons peuvent provoquer des désordres et la déshydratation non contrôlés de leur structure cristalline (KUZEL, 1996). Sur les diagrammes obtenus, les pics des carboaluminates qui apparaissent aux angles de $10.8 - 11.7^\circ 2\theta$ sont souvent élargis et non séparés en pics distincts. Cela indique la formation d'une solution solide des phases d'AFm carbonatés ayant des structures cristallines imparfaites, dont la teneur en carbonate et l'état d'hydratation varient. Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, les pics principaux de Hc ($10.78, 21.66$ et $30.98^\circ 2\theta$) sont décalés vers un angle plus élevé probablement à cause du remplacement partiel des CO_3^{2-} par d'autres anions dans sa structure cristalline ou la variation de la quantité d'eau inter cristalline.

Les carboaluminates de calcium hydratés se forment suite à la réaction du CO_2 avec du C_3A restant après l'épuisement des ions sulfates (Chapitre III). La formation d'hémi- et de monocarboaluminate est une fonction de la teneur en sulfates, carbonates et aluminates dans le système (Figure 4.13). Lorsqu'il s'agit des pâtes avec 100% de ciment Portland, la présence de monocarboaluminate est observée à 28

et 91 jours d'hydratation, ce qui correspond à la région V du graphique. Les pâtes avec les CVK contiennent également le Mc à l'âge de 28 et 91 jours d'hydratation. De plus, la formation d'hémicarboaluminate est observée à tous les âges examinés. L'intensité du pic principal de Hc accroît avec l'augmentation du taux de remplacement. La formation d'ensemble d'hémi- et de monocarboaluminate correspond à la région IV du graphique (Figure 4.13). Ainsi, l'ajout des CVK résulte en changement des rapports molaires de SO_3/Al_2O_3 et CO_2/Al_2O_3 dans le système cimentaire. Comme la teneur en calcite des CVK est élevée (16%, 25% et 10% pour les CVK1, CVK4 et CVK5 respectivement), il est possible de supposer que le rapport CO_2/Al_2O_3 augmente par rapport à la pâte de référence. Dans ce cas, il s'ensuit de l'assemblage calculé des phases (Figure 4.13) que l'ajout des CVK diminue le rapport SO_3/Al_2O_3 . Ainsi, dans les pâtes avec les CVK il y a plus de carboaluminates formés par rapport à la référence à cause de la diminution du rapport SO_3/Al_2O_3 et la présence de quantité suffisante de CO_2 .

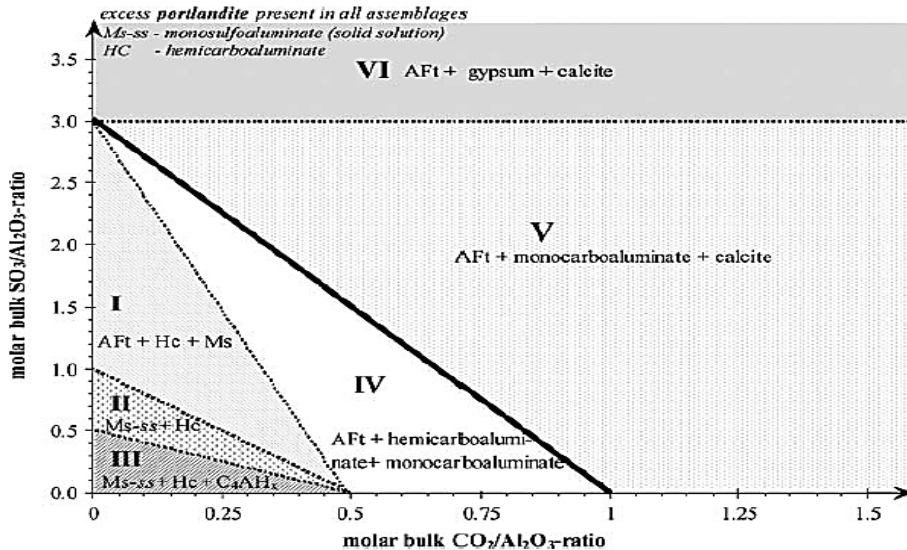


Figure 4.13. Assemblage calculé des phases d'un mélange hydraté composé de C_3A , de portlandite et de différents rapports initiaux de SO_3/Al_2O_3 et CO_2/Al_2O_3 à $25^\circ C$ (MATSCHEI *et al.*, 2007)

La disponibilité des aluminates et des sulfates dépend de la composition chimique et minéralogique des CVK. Généralement, les CVK ayant plus de sulfates dans leur composition chimique, contiennent plus d'anhydrite. Cependant, il est difficile de prévoir la quantité d'aluminates réactifs à partir de l'analyse chimique et minéralogique des CVK, car l'alumine fait partie de plusieurs phases cristallines et amorphes. Les pâtes contenant les CVK5, dont la teneur en sulfates est la plus élevée (7.05%), forment moins de carboaluminates que les pâtes avec les CVK1 et CVK4. Tandis que les pâtes avec les CVK1,

dont la teneur en sulfates est la plus basse (1.86%), en forment le plus, mais à long terme. La demande en eau des CVK1 est la plus élevée par rapport à celle des CVK4 et CVK5 (113%, 109% et 104% respectivement). Ainsi, la quantité de solution interstitielle dans les pâtes avec les CVK1 diminue, ce qui ralentit la dissolution des phases et empêche le mouvement des ions. Donc, la formation des carboaluminates devient possible, probablement, avec le développement d'hydratation à long terme. Lorsqu'on parle des CVK4, dont la teneur en sulfates est de 4.25% et la demande en eau est de 109%, il y a la formation de quantité importante d'hémicarboaluminate à jeune âge (Figure 4.11 A, 4.12 A).

Selon les calculs thermodynamiques l'hémicarboaluminate est instable en présence d'un excès de calcite (IPAVEC *et al.*, 2011 ; MATSCHEI *et al.*, 2007). La calcite est toujours présente sur les diagrammes DRX des pâtes hydratées examinées, donc, l'approche thermodynamique prédit la formation du monocarboaluminate. Cependant, le Hc est présent dans tous les mélanges examinés contenant les CVK. De plus, le Hc est observé à 1 jour d'hydratation, tandis que le Mc n'apparaît qu'à 28 jours. La formation de Hc au lieu de Mc peut être attribuée à une plus lente cinétique de formation de monocarboaluminate par rapport à celle d'hémicarboaluminate ou une lente cinétique de dissolution de calcite (DE WEERDT *et al.*, 2011a). Lors du développement du processus d'hydratation la quantité de la solution interstitielle diminue, les hydrates formés couvrent des particules non hydratées et bloquent des connexions existantes entre les pores, ce qui ralentit la dissolution de la calcite et empêche le mouvement des ions carbonates. De plus, les ions carbonates libérés au cours de la dissolution de la calcite ont une faible mobilité (GRANDET et OLLIVIER, 1980). D'autre part, avec le temps, une certaine quantité d'aluminates additionnels provient également de la dissolution de la phase vitreuse des CVK. L'équilibre est, probablement, atteint à plus long terme (plus tard que 91 jours) et au final, le monocarboaluminate, l'ettringite, la calcite et la portlandite sont présents dans la pâte hydratée (la région V du graphique sur la Figure 4.13).

Portlandite

L'évolution de la quantité de portlandite en fonction du temps et du taux de remplacement a été étudiée à l'aide de l'ATG sur les pâtes avec les CVK4. La Figure 4.14 présente les courbes thermogravimétriques et leurs dérivés des mélanges avec différents taux de remplacement à l'âge de 1, 28 et 91 jours.

Avec l'ajout des CVK certains changements sont observés sur les courbes dTG (Figure 4.14 A, C, E). Le pic à 130°C est dû à la déshydratation des C-S-H et de l'ettringite. Avec l'ajout des CVK ce pic reste égal à celui de la référence. Avec l'augmentation du taux de remplacement du ciment la teneur en C-S-H diminue par effet de dilution. Cependant le total de la perte de masse dans cette région ne

change pas, ce qui indique une augmentation de la quantité d'ettringite avec l'augmentation du taux de remplacement. Cette tendance correspond aux observations faites précédemment sur les diagrammes DRX. Le pic à 180°C, associé aux carboaluminates de calcium hydraté, accroît avec le taux de remplacement du ciment par les CVK et l'âge d'hydratation. Le pic élargi à ~ 350°C indique, probablement, la présence des traces d'hydrotalcite $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ (DESCHNER *et al.*, 2012). Le pic à ~ 475°C, dû à la déshydratation de la portlandite, est légèrement décalé vers de plus basses températures avec l'augmentation du taux de remplacement du ciment par les CVK, ce qui indique l'abaissement du degré de cristallinité.

La teneur en portlandite a été déterminée à partir de la perte de masse entre 425 et 525°C. La Figure 4.15 montre la quantité de la portlandite par rapport à la masse totale de l'échantillon et celle par rapport à la teneur en ciment en fonction du taux de remplacement à 1, 28 et 91 jours d'hydratation. La teneur en portlandite par rapport à la masse totale diminue avec l'augmentation du taux de remplacement. Cette réduction de la quantité de portlandite est causée principalement par l'effet de dilution du ciment dont les phases minérales principales forment du C-S-H et de la portlandite au cours de l'hydratation. De plus, la consommation d'une certaine quantité de la portlandite est due à la formation d'hémicarboaluminate (équation 3.8).

La quantité de portlandite par rapport à la teneur en ciment accroît avec l'augmentation du taux de remplacement à 1 et 28 jours d'hydratation (Figure 4.15 B). Ce fait est dû à la présence de la chaux libre et du C_2S dans les CVK, ainsi qu'à la contribution des CVK dans l'hydratation du ciment. Cependant, comme la teneur en portlandite par rapport à la masse totale diminue avec l'augmentation du taux de remplacement, l'effet combiné de dilution de ciment et de la formation de Hc n'est pas compensé. À l'âge de 91 jours de différentes tendances sont observées. Lorsque le taux de remplacement est bas ($\leq 10\%$), la teneur en portlandite diminue, mais cette dernière augmente lorsque le taux de remplacement est élevé à 40%. La quantité de Hc formé à 91 jours augmente avec le taux de remplacement, donc les pâtes avec 10% des CVK contiennent le moins de Hc. Il est possible, ainsi, qu'une certaine quantité de la portlandite soit consommée pour la réaction pouzzolanique. Avec l'augmentation du taux de remplacement la réduction de la portlandite est compensée par l'hydratation des CVK et leur contribution dans l'hydratation du ciment.

Calcite. La diminution de la teneur en calcite au cours du temps pourrait confirmer la formation de carboaluminates de calcium. Cependant, la diminution du pic de la calcite n'a pas été observée lors de l'analyse thermogravimétrique, ce qui peut être dû à une lente cinétique de dissolution de la calcite. Cette remarque est également valable pour les chapitres suivants.

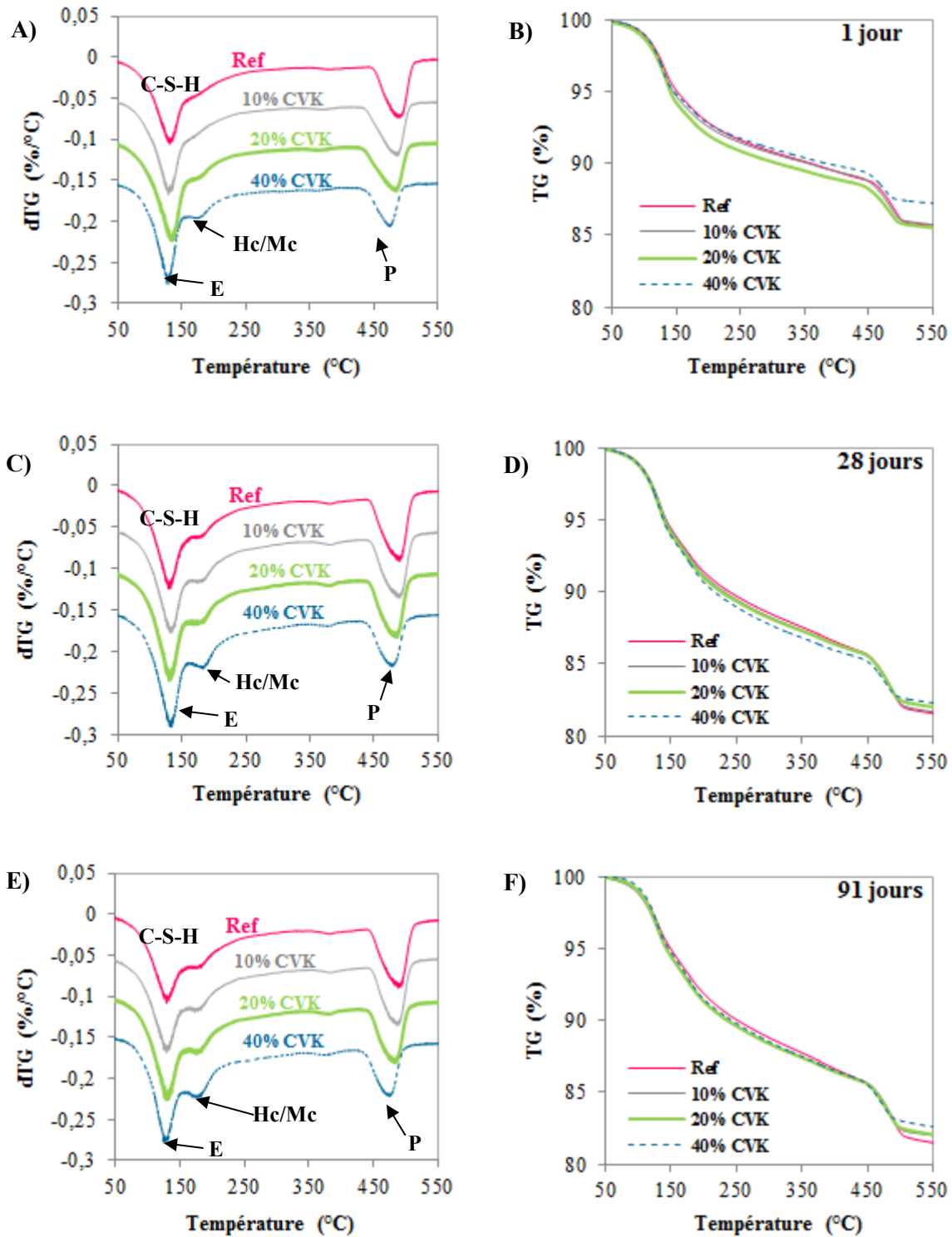


Figure 4.14. Courbes thermogravimétriques (TG) et leurs dérivés (dTG) des pâtes de ciment avec 0, 10, 20 et 40% de remplacement du ciment par les CVK4 à l'âge de 1 jour (A, B), 28 jours (C, D) et 91 jours (E, F) : E - ettringite, Hc/Mc - hémicarboaluminate/ monocarboaluminate, P - Portlandite

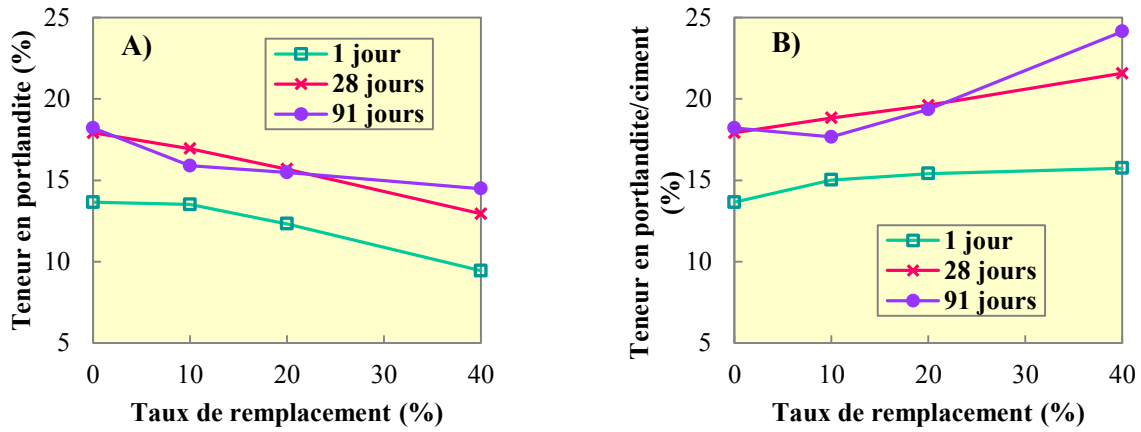


Figure 4.15. Teneur en portlandite par rapport à la masse totale de l'échantillon (A) et celle par rapport à la teneur en ciment (B) en fonction du taux de remplacement à 1, 28 et 91 jours d'hydratation

Eau liée chimiquement

La perte de masse provenant de la déshydratation dans les mélanges avec un taux de remplacement jusqu'à 20% est légèrement diminuée par rapport à celle de la référence à tous les âges observés (Figure 4.14 B, D, F). Cette diminution est plus prononcée lorsque le taux de remplacement est de 40% surtout à jeune âge.

Les données de l'ATG ont été également utilisées pour calculer la quantité d'eau liée chimiquement à partir de la perte de masse entre 50 et 550°C. La présence de l'ettringite en quantité importante permet de considérer que la perte de masse au-dessus de 50°C est plutôt due à la perte d'eau liée aux hydrates, même si une certaine partie de la perte de masse entre 50 et 105°C peut être due également à la perte d'eau adsorbée. La Figure 4.16 montre la quantité d'eau liée chimiquement par rapport à la masse totale de l'échantillon et celle par rapport à la teneur en ciment en fonction du taux de remplacement à 1, 28 et 91 jours d'hydratation. Après 1 jour d'hydratation, lorsque le taux de remplacement du ciment par les CVK est inférieur à 20%, la quantité d'eau liée chimiquement par rapport à la masse totale de l'échantillon est égale à celle de la référence. Cependant, avec l'augmentation du taux de remplacement jusqu'à 40%, elle diminue. Ceci est dû à la diminution du rapport eau/liant effectif et une mauvaise dispersion des particules, quand une certaine partie des particules reste non hydratée. La présence du pic de C_3A sur les diagrammes DRX des pâtes contenant 40% des CVK4 après 1 jour

d'hydratation le démontre. Pourtant, la quantité d'eau liée chimiquement dans les mélanges avec 40% des CVK augmente à long terme suite au développement du processus d'hydratation.

À l'âge de 28 et 91 jours la quantité d'eau liée chimiquement ne diminue que légèrement par rapport à celle de référence. Pratiquement toute l'eau liée chimiquement est combinée durant les 28 jours d'hydratation, sa quantité ne change pas avec l'augmentation du temps d'hydratation jusqu'à 91 jours. La quantité d'eau liée chimiquement, calculée par rapport à la teneur en ciment, augmente significativement avec l'augmentation du taux de remplacement (Figure 4.16, B). Les CVK possèdent des propriétés hydrauliques et promeuvent l'hydratation du ciment Portland. Par conséquent, le remplacement jusqu'à 20% du ciment par les CVK compense l'effet de dilution du ciment à tous les âges étudiés.

Au cours de l'hydratation du ciment Portland, l'augmentation de la quantité d'eau liée chimiquement est accompagnée par une augmentation de la quantité de la portlandite. Ainsi, lorsque la quantité d'eau liée chimiquement augmente et que la teneur en portlandite diminue, cela est dû au changement de la nature des hydrates formés (DE WEERDT *et al.*, 2011b). Avec l'ajout des CVK la quantité d'eau liée chimiquement par rapport à la masse totale de l'échantillon reste pratiquement égale à celle de la référence. Cependant, la teneur en portlandite par rapport à la masse totale diminue. La présence des CVK contribue, donc, à la formation d'autres hydrates riches en eau, tels que les phases de l'ettringite et des carboaluminates comme il a été observé précédemment sur les courbes dTG et les diagrammes DRX.

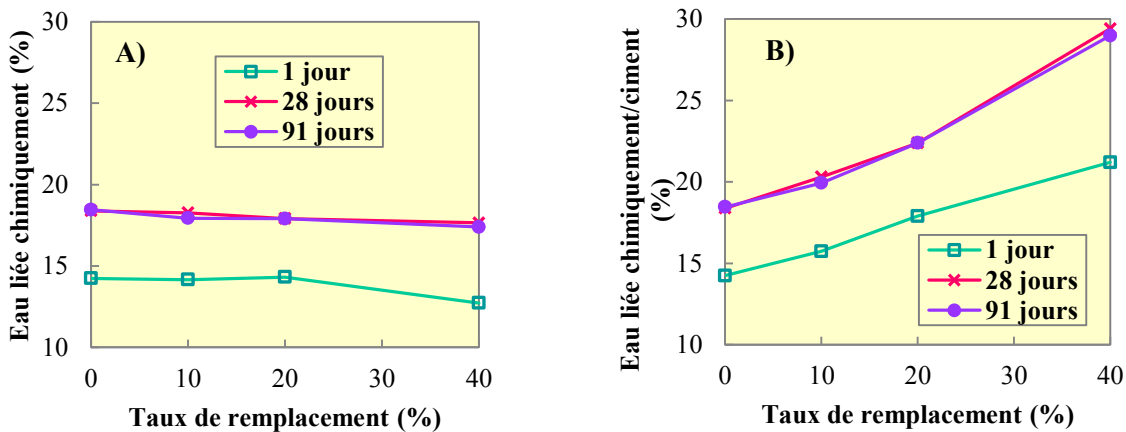


Figure 4.16. Quantité d'eau liée chimiquement par rapport à la masse totale de l'échantillon (A) et celle par rapport à la teneur en ciment (B) en fonction du taux de remplacement à 1, 28 et 91 jours d'hydratation

IV.2.2. Microstructure des pâtes de ciment durcies

Les changements dans la morphologie des pâtes de ciment avec l'ajout des CVK ont été observés au MEB. Certaines images de MEB de la pâte de référence et celle avec 20% et 40% des CVK sont présentées sur les Figures 4.17-4.21. Avec l'augmentation du taux de remplacement du ciment par les CVK la porosité de la pâte augmente. La porosité observée de la pâte est peut être due à la cristallisation des produits d'hydratation volumineux dans un milieu déjà légèrement durci. De l'autre côté, lorsque la teneur en CVK est élevée, le rapport eau/liant effectif diminue, ce qui entraîne une mauvaise dispersion des particules. Par conséquent, une large porosité peut être créée à long terme dans les régions où l'eau est piégée entre les floculations des grains.

Lors de l'observation des échantillons avec les CVK, il est possible de distinguer les particules des CVK enrobées des produits d'hydratation (Figure 4.21), ainsi que les hydrates formés en dehors des particules par dissolution et précipitation. Ce sont, par exemple, les groupes des cristaux massifs hexagonaux de la portlandite (Figure 4.19) et de longues aiguilles de l'ettringite se trouvant dans les cavités. Les aiguilles d'ettringite dans les échantillons avec les CVK (Figure 4.18 A) sont plus grandes ($\sim 10 \mu\text{m}$), par rapport à celles dans les échantillons de référence ($2-4 \mu\text{m}$) (Figure 4.17 A). Les plaquettes hexagonales des carboaluminates assemblées en rosettes sont visibles dès le 1 jour d'hydratation avec l'ajout des CVK (Figure 4.18 B, 4.20 A, B).

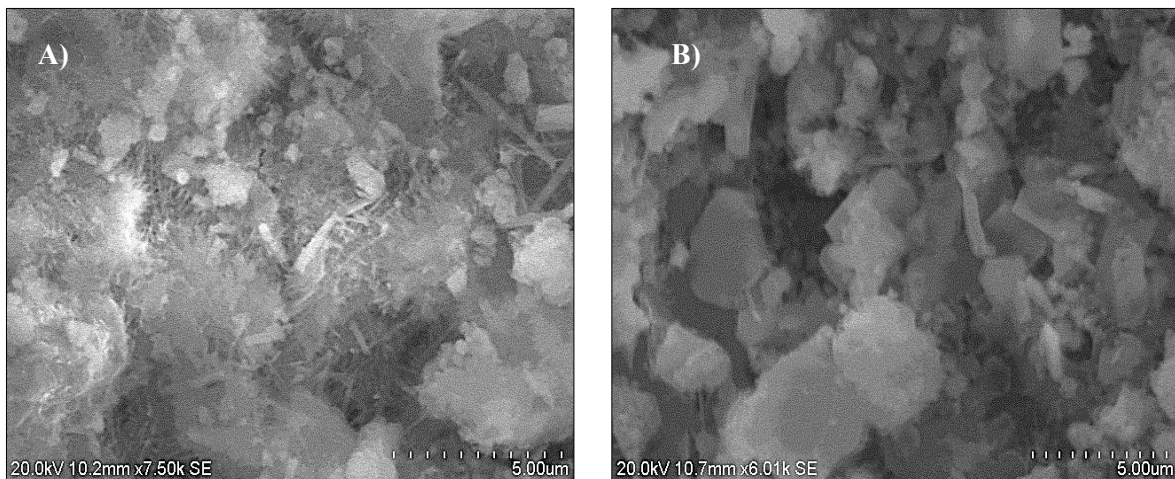


Figure 4.17. Images de MEB de la pâte de référence à 1 jour d'hydratation : A – vue générale, B – dépôts de la portlandite

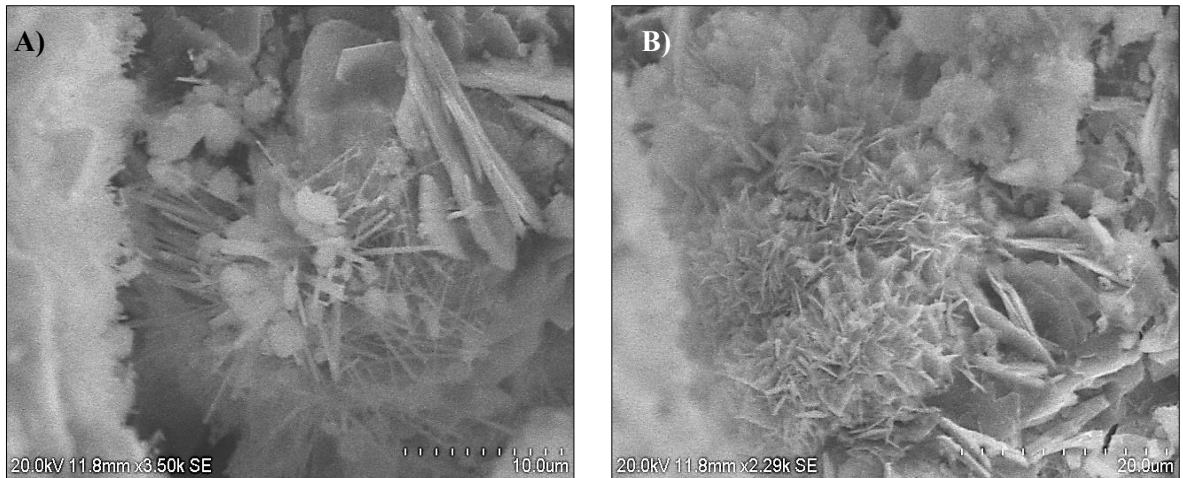


Figure 4.18. Images de MEB de la pâte de ciment avec 20% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A – vue générale, B – carboaluminates de calcium hydraté

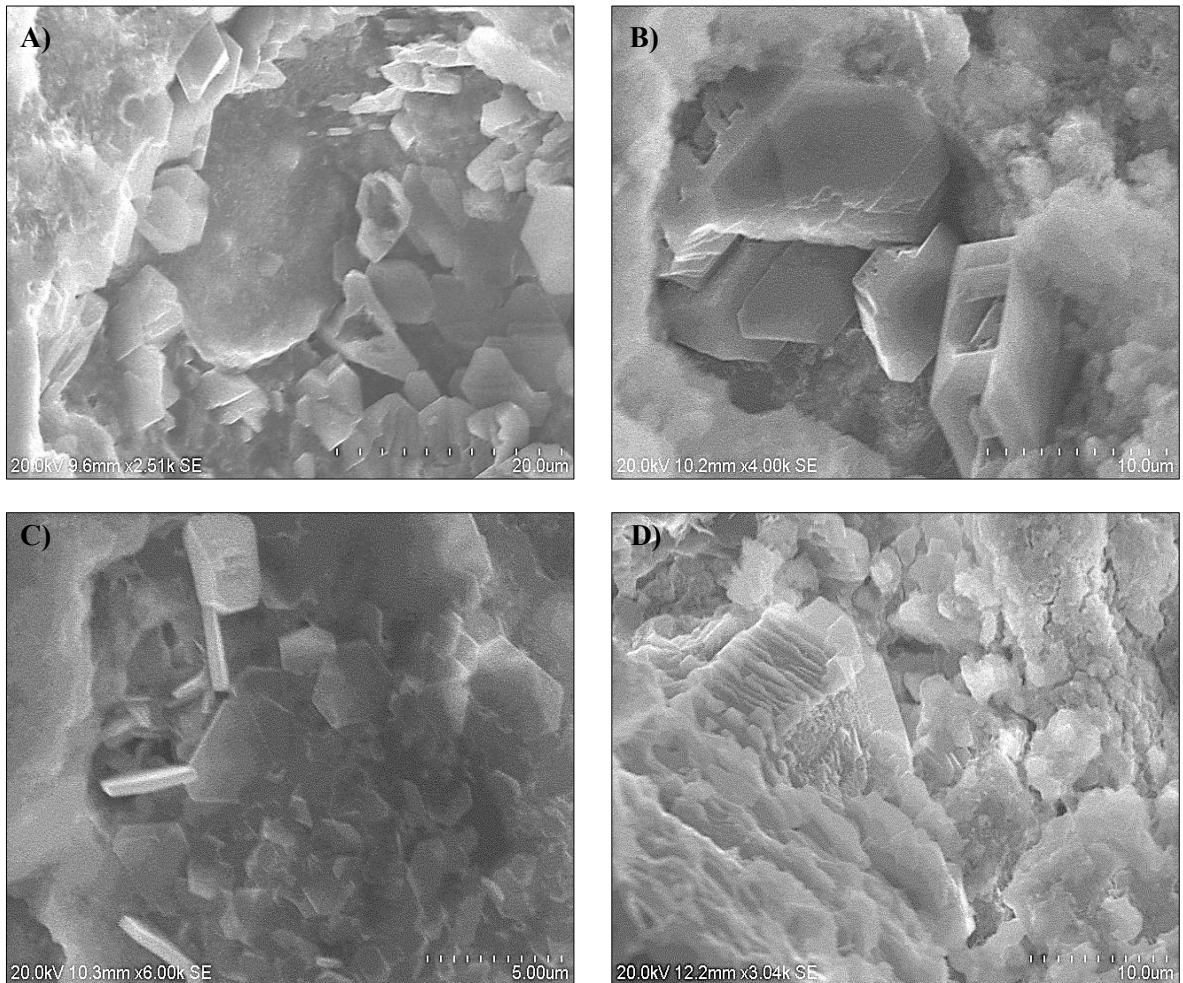


Figure 4.19. Images de MEB de la pâte de ciment avec 40% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A, B, C, D – dépôts de la portlandite

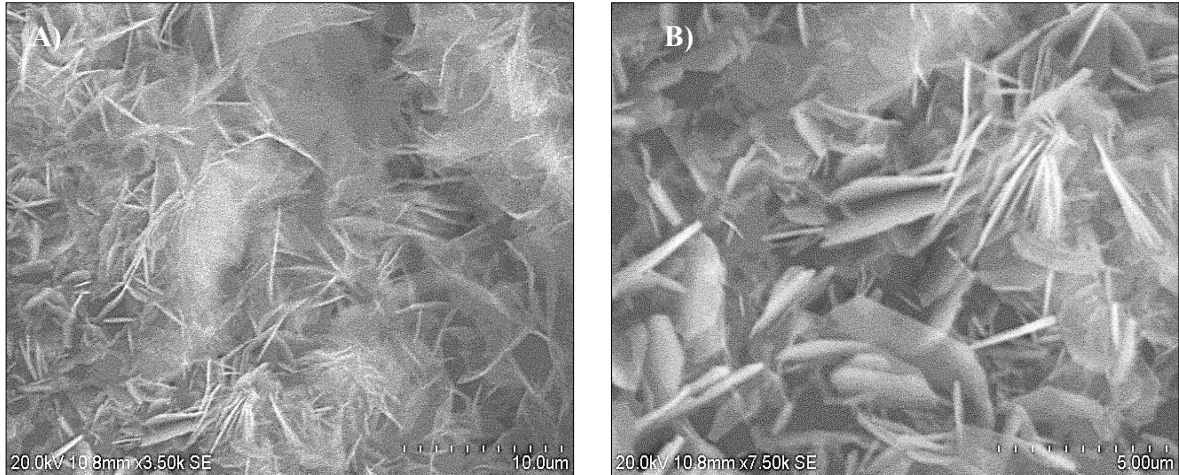


Figure 4.20. Images de MEB de la pâte de ciment avec 40% des CVK4 à 1 jour d'hydratation :
A, B – carboaluminates de calcium hydraté

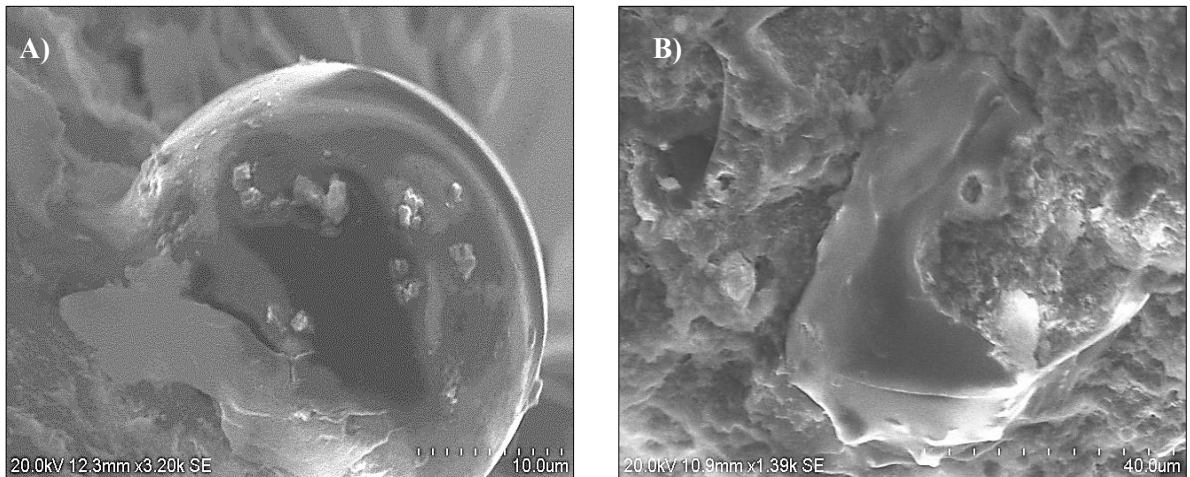


Figure 4.21. Images de MEB de la pâte de ciment avec 40% des CVK4 à 1 jour d'hydratation : A,
B – particules des CVK enrobées des produits d'hydratation

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Le remplacement d'une partie du ciment Portland par les CVK modifie le cours de l'hydratation du ciment et affecte les propriétés rhéologiques. La composition des hydrates et leur teneur sont également modifiées, ainsi que la microstructure des pâtes.

