



*République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane MIRA de Bejaia  
Faculté de Technologie  
Département de Génie Civil*

# **Mémoire de fin d'études**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie Civil

Option : Structures

## **Thème**

*Influence de l'ajout du métakaolin sur la durabilité  
des pâtes de ciment.*

Réalisé par :

M<sup>elle</sup> LEMAINÉ Kenza

M<sup>elle</sup> KIROUANI Thiziri

Encadré par :

Dr BOUZIDI Mohamed Amin

Membres de jury :

Présidente : Dr ATTIL.S

Examinatrice : Dr AREZKI.S

Promotion 2018 /2019

## **REMERCIEMENTS**

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre gratitude, on adresse toute notre reconnaissance à :

Notre promoteur **Dr BOUZIDI MOHAMED AMIN**, enseignant chercheur à l'université de Bejaia, pour ses judicieux conseils, sa disponibilité et son orientation qui ont contribué à alimenter notre réflexion, qu'il trouve ici témoignage de notre sincère reconnaissance.

A l'ensemble des jurys qui ont accepté d'évaluer notre travail.

A l'ensemble des enseignants du département génie civil de l'université de Bejaia.

A **Mr ZOUBIRI DJAMEL**, technicien du laboratoire de MDC de l'université de Bejaia.

A l'ensemble des techniciens du laboratoire de la cimenterie d'Ain El kebira.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# DEDICACES

Je dédie ce modeste travail marquant de ma vie

A la mémoire de mon cher père Hafid disparu trop tôt. J'espère que dans le monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

A ma famille :

Ma chère mère Louiza, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour et son soutien.

A mes chers frères Nacim, Naim, Youba, Mokrane.

Pour leur appui et leur encouragement.

A mes chères sœurs Sonia et Djidji.

Pour leur encouragement permanent, et leur soutien moral.

A mes cousines Lilouche, Imene, Soumia, Katia, Damia.

A mes tantes Zohra et Sedda.

A mes nièces Nina, Maelice, Melina, Dima.

A Akila, Kenza et tous mes amis.

Thiziri

# DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

## **A mon cher père Rabah**

Quoi que je dise, ne saurai point te remercier comme il se doit. Tu as su m'inclure le sens de la responsabilité et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Je suis très fière d'être votre fille et de pouvoir enfin réaliser, ce que vous avez tant espéré et attendu de moi. Cher père veuillez trouver, dans ce modeste travail, le fruit de vos sacrifices ainsi que l'expression de ma profonde affection. Que Dieu vous protège et vous garde.

## **A ma chère mère Romila**

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que Dieu vous accorde santé, bonheur et longue vie.

## **A mes chères sœurs Souhila, Lynda**

Pour leur encouragement permanent. Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.

## **A mon cher frère Rayane et chère sœur wassila**

Pour toute l'ambiance dont vous m'avez entouré. Puisse Dieu le tout puissant exaucer tous vos vœux.

## **A mon cher fiancé Nabil**

Pour vos soutien moral, ta gentillesse et ton profond attachement et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle. Que Dieu vous protège.

## **A mes copines Dalila, Akila, Thiziri, Yasmina**

Pour votre encouragement permanent et soutien moral, je vous souhaite plus de succès

**Kenza**

# TABLE DES MATIERES

Remerciement	
Dédicaces	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste d'abréviation	
Résumé	
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1 : Recherche bibliographique</b>	
INTRODUCTION.....	3
I.1 Le ciment .....	3
I.1.1 Histoire de ciment.....	3
I.1.2 Définition du ciment.....	4
I.1.3 Les différents types du ciment.....	4
I.1.3.1 Ciment courant (CEM).....	4
I.1.3.2 Ciments spéciaux.....	5
I.1.4 La composition de ciment portland.....	6
I.1.4.1 Les constituants.....	6
I.1.4.1.1 Les constituants principaux.....	6
I.1.4.1.2 Les constituants secondaires.....	7
I.1.4.2 Composition chimique.....	7
I.1.4.3 Composition minéralogique.....	7
I.1.5 Hydratation du ciment.....	8
I.1.5.1 Chronologie d'hydratation.....	8
I.1.5.2 Equation de réaction.....	10
I.1.5.3 Produits d'hydratation.....	11
I.1.5.4 L'hydratation du ciment en présence d'addition pouzzolanique.....	13
I.1.6 Fabrication de ciment.....	14

I.2 Impacts sur l'environnement lié à la production du ciment.....	16
I.2.1 La source de CO <sub>2</sub> dans l'industrie cimentière.....	16
I.2.2 Réduction des émissions de CO <sub>2</sub> dans l'industrie de ciment.....	16
I.3 L'industrie de ciment algérienne.....	17
I.3.1 Consommation énergétique de la production du clinker et du ciment.....	17
I.3.2 Consommation énergétique du groupe GICA.....	17
I.3.3 Quantité d'émission de CO <sub>2</sub> et la production de Ciment.....	18
I.4 Les ajouts minéraux de ciment.....	18
I.4.1 Les ajouts minéraux inertes.....	18
I.4.1.1 filler calcaire.....	18
I.4.1.2 Les fibres.....	19
I.4.2 Les ajouts minéraux actifs.....	19
I.4.2.1 Les fumées de silice.....	20
I.4.2.2 Le laitier de haut fourneau.....	20
I.4.2.3 Les pouzzolanes.....	21
I.4.2.4 Les cendres volantes.....	21
I.4.2.5 Les métakaolins.....	22
I.4.2.5.1 Historique de l'utilisation du métakaolin.....	22
I.4.2.5.2 Définition.....	22
I.4.2.5.3 Fabrication.....	23
I.4.2.5.3.1 Produit de base : la kaolinite.....	23
I.4.2.5.3.2 Les modes d'activation des additions pouzzolaniques....	23
I.4.2.5.3.3 La calcination du kaolin.....	24
I.4.2.5.4 Effet de la présence du métakaolin dans la matrice cimentaire.....	25
I.4.2.5.4.1 L'influence sur l'hydratation.....	25
I.4.2.5.4.2 L'influence sur la résistance mécanique en compression...	26
I.4.2.5.4.3 L'influence sur la durabilité.....	27
I.4.2.5.4.4 Masse volumique.....	27
I.4.2.5.4.5 Porosité.....	28
I.4.2.3.5 Caractéristiques environnementales du métakaolin.....	28
I.4.3 Avantages et inconvénients des ajouts minéraux.....	28

CONCLUSION.....	29
-----------------	----

## **CHAPITRE II : Matériaux et méthodes**

INTRODUCTION.....	31
-------------------	----

II.1 Matériels et méthodes.....	31
---------------------------------	----

II.1.1 Matériaux.....	31
-----------------------	----

II.1.2 Formulation des pâtes de ciment et les éprouvettes de mortier.....	31
---	----

II.1.2.1 Séquence de malaxage.....	32
------------------------------------	----

II.1.2.2 Fabrication des éprouvettes.....	33
---	----

II.1.2.3 Conservation des éprouvettes.....	34
--	----

II.1.3 Attaque Sulfatique.....	35
--------------------------------	----

II.1.3.1 Le sulfate de magnésium $MgSO_4$ .....	35
---	----

II.1.3.2 Préparation de la solution sulfurique et procédure d'essai.....	35
--	----

II.1.4 Broyage des éprouvettes.....	36
-------------------------------------	----

II.1.5 Méthodologie d'étude.....	37
----------------------------------	----

II.1.6 Essais réalisés.....	38
-----------------------------	----

II.1.6.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	38
--	----

II.1.6.2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	38
--	----

II.1.6.3 Essai de compression.....	39
------------------------------------	----

II.1.6.4 Masse volumique.....	40
-------------------------------	----

II.1.6.5 Analyse granulométrique par laser.....	42
---	----

II.1.6.6 Analyse chimique.....	43
--------------------------------	----

II.1.6.7 Infrarouge (IR).....	44
-------------------------------	----

CONCLUSION.....	45
-----------------	----

## **CHAPITRE III : Interprétation et discussion des résultats**

INTRODUCTION.....	46
-------------------	----

III.1 Caractérisation des matières premières.....	46
---	----

III.1.1 Comportement thermique.....	46
-------------------------------------	----

III.1.2 Composition chimique.....	47
-----------------------------------	----

III.1.3 Composition minéralogique.....	48
--	----

III.1.4 Caractérisation physique.....	50
---------------------------------------	----

II.1.4.1 Masse volumique.....	50
-------------------------------	----



II.1.4.2 Composition granulométrique laser.....	51
III.2 Etude de durabilité.....	52
III.2.1 Evaluation de masses.....	52
III.2.2 Evaluation de volume.....	54
III.2.3 Masse volumique.....	56
III.2.4 Aspect visuel.....	56
III.2.5 Résistance mécanique.....	57
III.2.6 Indice d'activité.....	59
III.2.7 Infrarouge.....	60
CONCLUSION.....	64
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>66</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>67</b>
Références bibliographiques	
Annexes	