En général, l'ajout des CVK accélère le processus de l'hydratation des pâtes de ciment et exerce un impact négatif sur les propriétés rhéologiques des pâtes. Cependant l'ampleur de cet effet varie dépendamment de l'échantillon ajouté. La variation des propriétés physico-chimiques des CVK a été utilisée pour déterminer l'effet de certaines de ces propriétés sur les performances des pâtes de ciment et, par conséquent, pour comprendre leur rôle dans le processus d'hydratation. Les résultats ont montré que la finesse (Blaine et BET) des CVK, ainsi que leur teneur en CaO libre, en sulfates et en calcite, sont les facteurs principaux affectant les propriétés étudiées des pâtes de ciment. De plus, généralement, plusieurs de ces facteurs ont un effet combiné.

L'augmentation de la finesse Blaine des CVK provoque une augmentation de la chaleur dégagée lors de la première heure d'hydratation, affecte négativement les propriétés rhéologiques initiales et leur rétention. Ce fait est dû non seulement à l'effet filler, mais également à l'augmentation la surface réactive des CVK, ce qui promeut les réactions d'hydratation et la formation des premiers hydrates.

L'augmentation de la teneur en chaux libre dans les CVK résulte en une augmentation du dégagement de chaleur durant la première heure d'hydratation. Lorsque la teneur en CaO libre diminue, une diminution de temps de prise est observée, causée par une accélération des réactions initiales du C_3S .

L'augmentation de la teneur en sulfates des CVK améliore les propriétés rhéologiques initiales et diminue la chaleur dégagée initialement (la hauteur du pic I), puisque les sulfates contrôlent l'hydratation des aluminates de calcium par la formation d'une couche protectrice d'ettringite autour des particules réactives des aluminates de calcium.

Dans les pâtes contenant les CVK la formation de l'ettringite est favorisée par la présence de l'anhydrite, des aluminates de calcium et de la calcite. La formation de l'ettringite, accélérée par la présence de calcite, provoque le dégagement de chaleur pendant la période dormante et la perte d'étalement entre 10 et 60 min d'hydratation, ainsi que l'augmentation de la chaleur dégagée durant la période d'accélération (l'augmentation du pic principal). La quantité de l'ettringite formée dans les pâtes croît avec l'augmentation du taux de remplacement du ciment par les CVK.

De l'autre côté, l'ajout des CVK contribue à la formation des carboaluminates de calcium hydraté à cause de la diminution du rapport SO_3/Al_2O_3 et la présence de quantité suffisante de CO_2 provenant de

la calcite. À jeune âge, l'hémicarboaluminate se forme après l'épuisement des sulfates. À long terme, le monocarboaluminate, l'ettringite, la calcite et la portlandite sont supposés être en équilibre.

L'augmentation du taux de remplacement du ciment par les CVK résulte en une diminution de la teneur en portlandite par rapport à la référence. La présence de la chaux libre et du C_2S dans les CVK, ainsi que leur contribution dans l'hydratation du ciment favorisent la formation de la portlandite, mais ne compensent pas l'effet de dilution de ciment. De plus, une certaine quantité de portlandite est consommée pour la formation d'hémicarboaluminate et la réaction pouzzolanique.

V. EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR L'HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK

Dans le présent chapitre l'hydratation des pâtes de ciment contenant les CVK a été étudiée en présence des superplastifiants. Les systèmes analysés sont des pâtes de ciment et des mortiers ayant un faible rapport eau/liant et contenant trois échantillons des CVK et quatre superplastifiants de différents types (PNS et PCE) disponibles sur le marché. La compatibilité entre les CVK et les superplastifiants a été d'abord examinée sur les pâtes de ciment à l'état frais (comportement rhéologique et la cinétique d'hydratation), ainsi que la résistance mécanique a été déterminée sur des mortiers. À la fin du chapitre, l'analyse d'évolution des hydrates formés lors des premières 24h d'hydratation a été réalisée.

V.1. EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR LES PROPRIÉTÉS DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK À L'ÉTAT FRAIS

V.1.1. Composition des mélanges

Les mélanges ont été réalisés avec 20 % de remplacement (par masse) du ciment Portland par les CVK1, CVK4 et CVK5. Un mélange avec 100% de ciment Portland a été utilisé comme référence. Le rapport eau/liant est constant dans tous les mélanges et égale à 0,4. La procédure de malaxage est décrite dans le Chapitre II.

V.1.2. Effet fluidifiant obtenu initialement

L'effet des superplastifiants sur la fluidité des pâtes contenant les CVK a été étudié à l'aide de l'essai d'étalement au mini-cône et du viscosimètre ConTec. L'étalement et les paramètres rhéologiques initiaux ont été mesurés à 5 min après le contact eau-liant.

L'étalement initial des mélanges étudiés en fonction du dosage en superplastifiants est présenté sur la Figure 5.1, ainsi que sur la Figure C-1 de l'Annexe C. Le dosage en superplastifiant a été augmenté graduellement jusqu'au moment où son augmentation n'a plus d'effet qui est considéré comme point de saturation. Dans le cas des mélanges avec le PNS, PCE1 et PCE2, le ressuage se manifeste lorsque le dosage est élevé indiquant que la saturation en superplastifiant est dépassée (Figure C-1 de l'Annexe C).

La demande en superplastifiant pour obtenir un étalement initial de 120 mm est présentée dans le Tableau 5.1.

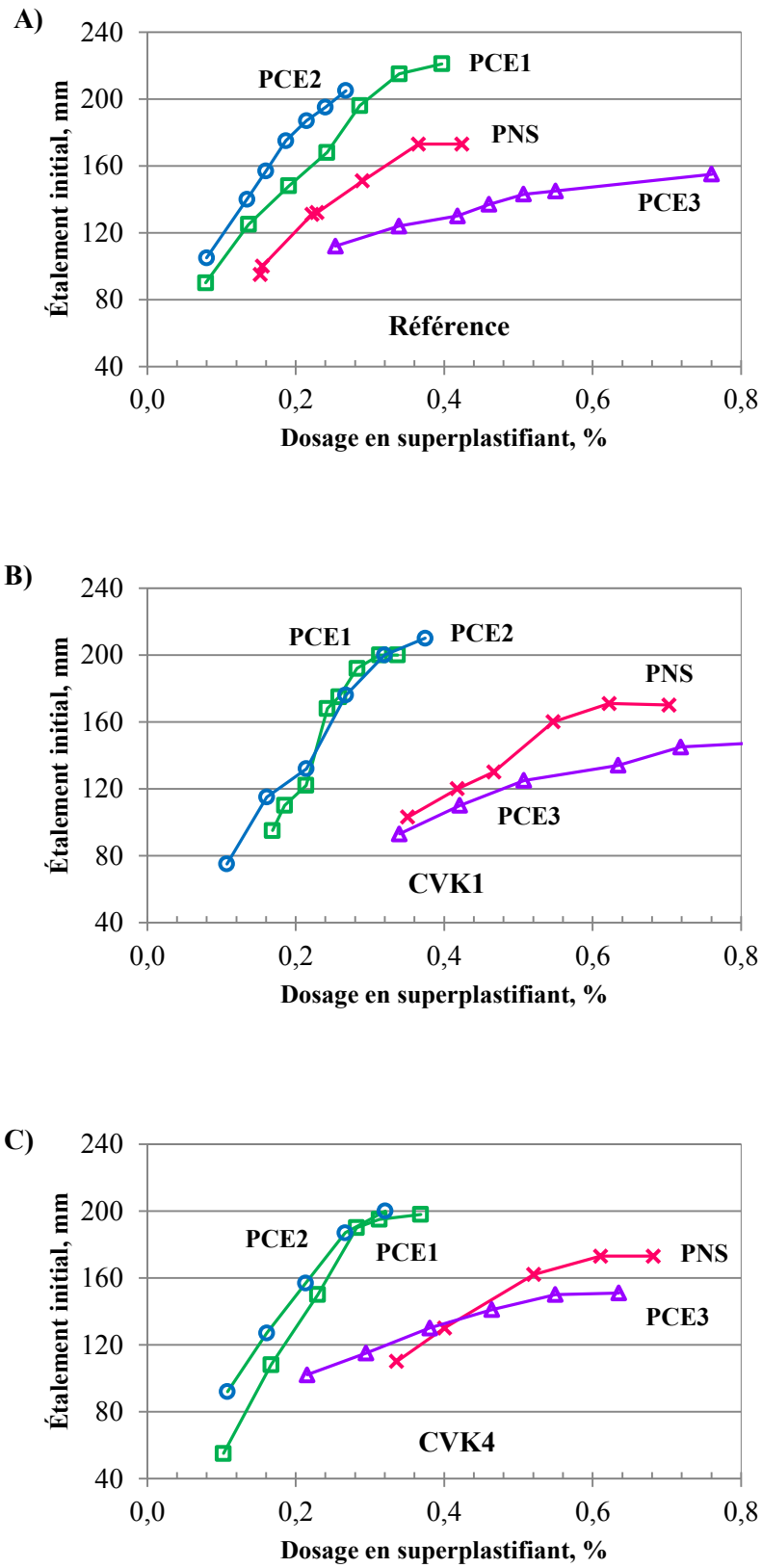


Figure 5.1. Étalement initial des mélanges de référence (A), des mélanges avec les CVK1 (B) et des mélanges avec les CVK4 (C) en fonction du dosage en superplastifiant

Tableau 5.1. Dosage en superplastifiant pour obtenir un étalement initial de 120 mm (% d'extrait sec en masse par rapport à la masse du liant)

Type de superplastifiant	Référence	CVK1	CVK4	CVK5
PNS	0.2	0.42	0.37	n.d.
PCE1	0.12	0.21	0.16	0.13
PCE2	0.11	0.18	0.15	n.d.
PCE3	0.3	0.48	0.32	n.d.

* n.d = non déterminé

Les mélanges de référence avec PCE1 et PCE2 atteignent les valeurs plus élevées d'étalement avec le dosage moins élevé (Figure 5.1 A). Le point de saturation est à ~190 mm d'étalement avec un dosage de 0.28% pour le PCE1 et 0.22% pour le PCE2. Le point de saturation du mélange avec le PNS est à 170 mm d'étalement avec un dosage de 0.37%. Avec l'ajout de PCE3, le dosage nécessaire pour obtenir le même étalement initial est plus que deux fois plus élevé que le dosage lorsque les PCE1 et PCE2 sont ajoutés. De plus, le point de saturation est atteint à 150 mm d'étalement avec un dosage de 0.55%.

Comme dans le cas des mélanges de référence, le meilleur effet fluidifiant dans les mélanges avec les CVK est obtenu avec le PCE2. En même temps, la quantité de superplastifiant nécessaire pour obtenir la fluidification augmente avec l'ajout des CVK (Figure C-1 Annexe C, Tableau 5.1). La demande en superplastifiant est en corrélation positive avec la demande en eau des échantillons des CVK, causée par la microporosité de leurs particules. Cependant, l'augmentation du dosage par rapport à la référence du PNS est plus importante que celle du PCE. Comme les CVK contiennent des aluminates de calcium réactifs, l'augmentation de la demande en PNS est due à la neutralisation des sites actifs des aluminates de calcium par les molécules de polysulfonate (AÏTCIN *et al.*, 2001), même si l'ajout du PNS a été retardé de 1 min.

Le changement des paramètres rhéologiques initiaux des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant est présenté sur la Figure 5.2, ainsi que les Figures C-2 et C-3 de l'Annexe C. L'ajout du superplastifiant affecte plus le seuil de cisaillement que la viscosité plastique. Avec l'augmentation du dosage en superplastifiant, les pâtes de ciment acquièrent un comportement presque newtonien lorsque la valeur de τ_0 s'approche de zéro.

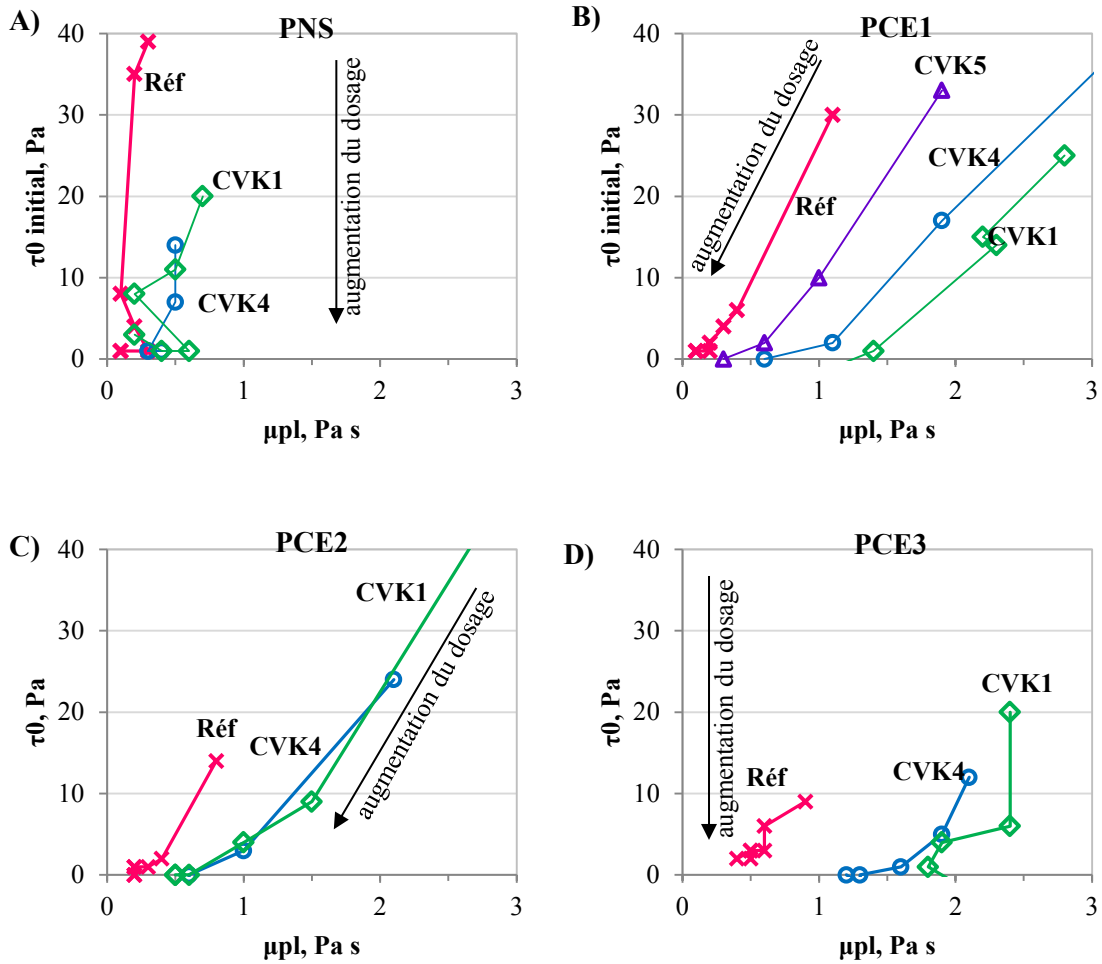


Figure 5.2. Changement du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique initiaux avec l'augmentation du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D)

V.1.3. Stabilité du comportement rhéologique dans le temps

Afin d'évaluer le changement des paramètres rhéologiques dans le temps, les mélanges dont l'étalement initial est de 120 mm ont été préparés et suivis pendant 1h après le contact eau/liant. Les mesures ont été prises à 30 et 60 min. Le dosage en superplastifiant nécessaire pour obtenir l'étalement donné est présenté dans le Tableau 5.1.

Le changement d'étalement dans le temps des mélanges étudiés est montré sur la Figure 5.3. Dans le cas des mélanges de référence, une perte importante d'étalement a été observée lors de l'ajout du PNS, ce qui indique une mauvaise compatibilité entre le PNS et le ciment utilisé dans le présent projet. Les mélanges de référence avec les PCE1 et PCE2 ne montrent pas de changement d'étalement dans le temps, tandis que l'étalement du mélange avec le PCE3 augmente légèrement durant les premières 60 min d'hydratation. Ceci n'est pas le cas pour les mélanges contenant les CVK, car seulement les

mélanges avec le PCE3 ne perdent pas d'étalement avec le temps. Les molécules de superplastifiant peuvent non seulement être adsorbées sur les particules des CVK et du ciment, mais être également combinées à des produits d'hydratation formés immédiatement après le contact eau-liant (PRINCE *et al.*, 2002). Les études réalisées dans les Chapitre III et Chapitre IV montrent que les CVK possèdent des phases hydrauliques et accélèrent l'hydratation initiale du ciment. Ainsi, l'ajout des CVK contribue à la formation des premiers hydrates qui adsorbent une certaine quantité des molécules de superplastifiant ce qui entraîne une perte d'étalement dans le temps. En même temps, les mélanges avec le PCE3 n'ont pas de perte d'étalement dans le temps observée avec le PNS, PCE1 et PCE2. Le PCE3, qui est conçu pour assurer un maintien d'ouvrabilité (Tableau 2.), exerce un effet retardateur sur l'hydratation ce qui est démontré lors de l'analyse des courbes calorimétriques.

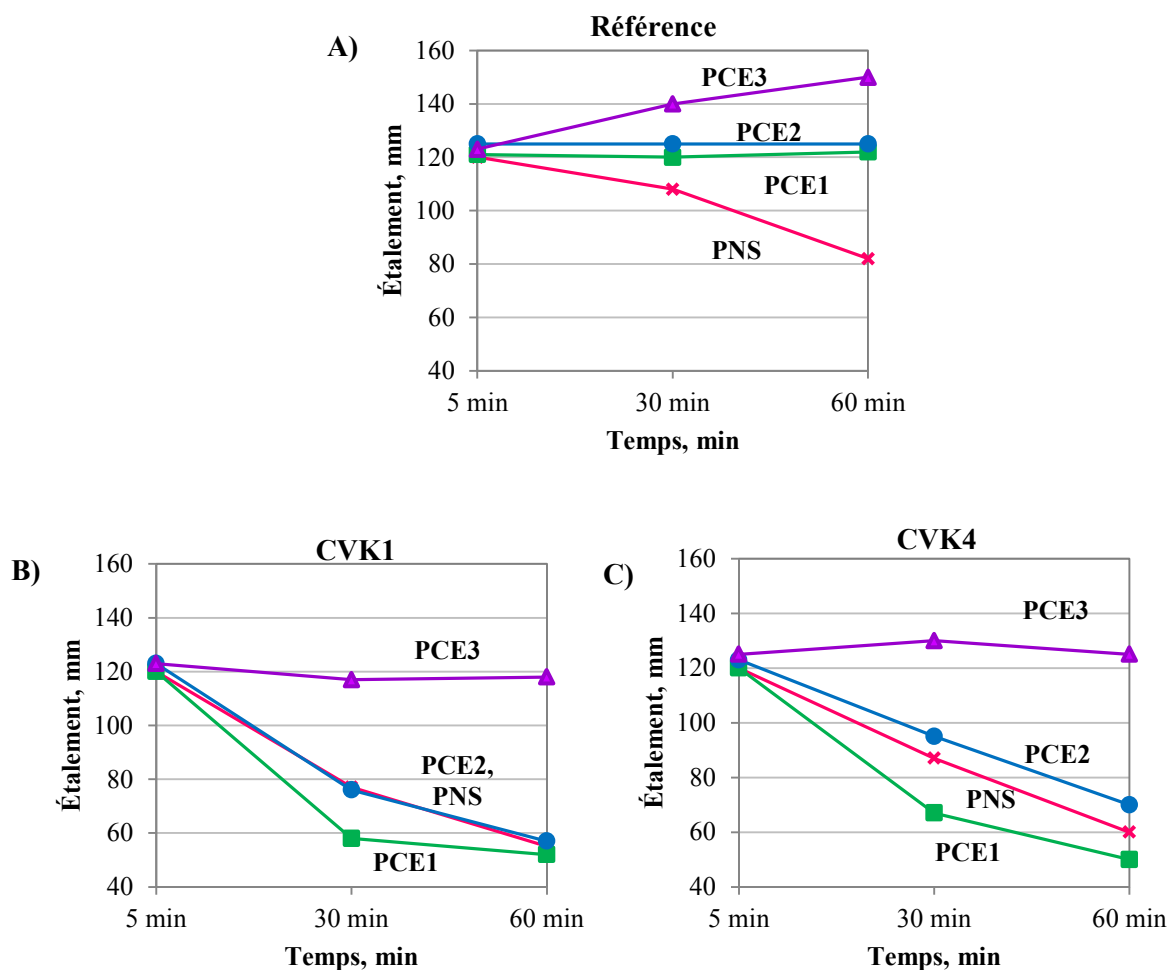


Figure 5.3. Changement d'étalement avec le temps dans les mélanges de référence (A), les mélanges avec les CVK1 (B) et les mélanges avec les CVK4 (C)

V.2. EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR LA CINÉTIQUE D'HYDRATATION DANS LES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK

L'évolution de chaleur dégagée a été déterminée durant les premières 50 heures d'hydratation. Le dosage en superplastifiant nécessaire pour obtenir un étalement initial de 120 mm a été utilisé pour la préparation des mélanges (Tableau 5.1).

Les courbes du taux de dégagement de chaleur des mélanges de référence avec différents superplastifiants (PNS, PCE1, PCE2 et PCE3) sont présentées sur la Figure 5.4. Un effet retardateur du PCE3 sur l'hydratation du ciment est observé. Le pic principal des mélanges de référence peut être séparé en trois pics plus ou moins prononcés qui apparaissent à des moments différents dépendamment du superplastifiant ajouté. Le premier pic est observé à ~ 11h pour les mélanges avec PNS, PCE1 et PCE2 et à ~ 15h pour les mélanges avec PCE3. Comme il a été mentionné dans les chapitres précédents, ce pic correspond en plus grande partie à l'hydratation du C₃S avec la formation de la portlandite et du C-S-H. Ensuite, à 13h pour les mélanges avec PNS, à 15h pour les mélanges avec PCE1 et PCE2 et à 20h pour les mélanges avec PCE3, les courbes possèdent un pic qui n'est pas toujours très prononcé. Il est associé avec la formation renouvelée d'ettringite (TAYLOR, 1997). Le pic suivant est le plus distinct avec PCE1 à 21h et PCE3 à 40h, mais il n'est pas trop prononcé lorsque le PNS ou le PCE2 sont ajoutés. Ce pic est généralement associé avec la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate.

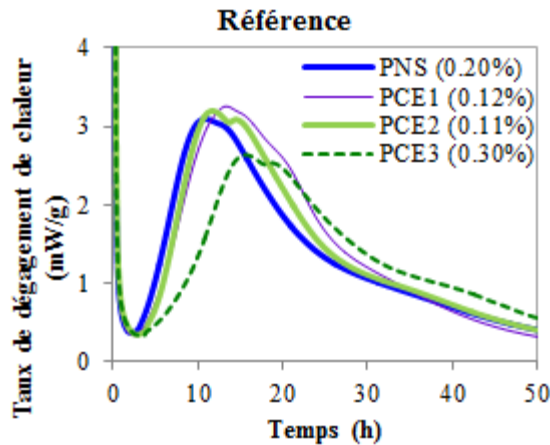


Figure 5.4. Évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation des mélanges de référence avec différents superplastifiants

Les courbes du taux de chaleur dégagée des mélanges avec les CVK1, CVK4 et CVK5 sont comparées à celle de la référence sur la Figure C-4 de l'Annexe C. Les courbes du taux de dégagement de chaleur des mélanges avec les CVK1 et les CVK4 avec différents superplastifiants (PNS, PCE1, PCE2 et PCE3) sont présentées sur la Figure 5.5. Comme dans le cas des mélanges sans superplastifiant (Chapitre IV), l'ajout des CVK résulte en augmentation de la chaleur dégagée durant la période dormante, ainsi qu'en léger avancement du pic principal et en changement de la hauteur de ce dernier. L'avancement du pic principal peut être interpréter comme une accélération de l'hydratation initiale de C_3S favorisée par la finesse élevée des particules des CVK qui servent de sites de nucléation. Dans le cas des CVK1, le pic des aluminates semble être avancé et superposé avec le pic principal d'hydratation des silicates, ce qui compense l'effet de dilution de ciment (Figure C-4 de l'Annexe C). Dans le cas des mélanges avec les CVK4, le pic des aluminates au contraire semble être étendu, ce qui indique une réaction continue. Ensuite, l'apparition du troisième pic est observée. Une telle extension du pic des aluminates n'est pas due uniquement à la présence d'anhydrite et des aluminates de calcium dans les CVK. Le comportement similaire a été observé dans les pâtes de ciment avec l'ajout de calcite de taille nanométrique et attribué à l'accélération de la formation d'ettringite par la calcite et/ou la formation de carboaluminate comme produit d'hydratation entre le C_3A et la calcite ajouté (SATO et BEAUDOIN, 2007). Ainsi, ces deux processus semblent assurer le dégagement continu de chaleur dans le cas des mélanges avec les CVK4 et le PCE1, PCE2 et PCE3. Le pic des aluminates n'est pas si prononcé dans le cas du mélange avec les CVK4 et le PNS (Figure 5.5 B), ce qui est probablement dû à une réaction du C_3A avec des groupes sulfonates du superplastifiant lors de l'hydratation initiale (AÏTCIN *et al.*, 2001) ou une mauvaise dispersion des particules au début du malaxage en absence du superplastifiant.

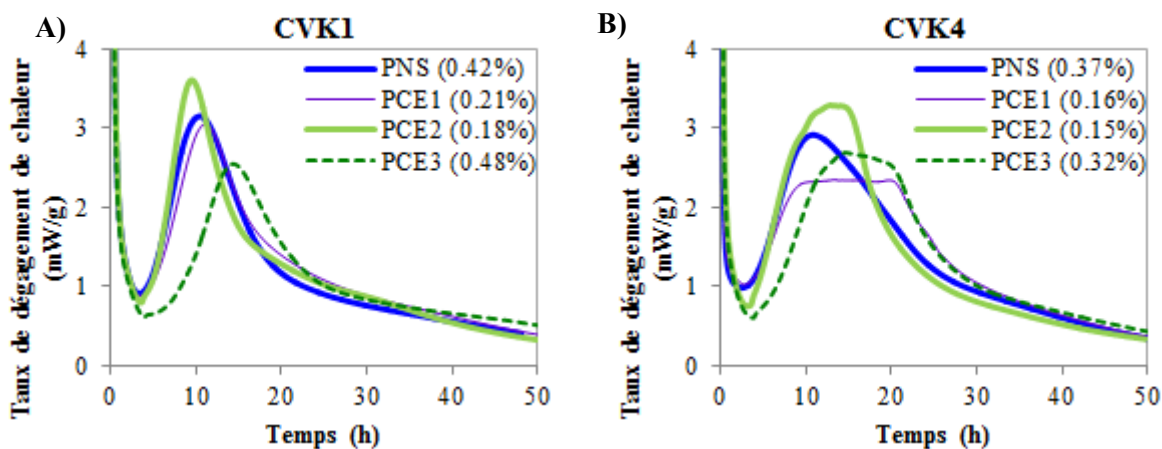


Figure 5.5. Évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation des mélanges avec les CVK1 (A) et les CVK4 (B) avec différents superplastifiants

V.3. DÉVELOPPEMENT DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE DES MÉLANGES DE MORTIER CONTENANT LES CVK EN PRÉSENCE DE SUPERPLASTIFIANTS

Lors de l'étude du développement de la résistance mécanique, les mélanges de mortier ont été préparés avec le dosage en superplastifiant nécessaire pour obtenir un étalement initial de 200 ± 10 mm (Tableau 5.2).

Tableau 5.2. Demande en superplastifiant des mélanges de mortier pour un étalement initial de 200 ± 10 mm (% d'extrait sec en masse par rapport à la masse du liant)

Type de superplastifiant	Référence	CVK1	CVK4	CVK5
PNS	0.33	1.04	0.95	n.d.
PCE1	0.23	0.69	0.56	0.39
PCE2	0.21	0.60	0.53	n.d.
PCE3	0.51	1.66	1.12	n.d.

* n.d = non déterminé

La résistance à la compression des mélanges étudiés à l'âge de 1, 7, 28 et 180 jours est présentée sur la Figure 5.6. La résistance à la compression des mélanges de référence à jeune âge varie beaucoup selon le superplastifiant ajouté. À 1 jour d'hydratation, le mélange avec le PCE1, conçu pour obtenir de hautes résistances à jeune âge (Tableau 2.), développe la résistance à la compression la plus élevée. Le mélange avec le PCE3 développe la résistance à la compression la plus basse parmi les trois polycarboxylates utilisés à cause de son effet retardateur sur l'hydratation du ciment. À 28 jours d'hydratation, les valeurs de la résistance à la compression des mélanges de référence avec les PCE1, PCE2 et PCE3 sont similaires. Dans le cas d'ajout du PNS, les mélanges de référence développent de plus basses résistances à tous les âges étudiés. Ce fait est, probablement, lié à une forte perte de maniabilité des mélanges avec le PNS au cours du temps (Figure 5.3 A) et, par conséquent, aux défauts de la compaction lors de la préparation des échantillons, car une certaine quantité d'air a pu être piégée.

La résistance à la compression des mortiers contenant les CVK est plus basse, mais les mêmes tendances que dans les mélanges de référence sont observées. Les résistances des mélanges avec les CVK par rapport à celles de référence sont présentées dans le Tableau 5.3 et sur la Figure C-5 de l'Annexe C.

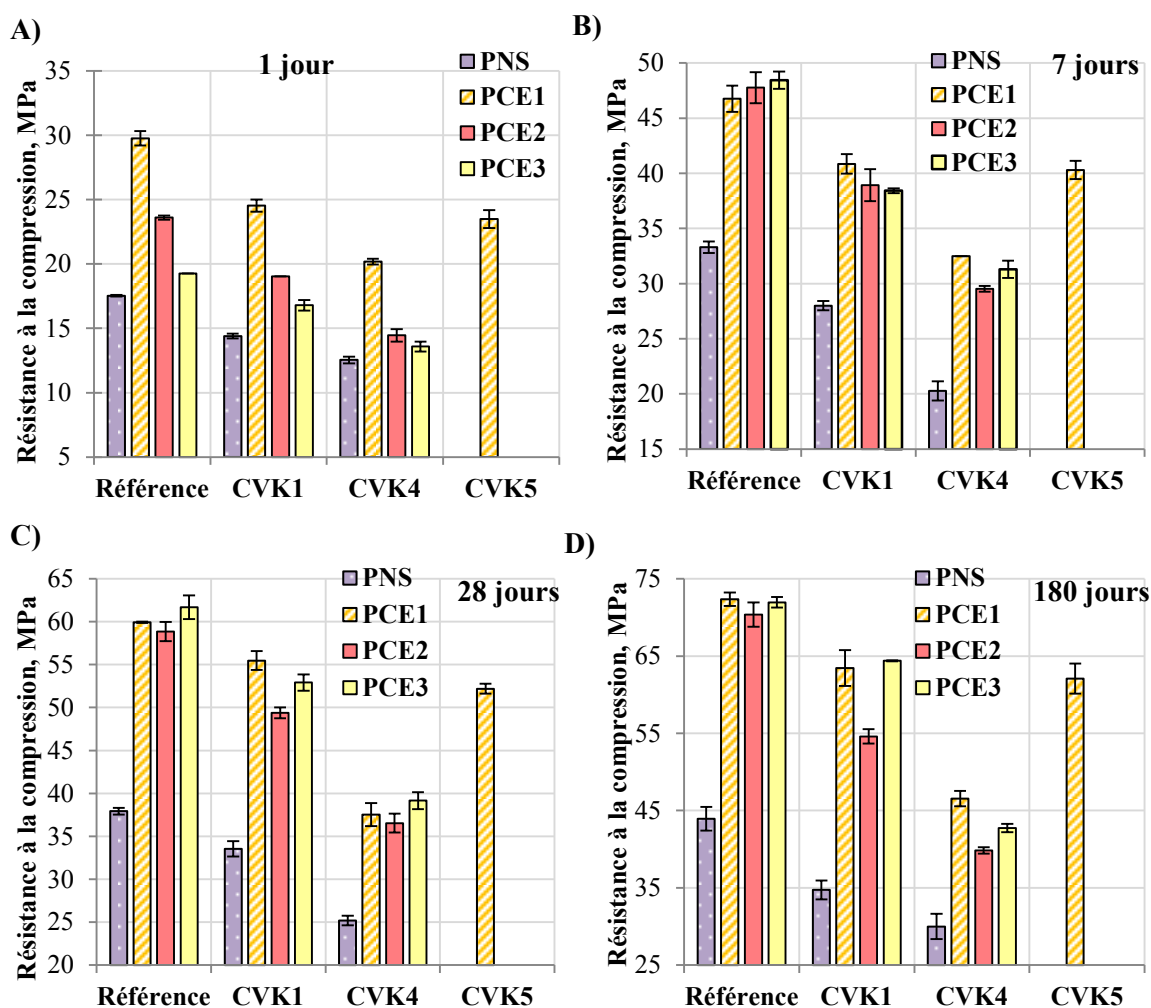


Figure 5.6. Résistance en compression des mélanges en présence de superplastifiants à 1 jour (A), 7 jours (B), 28 jours (C) et 180 jours (D)

Tableau 5.3. Résistance en compression des mélanges avec les CVK par rapport à celle de référence (% de référence); évaluation d'expansion observé

Mélange	Âge				Expansion observé à 24h
	1 jour	7 jours	28 jours	180 jours	
CVK1-PNS	82 ± 2	84 ± 3	88 ± 5	79 ± 6	+
CVK1-PCE1	82 ± 3	87 ± 4	93 ± 2	88 ± 4	-
CVK1-PCE2	81 ± 1	82 ± 5	84 ± 3	78 ± 1	-
CVK1-PCE3	87 ± 2	79 ± 2	86 ± 3	89 ± 1	-
CVK4-PNS	72 ± 2	61 ± 4	66 ± 2	68 ± 6	++++
CVK4-PCE1	68 ± 2	69 ± 2	63 ± 2	64 ± 2	++++
CVK4-PCE2	61 ± 2	62 ± 2	62 ± 3	57 ± 1	++
CVK4-PCE3	71 ± 2	65 ± 3	64 ± 3	59 ± 1	++
CVK5-PCE1	79 ± 4	86 ± 4	87 ± 1	86 ± 4	-

++++ : gonflement important ($\Delta = \sim 8\%$); - : gonflement n'est pas prononcé.

Les mélanges avec les CVK1 et CVK5 développent 80-90% des résistances des mélanges de référence à tous les âges étudiés. Dans le cas des CVK4, les résistances sont seulement de 60-70% des résistances des mélanges de référence. Cependant, la valeur d'indice d'activité pour les CVK4 est entre 80 et 90% à tous les âges étudiés (Tableau 3.8). Une perte importante de résistance est provoquée par la fissuration due à l'expansion des échantillons observée lors du démoulage à 24h (Figure 5.7, Tableau 5.3). Ce phénomène est le plus prononcé dans le cas des mélanges contenant les CVK4 avec le PNS et le PCE1.

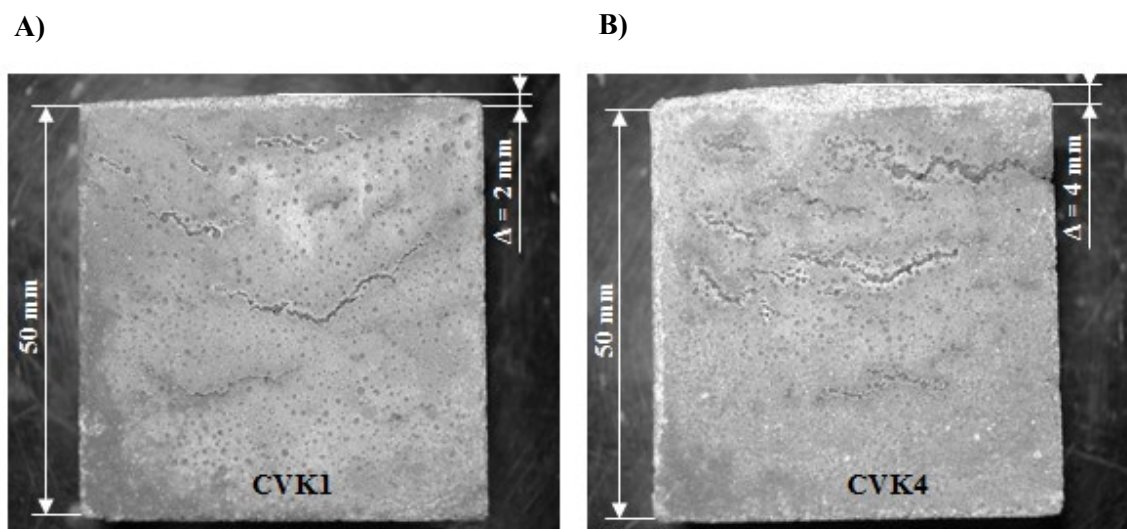


Figure 5.7. Fissuration et gonflement observés à 24h d'hydratation dans les mélanges avec les CVK1 (A) et les CVK4 (B) lors de l'ajout de PNS

Le phénomène de gonflement et de fissuration a été reconnu être responsable de la diminution des résistances des échantillons de béton lorsque les CVK3, CVK2 et CVK4 remplacent 20% de ciment Portland dans les mélanges avec un rapport eau/liant de 0,4 et un ajout de PCE1 (ROBY, 2011).

L'ampleur du phénomène semble dépendre d'échantillon des CVK ajouté et du type de superplastifiant utilisé. Cependant, une légère expansion est également observée dans les pâtes de ciment avec 20% des CVK4 et un rapport eau/liant égal à 0,4 sans l'ajout de superplastifiant (Figures C-6 A, C-7 A de l'Annexe C). Il s'ensuit, que les processus qui mènent à ce phénomène se passent également en absence de superplastifiants et le gonflement se manifeste lors de la diminution du rapport eau/liant du système. En même temps, l'ajout de superplastifiant amplifie le phénomène (Figures C-6 B, C-7 B de l'Annexe C). La discussion du phénomène d'expansion est développée dans le Chapitre VI.

V.4. PRODUITS D'HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK EN PRÉSENCE DE SUPERPLASTIFIANTS

L'évolution des hydrates dans les pâtes de ciment contenant les CVK en présence de superplastifiant a été étudiée durant les premières 24 heures d'hydratation. Les mélanges de référence, ainsi que les mélanges avec les CVK1 et CVK4 ont été préparés avec l'ajout de PNS. Le dosage en superplastifiant nécessaire pour obtenir un étalement initial de 120 mm a été utilisé (Tableau 5.1). Le mode de préparation des échantillons est décrit dans le Chapitre II. L'hydratation a été arrêtée à 30 min, 1h, 6h, 12h et 24h et les échantillons ont été ensuite analysés à l'aide de DRX, ATG et MEB.

Les spectres de DRX des mélanges à l'âge de 30 min, 1h, 6h, 12h et 24h montrent l'évolution des hydrates formés (Figures 5.8-5.10). Le pic principal d'ettringite ($9.09^\circ 2\theta$) est présent sur les spectres à 30 min d'hydratation. Cet ettringite formé initialement constitue une couche protectrice autour des particules de C_3A ce qui entraîne la période dormante. Ensuite, le pic d'ettringite accroît graduellement jusqu'à 12h d'hydratation. Entre 12h et 24h le pic d'ettringite diminue légèrement dans le mélange de référence et le mélange avec CVK1 et reste constant dans le mélange avec CVK4. Les pics principaux de la portlandite (34.10 et $18.01^\circ 2\theta$) apparaissent à partir de 6h dans le mélange de référence et le mélange avec CVK4 suite à l'hydratation du C_3S avec le début de la période d'accélération. Ainsi, les pics du C_3S (pics principaux entre 30 et $35^\circ 2\theta$) diminuent dans le temps. Dans le mélange avec les CVK1, dont la teneur en chaux libre est élevée (4 %), le pic de la portlandite est observé à partir de 1h d'hydratation et reste le plus intense parmi les mélanges étudiés dans le temps.

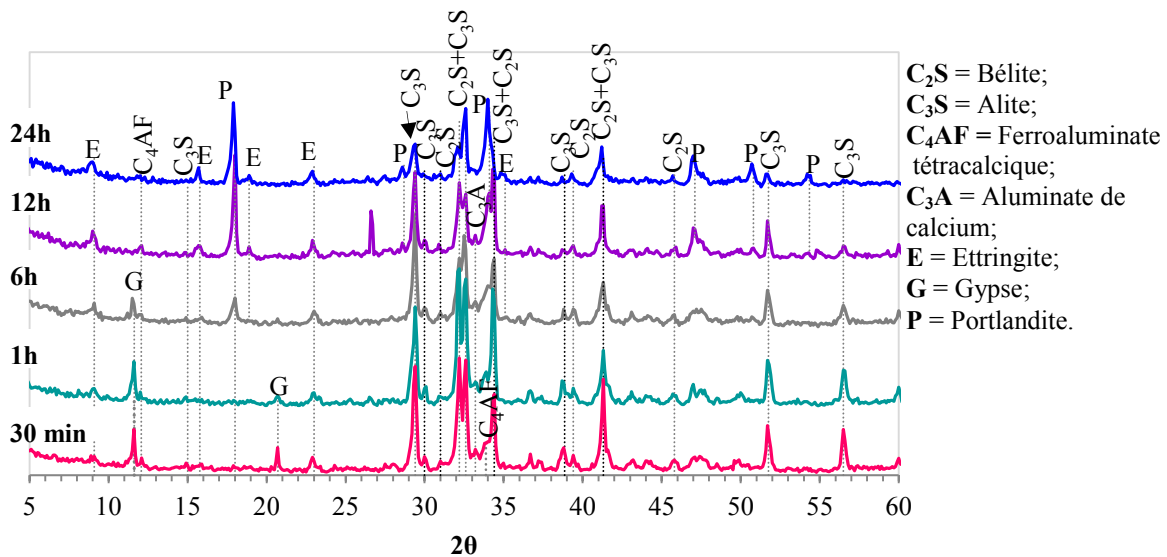


Figure 5.8. Diagrammes de DRX des mélanges de référence (100% de ciment Portland) en présence de PNS à 30min, 1h, 6h, 12h et 24h d'hydratation

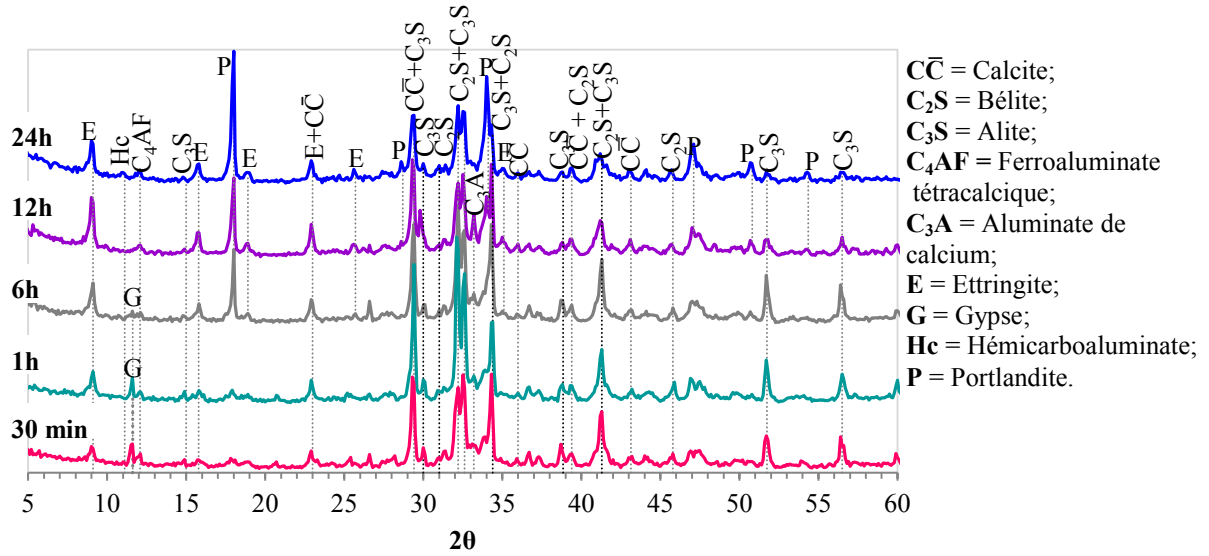


Figure 5.9. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK1 en présence de PNS à 30min, 1h, 6h, 12h et 24h d'hydratation

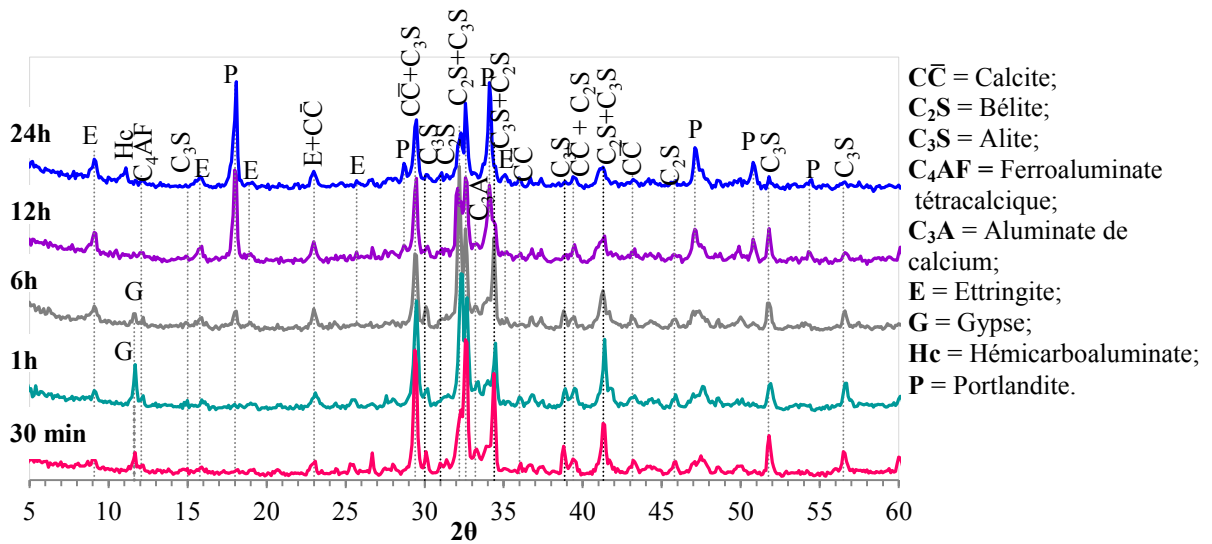


Figure 5.10. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK4 en présence de PNS à 30min, 1h, 6h, 12h et 24h d'hydratation

Les sulfates sont présents dans le système sous forme de gypse ($11.6^\circ 2\theta$), d'hémihydrate ($30.83^\circ 2\theta$) et d'anhydrite ($25.44^\circ 2\theta$). Dans le cas du mélange avec CVK1 le pic de gypse semble être le moins intense par rapport à deux autres mélanges surtout à 1h et 6h d'hydratation. Après la disparition du pic de gypse vers 12h, les ions sulfates dans la solution sont consommés. À ce moment, dans les mélanges contenant les CVK la réaction entre le C_3A restant, la portlandite et la calcite produit de l'hémicarboaluminate (équation 3.8). Le pic principal de ce dernier ($11.06^\circ 2\theta$) apparaît sur les spectres vers 24h (Figures 5.9-5.10). Ce pic est légèrement prononcé dans le cas du mélange avec CVK1, mais très intense dans le cas du mélange avec CVK4. Le pic de C_3A ($33.2^\circ 2\theta$) qui était toujours présent à 12h, n'est plus observé à 24h.

Les phases de C_2S (pics de haute intensité entre 30 et $35^\circ 2\theta$) et de C_4AF ($12^\circ 2\theta$) participent à l'hydratation à plus long terme.

Les résultats de l'ATG sont en bonne corrélation avec ceux de la DRX. Les courbes thermogravimétriques et leurs dérivées des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec les CVK1 et CVK4 en présence de PNS sont présentées sur les Figures 5.11-5.12.

L'ajout des CVK résulte en une augmentation du pic à $100-120^\circ C$, attribué à la déshydratation d'ettringite et du C-S-H. La quantité de C-S-H diminue par rapport au mélange de référence en raison d'effet de dilution de ciment. Ainsi, la quantité d'ettringite formé est plus élevée par rapport au mélange de référence à tous les âges étudiés. La cinétique de formation d'ettringite dans les mélanges avec les CVK est également accélérée par rapport aux mélanges de référence, mais varie dépendamment de l'échantillon des CVK. Lorsque les CVK1 sont ajoutés, la formation d'une quantité importante d'ettringite est observée déjà à 1h d'hydratation (Figure 5.11 A). Ensuite, la quantité d'ettringite augmente jusqu'à atteindre son maximum à 12h. Entre 12h et 24h, le pic d'ettringite diminue dans les mélanges avec les CVK1. Cette tendance a été également observée sur les spectres de DRX (Figure 5.9). Dans le cas des CVK4, il y a moins d'ettringite formé par rapport au mélange avec les CVK1 à 1h, 6h et 12h d'hydratation. Cependant, la quantité d'ettringite reste stable entre 12h et 24h. Au final, la quantité d'ettringite des mélanges avec les CVK4 est presque égale à celle des mélanges avec les CVK1 après 24h d'hydratation.

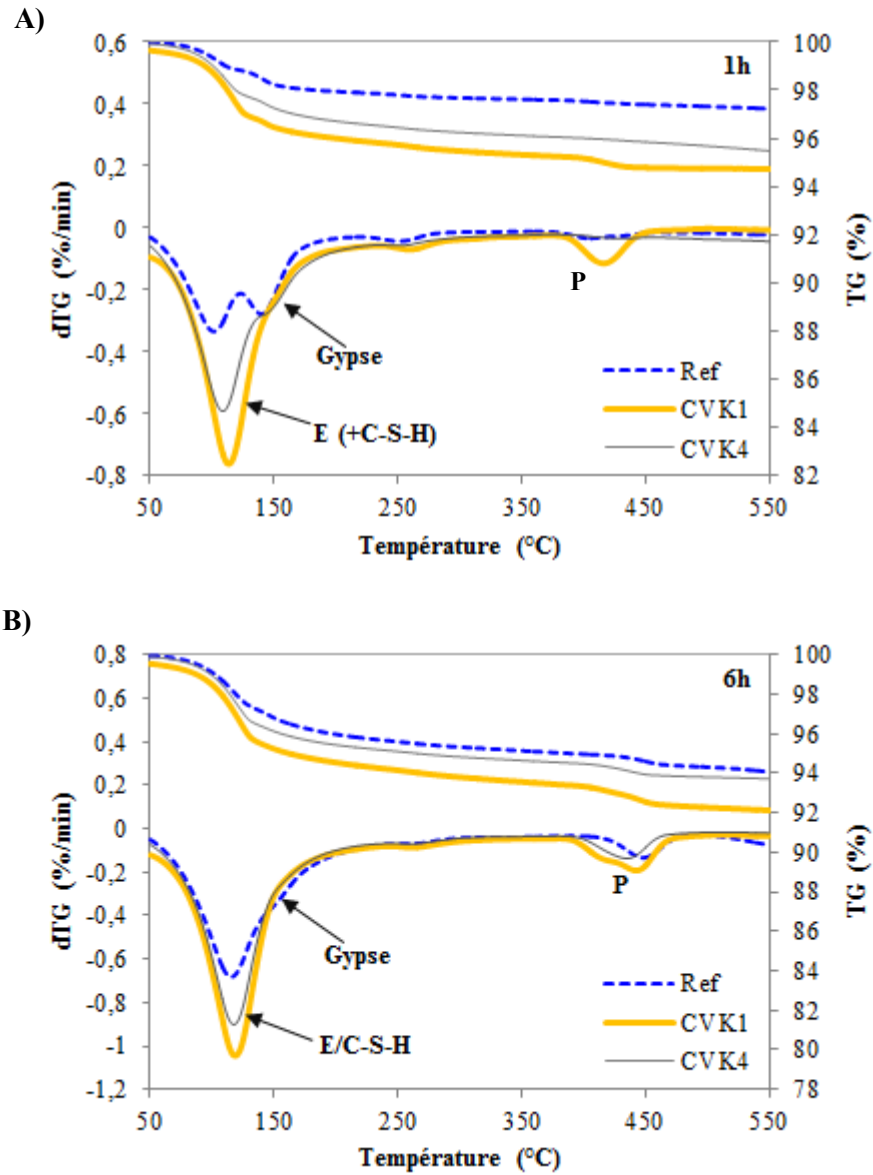


Figure 5.11. Courbes TG et dTG des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec 20% des CVK1 et CVK4 en présence de PNS à 1h (A) et 6h (B) d'hydratation

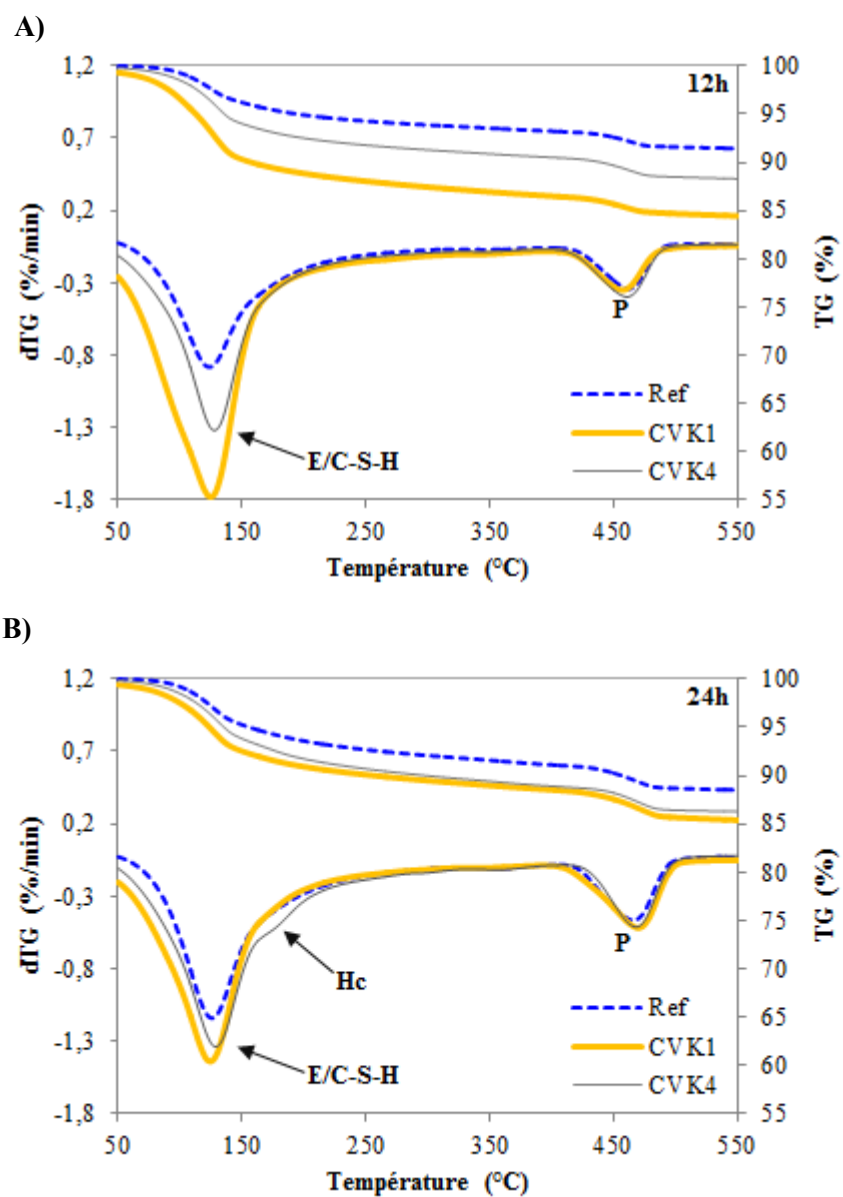


Figure 5.12. Courbes TG et dTG des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec 20% des CVK1 et CVK4 en présence de PNS à 12h (A) et 24h (B) d'hydratation

Tableau 5.4. Température de déshydratation d'ettringite/C-S-H et de la portlandite; teneur en portlandite et la quantité d'eau lié chimiquement des mélanges étudiés

Âge	Mélange	Température de déshydratation (°C)		Teneur par rapport à la masse totale (%)	
		Ettringite/C-S-H	Portlandite	Portlandite	Eau lié chimiquement
1h	Référence	101	405	1.1	2.7
	CVK1	113	415	2.1	4.9
	CVK4	108	430	1.6	4.2
6h	Référence	115	448	3.0	5.6
	CVK1	118	443	4.9	7.3
	CVK4	118	435	3.3	6.1
12h	Référence	124	461	7.3	8.4
	CVK1	124	457	8.4	14.6
	CVK4	128	461	9.0	11.3
24h	Référence	125	466	10.9	11.3
	CVK1	125	471	12.6	13.7
	CVK4	128	468	11.2	13.4

Le pic de gypse à 140-170°C (RAMACHANDRAN et BEAUDOIN, 2001), présent sur les courbes DTG de tous les mélanges à 1h d'hydratation, devient peu prononcé à 6h d'hydratation, surtout dans les mélanges avec les CVK, et n'est plus visible à 12h.

La teneur en portlandite a été calculée à partir de la perte de masse entre 375 et 500°C (Tableau 5.4; Figure 5.13). La teneur en portlandite des mélanges avec les CVK est plus élevée par rapport au mélange de référence à tous les âges étudiés. Les pâtes avec les CVK1 forment plus de portlandite en raison de la teneur élevée en chaux libre des CVK1 (4%). La teneur en chaux libre des CVK4 est de 2%. La quantité de portlandite formée entre 6h et 12h dans les pâtes avec les CVK4 est la plus élevée, probablement, suite à l'hydratation accélérée de C₃S du ciment qui est due à la finesse élevée des CVK4. Cependant, la quantité de portlandite formée entre 12h et 24h dans les pâtes avec les CVK4 est la plus basse. Probablement, une certaine quantité de la portlandite a été consommée lors de la formation d'hémicarboaluminate (équation 3.8). Son pic à 180°C est très prononcé sur la courbe dTG du mélange avec les CVK4 à 24h d'hydratation (Figure 5.12 B).

La quantité d'eau liée chimiquement a été calculée à partir de la perte de masse entre 50 et 500°C de la courbe thermogravimétrique (Tableau 5.4). Généralement, la quantité d'eau liée chimiquement est utilisée pour analyser le degré d'hydratation des pâtes de ciment. Cependant, dans ce cas, les valeurs calculées comprennent également l'eau du gypse à 1h et 6h d'hydratation, ainsi qu'une certaine quantité d'eau adsorbée qui s'évapore jusqu'à 100°C. Quelques conclusions peuvent être tirées tout de même. La quantité d'eau liée chimiquement est plus élevée dans les mélanges contenant les CVK par

rappart aux mélanges de référence à tous les âges étudiés, ce qui indique une accélération d'hydratation lors de l'ajout des CVK par effet filler et/ou la formation des hydrates riches en molécules d'eau. Dans le cas des CVK1, la quantité d'eau liée chimiquement du mélange diminue entre 12h et 24h, ce qui est lié avec la diminution de la quantité d'ettringite, probablement, suite à sa conversion en monosulfoaluminate.

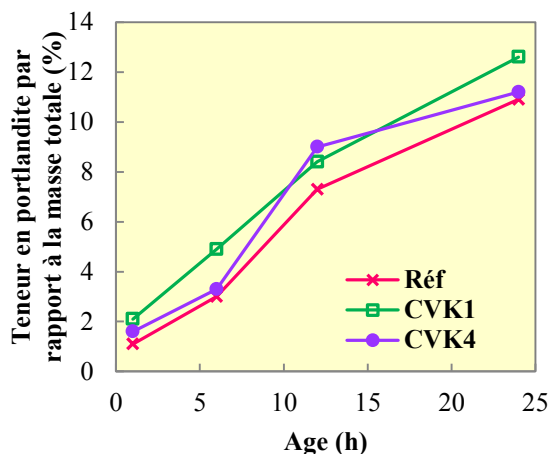


Figure 5.13. Évolution de la teneur en portlandite avec l'âge d'hydratation des mélanges de référence, ainsi que des mélanges avec 20% des CVK1 et CVK4 en présence de PNS

V.4.1. Microstructure des pâtes contenant les CVK en présence de superplastifiant

Les Figures 5.14-5.16 représentent la microstructure des pâtes de ciment contenant les CVK1 en présence de PNS à l'âge de 12h et 24h. La portlandite, l'ettringite et les carboaluminates, observés sur les spectres de DRX et les courbes dTG, sont facilement repérés. À l'âge de 12h, la portlandite s'est cristallisée en plaquettes hexagonales massives (Figure 5.14 A, B ; Figure 5.16 A), mêlée à des aiguilles longues d'ettringite (~10µm) dans de larges cavités (Figure 5.14 A). Les aiguilles d'ettringite de 1-2 µm sont observées également (Figure 5.15 A). La Figure 5.14 B représente, probablement, un ettringite faiblement cristallin (MEHTA, 1976), mêlé à la portlandite. Contrairement aux résultats de la DRX, les carboaluminates, cristallisés en rosettes de plaquettes de forme irrégulière, ont été trouvés déjà à 12h d'hydratation (Figure 5.15 A). Les diagonales des plaquettes ont agrandi de 4-5 µm à 12h jusqu'à 10-12 µm à 24h d'hydratation (Figure 5.15 B). Une densification de microstructure de la pâte entre 12h et 24h (Figure 5.16) est provoquée par la formation du C-S-H suite à l'hydratation du C₃S.

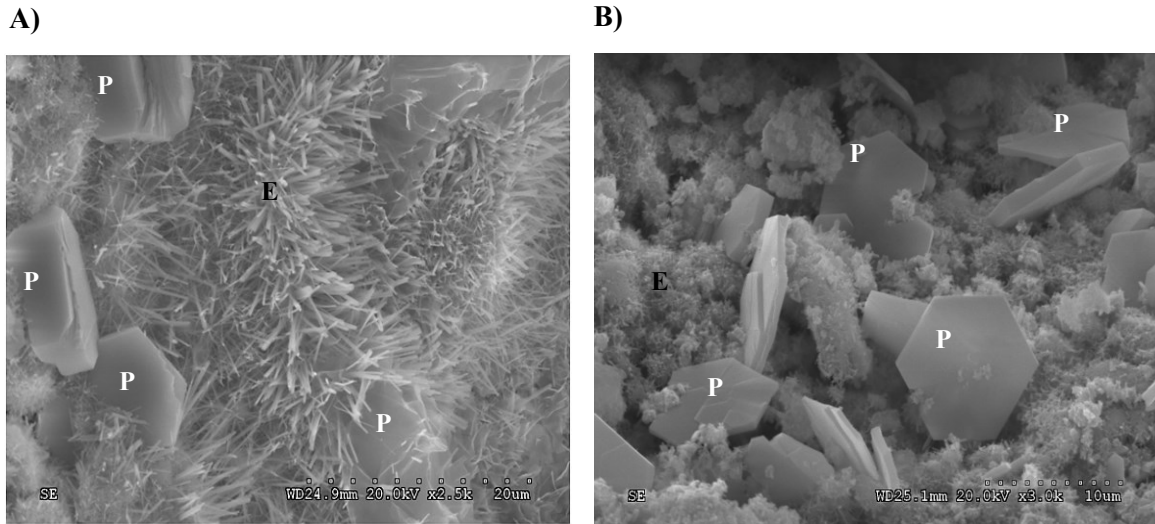


Figure 5.14. Microstructure des pâtes de ciment avec 20% des CVK1 en présence de PNS à 12h (P=Portlandite, E=Ettringite)

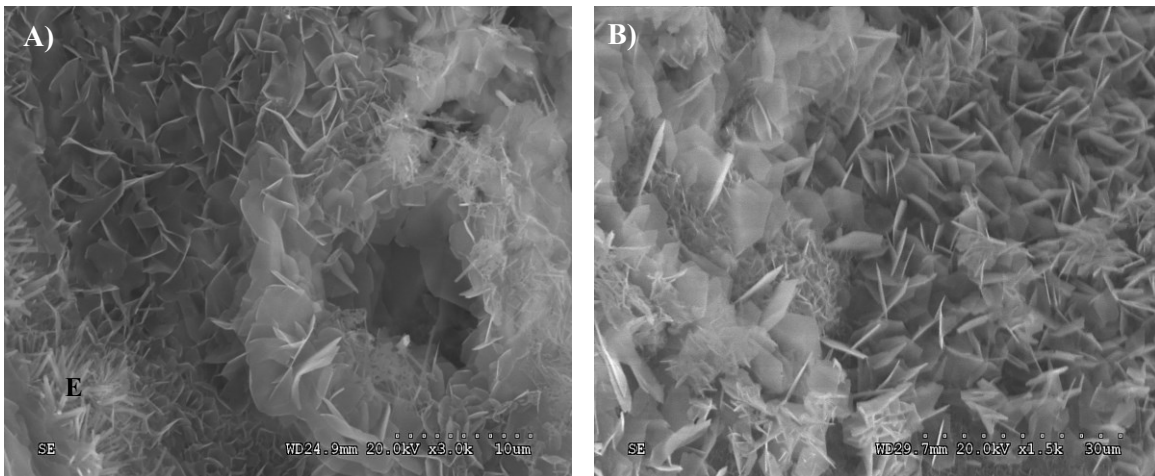


Figure 5.15. Plaquettes fines des carboaluminates de calcium hydraté formées à 12h (A) et 24h (B) d'hydratation dans les pâtes de ciment avec 20% des CVK1 en présence de PNS (E=Ettringite)

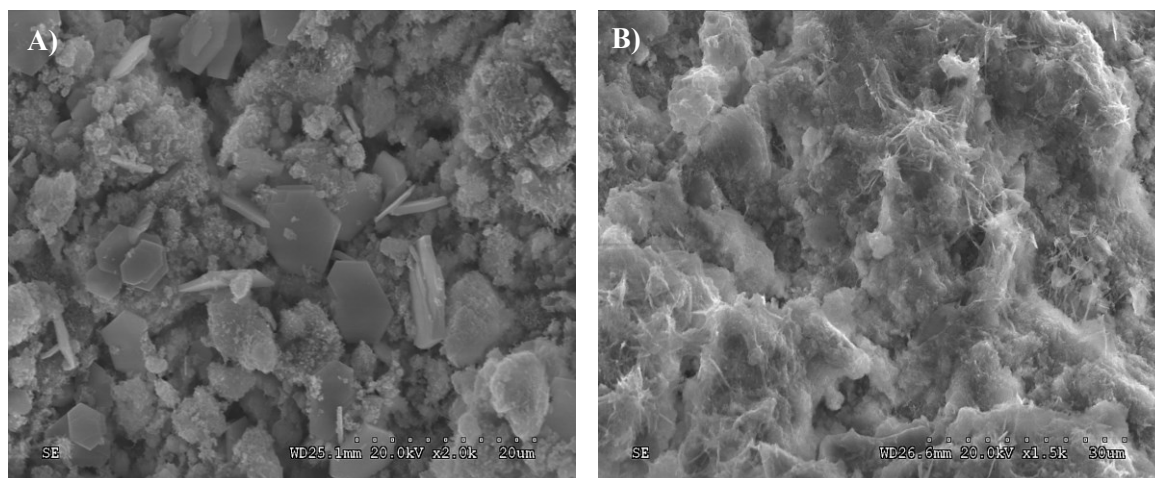


Figure 5.16. Microstructure des pâtes de ciment avec 20% des CVK1 en présence de PNS à 12h (A) et 24h (B) d'hydratation

V.4.2. Analyse d'évolution des hydrates dans les pâtes de ciment contenant des CVK en présence de superplastifiant durant les premières 24h d'hydratation

Les différences dans la formation des hydrates dans les mélanges avec les CVK1 et les mélanges avec les CVK4 peuvent être expliquées à partir des différences dans les propriétés physico-chimiques des CVK1 et CVK4. L'analyse d'évolution dans le temps des intensités des pics principaux sur les spectres de DRX, combinée à la courbe calorimétrique des mélanges étudiés (Figures 5.17-5.18) permet une description semi-quantitative des processus d'hydratation. Les courbes de la portlandite sont modifiées en se basant sur les tendances observées à l'ATG en raison d'orientation préférentielle possible des cristaux de la portlandite.

À 30 min d'hydratation, le mélange de référence (Figure 5.17) contient de l'ettringite formé initialement autour des particules de C_3A . Ensuite, la quantité d'ettringite semble diminuer légèrement entre 30 min et 60 min. Les perturbations observées dans la formation d'ettringite peuvent être attribuées à l'adsorption des molécules de PNS sur l'ettringite formé initialement qui retarde sa cristallisation ultérieure (PRINCE *et al.*, 2002). La température de la déshydratation d'ettringite des mélanges étudiés diminue avec la diminution du rapport eau/liant de 0,5 (Chapitre IV) à 0,4 ($130^{\circ}C \rightarrow 125^{\circ}C$ pour les mélanges de référence; $135^{\circ}C \rightarrow 128^{\circ}C$ pour les mélanges avec 20% de remplacement du ciment par les CVK4), ce qui indique une diminution du degré de cristallinité d'ettringite. Lorsque toutes les molécules de superplastifiant sont consommées, les cristaux d'ettringite continuent leur croissance. La quantité de gypse augmente entre 30 min et 60 min, car le ciment utilisé contient de

l'hémihydrate et de l'anhydrite (Tableau 2.3). Ensuite, le gypse diminue graduellement jusqu'à sa disparition entre 6h et 12h. Par conséquent, la quantité d'ettringite diminue entre 12h et 24h, probablement en raison de sa conversion en monosulfoaluminate. La portlandite se forme principalement durant la période d'accélération suite à l'hydratation de C_3S et poursuit sa formation lors du période de ralentissement.

Lorsque les CVK1 remplacent 20% de ciment (Figure 5.18 A), une plus grande quantité de portlandite et d'ettringite se forme initialement durant les premiers 60 min d'hydratation. Ensuite, la formation d'ettringite continue durant la période dormante et la période d'accélération qui prend fin à 11h d'hydratation. Le pic des aluminates de la courbe calorimétrique semble être avancé et superposé avec le pic principal d'hydratation des silicates. Les CVK1 ont une faible teneur en sulfates (1.86%). Le gypse diminue graduellement à partir de 1h et disparaît entre 6h et 12h d'hydratation. Comme dans le mélange de référence, la quantité d'ettringite diminue entre 12h et 24h, ce qui indique une conversion d'ettringite en monosulfoaluminate après l'épuisement des sulfates. Le monosulfoaluminate n'a pas été observé sur les spectres de DRX ni sur les courbes dTG, tandis que le pic d'hémicarboaluminate est présent après 24h d'hydratation. Le monosulfoaluminate est moins stable en présence de calcite que le monocarboaluminate, ainsi, la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate devrait être empêchée dans les systèmes cimentaires contenant la calcite (KUZEL, 1996; KUZEL et POLLMANN, 1991; DE WEERDT et *al.*, 2011a). En même temps, il est possible, que la demande en eau élevée des CVK1 (113%) diminue la quantité de solution interstitielle, ce qui ralentit la dissolution de la calcite, empêche le mouvement des ions carbonates et crée les différences dans les équilibres locaux. Ainsi, la disponibilité effective des carbonates pour la réaction est moins élevée que celle des aluminates à jeune âge. Il y a, donc, la formation d'une certaine quantité d'hémicarboaluminate suite à la réaction entre le C_3A restant, la portlandite et la calcite (équation 3.8), mais la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate n'est pas empêchée complètement. Il est possible de supposer, que l'hémicarboaluminate se forme dans le voisinage des particules des CVK, tandis que le monosulfoaluminate se forme dans le voisinage des particules de ciment. Il s'ensuit une distribution hétérogène des produits d'hydratation avec les différences importantes dans la composition entre les hydrates formés proche des particules des cendres volantes et ceux formés proche des grains de ciment.

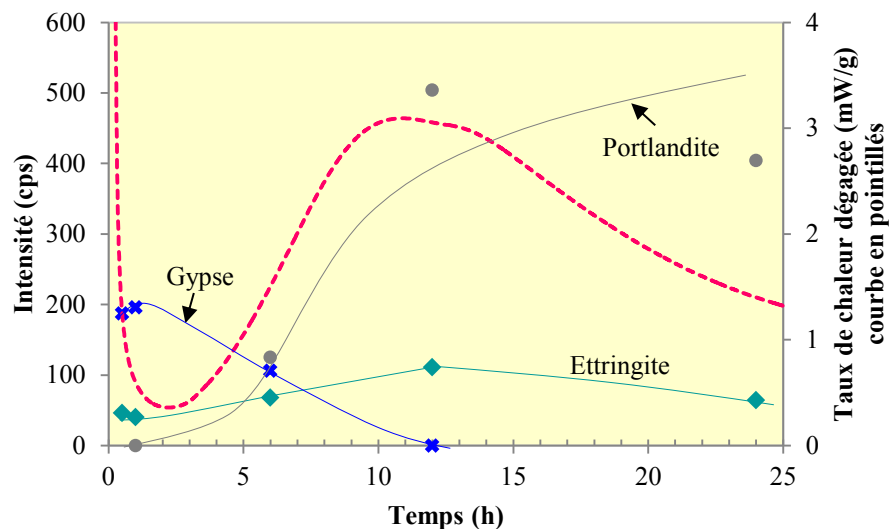


Figure 5.17. Évolution dans le temps des intensités des pics principaux I_{100} (I_{72} pour la portlandite) des hydrates sur les spectres de DRX et du taux de chaleur dégagée des mélanges de référence en présence de PNS

Les CVK4 contiennent plus de sulfates que les CVK1 (4.25% et 1.86% respectivement). Cependant, la formation d'ettringite est plus lente dans les mélanges avec les CVK4 (Figure 5.18 B). Le taux de précipitation d'ettringite dépend de la réactivité des aluminates et de la forme des sulfates de calcium présents. Les sulfates dans les CVK sont sous forme d'anhydrite. La durée de dissolution d'anhydrite est plus lente que celle du gypse ou d'hémihydrate (ODLER, 2003). Cependant, entre 30 min et 60 min d'hydratation, les ions sulfates ne sont pas consommés en grande quantité pour la formation d'ettringite, il y a la conversion d'anhydrite en gypse et la quantité de ce dernier augmente. Une plus lente formation d'ettringite peut être, donc, déterminée par une lente dissolution des aluminates, mais les aluminates de calcium sont présents dans les CVK4 sous forme de C_3A cubique et de la mayénite qui sont réactifs (Figure 3.7). De l'autre côté, la teneur en chaux libre des CVK4 est plus faible par rapport à celle des CVK1 (2% et 4% respectivement). La chaux libre, présente en quantité importante dans les CVK1 s'hydrate initialement. Ainsi, la formation d'ettringite, pour laquelle la présence de quantité importante de Ca^{2+} est nécessaire (PRINCE *et al.*, 2003), est favorisée, ce qui n'est pas le cas pour les CVK4. La demande en eau des CVK4 est moins élevée par rapport aux CVK1 (109% et 113% pour les CVK4 et les CVK1 respectivement), tandis que la teneur en calcite est plus élevée (~25% et ~16% respectivement). Après 12h d'hydratation, lorsque les sulfates sont consommés, il y a la formation d'hémicarboaluminate. Cette réaction semble provoquer l'extension du pic principal observée sur la courbe calorimétrique. La conversion d'ettringite en monosulfoaluminate est empêchée et la quantité d'ettringite reste stable entre 12h et 24h.

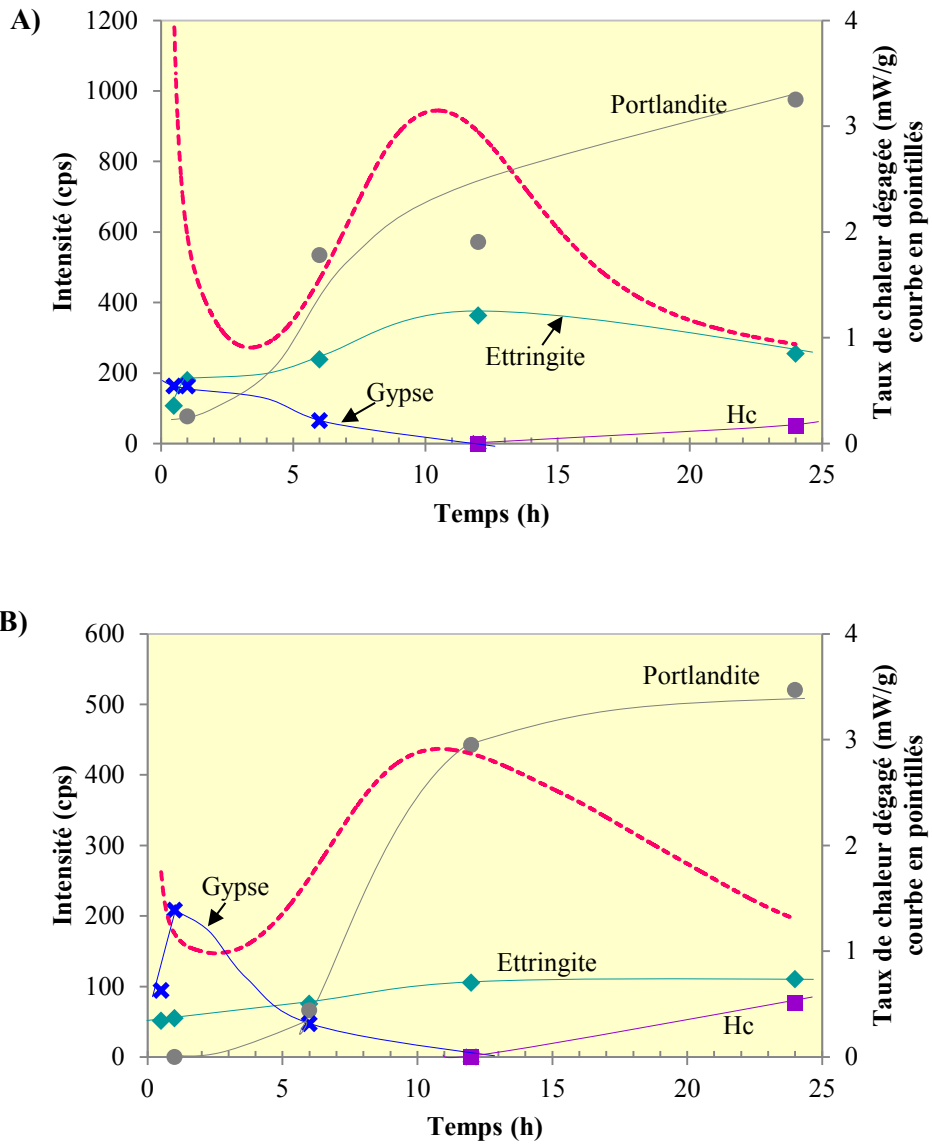


Figure 5.18. Évolution dans le temps des intensités des pics principaux I_{100} (I_{72} pour la portlandite) des hydrates sur les spectres de DRX et du taux de chaleur dégagée des mélanges avec 20% des CVK1 (A) et CVK4 (B) en présence de PNS

CONCLUSIONS DU CHAPITRE V

Lors de l'ajout des CVK, le dosage en superplastifiant pour un étalement donné varie en fonction du type de superplastifiant et d'échantillon des CVK. La demande en superplastifiant est en corrélation positive avec la demande en eau des CVK, mais dans le cas de PNS elle est également liée avec la neutralisation des sites actifs des aluminates de calcium des CVK par les molécules de polysulfonate.

L'incompatibilité entre les CVK et les superplastifiants se manifeste par une perte importante de fluidité des mélanges durant les premières 60 min après le contact eau-liant. Ce fait est dû à l'adsorption des molécules de superplastifiant non seulement sur les particules des CVK, mais également sur les premiers hydrates, car les CVK contribuent à la formation de ces derniers. L'utilisation d'un superplastifiant ayant un effet retardateur sur l'hydratation (PCE3, par exemple) permet de maintenir la fluidité des mélanges dans le temps.

Les superplastifiants modifient le cours d'hydratation d'un système cimentaire suite aux interactions physico-chimiques entre ses molécules et les particules du ciment. L'impact de telles interactions est plus important lorsque le système contient des CVK, car la teneur en phases hydrauliques réactives et la finesse élevée des CVK modifient, à leur tour, le cours d'hydratation. L'ajout des CVK résulte en une accélération d'hydratation initiale et en contribution à la formation d'ettringite, de portlandite et d'hémicarboaluminate durant les premières 24h. Lorsque la teneur en chaux libre des CVK est élevée, la formation d'ettringite semble être favorisée à jeune âge.

Une expansion des mélanges avec les CVK est observée après 24h d'hydratation avec la diminution du rapport eau/liant du système. L'ampleur du phénomène dépend d'échantillon des CVK ajouté. En même temps, l'ajout de superplastifiant amplifie le phénomène, surtout dans le cas de PNS et PCE1.

VI. HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK À JEUNE ÂGE

Afin de mieux comprendre les réactions qui se passent dans les pâtes de ciment contenant les CVK durant les premières 24 heures, y compris le mécanisme du phénomène d'expansion, une série d'essais a été réalisée sur les pâtes avec 20 % de remplacement du ciment par les CVK. Cette série d'essais comprend une étude de la cinétique d'hydratation, l'analyse de la solution interstitielle et des produits d'hydratation.

VI.1. HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENT CONTENANT DES CVK AVEC DEUX RAPPORTS EAU/LIANT DE 0,4 ET 0,5 À JEUNE ÂGE

VI.1.1. Composition des mélanges

Les pâtes de ciment ont été réalisées avec un taux de remplacement du ciment Portland par les CVK égal à 20% et deux rapports eau/liant de 0,5 et 0,4. La fluidité nécessaire du mélange dont le rapport eau/liant est égal à 0,4 a été obtenue à l'aide de l'ajout du superplastifiant PCE1 avec un dosage de 0,15%.

Les CVK utilisées lors de cette série d'essais ont été choisies parmi les cendres produites plus récemment (11-01-2011) et provoquant le plus d'expansion. Les propriétés physico-chimiques des CVK choisies (CVK6) sont présentées dans le Tableau 6.1 et comparées avec celles des CVK4. La Figure 6.1 représente les diagrammes DRX des deux échantillons.

Tableau 6.1. Propriétés physico-chimiques des CVK4 et CVK6

Composition chimique			Propriétés physiques			
Teneur (%)	CVK6	CVK4	Teneur (%)	CVK6	CVK4	
SiO ₂	18.73	20.2	Densité (g/cm ³)	2.99	2.8	
Al ₂ O ₃	9.35	10.2	Finesse Blaine	764	1253	
Fe ₂ O ₃	1.98	1.89	(m ² /kg)			
SiO ₂ + Al ₂ O ₃			< 45µm (%)	93	94	
+ Fe ₂ O ₃	30.05	32.2		1 jour	103±5	86±2
CaO	52.34	44.4	Indice d'activité (%)	7 jours	94±5	84±5
MgO	1.68	2.14		28 jours	97±4	87±1
SO ₃	3.21	4.25				
K ₂ O	0.82	0.71	Demande en eau (%)	107	109	
Na ₂ O	0.12	0.42	Expansion à			
Perte au feu	8.63	13.1	l'autoclave (%)	0.22	0.14	

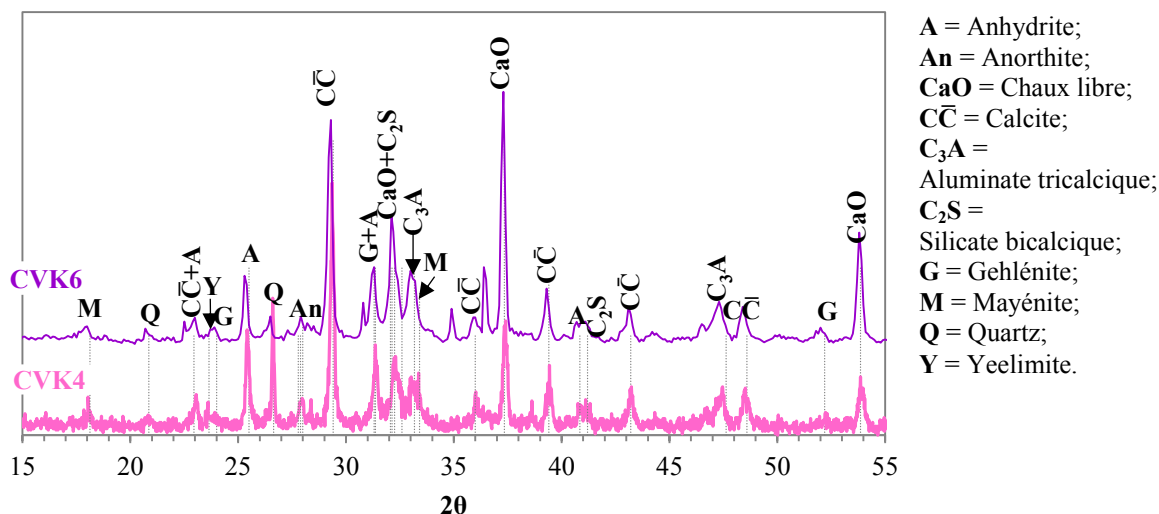


Figure 6.1. Diagrammes DRX des CVK4 et CVK6

VI.1.2. Étude de la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment avec les CVK6 et deux rapports eau/liant de 0,4 et 0,5

Les courbes calorimétriques du taux d'évolution de chaleur des mélanges avec deux rapports eau/liant de 0,4 et 0,5 sont présentées sur la Figure 6.2. Le pic principal du dégagement de chaleur est divisé en trois pics convolutés, ce qui signifie une hydratation complexe avec la formation et la conversion des hydrates. Le premier pic (I), correspondant à l'hydratation du C₃S, est observé à 8h dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,50 et à 9h dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,40. Le pic suivant (II), qui est celui des aluminates, apparaît à 11h dans les deux mélanges étudiés. Il est associé à la formation renouvelée d'ettringite. Le troisième pic (III) est visible à 15h dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,50. Dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,40, ce pic est très prononcé et avancé à 14h. Dans les chapitres précédents, ce pic a été attribué à la formation des carboaluminates suite à la réaction du C₃A restant avec la calcite après l'épuisement des ions sulfates. La conversion d'ettringite en monosulfoaluminate est empêchée.

Un retard d'hydratation initiale est observé lors de l'ajout de PCE1. Le retard d'hydratation initiale du ciment par les adjuvants organiques (PCE) a été également reporté dans la littérature (PUERTAS *et al.*, 2005). Cependant une forte dispersion des particules favorise la diffusion des ions, en augmentant la vitesse d'hydratation, ce qui se traduit par une augmentation du taux de dégagement de chaleur (pics II et III).

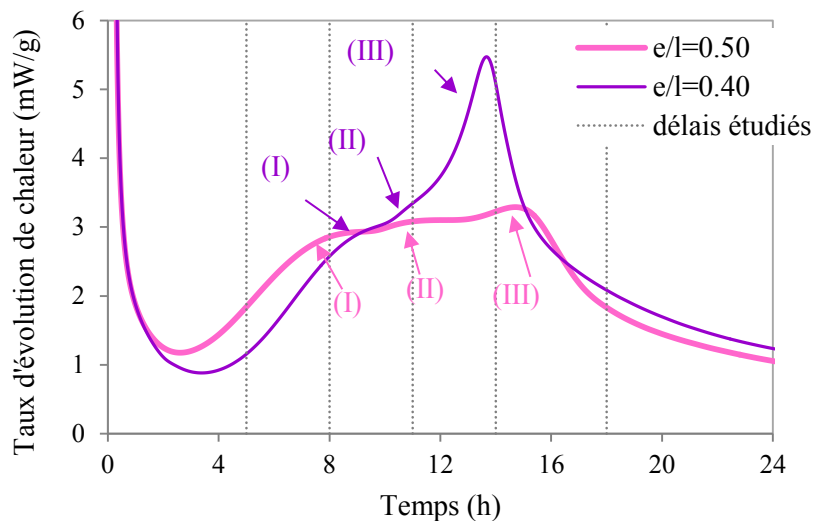


Figure 6.2. Taux de dégagement de chaleur par g du liant des mélanges avec les CVK6

VI.1.3. Analyse des produits d'hydratation dans les pâtes de ciment avec les CVK6 et deux rapports eau/liant de 0.4 et 0.5

La partie solide des mélanges a été analysée à l'aide de DRX et ATG à l'âge de 5, 8, 11, 14 et 18h (les âges étudiés sont marqués sur la Figure 6.2). Les diagrammes DRX obtenus sont présentés sur les Figures 6.3-6.4. Les courbes dTG des mélanges étudiés sont présentées sur la Figure 6.5. La teneur en portlandite a été calculée à partir de la perte de masse entre 375-450°C (Figure 6.6 A). La perte de masse jusqu'à 500°C est attribuée à la perte d'eau liée chimiquement (Figure 6.6 B).

Le retard du pic principal de la courbe calorimétrique du mélange de 0,4 par rapport au mélange de 0,5 (Figure 6.2) résulte en diminution de la quantité de portlandite formée. Cette tendance est observée à tous les âges étudiés (Figure 6.6 A). Les valeurs de la quantité d'eau liée chimiquement des deux mélanges sont très proches à l'âge de 5h, mais deviennent plus élevées dans le mélange de 0,4 par rapport au mélange de 0,5 dans le temps (Figure 6.6 B). Au cours de l'hydratation du ciment Portland, l'augmentation de la quantité de portlandite est accompagnée par une augmentation de la quantité d'eau liée chimiquement, suite à l'hydratation de l'alite qui est une phase principale du clinker. Ainsi, lorsque la quantité d'eau liée chimiquement augmente, tandis que la teneur en portlandite diminue, cela entraîne un changement de la nature des hydrates formés (DE WEERDT *et al.*, 2011b). La diminution du rapport eau/liant et l'ajout de PCE1 contribue, donc, à la formation d'autres hydrates riches en eau qui se passe après 5h d'hydratation.

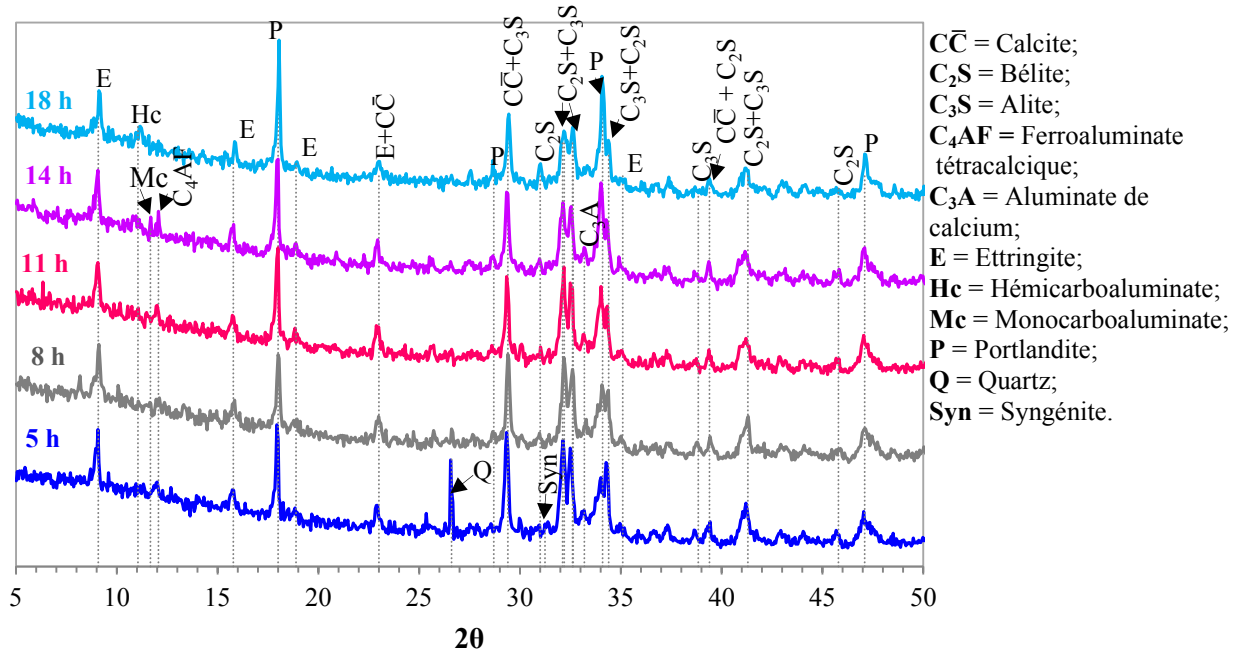


Figure 6.3. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK6 et un rapport eau/liant de 0,5 à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation

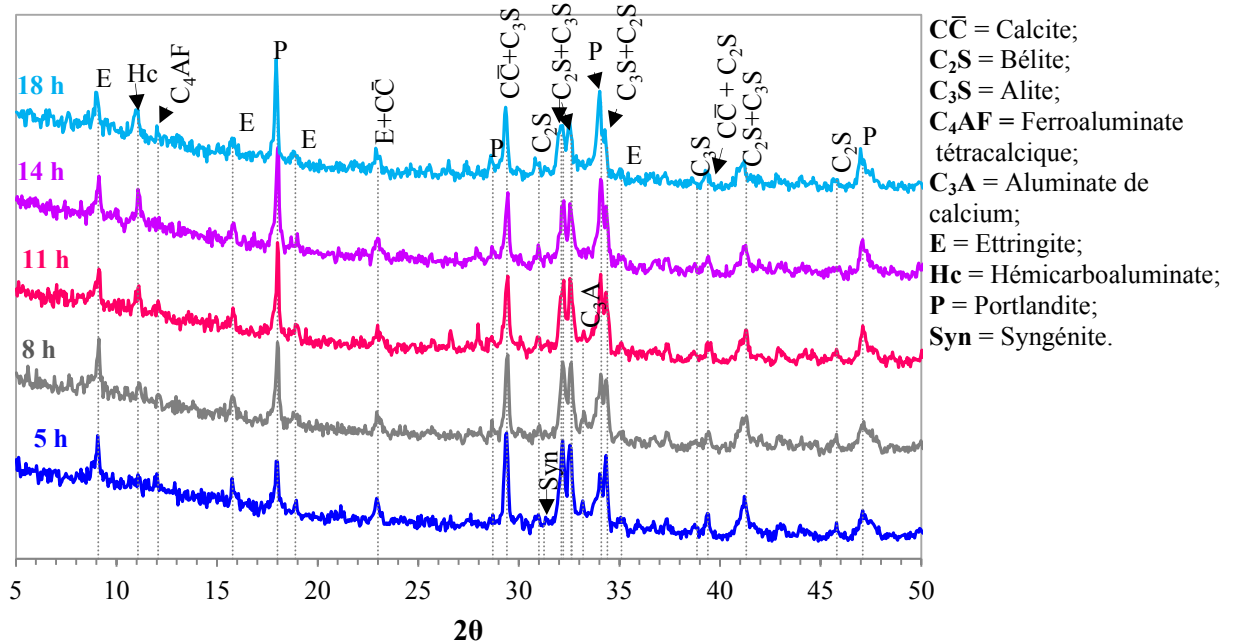


Figure 6.4. Diagrammes de DRX des mélanges avec 20% des CVK6 et un rapport eau/liant de 0,4 à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation

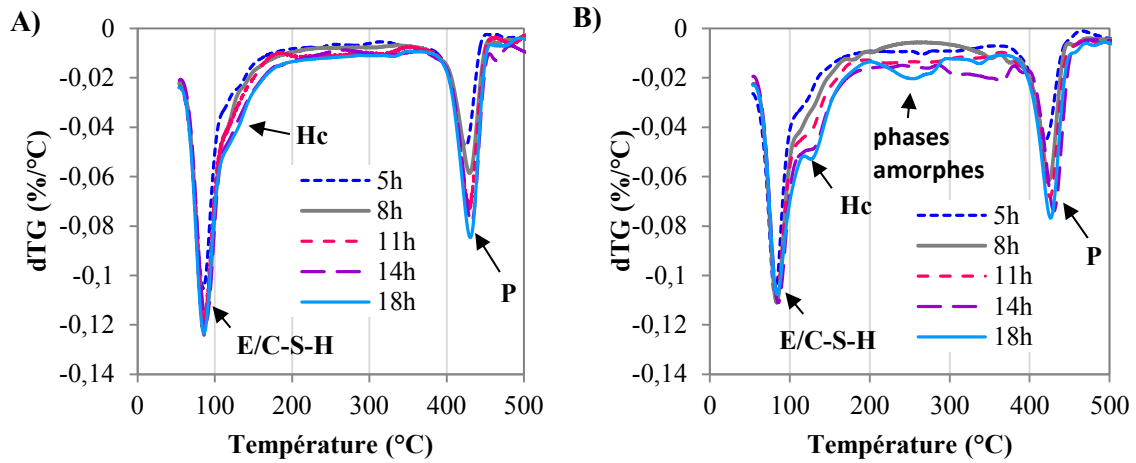


Figure 6.5. Courbes dTG des mélanges avec 20% des CVK6 et deux rapports eau/liant : 0,5 (A) et 0,4 (B) à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation

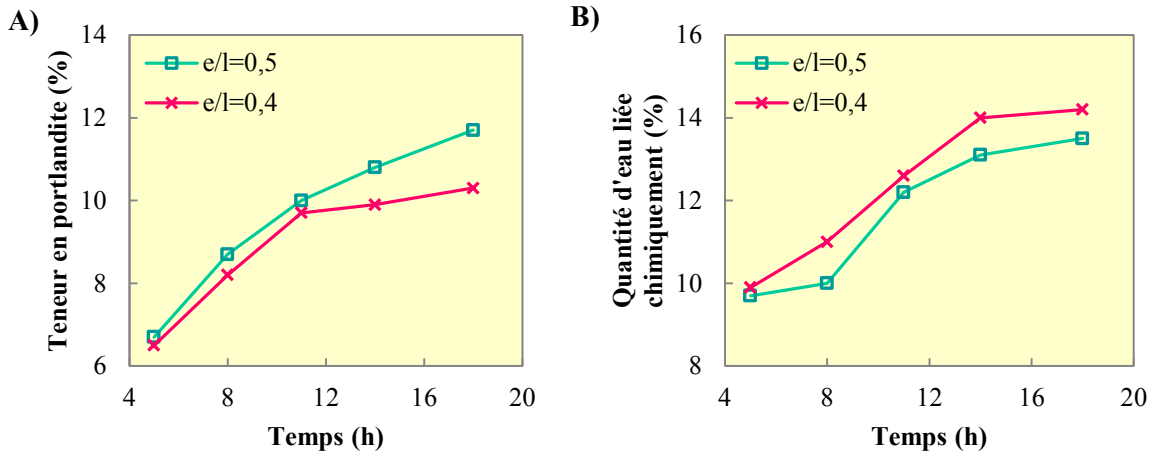


Figure 6.6. Teneur en portlandite (A) et la quantité d'eau liée chimiquement (B) des mélanges avec 20% des CVK6 et deux rapports eau/liant de 0,5 et 0,4 à 5h, 8h, 11h, 14h et 18h d'hydratation

En même temps, le pic d'ettringite ($9.09^\circ 2\theta$) sur les diagrammes de DRX des mélanges de 0,5 est légèrement plus intense que celui des mélanges de 0,4 aux âges correspondants (Figures 6.3-6.4). La même tendance est observée sur les courbes dTG des mélanges (Figure 6.5). À 5h d'hydratation la différence dans la quantité d'ettringite des deux mélanges est insignifiante, mais elle augmente avec l'âge. Le pic d'hémicarboaluminate qui apparaît sur les spectres de DRX ($11.06^\circ 2\theta$) à partir de 8h pour le mélange de 0,4 et 11h pour le mélange de 0,5 est beaucoup plus intense dans le cas du mélange de 0,4 sur les spectres de DRX et les courbes dTG à tous les âges étudiés. Il s'ensuit, que la diminution du rapport eau/liant et l'ajout de PCE1 affecte la formation d'ettringite et favorise la formation d'hémicarboaluminate. Comme il a été mentionné précédemment, ce dernier se forme suite à la réaction entre le C_3A restant, la portlandite et la calcite (équation 3.8), ce qui explique une diminution de la quantité de portlandite après 11h dans les mélanges de 0,4 par rapport au mélange de 0,5 (Figure 6.6 A). Contrairement au cas de PNS étudié dans le Chapitre V, la diminution du rapport eau/liant accompagnée de l'ajout de PCE1 ne provoque pas de changement dans la température de déshydratation du pic d'ettringite et, donc, dans le taux de cristallinité de ce dernier.

Après 18h d'hydratation, les pics de silicates (*pics de haute intensité entre 30 et $35^\circ 2\theta$*) et le pic principal de C_3A ($33.2^\circ 2\theta$) semblent être moins intenses dans le cas de mélange de 0,4. Ceci est dû à une forte dispersion des particules qui entraîne une augmentation de la vitesse d'hydratation après une période de retardation.

VI.1.4. Analyse de la solution interstitielle des pâtes de ciment avec les CVK6 et deux rapports eau/liant de 0.4 et 0.5

Composition de la solution interstitielle.

La solution interstitielle a été analysée à 5, 8, 11, 14 et 18h après le contact eau-liant (les délais indiqués sont marquées en pointillés sur la Figure 6.2). Les concentrations des ions dans la solution sont présentées dans le Tableau 6.2 et sur la Figure 6.7. Les concentrations des ions carbonates ont été calculées en supposant que la solution est saturée par rapport à la calcite.

Les changements dans la solution interstitielle avec le temps dans les mélanges étudiés suivent les tendances rapportées dans la littérature pour les mélanges avec 100% de ciment Portland (LOTHENBACH et WINNEFELD, 2006). Lors du contact du ciment avec l'eau, les sulfates alcalins solubles se dissolvent rapidement en libérant K^+ , Na^+ et SO_4^{2-} dans la solution. Les phases moins

solubles, tels que le gypse, l'anhydrite et la calcite se dissolvent partiellement jusqu'au moment où l'équilibre avec la solution est atteint. Une lente hydratation des phases de clinker est une source continue de Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} et hydroxyde dans la solution. Si^{4+} et Ca^{2+} réagissent et se précipitent sous forme de C-S-H, tandis qu' Al^{3+} et Fe^{3+} réagissent avec les hydroxydes, SO_4^{2-} , Ca^{2+} et CO_3^{2-} pour donner de l'ettringite, des phases AFm ou d'autres phases hydroxydes. À jeune âge, les sulfates sont enlevés de la solution suite à la formation d'ettringite, mais la concentration de SO_4^{2-} reste stable lorsque l'anhydrite et/ou le gypse sont présents. Avec la disparition des sulfates, l'électroneutralité de la solution est maintenue par une augmentation de la concentration d'hydroxyde et, par conséquent, de la valeur du pH. Ceci entraîne la diminution de la concentration de Ca^{2+} suite à l'équilibre de la portlandite. En même temps, les concentrations d' Al^{3+} , Si^{4+} et Fe^{3+} augmentent. Le taux de dissolution des phases de clinker détermine la quantité de Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} et les hydroxydes présents dans la solution et, ainsi, le taux de précipitation des hydrates.

Tableau 6.2. Concentrations des ions dans la solution interstitielle (mmol/l)

	Eau/liant = 0.50					Eau/liant = 0.40				
	5h	8h	11h	14h	18h	5h	8h	11h	14h	18h
$[\text{SO}_4^{2-}]$	414	95,0	7,8	7,1	7,8	463	27,8	28,1	6,4	7,3
$[\text{K}^+]$	741	518	700	733	792	897	803	1031	1238	918
$[\text{Na}^+]$	874	791	852	948	896	943	904	996	1122	978
$[\text{Ca}^{2+}]$	47,0	26,0	22,1	40,8	23,1	37,0	18,9	28,0	33,8	20,4
$[\text{Si}^{4+}]$	0,43	0,66	0,74	0,65	0,64	0,48	0,76	0,92	0,85	0,89
$[\text{Al}^{3+}]$	0,01	0,05	0,09	0,08	0,08	0,02	0,09	0,06	0,20	0,17
$[\text{CO}_3^{2-}]^*$	0,034	0,058	0,081	0,050	0,083	0,046	0,101	0,079	0,076	0,104
$[\text{OH}]^*$	650	920	1200	1300	1300	720	1300	1500	1700	1400
pH*	13,83	13,95	14,09	14,13	14,13	13,89	14,12	14,21	14,29	14,18

* calculé par GEMS

Comme dans le cas du ciment Portland, la solution interstitielle des mélanges étudiés contient principalement Na^+ , K^+ , hydroxyde, SO_4^{2-} et Ca^{2+} durant les premiers 5h d'hydratation. Les concentrations de Na^+ et K^+ (Figure 6.7 B) diminuent durant la période d'accélération (5-8h) dû à l'incorporation des alcalis dans les hydrates formés. Entre 8 et 14h la quantité de la solution interstitielle diminue, car l'eau est consommée par la formation des produits d'hydratation, ce qui augmente les concentrations de Na^+ et K^+ . De plus, les alcalis, attrapés dans les minéraux de clinker qui s'hydratent lentement, continuent à se libérer (LOTHENBACH et WINNEFELD, 2006). Les concentrations de Na^+ et K^+ diminuent ensuite durant la période de ralentissement quand les particules sont recouvertes d'une couche d'hydrates et une certaine quantité des alcalis est adsorbée par le C-S-H. Les concentrations des alcalis et le pH (Figure 6.7 A) sont plus élevés dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,4, car la solution est plus concentrée et le superplastifiant ajouté contient probablement les alcalis. Le pH des mélanges augmente graduellement entre 5h et 14h. Sa diminution ultérieure dans le mélange de 0,4 est liée avec la diminution de la concentration des alcalis.

Les concentrations de Si^{4+} et d' Al^{3+} sont faibles. Comme le pH est plus élevé dans les pâtes avec le rapport eau/liant de 0,4, les concentrations de Si^{4+} et d' Al^{3+} (Figure 6.7 C) sont également plus élevées. De l'autre côté, le pH élevé dans les pâtes avec le rapport eau/liant de 0,4 diminue légèrement la concentration de Ca^{2+} (Figure 6.7 D) dans le mélange de 0,4.

À l'âge de 5h, la concentration de SO_4^{2-} dans le mélange de 0,4 est plus élevée que dans le mélange de 0,5. Entre 5h et 8h, la concentration de SO_4^{2-} diminue dans les deux mélanges étudiés. Cette diminution est plus brusque dans le mélange de 0,4. Une augmentation du pic d'ettringite a été observée durant cette période dans le mélange de 0,5 (Figure 6.5 A). La quantité d'ettringite dans le mélange de 0,4 semble ne pas changer entre 5h et 8h (Figure 6.5 B). Dans ce cas, les ions sulfates sont, probablement, adsorbés sur le C-S-H formé durant la période d'accélération, car la capacité d'adsorption physique des ions SO_4^{2-} sur la surface de C-S-H est élevée (DIVET et RANDRIAMBOLOLONA, 1998).

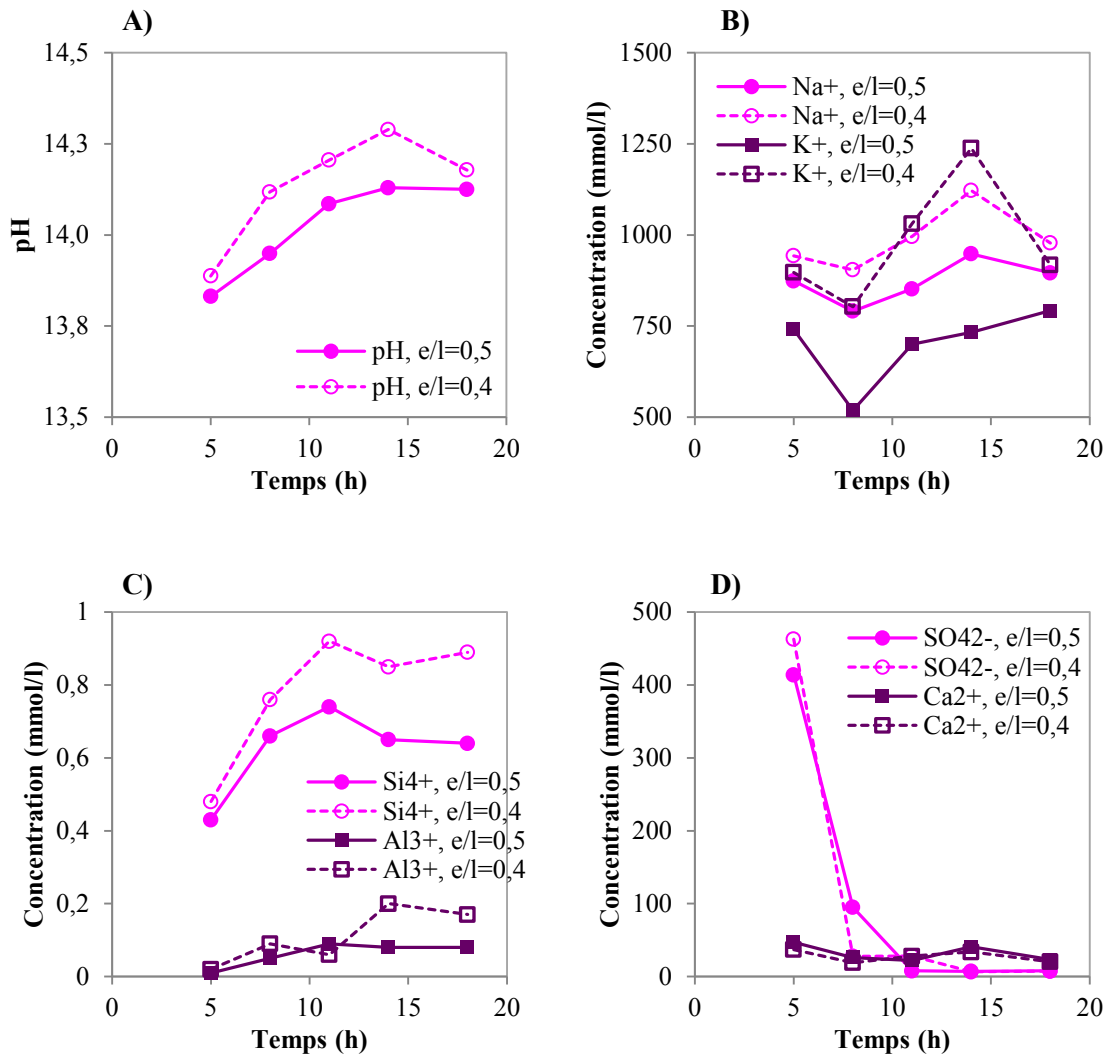


Figure 6.7. Évolution du pH et des concentrations des ions dans la solution interstitielle avec le temps

Indices de saturation.

Les indices de saturation des hydrates qui peuvent se former potentiellement dans les mélanges étudiés ont été calculés à partir de la composition de solution interstitielle et sont présentés sur les Figures 6.8-6.9. Les indices de saturation montrent quand et quels hydrates sont en équilibre avec la solution interstitielle et peuvent, donc, se précipiter. L'indice de saturation positif signifie une sursaturation et, donc, une possible précipitation du solide. La sursaturation ne signifie qu'une possibilité de précipitation, car la formation d'une phase donnée dépend également de sa cinétique de précipitation et sa stabilité thermodynamique par rapport aux autres phases. La valeur négative indique une sous-saturation, ce qui signifie que le solide correspondant ne peut pas se former ou se dissout. Une valeur élevée d'indice de saturation ne correspond pas à une quantité élevée d'un solide donné dans le système, mais à sa formation plus probable (WINNEFELD et LOTHENBACH, 2010).

Les indices de saturation du C-S-H (tobermorite et jennite) et de portlandite (Figure 6.8) sont toujours sursaturés comme dans les pâtes avec 100% du ciment. L'hydrogrenat siliceux est également sursaturé, mais sa présence n'a pas été observée lors de l'analyse DRX. Ce fait est dû à sa lente cinétique de formation (LOTHENBACH, 2010). La formation de syngénite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) est possible à l'âge de 5h. Le pic principal de syngénite ($31.25^\circ 2\theta$) a été également observé sur les spectres de DRX (Figures 6.3-6.4). La syngénite se forme dans les systèmes cimentaires avec la teneur élevée en alcalis (potassium) lors de la réaction de sulfate de potassium avec les sulfates de calcium et de l'eau. Cependant, ce n'est qu'un produit d'hydratation intermédiaire, dont les alcalis et les sulfates entrent dans la structure d'autres hydrates comme le C-S-H et l'ettringite (BENSTED et BARNES, 2008) se formant durant la période d'accélération.

La stratlingite est supposée de se former selon la modélisation thermodynamique (Figure 6.8). Cette phase n'est pas observée sur les spectres de DRX, mais il est possible qu'elle soit présente dans la fraction amorphe des hydrates (PELLETIER-CHAIGNAT *et al.*, 2011).

L'ettringite et les phases AFm sont toujours sursaturés dans les délais étudiés. La formation du monocarboaluminate est prédite, cependant seul l'hémicarboaluminate est observé lors de l'analyse DRX (Figures 6.3-6.4). Ce fait est dû à une plus lente cinétique de formation du monocarboaluminate ou à une lente dissolution de calcite (DE WEERDT *et al.*, 2011a). Le pic de monocarboaluminate, observé dans le mélange de 0,5 à 14h, doit être dû à la contamination atmosphérique lors du broyage de l'échantillon.

Dans les deux mélanges étudiés, le gypse est sursaturé à jeune âge (5h), mais devient sous-saturé à 8h et ultérieurement suite à un épuisement des sulfates dans le système. La consommation des sulfates est due à la formation continue d'ettringite et l'adsorption des SO_4^{2-} par le C-S-H. À 5h d'hydratation, l'indice de saturation d'ettringite est plus élevé que ceux des phases AFm dans les deux mélanges étudiés. Cependant, l'épuisement des sulfates semble arriver plus rapidement dans le mélange de 0,4 et l'indice de saturation d'ettringite est égal à celui de monosulfoaluminate et des carboaluminates à 8h d'hydratation. L'hémicarboaluminate apparaît, en effet, sur les spectres de DRX du mélange de 0,4 à partir de 8h (Figure 6.4), tandis que la quantité d'ettringite reste stable entre 5h et 8h (Figure 6.5 B). Comme il a été mentionné ci-dessus, les sulfates peuvent être adsorbés sur le C-S-H formé durant la période d'accélération. En même temps, la formation d'une certaine quantité de monosulfoaluminate est aussi probable. Le monosulfoaluminate peut faire partie d'une fraction amorphe observée sur les courbes dTG à $\sim 260^\circ\text{C}$ dans le cas des mélanges de 0,4 (Figure 6.5 B) (PELLETIER-CHAIGNAT *et al.*, 2011). Le monosulfoaluminate est moins stable en présence de calcite que le monocarboaluminate, ainsi, la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate devrait être empêchée dans les systèmes cimentaires contenant la calcite (KUZEL, 1996; KUZEL et POLLMANN, 1991; DE WEERDT *et al.*, 2011a). D'un autre côté, il est possible, que durant la période d'accélération, une forte dispersion initiale des particules se traduit par une accélération des processus de dissolution et de précipitation qui résulte en une formation d'une couche dense des produits d'hydratation autour des particules de liant (KJELLEN et DETWILER, 1992), ce qui entraîne les différences dans les équilibres chimiques locaux. Dans ce cas, il est possible, que les processus de la formation d'ettringite, de la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate et de la formation d'hémicarboaluminate puissent se passer simultanément dans les régions différentes (par exemple, dans le voisinage des particules des CVK et celui des particules de ciment) entre 5h et 14h. Ces processus entraînent la convolution des pics I et II de la courbe calorimétrique du mélange de 0,4 (Figure 6.2). Dans le cas du mélange de 0,5, l'indice de saturation d'ettringite reste plus élevé que ceux des phases AFm à 8h d'hydratation. Une augmentation du pic d'ettringite a été observée sur les courbes dTG entre 5h et 8h dans le mélange de 0,5 (Figure 6.5 A). À partir de 14h d'hydratation, les indices de saturation des phases AFm sont plus élevés que celui d'AFt dans les deux mélanges, ce qui correspond à la formation d'hémicarboaluminate observés sur les spectres de DRX et les courbes dTG et provoque le III^{ème} pic de la courbe calorimétrique (Figure 6.2). En même temps, l'ettringite reste toujours sursaturé dans les délais étudiés, ce qui indique sa stabilité.

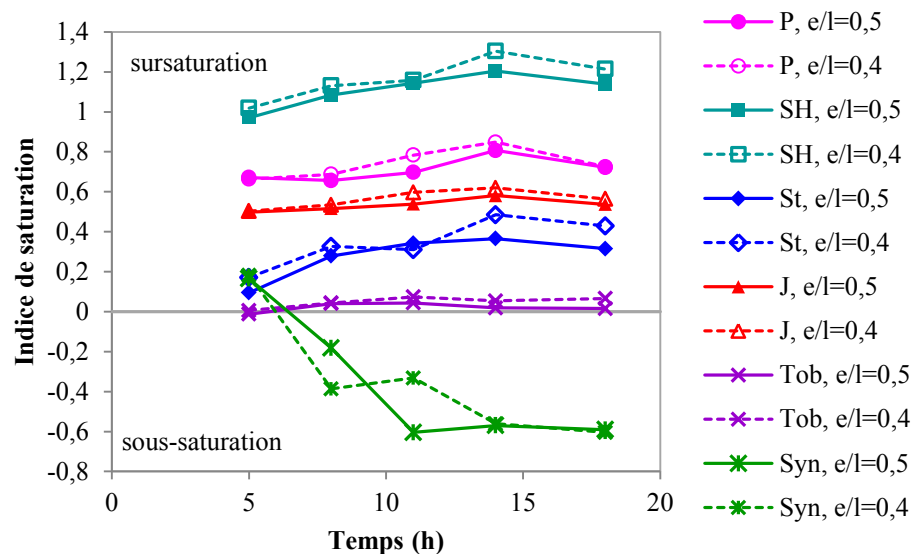


Figure 6.8. Indices de saturation pour portlandite (P), hydrogrenat siliceux (HS), stratlingite (St), jennite (J), tobermorite (Tob) et syngénite (Syn) calculés à partir des concentrations dans la solution interstitielle

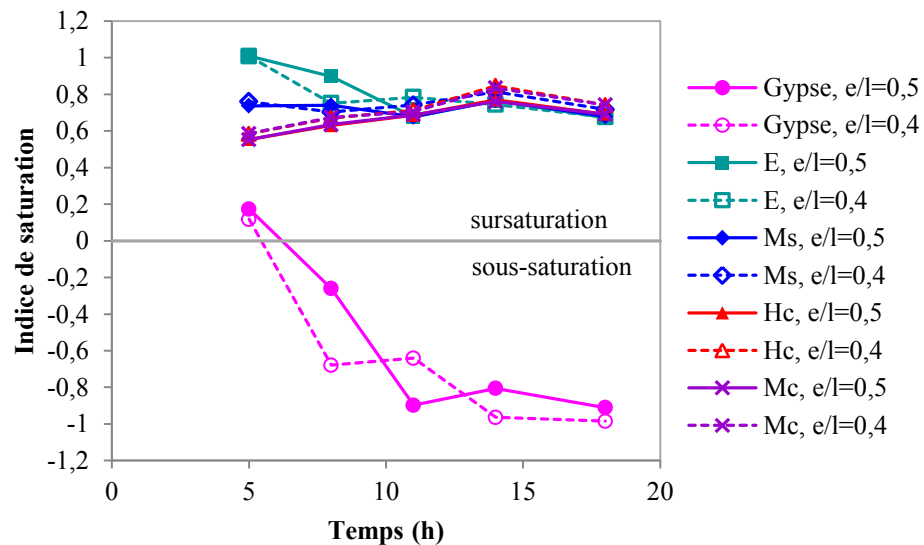


Figure 6.9. Indices de saturation pour gypse, ettringite (E), monosulfoaluminate (Ms), hémicarboaluminate (Hc) et monocarboaluminate (Mc) calculés à partir des concentrations dans la solution interstitielle

VI.2. DISCUSSION DU PHÉNOMÈNE D'EXPANSION DANS LES MÉLANGES CONTENANT DES CVK

L'hydratation des phases hydrauliques des CVK et leur finesse élevée contribuent à la formation d'ettringite, de portlandite et d'hémicarboaluminate durant les premières 24h dans les systèmes cimentaires (Chapitre V). Après le contact eau/liant, une réaction rapide de la chaux libre CaO provenant des CVK donne de la portlandite. La formation d'ettringite est favorisée par la présence de l'anhydrite et des aluminates de calcium additionnels provenant des CVK. En même temps, le rapport SO_3/Al_2O_3 du système diminue et la formation des carboaluminates de calcium hydraté est favorisée due à la présence de quantité suffisante de CO_2 provenant de la calcite. À jeune âge, l'hémicarboaluminate se forme après l'épuisement des sulfates (Chapitres IV, V et VI).

En même temps, l'expansion des mélanges avec les CVK, observée après 24h d'hydratation, se manifeste lors de diminution du rapport eau/liant du système et son ampleur dépend de l'échantillon des CVK ajouté. Étant donné que, d'après leur composition minéralogique, les CVK sont proches des cendres sulfocalciques ou des ciments sulfoalumineux (Chapitre III), la cristallisation de l'ettringite semble être la cause la plus probable du phénomène. En effet, les cristaux d'ettringite sont capables d'exercer la pression et provoquer l'expansion suite à l'un des deux mécanismes suivants (DAY, 1992) :

- La croissance des cristaux d'ettringite qui se forment sur la surface des particules et poussent les particules autour, provoque de l'expansion.
- Lorsque le rapport eau/liant du système est faible et en présence de la portlandite, l'ettringite se forme en petits cristaux similaires au gel. Ces cristaux peuvent attirer de larges quantités des molécules d'eau, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre les particules. Par conséquence, une perte d'affaissement dans le béton frais et une expansion dans le béton durci sont observées (MEHTA, 1973; MEHTA, 1976).

Les cristaux d'ettringite de 1-2 μm ont été observés au MEB dans les mélanges avec les CVK1 et le PNS (Figure 5.15 A). Il est, donc, possible que dans l'espace confiné, les agglomérats de ces cristaux adsorbent de l'eau et provoquent l'expansion. Cependant, la présence des agglomérats pareils n'a pas été constatée par MEB.

Lorsqu'on compare les mélanges des CVK1 et CVK4 avec le PNS (Figures 5.11-5.12), la quantité d'ettringite est similaire dans les deux mélanges, voir plus élevée, dans le mélange de CVK1, tandis

que l'expansion est plus prononcée dans le cas des CVK4. Ainsi, ce n'est pas la quantité d'ettringite qui joue le rôle déterminant dans le mécanisme d'expansion.

À son tour, la formation d'hémicarboaluminate provoque la stabilisation de l'ettringite volumineuse au lieu de monosulfoaluminate moins volumineux ce qui entraîne l'augmentation du volume total des produits d'hydratation (Figure 6.10). Potentiellement, ce phénomène peut diminuer la porosité et, ainsi, augmenter la résistance. Cet effet a été observé lors de l'hydratation des ciments ternaires contenant le filler de calcaire et les cendres volantes (DE WEERDT *et al.*, 2011). Les cristaux en forme de plaquettes hexagonales de monosulfoaluminate peuvent s'orienter "comme des feuilles dans un livre" dans l'espace confiné et ne provoquent pas d'expansion (MEHTA, 1969 dans DAY, 1992). La quantité d'hémicarboaluminate formé détermine, donc, le volume total des produits d'hydratation, ainsi que la quantité de chaleur dégagée lors du III^{ème} pic de la courbe calorimétrique (Figure 6.2), mais les cristaux d'hémicarboaluminate, eux-mêmes, ne doivent pas causer l'expansion.

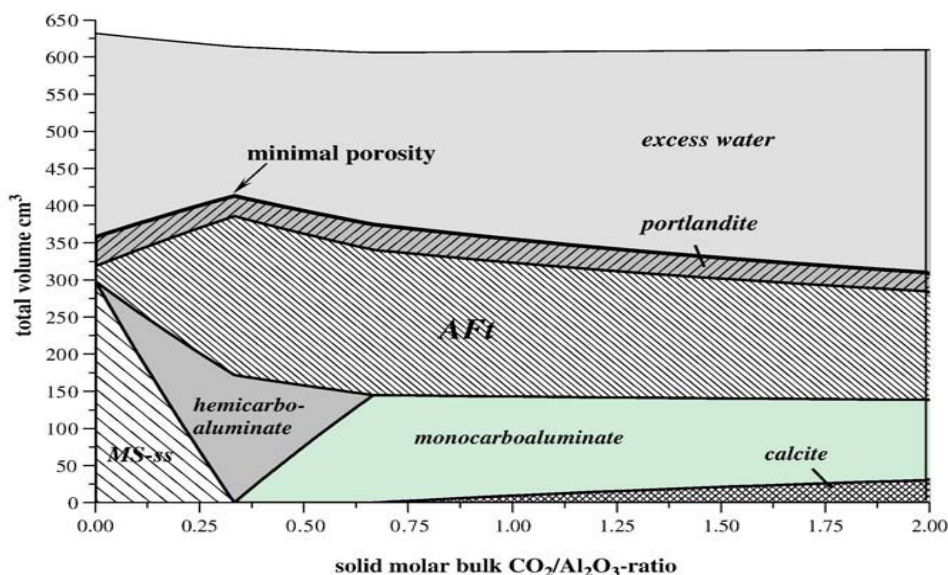


Figure 6.10. Changement du volume des phases hydratées du mélange modelé contenant le C_3A , la portlandite, avec le rapport fixe $SO_3/Al_2O_3 = 1$ et le changement du rapport CO_3/Al_2O_3 à $25^\circ C$ (MATSCHEI *et al.*, 2007)

La quantité d'hémicarboaluminate formé dépend du rapport SO_3/Al_2O_3 , du rapport eau/liant effectif (de la demande en eau des CVK) et de la vitesse d'hydratation du système.

En ce qui concerne la présence de la chaux libre dans les CVK, son hydratation se passe avant la prise et ne provoque pas d'expansion. Au contraire, le phénomène d'expansion se manifeste lorsque les

CVK à faible teneur en chaux libre sont ajoutés. Dans le cadre de ce projet, les CVK4 (dont la teneur en chaux libre est de 2%) provoquent le plus d'expansion; dans les mélanges avec les CVK1 (4%) l'expansion est moins prononcée; finalement, l'expansion n'a pas été observée dans le mélange avec les CVK5 (~6%) et le PCE1 (Tableau 5.3). L'expansion des cylindres de béton a été également observée lorsque les CVK3 (0.1 %), CVK2 (~1%) et CVK4 (mais pas les CVK1 et CVK5) remplacent 20% de ciment Portland dans les mélanges avec un rapport eau/liant de 0,4 et un ajout de PCE1 (ROBY, 2011). De plus, l'ampleur du phénomène est inversement proportionnelle à la teneur en chaux libre de l'échantillon des CVK.

La chaux libre semble avoir deux fonctions dans le mécanisme d'expansion. Premièrement, comme il a été mentionné dans le Chapitre V, l'hydratation rapide de la chaux libre apporte des ions Ca^{2+} dans le système. La présence d'une large quantité des ions Ca^{2+} est nécessaire pour la formation d'ettringite (PRINCE *et al.*, 2003). Ainsi, la formation d'ettringite est favorisée et une plus grande quantité d'ettringite se forme initialement sans générer la pression lorsque la pâte est encore à l'état frais, tandis que la quantité d'hémicarboaluminate diminue. D'un autre côté, la réaction d'hydratation de la chaux libre est rapide et de nature expansive. Ainsi, il est possible que, lorsque la pâte est encore à l'état frais, il y a la création d'une porosité suite à l'hydratation de la chaux libre. Les réactifs peuvent être transportés dans cet espace libre où les hydrates se forment sans contraintes (SCHERER, 2002). La formation ultérieure des cristaux d'ettringite et d'hémicarboaluminate va remplir cette porosité et l'expansion va être moins prononcée ou même supprimée complètement.

Dans les systèmes cimentaires contenant les CVK et ayant un rapport eau/liant effectif plus élevé, le phénomène d'expansion n'est pas observé car l'augmentation du rapport eau/liant crée plus de porosité.

L'ampleur de l'expansion dépend du superplastifiant utilisé (Tableau 5.3). Donc, ce phénomène dépend de l'interaction physico-chimique entre le superplastifiant et les particules du liant. L'expansion observée est plus prononcée avec l'ajout de PNS et PCE1. Dans le cas du PNS, l'interaction des molécules de superplastifiant avec l'ettringite formé initialement retarde sa cristallisation ultérieure (PRINCE *et al.*, 2002). De plus, la présence de PNS est supposée de diminuer le taux de dissolution de l'anhydrite par la création d'une barrière de diffusion à sa surface (PRINCE *et al.*, 2003). En ce qui concerne le PCE1, une forte dispersion des particules retarde l'hydratation initiale, mais la durée d'action de PCE1 est courte dans les mélanges contenant les CVK. Par la suite, cette forte dispersion des particules augmente la vitesse d'hydratation. Ainsi, le PNS semble augmenter la quantité d'ettringite qui se forme après le début de la prise, tandis que le PCE1 favorise la formation d'hémicarboaluminate qui va stabiliser l'ettringite volumineuse.

Il s'ensuit que l'expansion des mélanges contenant des CVK observée après 24h d'hydratation est plutôt liée à la formation de l'ettringite en large quantité et sa stabilisation suite à la formation d'hémicarboaluminate. L'ajout de superplastifiant amplifie le phénomène, lorsque son action affecte la formation de l'ettringite avant la prise et/ou favorise la formation de l'hémicarboaluminate. En même temps, c'est la porosité de la pâte qui est le facteur déterminant l'ampleur d'expansion. Lorsque le rapport eau/liant effectif des mélanges est élevé et/ou suite à l'hydratation de la chaux libre présente dans les CVK, la porosité de la pâte est plus élevée et l'ettringite se forme sans créer des contraintes dans l'espace libre.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE VI

Les produits d'hydratation similaires ont été observés dans les mélanges contenant 20% des CVK avec un rapport eau/liant de 0,5 et celui de 0,4 durant les premières 24h. Cependant, la quantité des hydrates formés (portlandite, ettringite, hémicarboaluminate) dans les deux mélanges est différente à partir de 5h d'hydratation (début de période d'accélération).

La composition de solution interstitielle est similaire dans les mélanges de 0,4 et 0,5, mais les concentrations des alcalis sont plus élevées dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,4, car la solution est plus concentrée et le superplastifiant ajouté contient probablement des alcalis. Par conséquent, la valeur du pH est également plus élevée, ainsi que les concentrations de Si^{4+} et d' Al^{3+} , tandis que la concentration de Ca^{2+} est légèrement diminuée par rapport au mélange de 0,4.

La diminution du rapport eau/liant et l'ajout de PCE1 dans le système cimentaire contenant les CVK favorise la formation d'hémicarboaluminate, comme il a été observé lors d'analyse des produits d'hydratation et prédit par la modélisation thermodynamique. À jeune âge, le retard de l'hydratation initiale provoquée par une forte dispersion des particules empêche la formation de l'ettringite. Cependant, par la suite, cette forte dispersion des particules entraîne une accélération des processus de dissolution et de précipitation qui se traduit par l'augmentation de chaleur dégagée, les différences dans les équilibres chimiques locaux et la distribution hétérogène des produits d'hydratation. La formation d'hémicarboaluminate en plus grande quantité est favorisée.

La stabilisation de l'ettringite volumineuse par la formation d'hémicarboaluminate semble être à l'origine du phénomène d'expansion observé après 24h d'hydratation dans les mélanges contenant les CVK. L'ajout de superplastifiant amplifie le phénomène, lorsque son action affecte la formation de l'ettringite avant la prise et/ou favorise la formation de l'hémicarboaluminate. La teneur élevée en chaux libre des CVK empêche le phénomène d'expansion, car l'hydratation de la chaux libre, d'un côté, accélère la formation de l'ettringite, et d'un autre côté, crée une porosité qui va servir pour la formation des hydrates sans contraintes.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'impact de l'utilisation des CVK comme ajout cimentaire alternatif est principalement liée à la synergie observée entre ces dernières et le ciment Portland lors de l'hydratation. Cet effet synergique est surtout attribué à la nature hydraulique et partiellement pouzzolanique des CVK. La présence des phases hydrauliques réactives telles que la chaux libre, l'anhydrite, les aluminates et les silicates de calcium dans la composition des CVK, couplée à la finesse élevée des particules, entraîne des modifications du développement de l'hydratation dans le système cimentaire. En général, le remplacement d'une partie du ciment par les CVK résulte en une accélération de l'hydratation initiale et contribue à la formation de l'ettringite, de la portlandite et des carboaluminates de calcium hydraté. En même temps, les propriétés rhéologiques des pâtes sont affectées.

Comme le schéma ci-dessous le présente, lors du contact des CVK avec l'eau, il y a une réaction rapide de la chaux libre avec la formation de la portlandite. Cette réaction augmente la quantité de chaleur dégagée initialement. L'hydratation des aluminates de calcium est contrôlée par les sulfates issus de la dissolution de l'anhydrite. Ainsi, l'augmentation de la teneur en sulfates des CVK améliore les propriétés rhéologiques initiales et diminue la chaleur dégagée initialement. La formation de l'ettringite, accélérée par la présence de la calcite, provoque un dégagement de chaleur pendant la période dormante et la période d'accélération (augmentation du pic principal), ainsi que la perte d'étalement entre 10 et 60 min d'hydratation, car les premiers cristaux d'ettringite vont lier les particules du liant. La formation d'ettringite à jeune âge semble être favorisée par la teneur élevée des CVK en chaux libre. Cette dernière est également responsable du ralentissement des réactions initiales du C_3S , ce qui augmente le temps de prise.

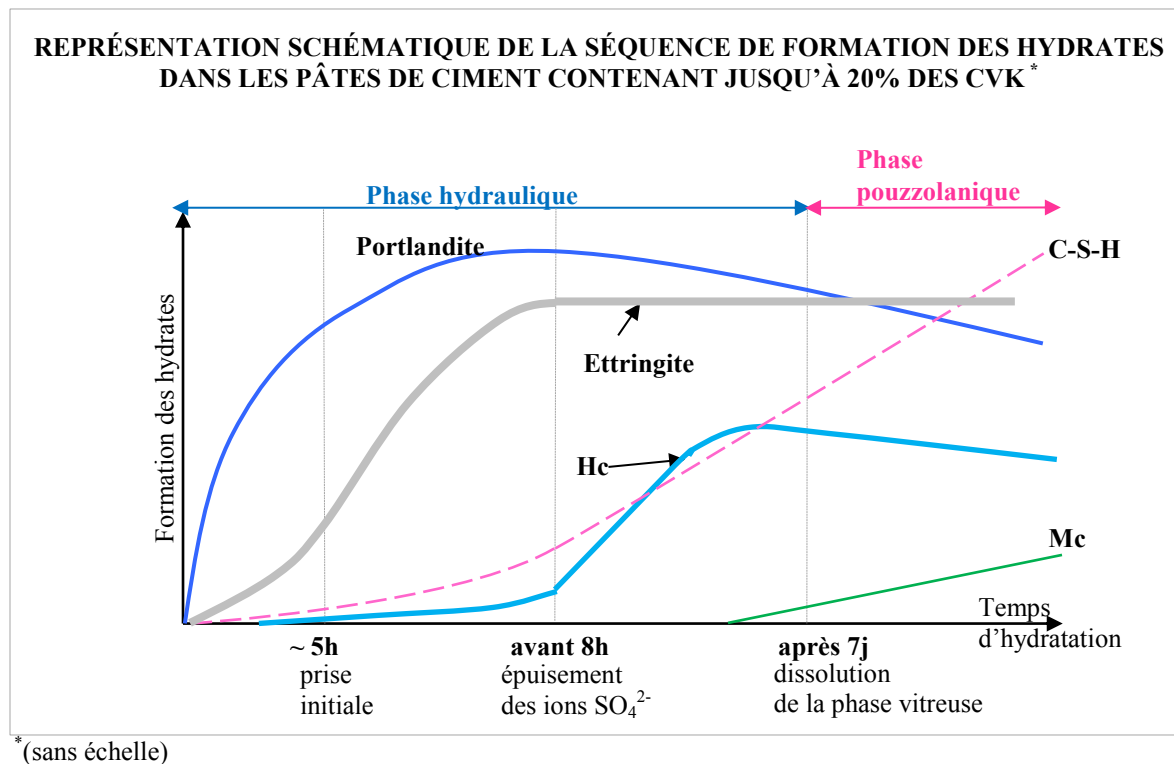
L'ajout des CVK contribue à la formation des carboaluminates de calcium hydraté à cause de la diminution du rapport SO_3/Al_2O_3 et la présence de quantité suffisante de CO_2 provenant de la calcite. La formation des carboaluminates stabilise l'ettringite et empêche sa conversion en monosulfoaluminate. À jeune âge, l'hémicarboaluminate se forme après l'épuisement des sulfates. À long terme, le monocarboaluminate, l'ettringite, la calcite et la portlandite sont supposés être en équilibre.

La présence de la chaux libre et du C_2S dans les CVK, ainsi que leur contribution dans l'hydratation du ciment, favorisent la formation de la portlandite lors des premières 24h d'hydratation. À plus long terme, une certaine quantité de portlandite est consommée pour la formation d'hémicarboaluminate et la réaction pouzzolanique. Cette dernière est possible grâce à la présence de la phase vitreuse dans les

CVK et leur teneur élevée en chaux libre. L'alcalinité élevée de la solution interstitielle, maintenue par l'équilibre de solubilité de la portlandite, permet la dissolution de la phase vitreuse et le déclenchement de la réaction pouzzolanique après 7 jours d'hydratation. D'un autre côté, la phase vitreuse qui est de type silico-aluminate de calcium, probablement, favorise plus la formation de carboaluminates additionnels que de C-S-H.

Les CVK jouent un rôle de sites de nucléation ce qui se manifeste par une augmentation de la chaleur dégagée initialement, un effet négatif sur les propriétés rhéologiques à jeune âge et dans le temps, ainsi que par une augmentation des résistances à 1 jour d'hydratation. D'un autre côté, l'augmentation de la finesse Blaine des CVK signifie une augmentation de la surface réactive, ce qui promeut les réactions d'hydratation et la formation des premiers hydrates. La finesse Blaine des CVK n'est pas en corrélation avec la finesse BET. La microporosité des particules a un effet majeur sur la demande en eau des CVK et, par conséquent, leur demande en superplastifiant.

Généralement, le remplacement de 20% du ciment par les CVK diminue la résistance du mélange, même si le minimum de l'indice d'activité pouzzolanique exigé par la norme est atteint. Cependant, lorsque les CVK ont une teneur élevée en phases hydrauliques et, particulièrement, en chaux libre, combinée à une finesse élevée, l'effet de dilution du ciment par les CVK peut être compensé à l'âge de 28 jours.



La stabilisation d'ettringite expansive par la formation d'hémicarboaluminate semble être à l'origine du phénomène d'expansion observé après 24h d'hydratation dans les mélanges contenant les CVK. La teneur élevée en chaux libre des CVK empêche le phénomène d'expansion, ce qui est dû à une accélération de formation d'ettringite avant la prise et/ou la création de porosité qui va servir pour la formation des hydrates sans contraintes.

L'incompatibilité entre les CVK et les superplastifiants se manifeste par une perte importante de fluidité des mélanges durant les premières 60 min après le contact eau-liant. Ce fait est dû à l'adsorption des molécules de superplastifiant non seulement sur les particules des CVK, mais également sur les premiers hydrates, car les CVK contribuent à la formation de ces derniers. L'utilisation d'un superplastifiant ayant un effet retardateur sur l'hydratation (PCE3) permet de maintenir la fluidité des mélanges dans le temps et semble être le choix optimal lorsqu'on parle des mélanges contenant les CVK. L'ajout de superplastifiant peut amplifier le phénomène d'expansion, lorsque son action affecte la formation d'ettringite avant la prise et/ou favorise la formation d'hémicarboaluminate (PNS, PCE1). Ainsi, avant d'utiliser les CVK dans le béton, leur compatibilité avec les adjuvants chimiques doit être étudiée et les recommandations appropriées pour la conception des mélanges doivent être développées dans chaque cas particulier.

Depuis l'année 2008, la norme CSA A3004-E1 permet une évaluation des CVK et leur possible définition comme un ajout cimentaire alternatif. Une série d'essais sur les bétons réalisés à ce jour (Annexe F) met en évidence que les bétons avec un taux de remplacement jusqu'à 10 % répondent aux exigences pour le type A d'ajout cimentaire alternatif (ajout cimentaire de haute réactivité) et ceux avec un taux de remplacement jusqu'à 20 % peuvent être définis comme le type B (ajout cimentaire à action lente). Toutefois, la variation des propriétés physico-chimiques des CVK d'un échantillon à l'autre est un grand défi pour leur valorisation. Ces variations sont dues aux changements dans la composition et les proportions du combustible ainsi qu'au traitement thermique non équilibré lors du processus commercial de combustion. Afin de pouvoir utiliser les CVK à grande échelle dans l'industrie de construction, ce problème de variation des propriétés physico-chimiques doit être résolu.

En conclusion, grâce au potentiel hydraulique élevé et compte tenu du fait que les CVK sont un sous-produit industriel, les CVK représentent une source alternative prometteuse d'ajouts cimentaires que l'industrie de la construction pourrait utiliser dans le futur.

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet de recherche contribuent à une meilleure compréhension de la nature chimique et minéralogique des CVK et du comportement des CVK dans un milieu cimentaire. Suite aux conclusions présentées ci-dessus, les futurs travaux peuvent se concentrer sur quelques sujets suivants :

- *Étude du rôle de la chaux libre dans l'hydratation initiale des systèmes cimentaires contenant les CVK.* Le rôle de la chaux libre dans le mécanisme d'expansion n'est pas complètement identifié. La teneur élevée en chaux libre des CVK empêche le phénomène d'expansion. Cet effet a été attribué à une accélération de formation d'ettringite avant la prise et/ou la création de porosité qui va servir pour la formation des hydrates sans contraintes. Ainsi, l'effet de la teneur en chaux libre sur la cinétique de formation d'ettringite peut être évalué lors de l'analyse des hydrates et de la solution interstitielle à jeune âge (particulièrement, avant la prise initiale). La résolution éventuelle du problème d'expansion par l'ajout de la chaux libre peut être étudiée sur les mélanges avec les CVK entraînant le plus d'expansion.
- *Remplacement potentiel d'une partie de ciment par les CVK dans les bétons expansifs.* Le phénomène d'expansion peut être utilisé pour la production des bétons de différent degré d'expansivité, comme le béton à retrait compensé qui empêche la fissuration dû au retrait de séchage. L'action des bétons expansifs à retrait compensé est basée sur la formation d'ettringite lors de la réaction d'anhydrite et d'yeelimite (ou du C_3A) comme source des aluminates dans les ciments sulfoalumineux. Ainsi, d'après leur composition minéralogique et la nature du phénomène d'expansion, les CVK sont proches des ciments sulfoalumineux et peuvent être utilisées comme remplacement de ces derniers.
- *Développement d'un nouveau liant à base de clinker et des CVK.* La diminution de la quantité des hydrates qui provoquent le phénomène d'expansion (ettringite, hémicarboaluminate) peut être atteint en diminuant la quantité des aluminates réactifs et en augmentant le rapport SO_3/Al_2O_3 du système. Premièrement, la quantité des aluminates réactifs (C_3A , mayénite) et des sulfates (anhydrite) peut être estimée de façon quantitative par la méthode Rietveld. Les CVK peuvent être mélangé avec le clinker utilisé pour le ciment, dont la teneur en C_3A est minimale, comme le ciment de type V, dont la teneur en C_3A est de 5% (ASTM C150). La quantité nécessaire des sulfates doit être calculée ensuite en fonction de la teneur en C_3A du système.

- *Activation des cendres volantes de classe F par les CVK dans les ciments ternaires.* L'effet synergique potentiel entre les cendres volantes de classe F et les CVK est basée sur la teneur élevée en chaux libre des CVK. Il est possible que l'alcalinité élevée de la solution interstitielle permette la dissolution rapide de la phase vitreuse des cendres volantes et le déclenchement de la réaction pouzzolanique. Une étude sur l'utilisation des CVK comme activateur des cendres volantes de classe F peut comprendre une détermination des propriétés des bétons ternaires, ainsi qu'une explication d'effet synergique basée sur l'analyse des produits d'hydratation dans des pâtes ternaires.
- *Étude d'effet de pré-hydratation des CVK sur les propriétés des systèmes cimentaires binaires.* La pré-hydratation des CVK peut réduire la demande en eau élevée des CVK, ainsi que l'expansion des mélanges. Lors du malaxage, les CVK peuvent être mélangées avec de l'eau avant l'ajout du ciment. Le temps du délai pour l'ajout de ciment peut être ajusté en se basant sur des performances des mélanges à l'état frais et durci.

ANNEXE-A

Tableau A-1. Exigences des normes CSA A3004-E1 et ASTM C618 concernant les propriétés physico-chimiques des ajouts cimentaires

	CSA A3004-E1		ASTM C618		
	A	B	Classe N	Classe F	Classe C
Propriétés physiques					
Finesse < 45 µm, %	R*		≥ 66		
Blaine, m ² /kg	R				
Densité, g/cm ³	R		R		
Expansion autoclave, %	≤ 0.2 ^A	≤ 0.5 ^A	≤ 0.8		
Résistance aux sulfates à 6 mois ^B modérée	0.10		0.10		
élevée	0.05		0.05		
Expansion due à la réaction alcali-silice à 14 jours ^B	0.10		100		
Demande en eau, % du témoin			≤ 115	≤ 105	≤ 105
Propriétés chimiques					
Composition chimique (y compris la teneur en chlorure et en alcalis)	R				
Composition minéralogique ^C	R				
Teneur en SO ₃ , %	≤ 5.0 ^D		≤ 4.0	≤ 5.0	≤ 5.0
Perte au feu, %			≤ 10.0 %	≤ 6.0 % ^E	≤ 6.0 %
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃			≥ 70	≥ 70	≥ 50
Teneur en l'humidité, %			≤ 3.0		
Activité pouzzolanique et hydraulique					
Activité pouzzolanique avec la chaux à 7 jours ^A	≥ 5.5				
Activité hydraulique par la réaction avec les alcalis à 24h ^A	≥ 6.0				
Activité pouzzolanique avec le ciment Portland à 7 jours, % du témoin			≥ 75		
à 28 jours, % du témoin			≥ 75		

* R = Doit être rapporté.

^A Les essais doivent être effectués avec trois taux de remplacement.

^B Exigences optionnelles.

^C Obtenue par la diffraction aux rayons X.

^D La teneur en sulfates peut être plus élevée si l'expansion due à l'attaque sulfatique interne ne dépasse pas 0,020 % à 14 jours (voir CSA A3004-C5).

^E L'utilisation de l'ajout cimentaire de classe F contenant la perte au feu jusqu'à 12.0% peut être approuvée par l'utilisateur si les autres performances et les résultats des essais au laboratoire sont satisfaisants.

ANNEXE-B

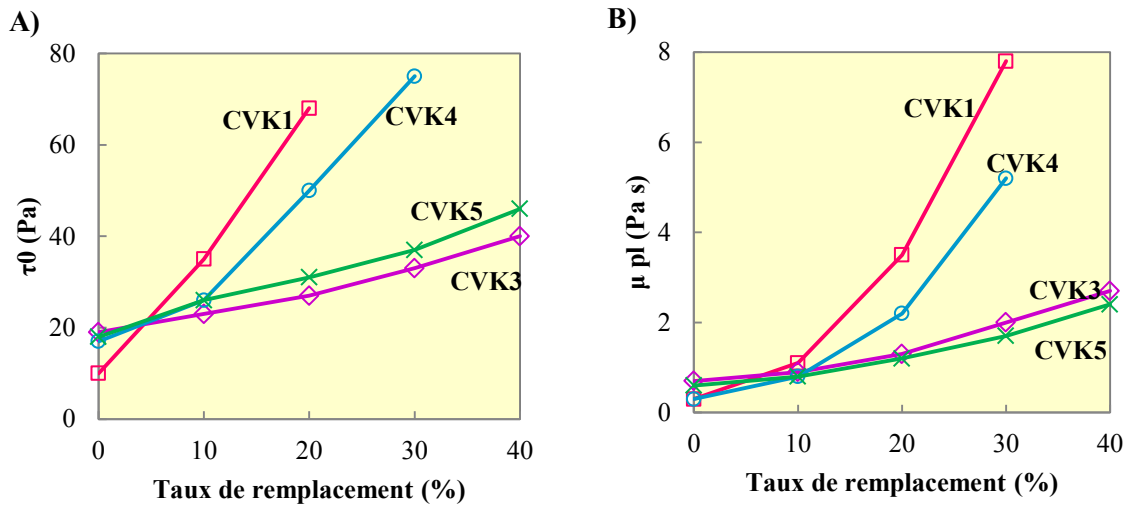


Figure B-1. Paramètres rhéologiques initiaux des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK : seuil de cisaillement (A); viscosité plastique (B)

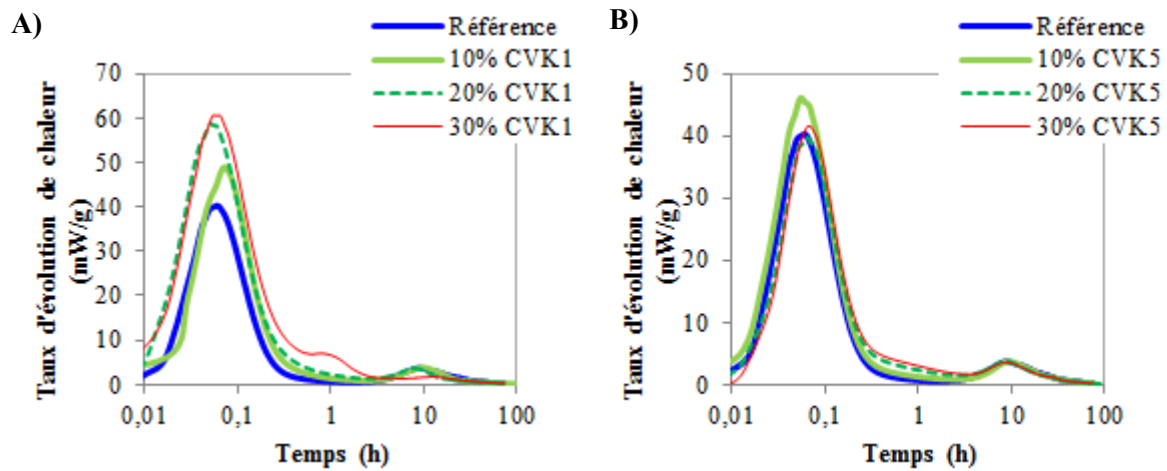


Figure B-2. Pic initial des courbes calorimétriques des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK1 (A) et CVK5 (B)

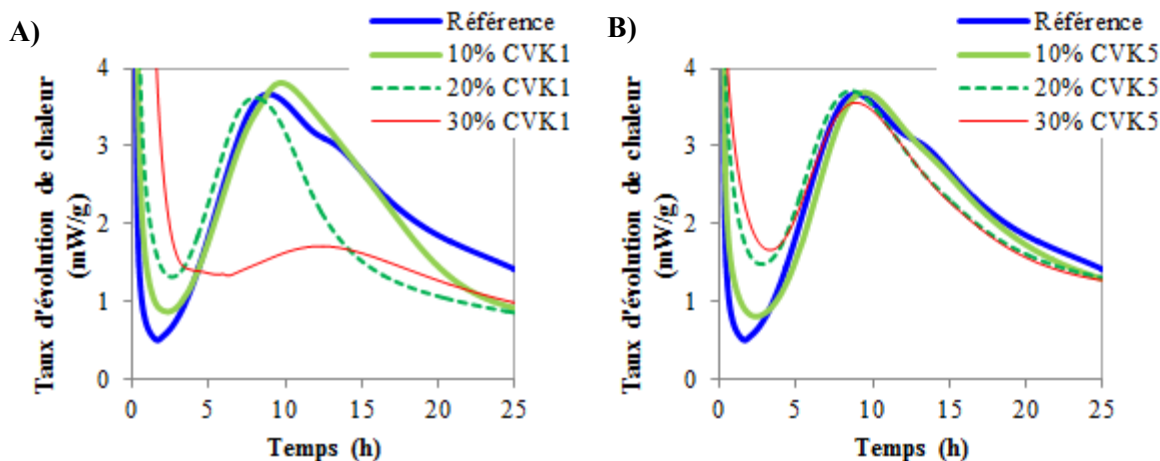


Figure B-3. Pic principal des courbes calorimétrique des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK1 (A) et CVK5 (B)

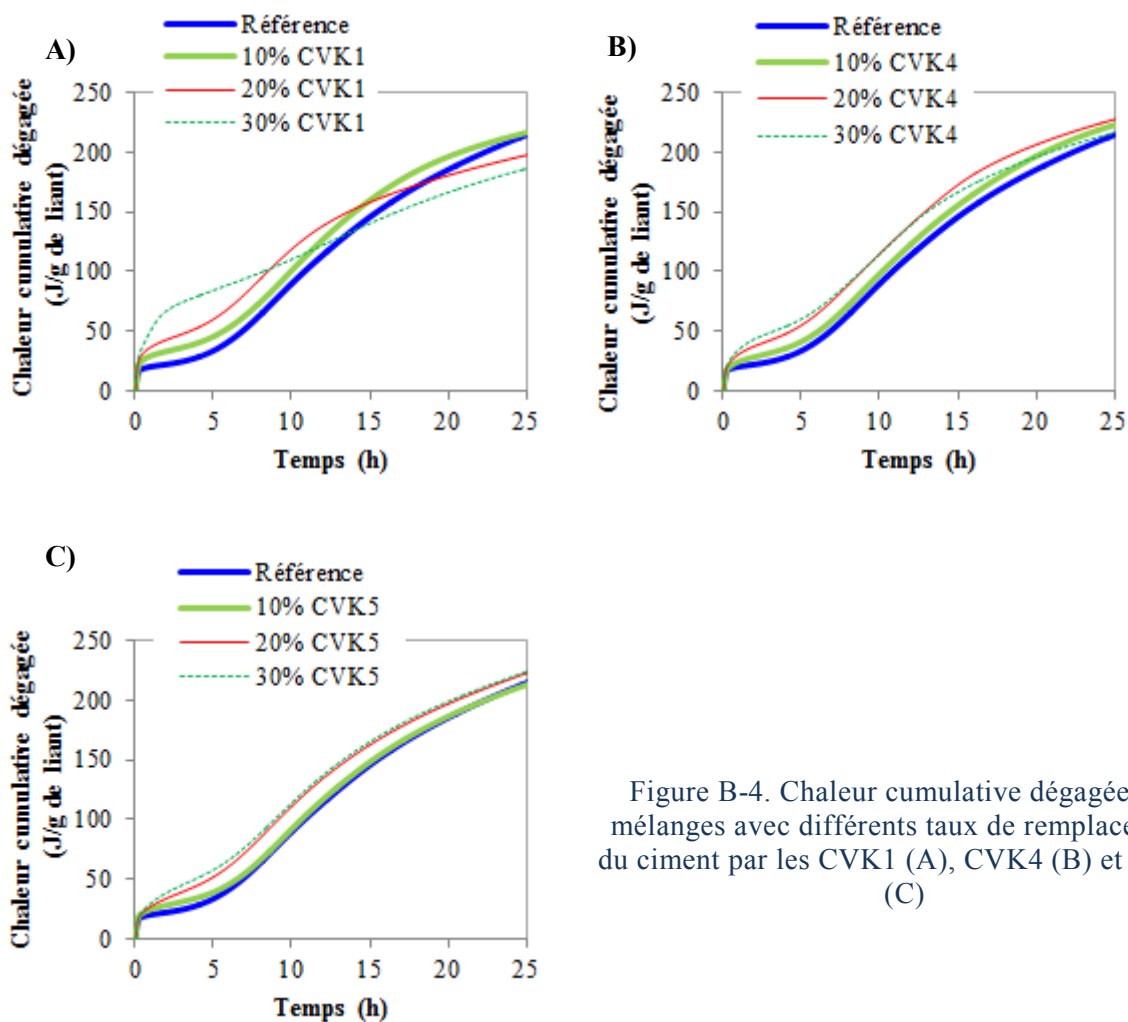


Figure B-4. Chaleur cumulée dégagée des mélanges avec différents taux de remplacement du ciment par les CVK1 (A), CVK4 (B) et CVK5 (C)

ANNEXE-C

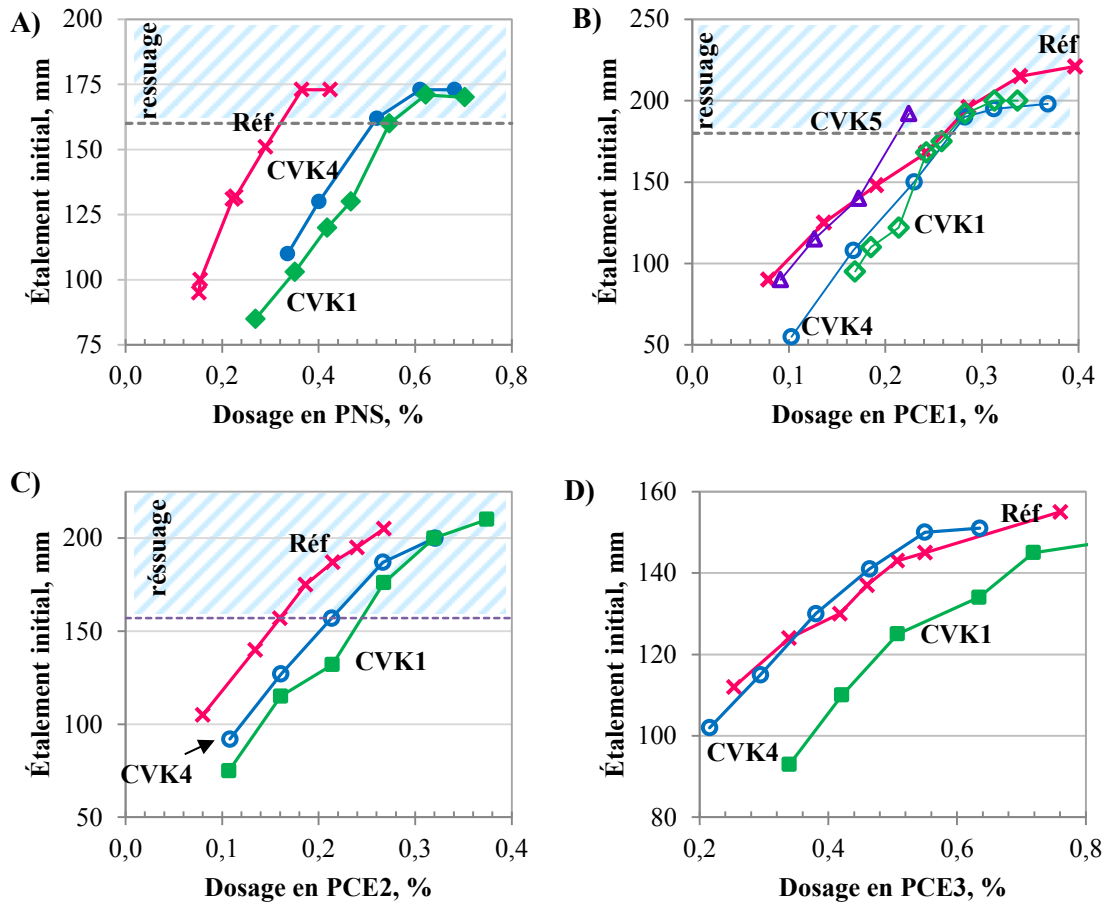


Figure C-1. Étalement initial des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D)

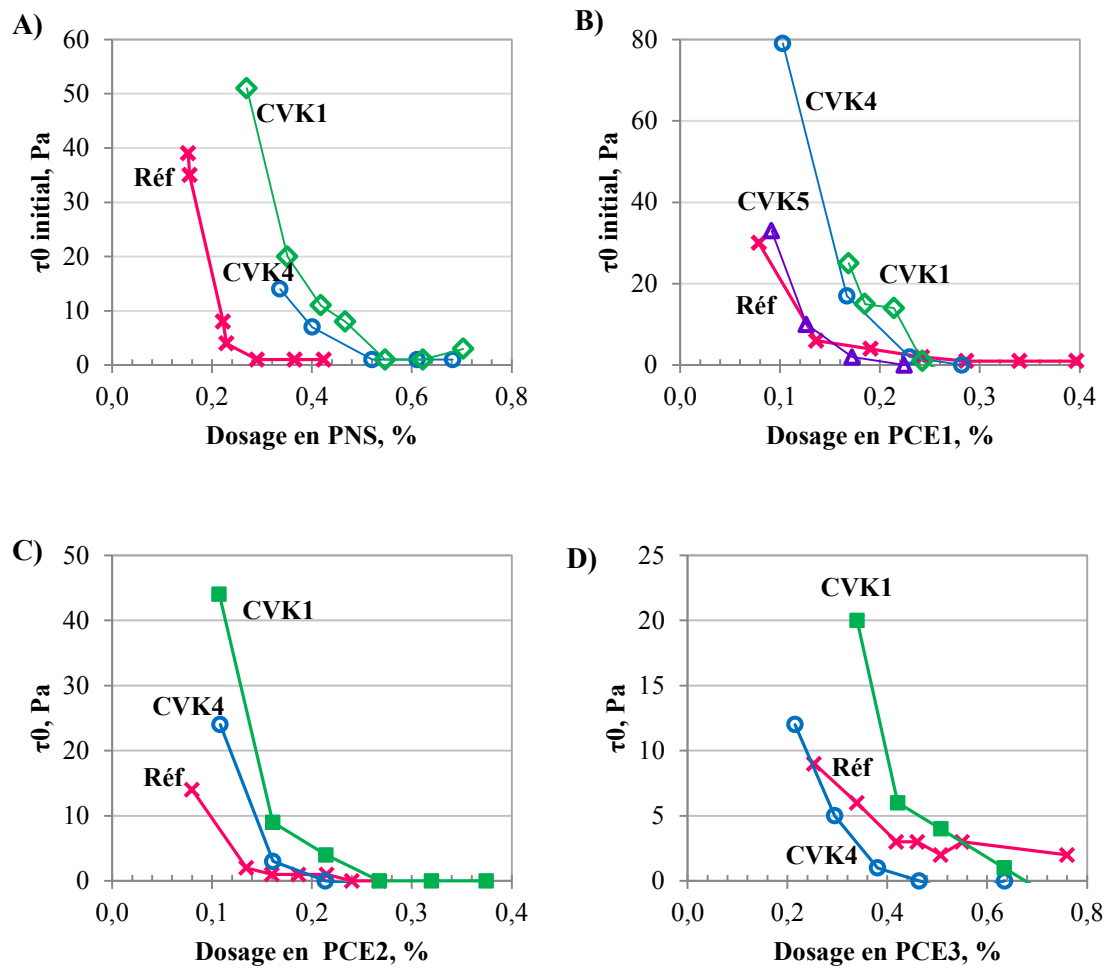


Figure C-2. Seuil de cisaillement initial des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D)

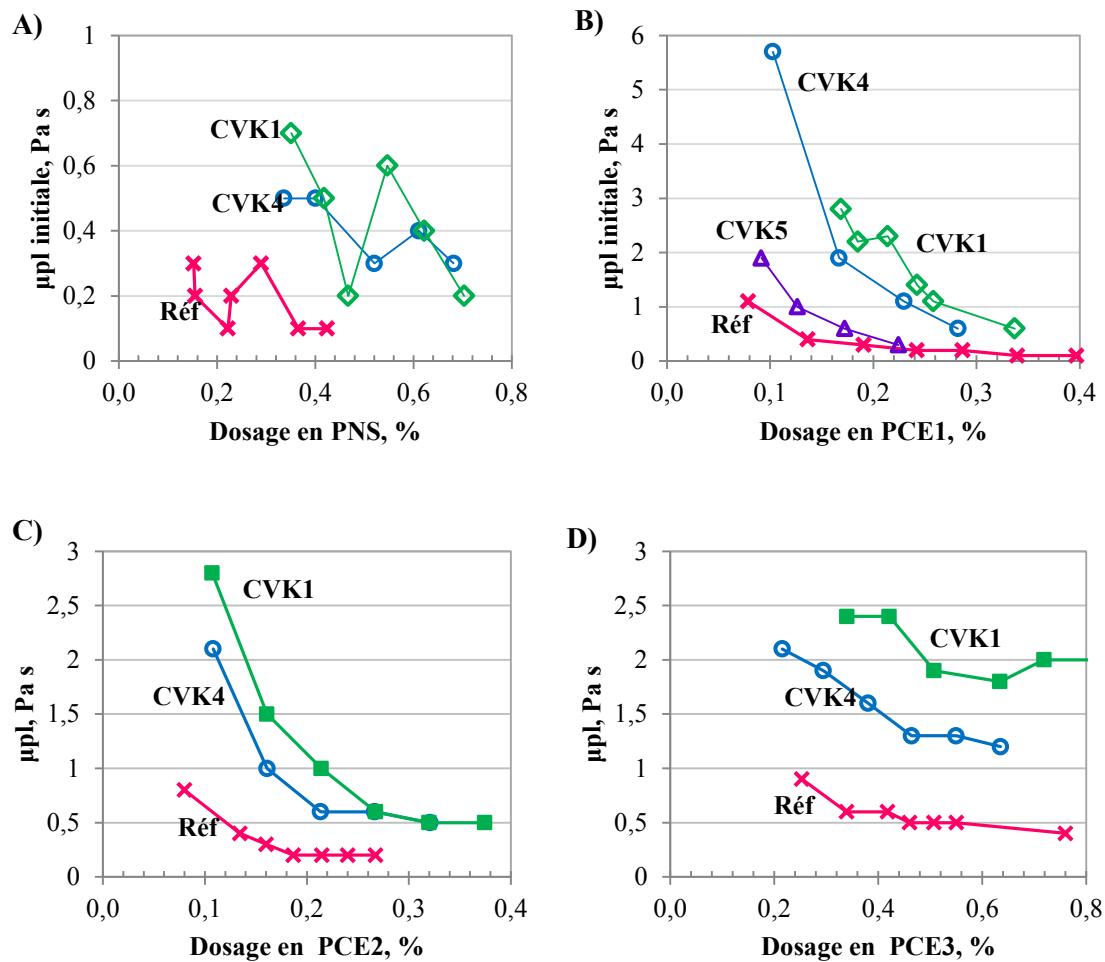


Figure C-3. Viscosité plastique initiale des pâtes de ciment en fonction du dosage en superplastifiant : PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C); PCE3 (D)

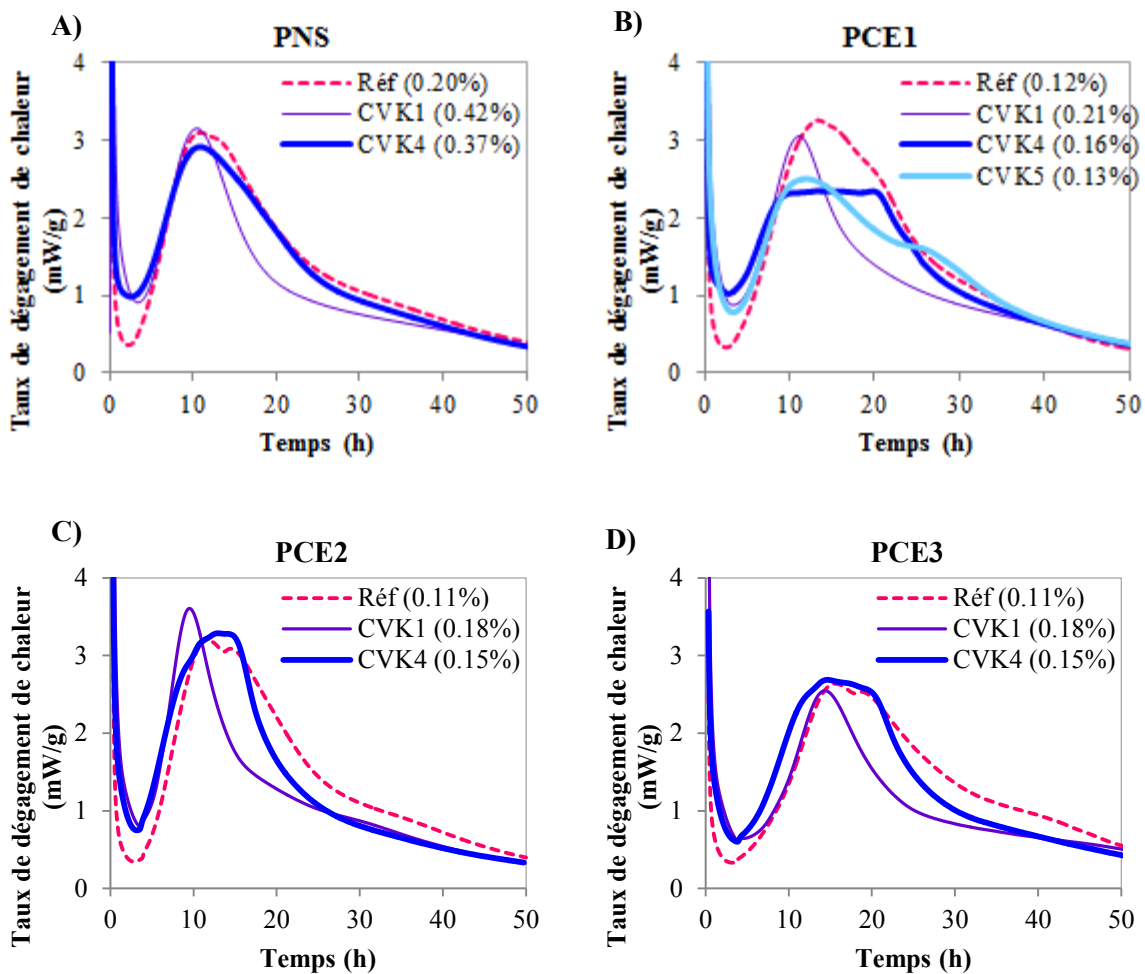


Figure C-4. Évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation des mélanges avec PNS (A); PCE1 (B); PCE2 (C) et PCE3 (D)

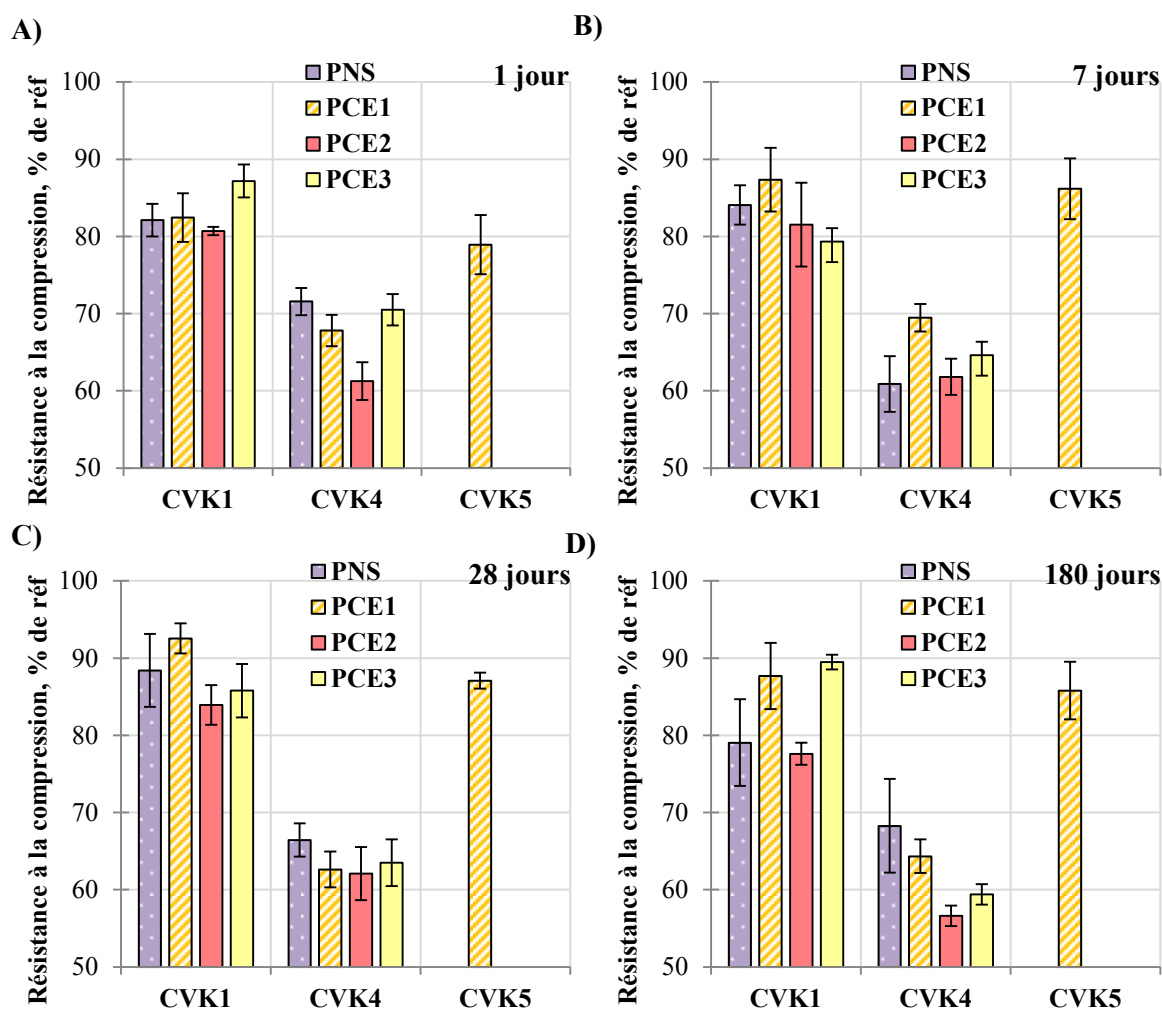


Figure C-5. Résistance à la compression des mélanges contenant les CVK exprimée en pourcentage par rapport à celle de référence à 1 jour (A), 7 jours (B), 28 jours (C) et 180 jours (D)

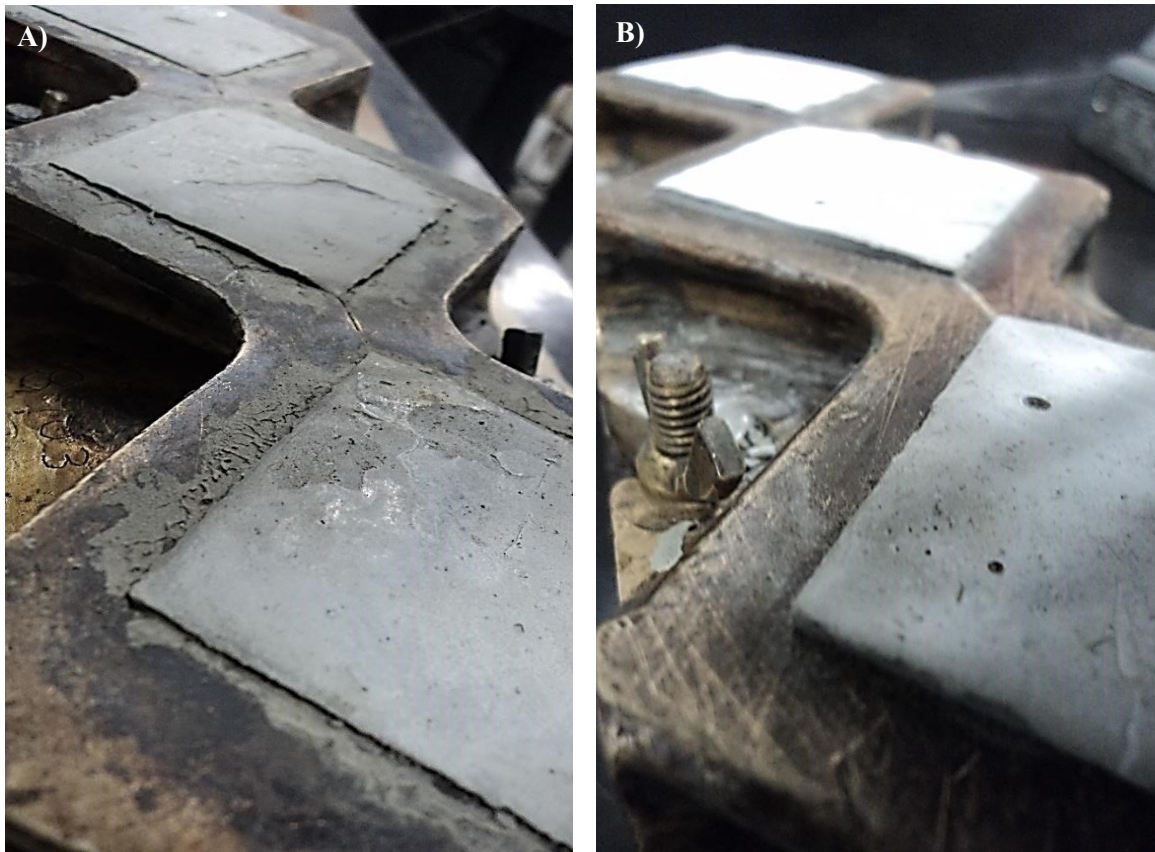


Figure C-6. Gonflement des échantillons de pâte de ciment avec 20% de remplacement de ciment par les CVK4 et un rapport eau/liant = 0.4 en absence de superplastifiant (A) et en présence de 0.16% de PCE1 (B)

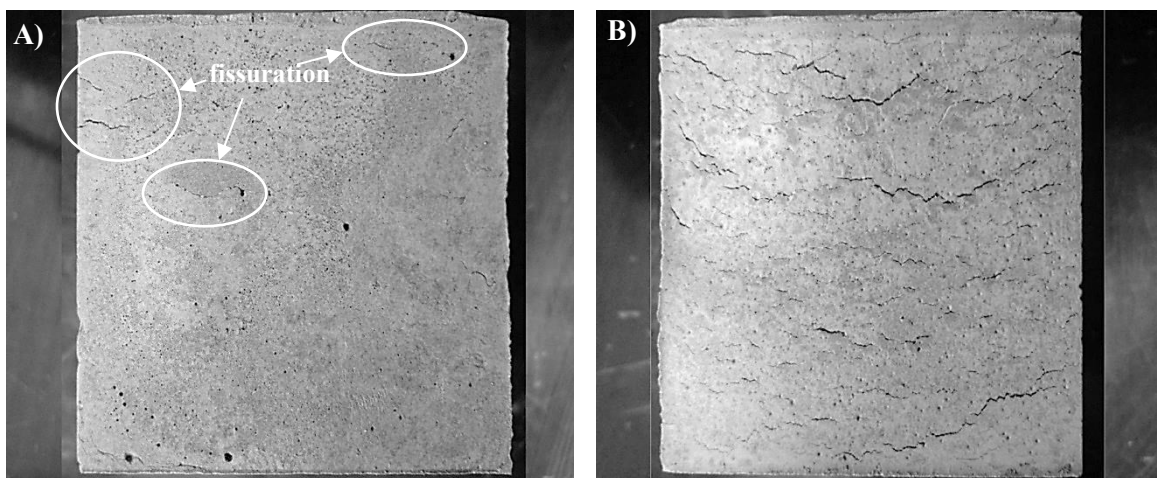


Figure C-7. Fissuration et gonflement des échantillons de pâte de ciment avec 20% de remplacement de ciment par les CVK4 et un rapport eau/liant = 0.4 en absence de superplastifiant (A) et en présence de 0.16% de PCE1 (B)

ANNEXE-D. DÉVELOPPEMENT DES RÉSISTANCES DES MORTIERS AVEC 100% DES CVK

Le développement des résistances à la compression a été suivi sur des mélanges de mortier avec 100% des CVK7 (sans ciment Portland) et deux rapports eau/liant de 0,70 et 1,0. Les propriétés physico-chimiques des CVK7 utilisées sont présentées dans le Tableau D-1. Après 24h d'hydratation, les mélanges n'ont pas durcis complètement; une légère expansion des échantillons a été observée (Figure D-1). Les moules ont été stockées dans la chambre humide jusqu'à 28 jours. La résistance à la compression a été déterminée à l'âge de 28 et 91 jours et 36 semaines (Figure D-2).

Tableau D-1. Propriétés physico-chimiques des CVK7*

Composition chimique		Propriétés physiques	
Teneur (%)	CVK7	Teneur (%)	CVK7
SiO ₂	20.10	Densité (g/cm ³)	2.9
Al ₂ O ₃	11.78	Finesse Blaine	n.d.
Fe ₂ O ₃	1.69	(m ² /kg)	
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	33.57	< 45µm (%)	n.d.
+ Fe ₂ O ₃			
CaO	48.69	Indice d'activité (%)	1 jour 85±2
MgO	1.93		7 jours 108±4
SO ₃	7.17		28 jours 100±3
K ₂ O	0.66	Demande en eau (%)	108
Na ₂ O	0.13	Expansion à	
Perte au feu	4.59	l'autoclave (%)	0.11

* date de production des CVK7 est 06-04-2011



Figure D-1. Gonflement des échantillons de mortier avec 100% des CVK7 et un rapport eau/liant de 1,0 à l'âge de 24h

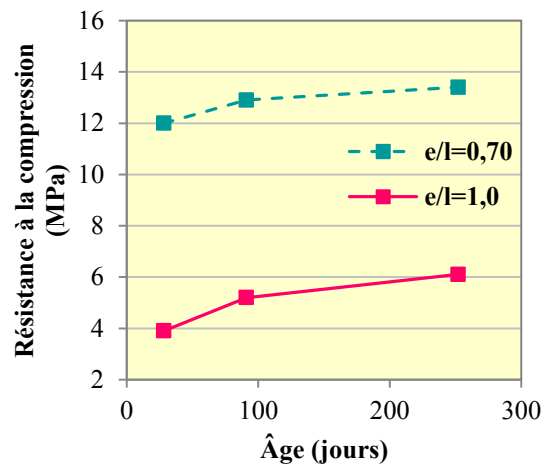


Figure D-2. Développement des résistances en compression des mortiers avec 100% des CVK7 et deux rapports eau/liant de 0,7 et de 1,0

ANNEXE-E

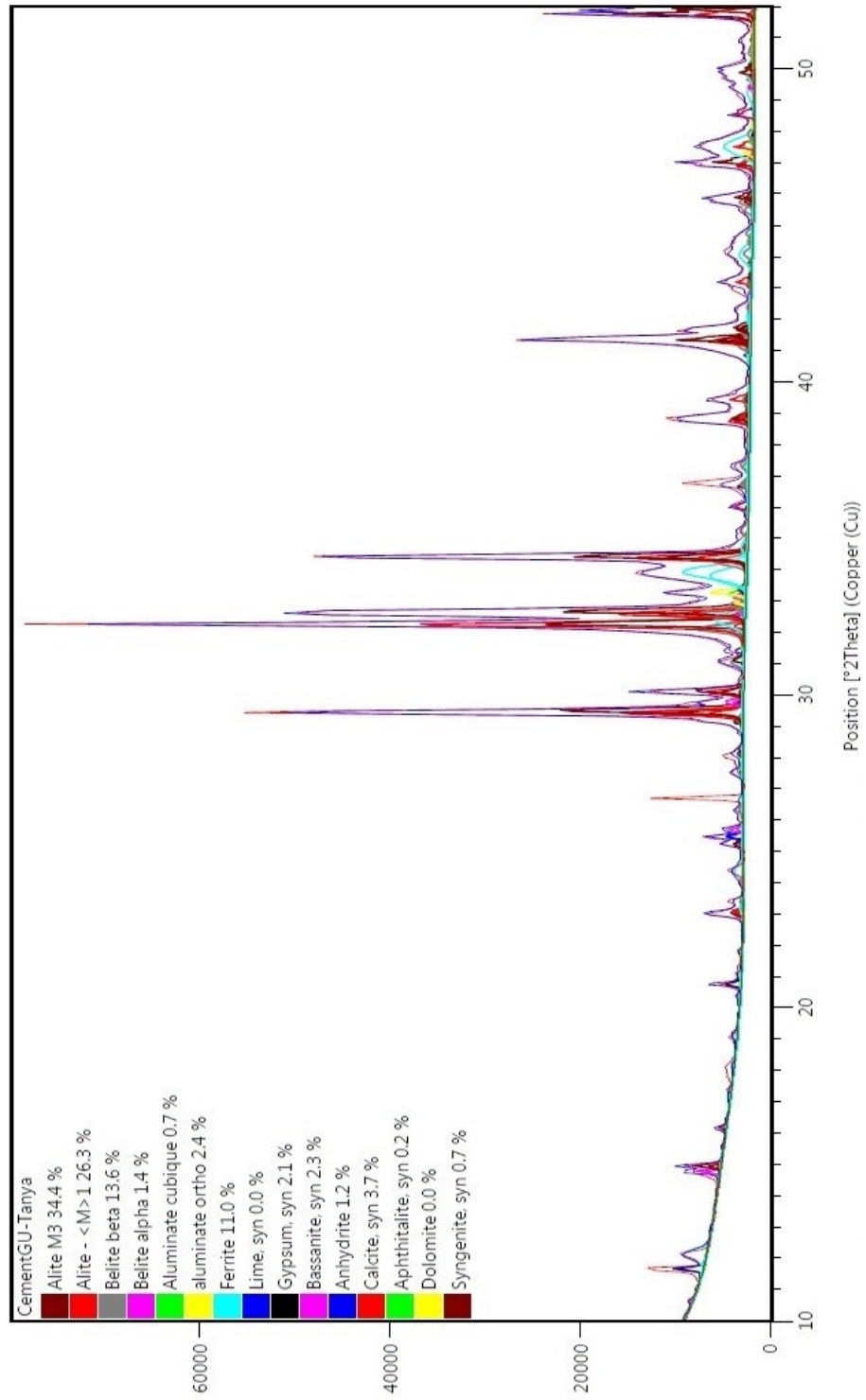


Figure E-1. Analyse du ciment Portland par la méthode Rietveld

ANNEXE-F. ÉVALUATION DES CVK SELON LES EXIGENCES DE LA NORME CSA A3004-E1

Malgré que l'utilisation des CVK comme ajout cimentaire alternatif représente une solution très prometteuse pour la conception de bétons écologiques de haute performance, leur utilisation est limitée à cause de non-conformité aux exigences de la Section 5 de la norme CSA A3001 pour les ajouts cimentaires. Depuis l'année 2008, la norme CSA A3004-E1 (Standard practice for the evaluation of alternative supplementary cementing materials (ASCMS) for use in concrete) permet en outre l'évaluation des cendres volantes des boues de papeterie et leur possible définition comme un ajout cimentaire alternatif.

Le programme expérimental complet de cette phase se déroule en 3 étapes (selon la norme):

- Caractérisation des CVK (analyse physico-chimique et minéralogique);
- Évaluation de l'effet des CVK sur les performances du béton (propriétés du béton à l'état frais et durci, durabilité à long terme);
- Essais in-situ.

Les échantillons des CVK ont été livrés par Kruger Inc. une fois par mois durant l'année 2011 (décembre 2010 – février 2012). En tout, 22 échantillons ont été reçus et testés.

F.1. CARACTÉRISATION DES CVK

F.1.1. Composition chimique et minéralogique

L'analyse chimique des échantillons des CVK a été réalisée par la méthode de fluorescence X. La teneur moyenne en oxydes est montrée sur la Figures F.1. Les oxydes majeurs sont CaO (47 % en moyenne pour l'année 2011), SiO₂ (23,2 %), Al₂O₃ (14,1 %), SO₃ (4,0 %) et la perte au feu (LOI) qui est de 4,13 % en moyenne. Les teneurs en alcalis des CVK sont entre 0,49 et 0,85 % pour K₂O et entre 0,001 et 0,95 pour Na₂O. L'échantillon du 16-02-2011 en contient le plus (Na₂O_{eq} est de 1,51 %), celui du 28-07-2011 en possède le moins (0,32 %). Enfin, la teneur en chlorure varie entre 0,062 et 0,969 %.

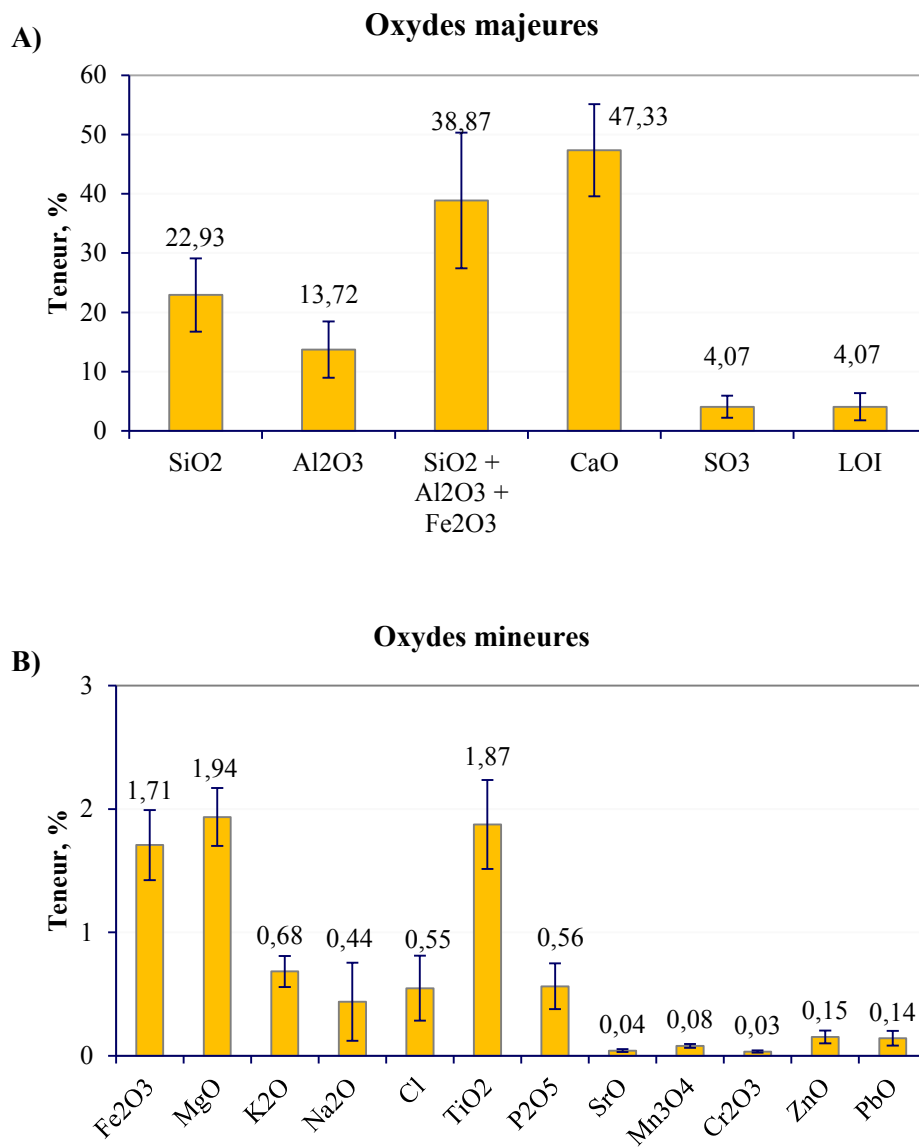


Figure F.1. Teneur moyenne en oxydes majeures (A) et mineures (B) des CVK produites en 2011

La variation de la teneur en oxydes majeures des CVK est présentée sur la Figure F.2. Une nette différence des échantillons estivaux (du 21 juin au 28 juillet 2011) est observée. Leur teneur en CaO est de 31-35 % tandis que celle de tous les autres échantillons est de 46-55 %. La teneur en SiO₂ et Al₂O₃ des échantillons d'été (en moyenne 35 et 22 % respectivement) est au contraire plus élevée par rapport aux autres échantillons (20 et 11 %). En ce qui concerne la teneur en SO₃ qui est limitée par la norme à 5 %, les échantillons de la période du 29 janvier 2011 au 6 avril 2011 et les deux échantillons produits en octobre 2011 (le 17 et le 24 octobre) dépassent cette limite. Dans ce cas l'expansion due à l'attaque sulfatique interne (CSA A3004-C5) doit être déterminé. Il est nécessaire de noter que suite à la collaboration avec les opérateurs de l'usine, la teneur en sulfates ne dépasse pas la limite de 5% dans les CVK produites plus récemment. La valeur de LOI élevée pour certains échantillons des CVK reflète la présence des particules imbrûlées de carbone et de calcite. Cette valeur et celle de SO₃ sont plus basses pour les échantillons d'été (du 21 juin au 10 août 2011).

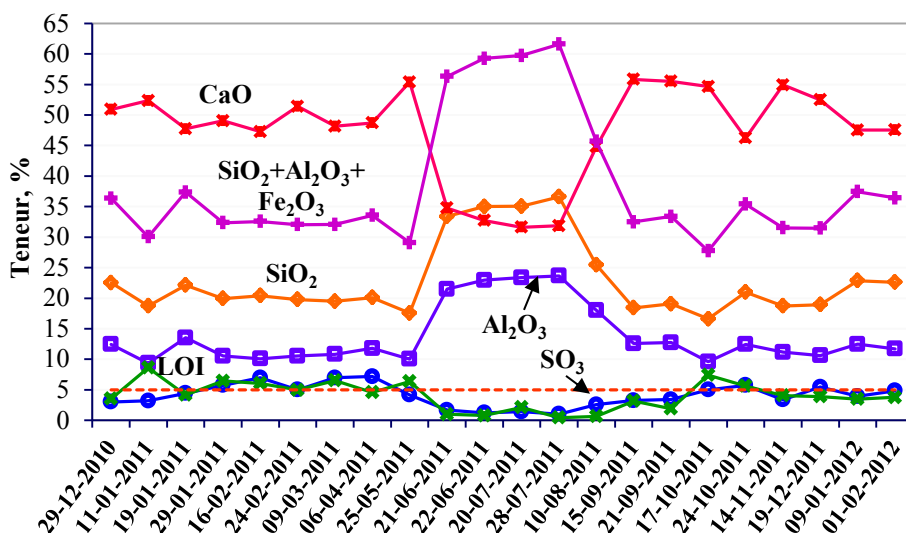


Figure F.2. Variation de la teneur en oxydes majeures des CVK produites en 2011

Quant à la composition minéralogique, les constituants hydrauliques, tels que la chaux libre, l'anhydrite, la calcite, l'aluminat de calcium et le silicate de calcium prévalent dans tous les échantillons sauf ceux d'été. Dans les échantillons du 21 juin au 28 juillet les phases inertes d'aluminosilicates (gehlénite et l'anorthite) et de quartz sont les plus importantes.

F.1.2. Propriétés physiques

La distribution granulométrique des CVK est présentée sur la Figure F.3. En général, les CVK contiennent beaucoup de particules fines. Cependant les échantillons produits en été (du 21 juin au 28 juillet 2011) ont des particules plus grossières que ceux qui ont été produits en hiver (entre 29 décembre 2010 et 24 février 2011). Le pourcentage des particules retenues sur le tamis de 45 μm est de 6-13 % en hiver et 25-45 % en été. La densité des CVK varie entre 2,64 et 3,04 g/cm^3 et semble d'être plus basse pour les échantillons estivaux.

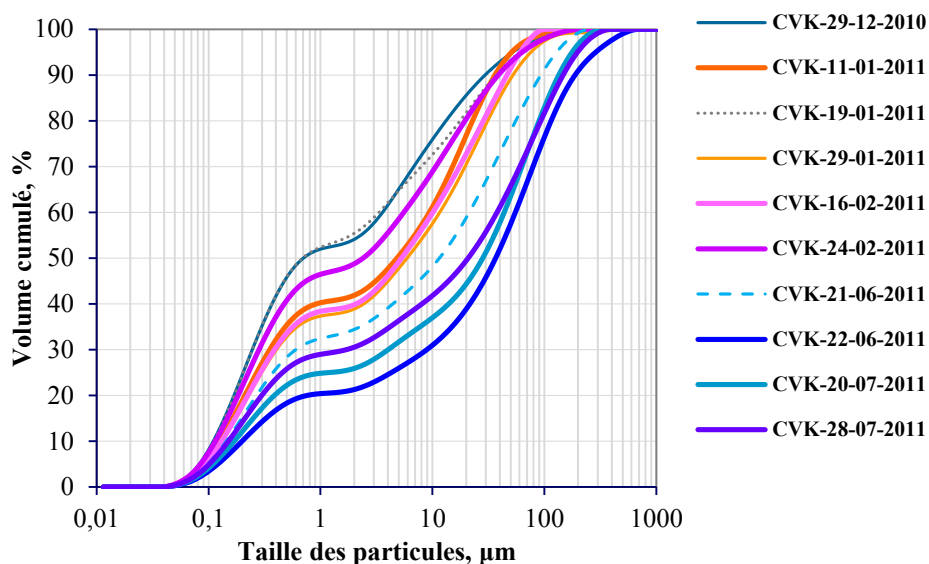


Figure F.3. Distribution granulométrique des CVK produites en 2011

Les tests de l'expansion autoclave ont été réalisés par Ciment Québec selon CSA A3004-B5 avec un taux de remplacement du ciment par les CVK de 20 % par masse. L'expansion autoclave est limitée par la norme CSA A3004-E1 à 0,2 % pour la classe A et à 0,5 % pour la classe B. Deux échantillons (11 et 29 janvier 2011) atteignent la limite pour la classe A. La valeur de l'expansion autoclave est la plus basse pour les échantillons estivaux (0,02-0,03 %).

F.1.3. Activité hydraulique et pouzzolanique

Les méthodes proposées par la norme CSA A3004-E1 pour évaluer la contribution d'un ajout cimentaire alternatif aux propriétés mécaniques ne sont pas applicables dans le cas des CVK. L'indice d'activité des CVK (Chapitre III) a été déterminé selon la norme ASTM C618 avec un taux de remplacement du ciment Portland par les CVK de 20 % par masse. L'indice d'activité est un rapport de la résistance à la compression des mortiers avec 20 % d'ajout cimentaire et 80 % du ciment Portland à celle des mortiers avec 100 % de ciment exprimé en pourcent. L'indice d'activité pour les CVK

produits en 2011 est présenté sur la Figure F.4. La norme ASTM C618 exige l'indice d'activité pouzzolanique $\geq 75\%$ à l'âge de 7 et 28 jours pour toutes les classes de pouzzolanes. Les échantillons des CVK produits en 2011 dépassent les 75 %, sauf trois échantillons d'été (du 22 juin au 28 juillet 2011).

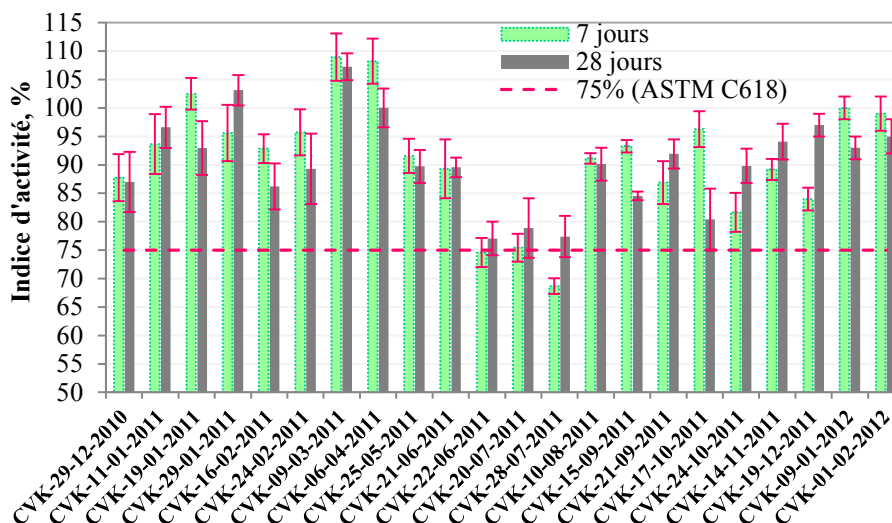


Figure F.4. Indices d'activité des CVK produites en 2011

F.1.4. Uniformité (Chapitre 8 de la norme CSA A3004-E1)

La variation de la finesse Blaine des CVK (entre 29 décembre 2010 et 24 février 2011) dépasse la limite de 10% exigée par la norme (Figure F.5).

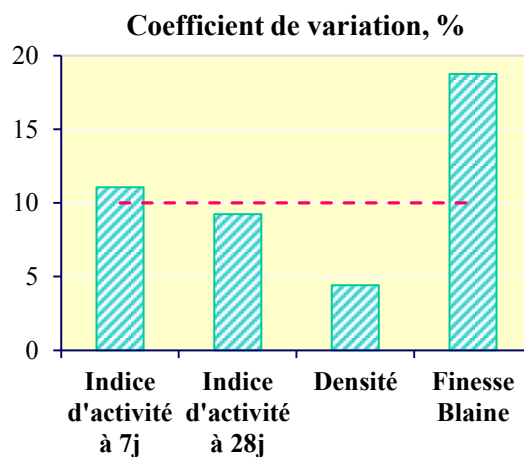


Figure F.5. Coefficient de variation des CVK produites en 2011

F.2. PROPRIÉTÉS DES BÉTONS BINAIRES CONTENANT LES CVK À L'ÉTAT FRAIS ET DURCI

Les essais sur les bétons ont été réalisés avec les CVK du 29 janvier 2011. Les deux rapports eau/liant de 0,40 et 0,70 ont été étudiés. La formulation des bétons et leurs propriétés à l'état frais sont montrées dans le Tableau F.1. Dans les mélanges avec le rapport eau/liant de 0,40 l'affaissement nécessaire a été atteint en ajoutant le superplastifiant à base de polycarboxylate (PCE2).

Tableau F.1. Formulation des bétons et leurs propriétés à l'état frais

	0%CVK		10%CVK		20%CVK		30%CVK	
	0.40	0.70	0.40	0.70	0.40	0.70	0.40	0.70
Rapport e/l	0.40	0.70	0.40	0.70	0.40	0.70	0.40	0.70
Teneur en liant, kg/m ³	400	282	400	282	400	282	400	282
Type du ciment Portland	GU type 10		GU type 10		GU type 10		GU type 10	
Rapport sable/ sable + granulats	0,4		0,4		0,4		0,4	
Taille maximale des granulats, mm	20		20		20		20	
Dosage en SP (PCE2), %	0.110	-	0.135	-	0.180	-	0.195	-
Dosage en AEA, ml/100kg	30	33	32	42	88	54	132	67
Affaissement, mm*	140	230	180	218	180	200	180	190
Teneur en air, %**	6.6	4.6	6.2	4.8	6.5	4.4	5.0	4.6
Température, °C	24.1	22.5	22.5	21.2	24	23.1	24	23.8
Temps de prise initiale	4h51	5h33	4h36	5h32	4h50	5h22	4h28	5h15
Temps de prise finale	6h25	7h57	5h56	7h48	6h14	7h38	6h04	7h35

* Affaissement exigé est de 125-175 mm; ** Teneur en air exigée est de 5-8% pour e/l = 0.4; 4-7% pour e/l = 0.7

En général, une légère accélération de temps de prise initiale et finale a été observée avec l'augmentation du taux de remplacement du ciment par les CVK (Figure F.6). Cependant, les limites exigées par la norme sont respectés dans tous les mélanges.

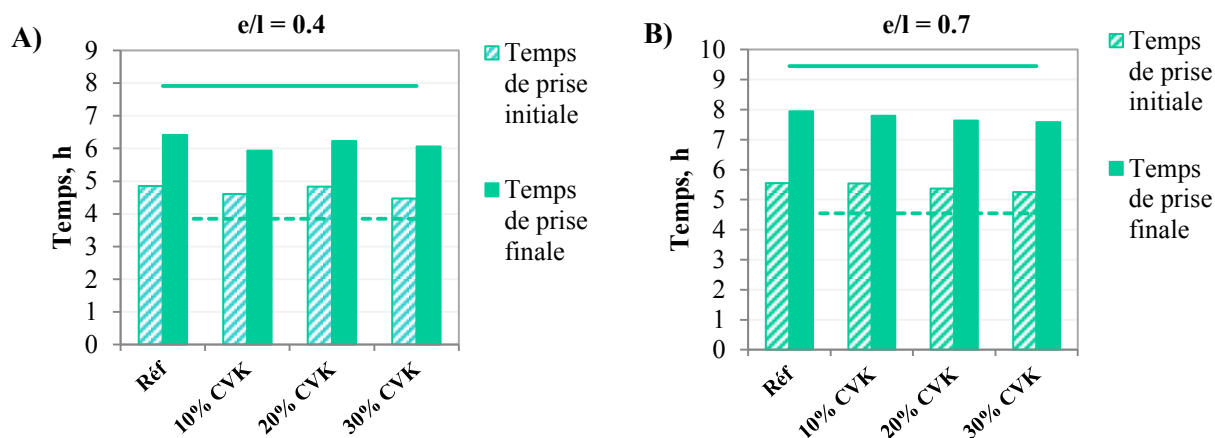


Figure F.6. Temps de prise des bétons avec un rapport e/l = 0.4 (A) et 0.7 (B)

La résistance à la compression des bétons sont présentées sur la Figure F.7. Les exigences pour la résistance mécanique des bétons de différentes classes sont données dans le Tableau 1 de la norme CSA A3004-E1 dépendamment du type d'ajout cimentaire. Dans le cas du rapport eau/liant de 0,40 (béton de Classe I), seuls les bétons avec un taux de remplacement de 10 % satisfont aux exigences pour le type A d'ajout cimentaire alternatif. Les bétons avec un taux de remplacement de 10 et 20 % répondent aux exigences pour le type B d'ajout cimentaire alternatif. Les résistances des bétons avec un taux de remplacement de 30 % sont en dehors des limites exigées. Dans le cas du rapport eau/liant de 0,70 (béton de Classe III) la même tendance est observée.

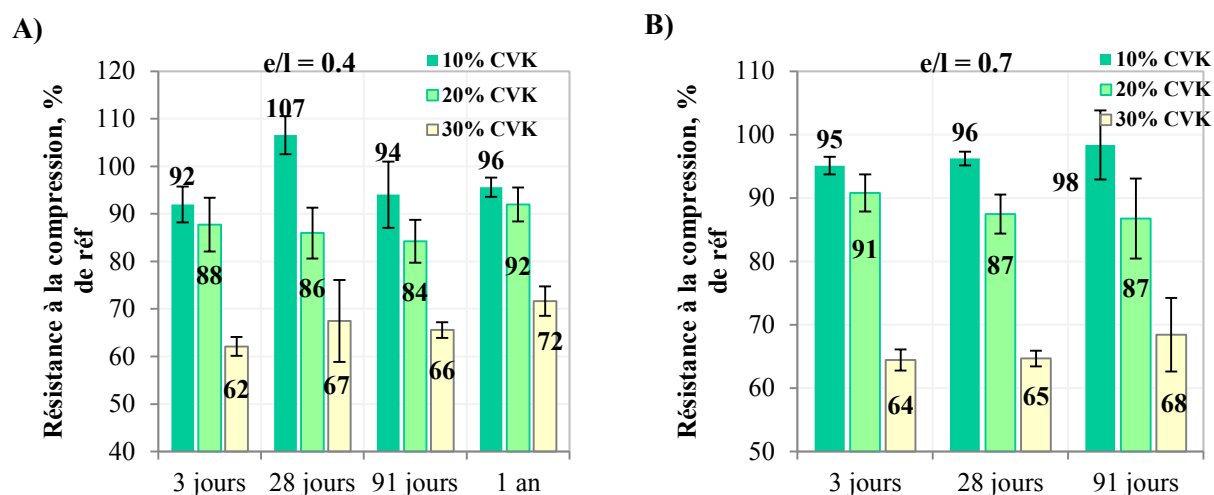


Figure F.7. Résistance à la compression des bétons par rapport à la référence (0% des CVK) avec le rapport eau/liant de 0.4 (A) et 0.7 (B)

Durabilité. Les essais de durabilité réalisés à ce jour (Tableau F.2, Figure F.8) montrent que les CVK satisfont aux exigences de la norme pour les types A et B d'ajout cimentaire alternatif et les bétons de classes I et III.

Tableau F.2. Résultats des tests sur la durabilité des bétons avec e/l = 0.40

	0%CVK	10%CVK	20%CVK	30%CVK	Exigences de la norme
Résistance au gel-dégel (après 300 cycles)					
Facteur de durabilité, %	98	93	97	100	≥ 80
Retrait de séchage (à 56 jours) mesuré selon ASTM C157					
Changement de longueur, %	-0,025	-0,020	-0,025	-0,022	
% de référence		80	100	88	≤ 120 %

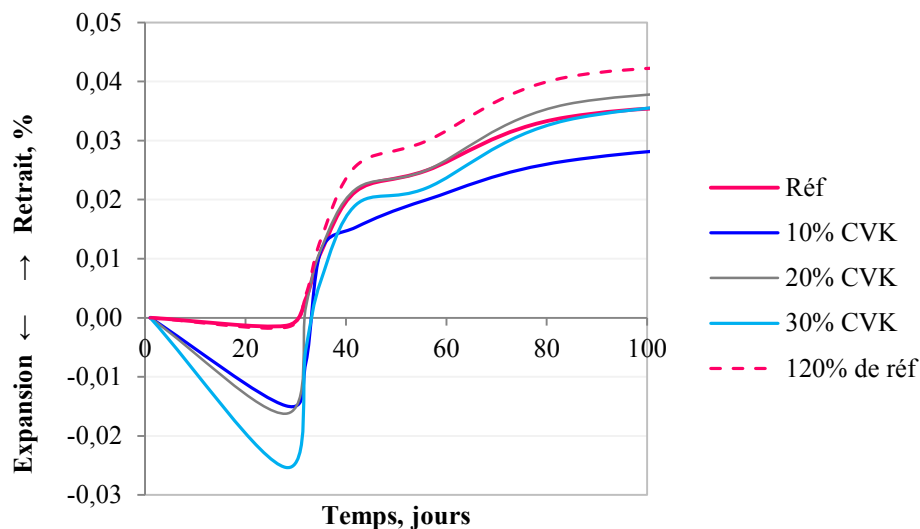


Figure F.8. Retrait de séchage des échantillons de béton avec un rapport $e/l = 0.4$

F.3. CONCLUSIONS

En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques et minéralogiques, les CVK satisfont généralement aux exigences de la norme CSA A3004-E1.

La variation de la finesse Blaine des CVK dépasse les 10 % requis par la norme.

Les cendres estivales contiennent moins de CaO , mais plus de SiO_2 et Al_2O_3 sous forme d'aluminosilicates inertes et de quartz, et de plus grossières particules par rapport aux autres échantillons. Par conséquent, les mélanges avec les CVK d'été développent moins de résistance mécanique.

Les essais sur les bétons réalisés à ce jour mettent en évidence que les bétons avec un taux de remplacement jusqu'à 10 % répondent aux exigences pour le type A d'ajout cimentaire alternatif et ceux avec un taux de remplacement jusqu'à 20 % répondent aux exigences pour le type B.

LISTE DES RÉFÉRENCES

AITCIN P. C. (1986). *Comparative study of the cementitious properties of different fly ashes*. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete: proceedings, second international conference, vol. 1, pp. 91-114.

AITCIN P.-C. (1998). *High-performance concrete*. E. & F.N. Spon, Londres, Angleterre, 591 p.

AITCIN P.-C. (2008). *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. 1st Edition, ed. Taylor & Francis, London (England) and New York (USA and Canada)

AITCIN P.-C., JIANG S., KIM B.-G., NKINAMUBANZI P.-C., PETROV N. (2001). *L'interaction ciment / superplastifiant. Cas des polysulfonates*. Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, vol. 233, pp.87-98.

ASTM C109/C109M-02 (2002). *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C1157 (2003). *Standard Performance Specification for Hydraulic Cement*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C1437-01 (2001). *Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C150 (2004). *Standard Specification for Portland Cement*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C204-00 (2000). *Standard Test Method for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C305 (1999). *Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C311-04 (2004). *Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C311-04 (2004). *Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C618-03 (2003). *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C618-03 (2003). *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

ASTM C778-02 (2002). *Standard Specification for Standard Sand*. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.

BAI J., CHAIPANICH A., KINUTHIA J.M., O'FARRELL M., SABIR B.B., WILD S., LEWIS M.H. (2003). *Compressive strength and hydration of wastepaper sludge ash – ground granulated blastfurnace slag blended pastes*. Cement and Concrete Research, vol. 33, pp. 1189–1202

- BANFILL P., FRIAS M. (2007). *Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge*. Cement and Concrete Research, vol. 37, pp. 184-190.
- BARNEYBACK R.S. JR., DIAMOND S. (1981). *Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars*. Cement and Concrete Research, vol. 11, pp. 279-285.
- BENSTED J., BARNES P. (2008). *Structure and Performance of Cements*. 2nd Edition. Taylor & Francis e-Library.
- CARLES-GIBERGUES A. (1978). *Propriétés hydrauliques des cendres volantes sulfocalciques de Gardanne*. Bulletin de liaison des ponts et chaussées, vol. 93.
- CEMDATA07.2. (2008). CEMDATA. Thermodynamic data for hydrated solids in Portland cement system (CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-Fe₂O₃-MgO-H₂O). In EMPA, Switzerland, [En ligne]. <http://empa.ch/cemdata> (Page consultée en mai 2013).
- CHAIPANICH A., BAI J., O'FARELL M., KINUTHIA J.M., SABIR B.B., WILD S. (2005). *Setting time and heat of hydration of wastepaper sludge ash - ground granulated blastfurnace slag blended cements*. Int. Congress - Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities, pp. 825-834.
- CHATTERJI S. (1995). *Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO*. Cement and Concrete Research, vol. 25, № 1, pp.51-56.
- CHRISTENSEN B.J. (2006). *Significance of Tests and Properties of Concrete & Concrete-Making Materials*. STP 169D. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States, pp. 86-98.
- CSA A3001-A5 (2003). *Portland Cement*, forming part of the CSA A3000 *Cementitious Materials Compendium*, Canadian Standards Association, Etobicoke, Ontario, Canada.
- CSA A3004-B5 (2008). *Test Method for Determination of Autoclave Expansion*. Canadian Standards Association, Toronto, Canada.
- CSA A3004-E1 (2008). *Standard practice for the evaluation of alternative supplementary cementing materials (ASCMs) for use in concrete*. Canadian Standards Association, Toronto, Canada.
- CSA A3004-E1 (2008). *Standard practice for the evaluation of alternative supplementary cementing materials (ASCMs) for use in concrete*. Canadian Standards Association, Toronto, Canada.
- CSA A3004-E1 (2008). *Standard practice for the evaluation of alternative supplementary cementing materials (ASCMs) for use in concrete*. Canadian Standards Association, Toronto, Canada.
- DANNER T., OSTNOR T., JUSTNES H. (2012). *Calcined Marl as a Pozzolan for Sustainable Development of the Cement and Concrete Industry*. Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues: proceedings, Twelfth CANMET/ACI International Conference, vol. SP-289, pp. 357-368.
- DAY R.L., SHI C. (1994). *Influence of the Fineness of Pozzolan on the Strength of Lime Natural-Pozzolan Cement Pastes*. Cement and Concrete Research, vol. 24, №8, pp. 1485-1491.
- DAY, R.L. (1992). *The Effect of Secondary Ettringite Formation on the Durability of Concrete: A Literature Analysis*, Portland Cement Association, 115 p.

- DE WEERDT K., BEN HAHHA M., LE SAOUT G., KJELLSSEN K. O., JUSTNES H., LOTHENBACH B. (2012). *The effect of temperature on the hydration of composites cements containing limestone powder and fly ash*. *Materials and Structures*, v. 45, pp. 1101-1114.
- DE WEERDT K., BEN HAHHA M., LE SAOUT G., KJELLSSEN K.O., JUSTNES H., LOTHENBACH B. (2011a). *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*. *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 279-291.
- DE WEERDT K., KJELLSSEN K.O., SELLEVOLD E., JUSTNES H. (2011b). *Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements*. *Cement and Concrete Composites*, v.33, p. 30-38.
- DESCHNER F., WINNEFELD F., LOTHENBACH B., SEUFERT S., SCHWESIG P., DITTRICH S., GOETZ-NEUNHOEFFER F., NEUBAUER J. (2012). *Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash*. *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 1389-1400.
- DIAMOND S. (1983). *On the Glass present in Low-calcium and High-calcium Flyashes*. *Cement and Concrete Research*, vol. 13, pp.459-464.
- DIAMOND S., ROY D. M., POMEROY C. D. (1981). Hydration Mechanisms of High-lime Fly Ash in Portland-cement Composites. Effects of fly ash incorporation in cement and concrete: proceedings, Symposium N, Materials Research Society annual Meeting, Boston, Massachusetts, pp. 92-101
- DILNESA B.Z., LOTHENBACH B., LE SAOUT G., RENAUDIN G., MESBAH A., FILINCHUK Y., WICHSER A., WIELAND E. (2011). Iron in carbonate containing AFm phases. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 311-323.
- DIVET L., ARNAUD S., DEROBERT X., FASSEU P., FAURE R.-M., LARIVE C., NAQUIN B., OLIVIER G. (2005). *Présentation des techniques de diagnostic de l'état d'un béton soumis à un incendie*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, méthodes d'essai n° 62, Paris, 114 p.
- DIVET L., RANDRIAMBOLOLONA R. (1998). Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase. *Cement and Concrete Research*, v. 28, issue 3, p. 357-363.
- FLATT J., HOUST Y.F. (2001). *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1169-176
- FOURNIER M., GEOFFRAY J.-M. (1978). Le liant pouzzolanes-chaux. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, N° 93, pp. 70-78.
- GARCIA R., VIGIL de la VILLA R., VEGAS I., FRIAS M., SANCHEZ de ROJAS M.I. (2008). *The pozzolanic properties of paper sludge waste*. *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 1484-1490
- GLASSER F.P., KINDNESS A., STRONACH S.A. (1999). Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 861-866.
- GRANDET J., OLLIVIER JP. (1980). *Étude de la formation de monocarboaluminate de calcium hydrate au contact d'un granulats calcaire dans une pâte de ciment Portland*. *Cement and Concrete Research*, vol. 10, pp. 759-770.
- HAMEL R. (2013) Kruger Cogeneration Project. Presentation to the PAPTAC Steam and Steam Power Comity. *In Pulp and Paper Technical Association of Canada*, [En ligne].

- http://www.paptac.ca/ssp-members/PAPTAC_ATPPC-Cogen-Brompton.pdf (Page consultée le 11 avril 2013).
- HEWLETT P.C. (1998). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th Edition, Arnold, London, England.
- INGRAM K.D., DAUGHERTY K.E. (1991). *A Review of Limestone Additions to Portland Cement and Concrete*. *Cement and Concrete Composites*, v. 13, pp. 165-170.
- IPAVEC A., GABROVŠEK R., VUK T., KAUČIČ V., MAČEK J., MEDEN A. (2011). *Carboaluminate Phases Formation during the Hydration of Calcite-Containing Portland cement*. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 1238-1242.
- JARRIGE A. (1971). *Les cendres volantes. Propriétés – Applications industrielles*. Éditions Eyrolles, Paris, France.
- JAVELLANA M.P, JAWED I. (1982). *Extraction of Free Lime in Portland cement and Clinker by Ethylene Glycol*. *Cement and Concrete Research*, vol.12, pp. 399-403.
- JENNINGS H.M., PRATT P.L (1980). *On the Reactions leading to Calcium Silicate Hydrate, Calcium Hydroxide and Ettringite during the Hydration of Cement*. 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, vol. II, pp. 141-146.
- JIANG S., KIM B.-G. ET AÏTCIN P.-C. (1999). *Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility*. *Cement and Concrete Research*, vol.29, pp.71-78
- KHAYAT K. H. (2009). *Technologie avancé de béton*. Notes de cours, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- KIM B.-G., JIANG S., JOLICOEUR C. ET AÏTCIN P.-C. (2000). *The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste*. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 887-893
- KINUTHIA J.M., SABIR B.B., O'FARRELL M., WILD S. (2001). *A preliminary study of the cementitious properties of wastepaper sludge ash ground granulated blast-furnace slag (WSA-GGBS) blends*. *Proceedings of the International Symposium, Recovery and Recycling of Paper*, pp. 93-104.
- KJELLENSEN K.O., DETWILER R.J. (1992). *Reaction kinetics of portland cement mortars hydrated at different temperatures*. *Cement and Concrete Research*, vol. 22, pp. 112-120
- KOBAYASHI Y., SUMI K., KATO E. (1997). *Reaction and sintering for the mixture of kaolin and calcium carbonate below 1000°C*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 105, n°8, pp. 670-674.
- KOSMATKA S. H., KERKHOFF B., PANARESE W. C., NORMAN F., McGRATH R. J. (2003). *Dosage et Contrôle des Mélanges de Béton*. 7e édition, Association Canadienne du Ciment, Ottawa, Ontario, Canada
- KRUGER INC (2009). *Rapport environnemental 2009 de Kruger Inc*. In *Développement durable 2015*, [En ligne]. http://www.sustainability2015.ca/fr/images/media_room/pdf/Kruger-rapport.pdf (Page consultée le 28 mars 2014).
- KRUGER INC (s.d.). *Développement durable 2015*. In *Kruger Inc*, [En ligne]. http://www.sustainability2015.ca/fr/operations_energy_reduction.html (Page consultée le 28 mars 2014).

- KULIK D. (2003-2013). GEMS 2 software. In Paul Scherrer Institut, Switzerland, [En ligne]. <http://gems.web.psi.ch/> (Page consultée en mai 2013).
- KUZEL H.-J. (1996). *Initial Hydration Reactions and Mechanisms of Delayed Ettringite Formation in Portland Cements*. Cement and Concrete Composites, vol. 18, pp. 195-203.
- KUZEL H.-J., POLLMANN H. (1991). *Hydration of C3A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃*. Cement and Concrete Research, vol.21, pp.885-895.
- LEA F. M. (1970). *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3rd Edition, Edward Arnold Ltd., London, England.
- LI S. (2008). Modélisation d'un incinérateur de boues en lit fluidisé en vue de la maîtrise des émissions de NO_x. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, 228 p.
- LOTHENBACH B. (2010). Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Materials and Structures*, vol. 43, pp. 1413-1433
- LOTHENBACH B., WINNEFELD F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 209-226
- LOTHENBACH B., WINNEFELD F., ALDER C., WIELAND E., LUNK P. (2007). *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp. 483-491.
- LOTHENBACH B., WINNEFELD F., ALDER C., WIELAND E., LUNK P. (2007). *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. *Cement and Concrete Research*, v.37, p. 483-491.
- LYNCH J. (2001). *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels. Manuel pratique de caractérisation*. Éditions TECHNIP, Paris, France.
- MACCARTHY G.J., SWANSON K.D., KELLER L.P., BLATTER W.C. (1984). *Mineralogy of Western Fly Ash*. *Cement and Concrete Research*, vol. 14, pp. 471-478.
- MASSAZZA F. (1993). Pozzolanic Cements. *Cement and Concrete Composites*, vol. 15, pp. 185-214.
- MATSCHEI T., LOTHENBACH B., GLASSER F.P. (2007). *The role of calcium carbonate in cement hydration*. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 551-558.
- MEHTA P. K. (1969). *Morphology of calcium sulfoaluminate hydrates*. *Journal of the American Ceramic Society*, vol., 52, n 9, pp. 521-522
- MEHTA P.K. (1976). *Scanning electron micrographic studies of ettringite formation*. *Cement and Concrete Research*, vol., 6, pp. 169-182
- MOZAFFARI E., O'FARRELL M., KINUTHIA J.M., WILD S. (2006). Improving strength development of wastepaper sludge ash by wet-milling. *Cement and Concrete Composites*, vol. 28, p. 144-152
- O'FARRELL M., KINUTHIA J.M., CHAIPANICH A., SABIR B.B., WILD S. (2002). A new concrete incorporating wastepaper sludge ash (WSA). *Challenges of Concrete Construction*, vol.4, p. 149-158

- ODLER I. (1998). Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4th Edition, ed. HEWLETT P.C., Arnold, London, England.
- ODLER I. (2003). Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th edition, Butterworth-Heinemann, pp. 241-297
- OGAWA K., UCHIKAWA H., TAKEMOTO K. (1980). *The Mechanism of the Hydration in the System C3S-Pozzolana*. Cement and Concrete Research, vol. 10, pp. 683-696.
- PAUL M. (2005). Application of the Rietveld method in the cement industry. Microstructure Analysis in Materials Science, [En ligne] <http://www.wv.tu-freiberg.de/mk/bht/Abstracts/paul.pdf> (Page consultée en février 2012)
- PELLETIER-CHAIGNAT L., WINNEFELD F., LOTHENBACH B., LE SAOUT G., MULLER C. J., FAMY C. (2011). *Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker – calcium sulphate binders*. Cement and Concrete Composites, vol., 33, pp. 551-561
- PÉRA J., AMBROISE J. (1998). *Pozzolanic Properties of Metakaolin Obtained from Paper Sludge*. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete: proceedings, Sixth CANMET/ACI International Conference, vol. 2, pp. 1007-1020
- PÉRA J., AMBROISE J. (2001). *Development of Supplementary Cementitious Materials from Paper Sludge*. Industria italiana del cemento, vol. 758, pp.788-797.
- PÉRA J., AMROUZ A. (1995). *Élaboration d'additifs pour le ciment à partir de boues de papeterie*. BLDS - Récents Progrès en Génie des Procédés : Les boues industrielles : traitement, valorisation, vol.9, pp. 25-30
- PÉRA J., AMROUZ A. (1998). *Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge*. Advanced Cement Based Materials, vol.7, p. 49-56.
- PÉRA J., HUSSON S., GUILHOT B. (1999). *Influence of finely ground limestone on cement hydration*. Cement and Concrete Composites, vol. 21, pp. 99-105.
- PRATT P.L., JENNINGS H.M. (1981). *The Microchemistry and Microstructure of Portland Cement*. Annual Review of Materials Science, ed. R.A. Huggins, Annual Reviews, Palo Alto, 11, pp.123-249.
- PRINCE W., EDWARDS-LAJNEF M., AÏTCIN P.-C. (2002). Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste. Cement and Concrete Research, vol. 32, pp. 79-85.
- PRINCE W., ESPAGNE M., AÏTCIN P.-C. (2003). A crucial step in cement superplasticizer compatibility. Cement and Concrete Research, vol. 33, pp. 635-641.
- PRINCE W., ESPAGNE M., P.-C. AÏTCIN (2003). *Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility*. Cement and Concrete Research, vol.33, pp.635-641
- PUERTAS F., SANTOS H., PALACIOS M., MARTINEZ-RAMIREZ S. (2005). Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. Advances in Cement Research, vol. 17, No. 2, pp. 77–89

- RAMACHANDRAN V.S., BEAUDOIN J.J. (2001). Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Principles, Techniques, and Applications. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, U.S.A.
- RAMACHANDRAN V.S., CHUN-MEI Zhang. (1986). *Hydration Kinetics and Microstructural Development in the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ System*. Matériaux et Construction, vol.19, pp. 437-444.
- ROBY J. (2011). *Propriétés de bétons de cendres volantes provenant de l'incinération des boues de désencrage des usines de cogénération*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec
- SAARIO A., YLITALO M., OKSANEN A. (2011). Optimization of Emissions in Industrial Scale Bubbling Fluidized Bed Boiler. In The Optimization Day at Stanford University, [En ligne]. http://www.stanford.edu/group/uq/events/optimization/2011/11-Saario_Ylitalo_Oksanen_Stanford_2011x02x01.pdf (Page consultée le 15 avril 2013).
- SATO T., BEAUDOIN J.J. (2007). *The Effect of Nano-sized CaCO_3 Addition on the Hydration of Cement Paste Containing High Volumes of Fly Ash*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, pp.1-12.
- SCHERER G. W. (2002). *Factors affecting crystallization pressure*. International RILEM Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation
- SPIRATOS N., PAGÉ M., MAILVAGANAM N.P., MALHOTRA V.M, JOLICOEUR C. (2006). *Superplasticizers for concrete*. Québec, Marquis.
- TAYLOR H.F.W. (1997). *Cement chemistry*, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, London, Angleterre.
- THÉBERGE M.-C., GAGNON D., JOLY R., GUAY T. (2005). Projet de cogénération à la biomasse à l'usine Kruger Brompton à Sherbrooke. Rapport d'analyse environnemental. In Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, [En ligne]. <http://www.mddefp.gouv.qc.ca/evaluations/decret/2005/469-2005.pdf> (Page consultée le 11 avril 2013).
- TISHMACK J. K., OLEK J., DIAMOND S. (1999). Characterization of High-Calcium Fly Ashes and Their Potential Influence on Ettringite Formation in Cementitious Systems. Cement, Concrete and Aggregates, vol. 21, N°1, pp. 82–92.
- VEGAS I., URRETA J., FRIAS M., GARCIA R. (2009). Freeze - thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. Construction and Building Materials
- VILLAIN G., THIERY M., PLATRET G. (2007). Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. Cement and Concrete Research, vol. 37, pp. 1182-1192.
- VILLARD E., MOSQUET M., RINALDI D., NARANJO H., LAYE J.-M. (2013). *Mélange fluidifiant pour composition hydraulique*. Demande de brevet. In Google Brevets, [En ligne]. <http://www.google.com/patents/EP2552850A1?cl=fr> (Page consultée le 04 avril 2014).
- WINNEFELD F., LOTHENBACH B. (2010). *Hydration of calcium sulfoaluminate cements – Experimental findings and thermodynamic modelling*. Cement and Concrete Research, vol. 40, pp. 1239-1247

XIE A. (2009). *Characteristics of wastepaper sludge ash and its potential applications in concrete*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec