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Les composants chimiques principaux du ciment portland.....	7
<b>Tableau I.2</b> : Composition minéralogique d'un ciment portland.....	8
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés des phases anhydres du ciment lors de l'hydratation.....	12
<b>Tableau I.4</b> : Le rôle des différents hydrates formés lors de l'hydratation.....	13
<b>Tableau I.5</b> : Consommation énergétique spécifique de la production du clinker et du ciment.....	17
<b>Tableau I.6</b> : Consommation énergétiques du Groupe GICA.....	18
<b>Tableau I.7</b> : Emission de CO <sub>2</sub> de la production de ciment en Algérie.....	18
<b>Tableau I.8</b> : Influence des fillers calcaire sur les propriétés d'un matériau cimentaire.....	19
<b>Tableau I.9</b> : Influence de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires.....	20
<b>Tableau I.10</b> : Influence des laitiers sur les propriétés d'un matériau cimentaire.....	21
<b>Tableau I.11</b> : Influence des Pouzzolanes sur les propriétés d'un matériau cimentaire.....	21
<b>Tableau I.12</b> : Influence des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire.....	22
<b>Tableau I.13</b> : L'ensembles des avantages et inconvénient des ajouts minéraux.....	29
<b>Tableau II.1</b> : Les masses des différents composants des pâtes de ciment.....	32
<b>Tableau II.2</b> : Les essais effectués sur le kaolin et le métakaolin.....	37
<b>Tableau II.3</b> : Essais réalisés sur les éprouvettes.....	38
<b>Tableau III.1</b> : Composition chimique du kaolin et métakaolin.....	47
<b>Tableau III.2</b> : Composition chimique du ciment.....	48
<b>Tableau III.3</b> : Composition minéralogique du kaolin.....	50
<b>Tableau III.4</b> : Composition minéralogique du ciment.....	50
<b>Tableau III.5</b> : Masses volumiques de ciment et de métakaolin.....	50
<b>Tableau III.6</b> : récapitule l'analyse granulométrique de cette poudre.....	51
<b>Tableau III.7</b> : Evaluation de perte de masse des éprouvettes conservées en MgSO <sub>4</sub> .....	53

<b>Tableau III.8</b> : Evaluation d'augmentation de volume des éprouvettes Conservées en MgSO <sub>4</sub> .....	54
<b>Tableau III.9</b> : La masse volumique des éprouvettes à « 0 » jour.....	56
<b>Tableau III.10</b> : La résistance à la compression des éprouvettes avec les différentes substitutions.....	58
<b>Tableau III.11</b> : Indice d'activité.....	60
<b>Tableau III.12</b> : Analyse du spectre IR du ciment hydraté.....	63

# LISTE DES FIGURES

<b>Fig I.1</b> : Degré d'hydratation des phases $C_3S$ , $C_2S$ , $C_4AF$ et $C_3A$ en fonction du temps.....	10
<b>Fig I.2</b> : Formation des produits d'hydratation d'une pâte de ciment Portland en fonction du temps à température ambiante.....	12
<b>Fig I.3</b> : Chaîne de transformation de calcaire et d'argile en ciment.....	15
<b>Fig I.4</b> : Schéma simplifié de la fabrication du ciment avec une mise en avant des flux de $CO_2$ et de matières.....	16
<b>Fig I.5</b> : Les différentes méthodes d'activation.....	24
<b>Fig I.6</b> : Température four flash en fonction du temps.....	25
<b>Fig II.1</b> : Pesée d'eau.....	33
<b>Fig II.2</b> : Pesée de ciment avec métakaolin.....	33
<b>Fig II.3</b> : Malaxage de pâte à ciment.....	33
<b>Fig II.4</b> : Le moule métallique à vide.....	34
<b>Fig II.5</b> : Remplissage des moule.....	34
<b>Fig II.6</b> : Mise en place des éprouvettes à l'aide d'une table à chocs.....	34
<b>Fig II.7</b> : Conservation des éprouvettes dans l'eau.....	34
<b>Fig II.8</b> : Le sulfate de magnésium $MgSO_4$ .....	35
<b>Fig II.9</b> : Emergence des éprouvettes dans la solution d'acide sulfurique.....	35
<b>Fig II.10</b> : Pesée d'éprouvette.....	36
<b>Fig II.11</b> : Mesure d'éprouvette à l'aide d'un Pied à coulisse.....	36
<b>Fig II.12</b> : Réduction en poudre à l'aide d'un mortier.....	37
<b>Fig II.13</b> : Tamisage de la poudre.....	37
<b>Fig II.14</b> : Appareil de thermogravimétrie.....	39
<b>Fig II.15</b> : Système de refroidissement de l'appareil de thermogravimétrie.....	39

<b>Fig II.16</b> : Appareil d'essai de résistance à la compression.....	40
<b>Fig II.17</b> : Acétone.....	41
<b>Fig II.18</b> : Le pycnomètre.....	41
<b>Fig II.19</b> : Pesée du moule à vide.....	42
<b>Fig II.20</b> : Remplissage du moule.....	42
<b>Fig II.21</b> : Arasement du talus.....	42
<b>Fig II.22</b> : Pesée de moule avec ciment.....	42
<b>Fig II.23</b> : Appareil d'analyse granulométrique laser.....	43
<b>Fig II.24</b> : Broyeur.....	43
<b>Fig II.25</b> : Presse.....	43
<b>Fig II.26</b> : Pastille.....	43
<b>Fig II.27</b> : Appareil d'analyse chimique.....	44
<b>Fig II.28</b> : Appareil d'infrarouge.....	44
<b>Fig III.1</b> : Courbe ATD du Kaolin.....	46
<b>Fig III.2</b> : Diffractogramme de kaolin et métakaolin.....	49
<b>Fig III.3</b> : Distribution granulaire du kaolin.....	51
<b>Fig III.4</b> : Distribution granulaire du Métakaolin.....	52
<b>Fig III.5</b> : Evaluation d'augmentation de masse des éprouvettes conservées en MgSO <sub>4</sub> .....	53
<b>Fig III.6</b> : Evaluation d'augmentation de volume des éprouvettes Conservées en MgSO <sub>4</sub> .....	55
<b>Fig III.7</b> : Les éprouvettes avant l'émersion.....	56
<b>Fig III.8</b> : Les éprouvettes après l'émersion.....	57
<b>Fig III.9</b> : Diagramme de résistance à la compression des éprouvettes avec les différentes substitutions de MK.....	58
<b>Fig III.10</b> : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 0 » jours.....	60
<b>Fig III.11</b> : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 7 » jours.....	61

<b>Fig III.12</b> : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 14 » jours.....	61
<b>Fig III.13</b> : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 28 » jours.....	62
<b>Fig III.14</b> : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 56 » jours.....	62
<b>Fig III.15</b> : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 84 » jours.....	62

# LISTE D'ABREVIATION

Notations	Formules chimiques	Noms associés
CH	$\text{Ca(OH)}_2$	Hydroxyde calcique (portlandite)
C <sub>2</sub> S	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Bélite (silicate bi calcique)
C <sub>3</sub> S	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	Alite (silicate tricalcique)
C <sub>3</sub> A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Aluminate tricalcique
C <sub>4</sub> AF	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Aluminoferrite tétracalcique
CSH	$(\text{CaO})_x(\text{SiO})_y(\text{H}_2\text{O})_z$	Silicate de calcium hydraté
-	$\text{SiO}_2$	Oxyde de silicium
-	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Oxyde d'aluminium
-	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Oxyde ferrique
-	CaO	Oxyde de calcium
-	$\text{Ca(OH)}_2$	Hydroxyde calcique (portlandite)
-	MgO	Oxyde magnétique
-	$\text{SO}_3$	Trioxyde de soufre
-	$\text{Na}_2\text{O}$	Oxyde de sodium
-	$\text{K}_2\text{O}$	Oxyde de potassium
-	Cl	Chlore
-	$\text{P}_2\text{O}_5$	Pentoxyde de phosphore
-	$\text{T}_i\text{O}_2$	Dioxyde de titane
-	$\text{CO}_2$	Dioxyde de carbone
-	PAF	Perte au feu
MK	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$	Métakaolin
-	$\text{MgSO}_4$	Sulfate de magnésium
-	$\text{CaCO}_3$	Calcaire
-	$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	Ettringite

**GICA** : Groupe Industriel des ciments Algérien.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**IR** : Infrarouge.

**I<sub>28</sub>** : Indice d'activité de métakaolin à 28 jours.

**ATD** : Analyse thermo différentielle.

**(KWh)** : Unité de quantité d'énergie.

**(Thermie)** : ancienne unité MST de quantité de chaleur =1 million calorie=1.16KWh.

**R<sub>c</sub>** : Résistance à la compression.

**(TEP)** : Unité d'énergie équivalente.

**MV** : Masse volumique.

**MDC** : Matériaux de construction.

**XRF** : X-ray fluorescence.



## Résumé

La recherche d'un liant moins couteux et répondant aux problèmes de durabilité en utilisant des ressources naturelles (kaolin), est devenue une préoccupation majeure pour pallier aux problèmes liés à la fabrication des ciments. Ce travail expérimental a porté sur l'utilisation des matériaux locaux (kaolin de Tamazert de Jijel). A cet effet, nous avons étudié l'effet du métakaolin à base du kaolin calciné sur les résistances mécaniques et les performances de durabilité vis-à-vis des milieux sulfatiques des pâtes de ciments confectionnées. Les résultats ont été analysés et nous avons comparés les deux types de pâte de ciment réalisés avec ajout et sans ajout. L'étude a montré une résistance aux agressions chimiques par rapport aux éprouvettes sans ajout et des propriétés mécaniques (résistance à la compression) proche à celle du ciment pur.

## Abstract

The search for a cheaper binder and responding to sustainability problems using natural resources (kaolin), has become a major concern to overcome the problems of cements fabrication. This experimental work focused on the use of local materials (Tamazert kaolin jijel). For this purpose, we studied the effect of metakaolin based on calcined kaolin on the durability performance with respect to the media Sulphates made from cement paste. The results were analyzed and we compared the two types of cement pastes made with addition and without addition. The study showed resistance to chemical attack compared to non- added specimens and mechanical properties (compressive strength) close to that of pure cement.

## ملخص

أصبح البحث عن موثق أرخص ومعالج لمشاكل متانة الخرسانة باستخدام الموارد الطبيعية (الكاولين)، مصدر قلق كبير للتغلب على المشاكل المتعلقة بصناعة الاسمنت. ركز هذا العمل التجريبي على استخدام الموارد المحلية (كاولين من منطقة تامازرت جيجل)، ولهذا الغرض، قمنا بدراسة تأثير الميتاكاولين على أساس الكاولين المكلس على القوة الميكانيكية وأداء المتانة مقابل البيئات الكبريتات لمعاجين الاسمنت. تم تحليل النتائج وقارننا بين نوعي معاجين الاسمنت المصنوعين بالاضافة وبدون إضافة، وأظهرت الدراسة مقاومة الهجوم الكيميائي مقارنة بالعينات التي بدون إضافة، وخواص ميكانيكية (قوة الضغط) مقاربة للاسمنت النقي.



*Introduction générale*

## INTRODUCTION GENERALE

### Problématique

La durabilité des bâtiments et des ouvrages est une problématique majeure, prise en compte maintenant dans la formulation des bétons et les matériaux cimentaires, qui se fait en fonction des sollicitations environnementales auxquelles ils sont soumis (retrait, ressuage, attaques chimiques agressives ...).

L'un des paramètres qui influe sur la durabilité est l'attaque chimique des eaux de mers et les eaux souterraines provenant des sols alcalins, constituent les plus fréquentes sources de sulfates dans les eaux naturelles, l'attaque de ces agents agressifs en présente le principal risque pouvant affecter la durabilité des structures en béton.

L'autre paramètre, est l'élévation de température au cœur du mortier de ciment qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur au fur du Durcissement du matériau cimentaire au cour du temps, qui est le résultat de réaction d'hydratation exothermiques, faisant intervenir les composants minéraux du ciment (principalement le clinker).

D'autre part la production du clinker (95% en masse des CEMI) nécessite une grande quantité d'énergie, et provoque un dégagement significatif de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. L'augmentation du prix de l'énergie et l'apparition d'écotaxes obligent à appréhender autrement la composition des ciments, tout en maintenant le même niveau de performance.

### Objectifs du mémoire

Pour pallier cette problématique environnementale, économique et spécialement celle de durabilité, une des solutions pouvant être envisagée est l'emploi d'addition minérale en substitution partielle du ciment. de nouveaux produits ont été développés comme le métakaolin , cette addition minérale provient de la calcination d'une argile appelée kaolinite qui est un aluminosilicate à des températures comprises entre 500 et 800 °C , cette calcination provoque une destruction de la structure cristalline du kaolin pour laisser la place à un matériau amorphe comportant un haut degré de réactivité en milieu basique (pouzzolanité) , le métakaolin issu est un matériau possédant un potentiel élevé d'activité pouzzolanique. Le terme pouzzolane est donné donc à toute fine qui réagit avec l'hydroxyde de calcium pour former un composé stable.

## INTRODUCTION GENERALE

Une production et une utilisation du métakaolin à plus grande échelle nécessitent donc une meilleure compréhension des modifications inhérentes à son utilisation dans la matrice cimentaire.

Dans ce mémoire, nous tenterons la valorisation de métakaolin issu de traitement thermique de kaolin de gisement de Tamazert (Jijel), par substitution au ciment.

L'objectif principal de ce travail de recherche est d'étudier la durabilité des ciments contenant du métakaolin comme ajout dont son utilisation mène à :

- ❖ Affiner la taille des pores, et par conséquent diminuer la vitesse de diffusion des sulfates à travers le réseau poreux en comparaison à une matrice cimentaire à base de ciment pur.
- ❖ Une moindre chaleur d'hydratation.
- ❖ Epargne d'énergie.
- ❖ Aller vers un matériau plus économique et possédant les mêmes performances que le ciment.
- ❖ Réduction des émissions de CO<sub>2</sub>.

### Plan de travail

**Introduction générale**, on pose notre problématique

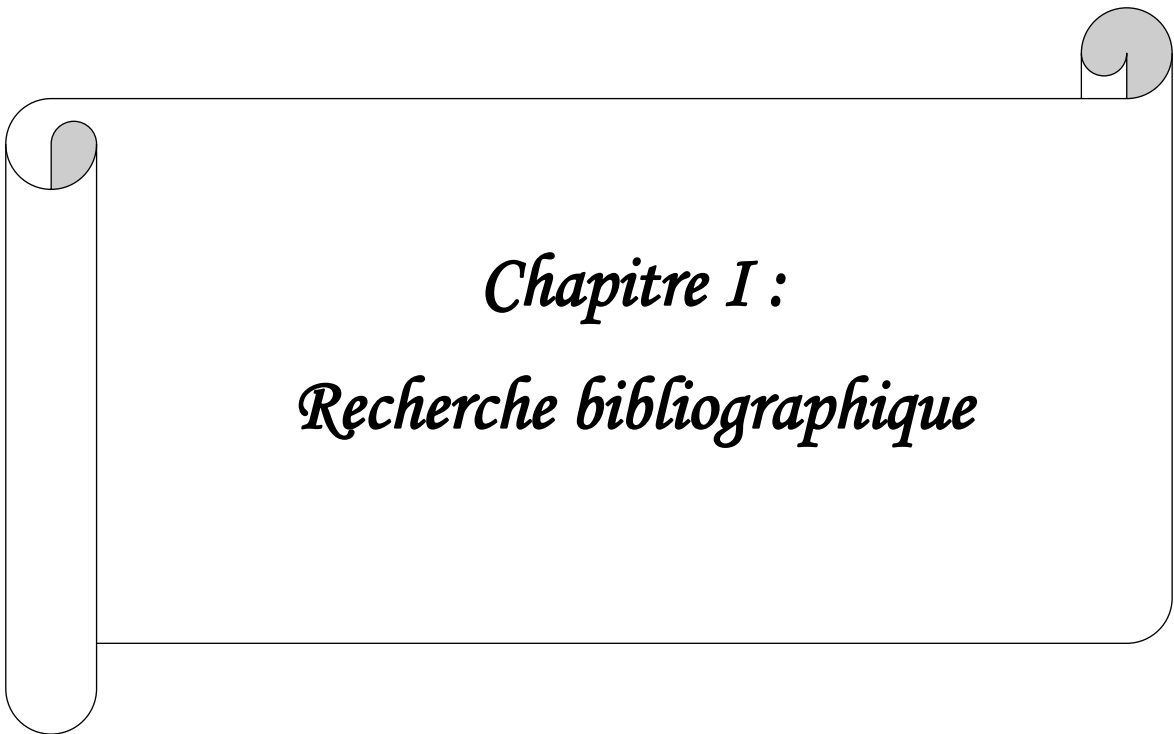
**Le premier chapitre**, est dédié à une recherche bibliographique sur le ciment **en premier lieu** (ces types, sa fabrication, son hydratation, l'impact environnemental lié à sa fabrication, les solutions proposées comme l'utilisation des additions minérales leurs avantages et inconvénients sur le ciment.

En second lieu, on a défini le métakaolin et présenté ses caractéristiques (masse volumique, porosité ...) ainsi les modes de son activation et nous terminerons par quelques études faites sur l'influence de l'utilisation de la pouzzolane sur l'hydratation du ciment, la résistance à la compression et la durabilité des matrices cimentaires.

**Le deuxième chapitre**, présente les méthodes de fabrication des éprouvettes de pâtes de ciment, les différents essais effectués sur ces dernières ainsi la caractérisation du kaolin et métakaolin.

**Le troisième chapitre**, présente les résultats des essais évoqués dans le deuxième chapitre Et leur interprétation pour la valorisation du métakaolin dans les pâtes de ciment.

**Conclusion générale**, on répond aux problématiques posées au départ.



*Chapitre I :*  
*Recherche bibliographique*

## INTRODUCTION

Le premier chapitre de ce mémoire, est consacré au contexte normatif relatif aux compositions minéralogiques et chimiques de différentes phases constituantes les pâtes de ciment, leur processus d'hydratation, ainsi que les plus grands défis rencontrés lors de sa fabrication.

Nous présenterons également quelques connaissances générales sur les différentes additions minérales les plus utilisées, précisément sur celles pouzzolaniques et leur utilisation dans le ciment.

Finalement, nous présenterons une synthèse en se basant sur les différentes études récentes de l'utilisation des pouzzolanes comme ajouts cimentaires.

### I.1 Le ciment

#### I.1.1 Histoire de ciment

Le mot ciment vient du latin «caementum», qui signifie mortier ou liant des maçonneries. Ce sens d'origine a été conservé en s'appliquant à ce que de nos jours nous appelons les liants hydrauliques, c'est-à-dire capable de durcir au contact de l'eau [1]. Depuis des millénaires les Egyptiens puis les romains utilisant des mortiers naturels pour joindre les pierres de leurs constructions [2].

Le ciment ne prit son acception contemporaine qu'au XIX siècle :

- En 1759, l'Anglais John Smeaton produit un mortier aussi dur que la pierre en mélangeant des chaux hydrauliques et des cendres volcaniques.
- En 1817, le Français Louis Vicat découvre les principes chimiques des ciments et définit les règles de fabrication du ciment hydraulique. Il est considéré comme l'inventeur du ciment moderne.
- En 1824, l'Écossais Joseph Aspdin fait breveter le ciment «Portland», obtenu à partir d'un procédé de calcination combinant de calcaire et d'argile dans des fours alimentés au charbon.
- En 1872, Messieurs Dufosse et Henry établirent la première usine de production de ciment portland à Cronfestu [1].

## I.1.2 Définition du ciment

Le ciment est un liant hydraulique constitué de poudres minérales. Il forme une pâte qui fait prise et qui durcit progressivement à l'air par suite des réactions et processus d'hydratation [3]. Il peut être défini comme un mélange d'oxyde basique, CaO, noté C, et d'oxydes acides ou amphotères comme SiO<sub>2</sub>, noté S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, noté A, ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, noté F, en notation cimentaire [4].

Le ciment acquiert sa résistance grâce à des réactions chimiques qui permettent d'établir de très fortes liaisons entre ses constituants [5].

## I.1.3 Les différents types de ciment

Des différents types de ciment sont fabriqués selon leur teneurs en clinker et des autres constituants, dans le but de modifier certaines propriétés de ciment et de proposer une gamme de produits capables de résoudre les différents problèmes qui se posent lors de la réalisation de certains ouvrages, soit en raison des conditions d'environnement, soit pour des raisons de performances mécaniques [6].

### I.1.3.1 Ciment courant (CEM)

Il existe six grands types de ciment courant dont la composition (nature et proportions des constituants) varie en fonction de l'application du matériau par la norme NF 197-1 [4] :

#### ➤ Le ciment portland artificiel (CEM I)

- Composition : 95 à 100 % de clinker, 0 à 5% de gypse.
- Domain d'application : béton armé, béton précontraint, là où une résistance élevée est recherché ainsi qu'un décoffrage rapide.

#### ➤ Le ciment portland composé (CEM II/A ou B)

- Composition :
  - CEM II/A : 80 à 94% de clinker, 6 à 20 % d'autres constituants.
  - CEM II/B : 65 à 79 % de clinker, 21 à 35 % d'autres constituants.
- Domain d'application : béton armé en général, les travaux massifs exigeant une température élevée et les travaux exigeant une résistance initiale élevée.

#### ➤ Le ciment de haut fourneau (CEM III/A ou B ou C) :

- Composition :
  - CEM III/A ou B : 20 à 64% de clinker, 36 à 80 % de laitier de haut fourneau.
  - CEM III/C : 81 à 95 % de clinker, 5 à 19 % de laitier de haut fourneau.

### ➤ **Le ciment pouzzolanique (CEM IV/A ou B)**

- Composition :

CEM IV/A : 65 à 89% de clinker, 11 à 35% d'autres constituants.

CEM IV/B : 45 à 64 % de clinker, 36 à 55 % d'autres constituants.

### ➤ **Le ciment aux laitiers et aux cendres (CEM V/A ou B)**

- Composition :

CEM V/A : 40 à 64 % de clinker, 18 à 30% de laitier, 16 à 30 % de cendres volantes et de pouzzolanes.

CEM V/B : 20 à 38 % de clinker, 31 à 50 % de laitier, 31 à 50 % de cendres volantes siliceuses et de pouzzolanes.

### **I.1.3.2 Ciments spéciaux**

Plusieurs types de ciments spéciaux sont disposés aujourd'hui, présentant des caractéristiques précises et adaptant à des domaines d'emploi qui sont déterminés et soumis à des conditions particulières.

#### ➤ **Ciment prompt** : résulte de la cuisson d'un calcaire argileux, à température modérée (1000 à 1200° C).

- Caractéristique : faible retrait, résistance élevée à très court terme, prise rapide.
- Domaines d'emplois principaux : scellement, béton projetés, moulages, jointement de tuyaux, enduits de façade, étanchéité de parois poreuses, revêtements et enduits résistants aux eaux agressifs, travaux souterrains et travaux à la mer.

#### ➤ **Ciment blanc** : il présente les mêmes caractéristiques que le ciment gris en termes de résistance et de qualité, possède une couleur blanche.

#### ➤ Domaines d'emplois principaux : les bétons architectoniques et les enduits décoratifs.

#### ➤ **Ciment alumineux fondu** : résulte de la cuisson jusqu'à fusion d'un mélange de calcaire et de bauxite, suivie d'une mouture sans gypse à une finesse comparable à celle des CPA.

- Caractéristique : résistance élevée à court terme, rapidité de durcissement, Excellente résistance à la chaleur et à l'abrasion, bonne résistance aux milieux agressifs et acides.
- Domaines d'emplois principaux : ouvrages en milieux agricoles, travaux de réparation et scellement, fours et cheminée, sols résistants aux chocs.

#### ➤ **Ciment maçonné** : résulte d'un mélange à proportions variables de constituants de liant hydraulique (clinker, laitier, pouzzolane, etc.) avec une proportion d'inertes (<50%). Le ration de laitier doit être inférieur à 50% du poids des constituants actifs.



- Caractéristique : temps de début de prise supérieure à 1 heure, l'expansion à chaud ne doit pas dépasser 10 mm
- Domaines d'emplois principaux : travaux de bâtiment, fabrication ou reconstitution de pierres artificielles [7].

### I.1.4 La composition de ciment portland

#### I.1.4.1 Les constituants

##### I.1.4.1.1 Les constituants principaux

- **Le clinker** : est un Produit obtenu par le mélange de matières premières naturelles de composition chimique adéquate. La préparation du cru consiste à mélanger de manière homogène du calcaire (80%) et des minéraux riches en silice et alumine (20%) : l'argile ou le kaolin. Le cru est ensuite calciné à 1450°C pour former le clinker [8].
- **Les fumées de silice** : sont des particules très fines (environ 1µm) qui présentent une très forte teneur en silice amorphe. Elles proviennent de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium [9].
- **Le laitier de haut fourneau** : est un sous-produit de la sidérurgie obtenu de la transformation du minerai de fer en fonte brute. Il est composé principalement de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et FeO [10].
- **Pouzzolanes naturelles ou naturelles calcinées** : les pouzzolanes naturelles sont des produits essentiellement composées de silice, d'alumine et d'oxyde de fer présentant, soit naturellement (lorsqu'elles sont d'origine volcanique), soit après activation thermique [9]
- **Cendres volantes siliceuses ou calciques** : également appelées cendres pulvérisées de combustible, sont des cendres recueillies par des installations de dépoussiérage (électrostatique ou mécanique) des fumées des centrales thermiques à charbon. Elles peuvent être de nature siliceuse ou calcique [11].
- **Schistes calcinés** : ils acquièrent des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques lorsqu'ils sont activés thermiquement. C'est en particulier le cas des schistes houillers brûlés dans les chaudières [9].
- **Les fillers** : ce sont des farines de roches (calcaire ou siliceuse) obtenues par broyage, destinées à remplir les vides laissés par un empilement granulaire [9].

##### I.1.4.1.2 Les constituants secondaires

Les constituants secondaires sont des matériaux minéraux naturels ou des matériaux dérivés du processus de fabrication du clinker ou des constituants définis comme constituants principaux (sauf s'ils sont déjà inclus en tant que constituants principaux du ciment). Ils ne peuvent excéder que 5 % du poids total du ciment ; gypse, anhydrites [9].

## I.1.4.2 Composition chimique

Le clinker est principalement composé de quatre oxydes ; CaO (C), SiO<sub>2</sub> (S), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) [8], (tableau I.1). Il contient aussi des espèces mineures en quantité faibles (de 0.1 à 5% massique) mais qui sont susceptibles de jouer un rôle significatif lors de l'hydratation : magnésium, titane, sodium, potassium, bore, phosphore, manganèse, zinc, chlore, fluor, et strontium [12].

**Tableau I.1 : Les composants chimiques principaux du ciment portland [12].**

Nom	Formule chimique	Abréviation	Proportion massique %
Oxyde de calcium (Chaux)	CaO	C	59-67
Oxyde de silicium (Silice)	SiO <sub>2</sub>	S	17-25
Oxyde d'aluminium (Alumine)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	3-8
Oxyde de fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	0.5-6

## I.1.4.3 Composition minéralogique

Les phases minérales qui composent le ciment portland sont, par ordre d'importance quantitative, des silicates calciques (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S), des aluminates calciques (C<sub>3</sub>A), aluminoferrites (C<sub>4</sub>AF) ciment (tableau I.2). Ces phases sont rarement pures. Elles contiennent des impuretés en faible teneur dans leurs réseaux cristallins [13].

- **Alite ou C<sub>3</sub>S**

L'alite, ou silicate tricalcique (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) pour son équivalent naturel, est le principal constituant du clinker avec une proportion dépassant généralement les 50 -70 %. Ce silicate tricalcique (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) est un néosilicate, il est composé de tétraèdres de silice(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> isolés et liés aux ions Ca<sup>2+</sup> coordonnés octaédriquement. Seuls trois octaèdres sont liés aux ions Si<sup>4+</sup>.

- **Bélite ou C<sub>2</sub>S**

Le silicate dicalcique ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) est la deuxième phase en importance dans les clinkers avec une proportion de 5-25%, Comme l'alite, il possède un polymorphisme très compliqué et encore mal connu. La concentration en ions se substituant au  $\text{Ca}^{2+}$  est plus importante que dans le silicate tricalcique. Les plus communs sont :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

- **Célite ou C<sub>3</sub>A et Ferrite ou C<sub>4</sub>AF**

Aux températures de clinkérisation, les cristaux de silicates de calcium sont entourés par un liquide interstitiel. Ce liquide, après solidification, se compose globalement d'un mélange intime d'une phase riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la célite ou aluminat tricalcique ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) et d'une phase riche en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [8].

**Tableau I.2 : Composition minéralogique d'un ciment portland [14].**

Nom de la phase cristalline	Formule Chimique	Notation cimentiers	(%) massique dans le clinker
<b>Alite (silicate tricalcique)</b>	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$\text{C}_3\text{S}$	50-70
<b>Bélite (silicate bicalcique)</b>	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{C}_2\text{S}$	5-25
<b>Aluminat tricalcique</b>	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{A}$	2-12
<b>Alumino ferrite tétracalcique</b>	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{FeO}_{10}$	$\text{C}_4\text{AF}$	3-5

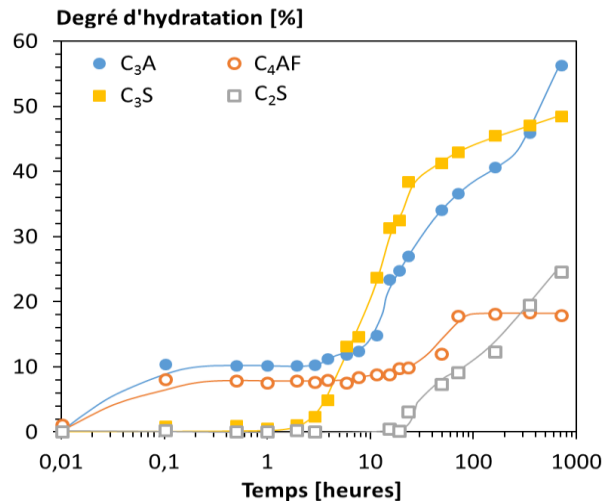
### I.1.5 Hydratation du ciment

#### I.1.5.1 Chronologie d'hydratation

Après contact avec l'eau et suite à des réactions chimiques, la poudre de ciment en état de suspension se transforme en un solide mécaniquement résistant [15].

Les composés anhydres du clinker qui sont solubles se dissolvent et enrichissent la solution en ions (principalement calcium, silicium, aluminium et soufre). Les réactions de dissolution sont des phénomènes exothermiques qui peuvent être suivis par calorimétrie. Schématiquement dans des conditions standards l'hydratation d'un ciment portland comprend 5 périodes [16] :

- ❖ **Période de gâchage** : C'est la dissolution initiale des constituants du ciment. Elle est très Rapide et exothermique. Le  $C_3S$  et le  $C_3A$  des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'étrangéité et des C-S-H (métastables).
- ❖ **Période dormante** : Sa durée est de quelques heures et le dégagement de chaleur est faible. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire, mais les réactions chimiques ont pourtant Commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase (ions calcium, silicates, Hydroxydes et sulfates). Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des Constituants du ciment. Par conséquent, la formation des C-S-H et d'étrangéité se poursuit Lentement et la phase aqueuse devient sursaturée en chaux.
- ❖ **Période de la prise ou d'accélération** : Cette période débute lorsque la concentration en Ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  de la solution devient critique. Cette sursaturation induit la précipitation de la Portlandite qui consomme ces ions. La chute de la teneur en  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  dans l'eau de gâchage Accélère la dissolution de tous les constituants du ciment. Il s'ensuit alors les mécanismes de Dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des Hydrates (étrangéité, portlandite, C-S-H). Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et la pâte devient de plus en plus solide. La Fin de période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.
- ❖ **Période de durcissement** : Les résistances mécaniques se développent et la porosité se Remplit progressivement des C-S-H. Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel de C-S-H. La chaleur dégagée diminue. Le gypse est épuisé, Le  $C_3A$  résiduel réagit avec l'ettringite pour former du mono sulfo aluminat de calcium.
- ❖ **Période de ralentissement** : La diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle des grains de ciment devient de plus en plus lente, par conséquent, les réactions d'hydratation sont Limitées [17].



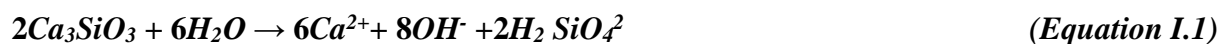
**Fig I.1 : Degré d'hydratation des phases C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF et C<sub>3</sub>A en fonction du temps [18]**

### I.1.5.2 Equation de réaction

Les réactions d'hydratation correspondent à l'ensemble des réactions chimiques se produisant entre le ciment et l'eau. Le processus (réactions successives de dissolution/précipitation) est initié dès lorsque ces deux phases sont en contact. Au cours de l'hydratation, les espèces du ciment anhydres (solubles dans l'eau) se transforment en phases hydratées (très peu solubles). Autrement dit, les phases du ciment anhydre passent en solution dans la phase aqueuse pour donner des ions [19].

#### ➤ Phases silicates

Dès le gâchage, le C<sub>3</sub>S se dissout superficiellement en libérant des ions calcium Ca<sup>2+</sup>, hydroxydes OH<sup>-</sup> et silicates H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [3].



La solution devient rapidement sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté noté CSH qui précipite selon la réaction :



La dissolution du C<sub>3</sub>S, libère plus d'ions calcium et hydroxyde qu'elle n'en consomme. La solution s'enrichit, ainsi en ions Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup>, elle devient sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium. Ce dernier précipitera sous forme de portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) comme suit :



Les produits d'hydratation du C<sub>2</sub>S sont similaires à ceux détaillés précédemment pour le C<sub>3</sub>S. En revanche, son hydratation est généralement plus lente et la teneur en portlandite plus faible.

L'hydratation du C<sub>2</sub>S peut être représentée par l'équation suivante :



### ➤ Phases aluminates

La phase C<sub>3</sub>A est extrêmement réactive en présence d'eau. Elle est responsable du phénomène de « prise éclair » qui conduit à la formation d'aluminates hydratés. L'hydratation du C<sub>3</sub>A est représentée par les équations bilans suivantes [15] :



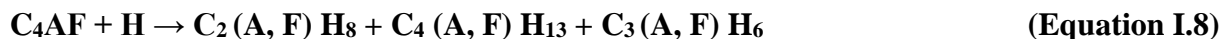
L'équation bilan de la précipitation, après hydratation du C<sub>3</sub>A peut s'écrire :



Ainsi, l'équation bilan en tenant compte des précipitations de sulfoaluminate et d'hydroaluminate exprime l'hydratation du C<sub>3</sub>A en présence de gypse :



La phase C<sub>4</sub>AF adopte le même mécanisme d'hydratation que la phase C<sub>3</sub>A. Les réactions sont cependant plus lentes. En présence d'eau, le C<sub>4</sub>AF réagit comme suit :



### I.1.5.3 Produits d'hydratation

Au final, la pâte de ciment hydratée est formée essentiellement par [20], (Fig I.2) :

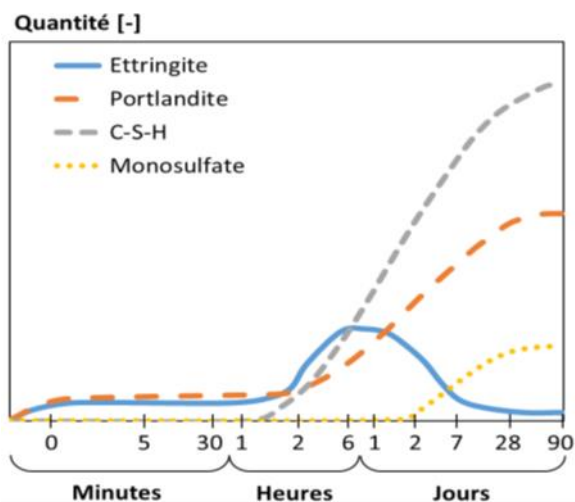
- Les hydrates : silicates de calcium hydraté (C-S-H), portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>), ou CH dans la nomenclature cimentaire), et les sulfo aluminates (AFm et AFt).
- Des grains de ciment anhydres (non hydraté).

## CHAPITRE I : Recherche bibliographique

- Des espaces capillaires (réseau poreux).
- Des bulles d'air.

**Tableau I.3 : Propriétés des phases anhydres du ciment lors de l'hydratation [21].**

Composés	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
<b>Chaleur d'hydratation</b>	Moyenne 500 J/g	Basse 250 J/g	Très élevée 850 J/g	Moyenne 420 J/g
<b>Contribution aux résistances</b>	Rapide (quelques jours)	Lent (semaine)	Très rapide (un jour)	Rapide (quelques jours)
<b>Phases formées</b>	C-S-H, CH	C-S-H, CH	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> (A,F)H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> (A,F)H <sub>13</sub>
<b>En présence de gypse</b>	C-S-H, CH	C-S-H, CH	C <sub>6</sub> AS <sub>3</sub> H <sub>32</sub> , C <sub>4</sub> ASH <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> (A, F)S <sub>3</sub> H <sub>32</sub> , C <sub>4</sub> (A, )CH <sub>11</sub>
<b>En présence de CaCO<sub>3</sub></b>	C-S-H, CH	C-S-H, CH	C <sub>4</sub> ACH <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> (A, F)CH <sub>11</sub>



**Fig I.2 : Formation des produits d'hydratation d'une pâte de ciment Portland en fonction du temps à température ambiante [18].**

**Remarque :**

Le rôle des différents hydrates formés lors de l'hydratation est défini dans le **Tableau I.4**

**Tableau I.4 : Le rôle des différents hydrates formés lors de l'hydratation [20, 22].**

La portlandite(CH)	CSH	Les ettringites primaire	les ettringites secondaires et différée
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procure une basicité aux matériaux cimentaire, par conséquent, assure leurs durabilité vis-à-vis des agents agressifs tels que le sel marin ou encore le CO<sub>2</sub>.</li> <li>• elle ne présente que peu d'importance de point de vue résistance mécanique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Assurent la cohésion entre les composants des matériaux cimentaires et contribuent essentiellement au développement de leurs résistances mécaniques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentent la compacité et la résistance mécanique du béton.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ont un effet direct et indésirable sur la matrice cimentaire dont les conséquences sont la diminution des propriétés mécaniques et la durée de vie à cause de leur importante pression de cristallisation qui engendre une fissuration du béton.</li> </ul>

### **I.1.5.4 L'hydratation du ciment en présence d'addition pouzzolanique**

Les pouzzolanes ne possèdent en elles-mêmes pas de propriétés liantes, mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes.

L'hydratation des ajouts pouzzolaniques est généralement très lente et s'observe dans le long terme, mais la fumée de silice et le métakaolin sont eux très réactifs au jeune âge. Lors de l'hydratation du ciment en présence d'additions minérales de type pouzzolane, une grande quantité d'ions calcium et hydroxyde est consommée. La teneur en portlandite pour ce type de liant est plus petite comparée à celle d'un CEM I. A contrario, la quantité de C-S-H est généralement plus grande pour les ciments avec additions minérales.

En termes pratiques, cette activité liante se traduit par un gain de résistance qui est dû à la formation des silicates de calcium hydratés de deuxième génération qui de leur côté améliorent la compacité de la pâte de ciment contribuant ainsi à l'augmentation de la résistance et de la durabilité des bétons.

Cependant une bonne connaissance de l'addition pouzzolanique est nécessaire pour mieux comprendre son comportement dans la matrice cimentaire.



D'après la norme ASTM C 618 un matériau a la caractéristique d'une pouzzolane

Si :

- sa composition chimique vérifie :  $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3 > 70\%$
- son indice d'activité pour un taux de substitution de **25%** de 25 à 28 jours est supérieur à **67%**.
- Sa teneur en verre donnée par la différence entre les teneurs brutes en silice et en chaux (Silice - Chaux) est supérieure à **34%**.

Les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, la fumée de silice et le métakaolin constituent des ajouts pouzzolaniques actifs. En présence d'eau, ils réagissent avec la portlandite produite par l'hydratation du clinker pour donner des composés hydratés semblables à ceux du ciment. Les réactions pouzzolaniques sont en fonction du pourcentage des ajouts, elles dépendent de la température, de la finesse de broyage et aussi de la composition chimique de ces ajouts. Les ajouts pouzzolaniques étant riches en silice et pauvres en calcium, une solution riche en calcium et de pH élevé provoque la dissolution de la silice selon l'Equation suivante :



La présence de calcium dans le milieu basique de la solution conduit à la précipitation de

C-S H selon l'Eq :



La présence d'alumine fait qu'une partie des atomes de silicium est remplacée par de l'aluminium dans les C-S-H [17].

### I.1.6 Fabrication de ciment

On peut distinguer 5 étapes principales constituant le processus de fabrication du ciment [23] :

- L'extraction des matières premières dans la carrière et son homogénéisation.
- La préparation des matières premières afin de constituer le cru.
- La cuisson aboutissant à la création du clinker.
- Le broyage du clinker et d'additifs pour obtenir le ciment.
- Le stockage et l'expédition des ciments.

Il existe différentes voies pour la production du ciment, la voie humide, la voie semi-humide, la voie semi- sèche et enfin la voie sèche [24].

Pour la fabrication par voie sèche le ciment Portland est fabriqué à partir de produits naturels qui sont extraits de carrières puis concassés, homogénéisés, cuits à très haute température (1450°C) dans un four pour former un clinker après refroidissement jusqu'à (100°C). Le clinker est finement broyé et associé à une faible proportion de gypse pour obtenir le ciment.

Les matières premières utilisées sont composées essentiellement de chaux (CaO), de silice (SiO<sub>2</sub>), d'alumine (AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la chaux est apportée généralement par les roches carbonatées qui représentent 80 % du cru d'alimentation par contre, l'alumine, la silice et l'oxyde de fer sont apportés par des argiles ou des schistes formant approximativement 20 % du cru d'alimentation. L'alumine, l'oxyde de fer, la magnésie (MgO) et des alcalis (Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O) peuvent exister dans les matières premières sous forme d'impuretés, il est nécessaire d'avoir les oxydes suivants : AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et les alcalis dans le mélange pour diminuer la température nécessaire pour la formation de silicate de calcium.

Quand les quantités de ces oxydes ne sont pas suffisantes dans les matières premières, d'autres matériaux comme la bauxite et l'oxyde de fer sont ajoutés pour l'ajustement de la composition [9].



Fig I.3 : Chaîne de transformation de calcaire et d'argile en ciment [26].

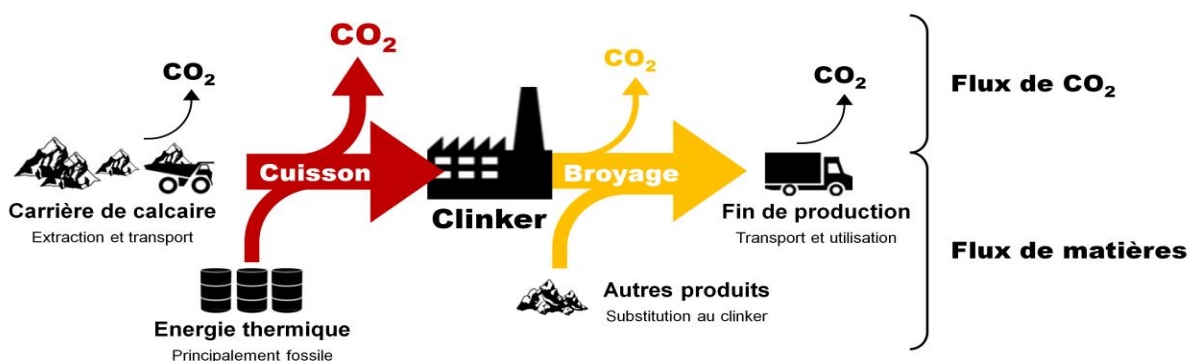
## I.2 Impacts sur l'environnement liés à la production du ciment

La production de ciment est l'un des processus industriels les plus polluants de la planète. L'un des problèmes environnementaux les plus importants de l'industrie du ciment est que 0,73-0,99 tonnes de CO<sub>2</sub> sont émis par tonne de ciment fabriqué, certains chercheurs ont estimé que l'industrie du ciment était responsable de 5 à 7% de toutes les émissions anthropiques mondiales [14].

Les deux principaux impacts sur l'environnement liés à la production du clinker sont :

- La diminution des ressources naturelles par l'extraction en carrière du calcaire et de l'argile pour la confection du cru.
- La pollution par l'émission de CO<sub>2</sub> principalement due à la cuisson du cru.

Ces impacts peuvent être représentés suivant deux flux : un flux de matières et un flux de CO<sub>2</sub> [18].



**Fig I.4 : Schéma simplifié de la fabrication du ciment avec une mise en avant des flux de CO<sub>2</sub> et de matières [18].**

### I.2.1 La source de CO<sub>2</sub> dans l'industrie cimentière

Il existe 2 types d'émissions de dioxyde de carbone dans le procédé de référence de fabrication du ciment et dans l'industrie en générale. Plus de 60% du CO<sub>2</sub> émis par l'industrie cimentière provient de la décarbonatation du calcaire, 40% restantes provient de la combustion des énergies fossiles utilisées lors de la production [12].

### I.2.2 Réduction des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'industrie de ciment

Par conséquent, le ciment apparaît comme un paramètre clé pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, des solutions suivantes peuvent alors être adoptées :

- En améliorant les performances des procédés de cuisson ; utiliser du fuel à faible dégagement en CO<sub>2</sub>, utiliser des combustibles de substitution, capturer et séquestrer le CO<sub>2</sub> émis. [23], [27].
- En obtenons de nouveaux ciments, en ajoutant des additions minérales au clinker au moment du broyage : fillers calcaires, ajouts pouzzolaniques ou ajouts potentiellement hydrauliques. En moyenne, ces ciments avec ajouts pourraient réduire l'énergie consommée lors de leur fabrication [12], et réduire les émissions mondiales dues au clinker d'environ 21% [27].
- En remplaçant une partie du ciment par des additions minérales ou sous-produits industriels pour diminuer leur dosage en clinker [18].

### I.3 L'industrie de ciment algérienne

L'industrie de ciment algérienne présente de formidable perspective de développement tel qu' elle a connu une augmentation considérable de la production nationale de ciment en passant de 17,5 millions de tonnes en 2010 à 25 millions de tonnes en 2017. Cette production est dominée par deux groupes à hauteur de 96 % : la production du groupe GICA est de 13,5 millions de tonnes et LAFARGE 11.1 millions de tonnes [28].

#### I.3.1 Consommation énergétique de la production du clinker et du ciment

La production du clinker et du ciment nécessite une importante quantité d'énergie. Le **tableau I.5** définit la consommation énergétique spécifique de cette production.

**Tableau I.5 : Consommation énergétique spécifique de la production du clinker et du ciment [29].**

	Clinker (thermie / tonne)	Ciment (KWh / tonne)
<b>Consommation énergétique</b>	1.012,89	121
<b>Production (tonne)</b>	9.970.324	12.604.045

#### I.3.2 Consommation énergétique du groupe GICA

Les quantités énergétiques du gaz et d'électricité consommées par le Groupe Industriel des Ciments Algérien définies dans le **tableau I.6**.

**Tableau I.6 : Consommation énergétiques du Groupe GICA [29].**

	Gaz	Electricité	Totale
<b>Consommation (TEP)</b>	1.009.888	1.306,74	1.140.562

### I.3.3 Quantité d'émission de CO<sub>2</sub> et la production de Ciment

La production de ciment en Algérie est une source d'une très grande quantité d'émission de CO<sub>2</sub>. Le **tableau I.7** montre ces quantités pour chaque groupe producteur de ciment en Algérie.

**Tableau I.7 : Emission de CO<sub>2</sub> de la production de ciment en Algérie [29].**

	GICA	LAFARGE	Totale
<b>Emission de CO<sub>2</sub> (Kg CO<sub>2</sub>/ tonne) 10<sup>10</sup></b>	1.23	1.01	2.28

### I.4 Les ajouts minéraux de ciment

Les ajouts minéraux sont des particules fines inertes ou actives, de dimension granulaire inférieure à 80µm, obtenues par broyage fin, récupération des déchets des centrales thermiques ou pulvérisation de certaines roches (calcaire, silice, etc.) [6]. Ils peuvent être substitués partiellement au ciment pour améliorer certaines propriétés d'un béton ou pour lui conférer des propriétés particulières [30].

#### I.4.1 Les ajouts minéraux inertes

Les ajouts minéraux sont considérée comme inertes s'ils n'ont aucune action chimique sur les matrices cimentaires [30].

##### I.4.1.1 filler calcaire

Un filler calcaire est une fine minérale obtenue par broyage d'une roche calcaire de manière à répondre aux critères de conformité de la norme sur les additions minérales calcaires (NF P18-508). Elle est composée majoritairement de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, s'insère dans le squelette granulaire du ciment et permet donc de combler les vides entre les autres particules de dimensions plus importantes du béton (ciment, granulats) [36].

**Tableau I.8 : Influence des fillers calcaire sur les propriétés  
D'un matériau cimentaire [32], [18]**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>• Meilleure ouvrabilité du matériau</li><li>• Demande en eau moins importante</li><li>• Prometteur de durabilité</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Réduction de la résistance mécanique au jeune âge</li><li>• Augmentation du retrait plastique</li></ul>

## I.4.1.2 Les fibres

Les fibres sont des éléments de nature variable, possèdent des caractéristiques et des propriétés diverses [26] :

- dimensions (diamètre, longueur, etc.)
- formes (lisses, ondulés, munies de cônes aux extrémités)
- résistance mécanique (plus précisément la résistance à la traction dont il est connu)

Il existe trois grandes familles de fibres :

- les fibres métalliques : acier, inox, fonte
- les fibres organiques : carbone, polyamide, acrylique
- les fibres minérales : verre, basalte, mica

Grâce à leurs propriétés mécaniques, les fibres, permettent de mieux mobiliser la résistance intrinsèque du béton, de réaliser des pièces minces de grandes dimensions et d'offrir au concepteur une plus grande liberté architecturale. Elles confèrent aux bétons de nombreux atouts :

–la maîtrise de la fissuration.

–un renforcement multi directionnel et homogène.

–un remplacement partiel ou total des armatures passives.

## I.4.2 Les ajouts minéraux actifs

Les ajouts minéraux sont considérés comme actifs s'ils présentent, même partiellement, des propriétés hydraulique ou pouzzolanique en présence du ciment et d'eau [30].

## I.4.2.1 Les fumées de silice

Les fumées de silice sont un sous-produit de l'industrie du silicium et de ses alliages, obtenu dans un four à arc à partir de quartz de grande pureté et de charbon [21]. Elles sont de très fines particules de faible diamètre ( $\approx 0,1 \mu\text{m}$ ), généralement sphériques [31], composées majoritairement de la silice amorphe (94 à 98%) qui est très réactive et son broyage fin accélère la réaction avec la portlandite si elle est homogénéisée correctement avec le liant [21]

**Tableau I.9 : Influence de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires [21].**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accroissement des résistances mécaniques</li> <li>• Affinement de la structure poreuse</li> <li>• Fort indice pouzzolanique (masse de chaux consommée par gramme de pouzzolane)</li> <li>• Diminution des coefficients de diffusion</li> <li>• Diminution du PH et des concentrations en alcalins de la solution interstitielle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Allongement du temps de malaxage afin d'assurer une dispersion homogène de la fumée de silice</li> <li>• Accroissement du retrait endogène</li> <li>• Accroissement de la demande en eau</li> </ul>

## I.4.2.2 Le laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est défini comme un sous-produit de fabrication de la fonte refroidie brusquement avec un jet d'eau qui lui donne une structure vitreuse apte à réagir en présence de l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation du ciment. Les 4 oxydes majeurs d'un laitier sont : CaO (30% à 50% massiques), SiO<sub>2</sub> (27 à 42%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 à 33%), MgO (0 à 21%) et d'autres oxydes en plus faibles quantités [21].

La première production d'un ciment au laitier en Allemagne (1892) puis aux USA (1896) Puis s'est étendue à travers le monde à cause de ses performances mécaniques, de son économie et de sa valeur écologique [32].

**Tableau I.10 : Influence des laitiers sur les propriétés d'un matériau cimentaire [21].**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Affinement de la structure poreuse</li> <li>• Réduction de la chaleur d'hydratation</li> <li>• Diminution de la perméabilité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Retard de prise</li> <li>• Augmentation du retrait endogène</li> </ul>

### I.4.2.3 Les pouzzolanes

Les pouzzolanes sont des substances naturelles ou des substances artificielles, essentiellement composées de silice, d'alumine et d'oxyde de fer, elles sont capables de réagir en présence d'eau, avec l'hydroxyde de chaux pour donner naissance à des nouveaux composés stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes. Les pouzzolanes doivent leur nom aux cendres volcaniques de la région de Pouzzoles, en Italie, dont l'utilisation et les propriétés liantes étaient connues à partir de l'époque romaine.

- **Pouzzolanes naturelles** : sont des substances d'origine volcanique ou des roches sédimentaires, on rencontre : les cendres volcaniques, la pierre ponce, les argiles schisteuses, les opalines, les terres à diatomées calcinées et l'argile cuite [33].
- **Pouzzolanes artificielles** : c'est un produit résultant d'un traitement thermique des roches tel que l'argile, schiste, latérite, bauxite, ayant les propriétés pouzzolaniques de ces dernières [28].

**Tableau I.11 : Influence des Pouzzolanes sur les propriétés d'un matériau cimentaire [34].**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prometteur de durabilité</li> <li>• Meilleures résistances aux attaques sulfatiques</li> <li>• Diminution de la chaleur d'hydratation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminuer les performances mécaniques à court terme</li> <li>• Mauvaise résistance à la fissuration</li> <li>• Retardateur de prise</li> </ul>

### I.4.2.4 Les cendres volantes

Les cendres volantes sont de fines particules résultantes de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Leurs particules ont une forme sphérique avec un diamètre allant de 1 à



150  $\mu\text{m}$  [32]. Elles peuvent avoir des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques. Ces propriétés sont présentées dans les normes NF EN 450 :

–Les cendres de type (V) : cendres siliceuses aux propriétés pouzzolaniques contenant moins de 10 % de CaO.

–Les cendres de type (W), possédant des propriétés hydrauliques et parfois pouzzolaniques [35].

**Tableau I.12 : Influence des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire [21].**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction de la demande en eau</li> <li>• Affinement de la structure poreuse</li> <li>• Réduction de la chaleur d'hydratation et de la température maximale atteinte</li> <li>• Résistance accrue à long terme</li> <li>• Diminution des coefficients de diffusion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variabilité de composition chimique des cendres volantes (réactivité variable)</li> <li>• Retard de prise</li> <li>• Affaiblissement des résistances mécaniques au jeune âge</li> </ul>

### I.4.2.5 Les métakaolins

#### I.4.2.5.1 Historique de l'utilisation du métakaolin

L'utilisation du métakaolin remonte à l'année 1963 lorsqu'il a été intégré dans le béton du barrage Jupia au Brésil. Il est apparu sur le marché de l'Amérique du Nord au milieu des années 1980. La croissance de son utilisation est due aux avantages techniques qu'il confère au béton [37].

#### I.4.2.5.2 Définition

Le métakaolin (MK) est une argile (kaolinite), calcinée à des températures comprises entre 600 et 900°C, la température de calcination dépend du degré de pureté en kaolin utilisé. La réaction de calcination s'effectue selon l'équation ci-dessous :



Le métakaolin est considéré comme un matériau pouzzolanique, c'est-à-dire qu'il réagit en présence de chaux pour former des silicates de calcium hydratés et des silico-aluminates de calcium hydratés [38].

### I.4.2.5.3 Fabrication

#### I.4.2.5.3.1 Produit de base : la kaolinite

La kaolinite est l'élément essentiel du kaolin qui est la matière première des métakaolins artificiels étudiés ici, est une argile naturelle. Elle peut provenir de gisements primaires qui sont issus de l'altération sur place de roches granitiques ou secondaires qui sont obtenus après transport et dépôt de kaolin, postérieurs au processus de kaolinisation. La kaolinite qui en résulte est relativement pure, avec peu d'inclusions d'éléments, comme le fer, le potassium le chrome....

Le kaolin présente alors une granulométrie plus fine. Les plaquettes de kaolinites sont mal cristallisées et sont enrichies en fer structural [39].

#### I.4.2.5.3.2 Les modes d'activation des additions pouzzolaniques

En général, les différents types d'activation peuvent être classés en trois catégories [39], (Fig I.5) :

- **Activation mécanique** : est une technique qui se fait par broyage de l'addition pouzzolanique, afin de rendre les éléments en poudre suffisamment fine, ce qui augmente la finesse et rend la matière plus réactive.
- **Activation chimique** : est une technique qui consiste à incorporer des produits spécifiques dans le mélange cimentaire à l'état frais afin de favoriser la dissolution de l'addition minérale [39]. Dans le cas d'une addition pouzzolanique telle que le métakaolin, il s'agit de la rendre la plus réactive possible pour que l'hydroxyde de calcium, formé lors de l'hydratation du ciment, soit le plus rapidement consommé [37].
- **Activation thermique** : est une technique qui consiste à accélérer les réactions chimiques par l'élévation de la température de cure du matériau incorporant.

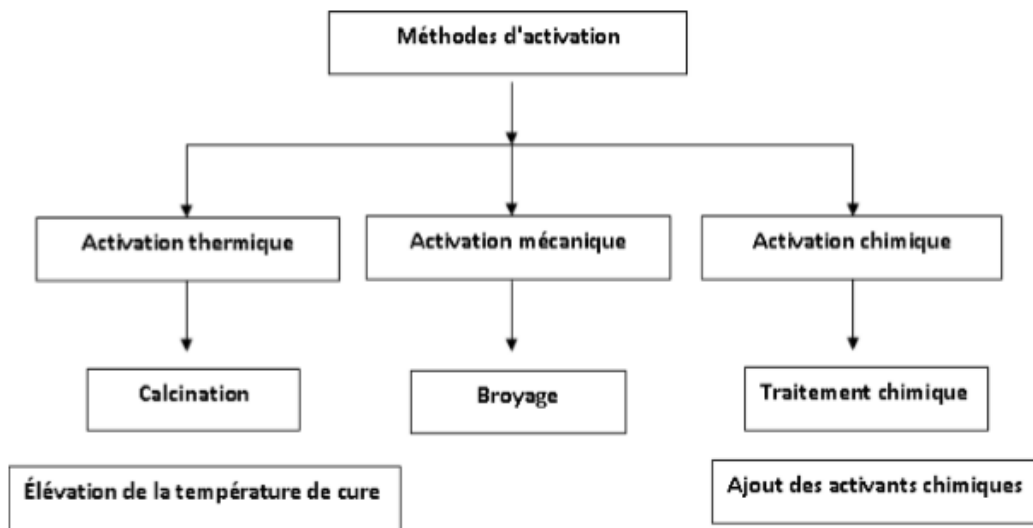


Fig I.5 : Les différentes méthodes d'activation [39].

### I.4.2.5.3.3 La calcination du kaolin

La calcination est un traitement thermique effectué en présence d'air sur des corps solides. Elle entraîne la déshydroxylation qui conduit à une destruction de la structure cristalline initiale de la kaolinite, Elle est utilisée en métallurgie pour transformer les métaux en oxydes ou pour la transformation du calcaire en chaux [37], [40].

#### ➤ La calcination lente

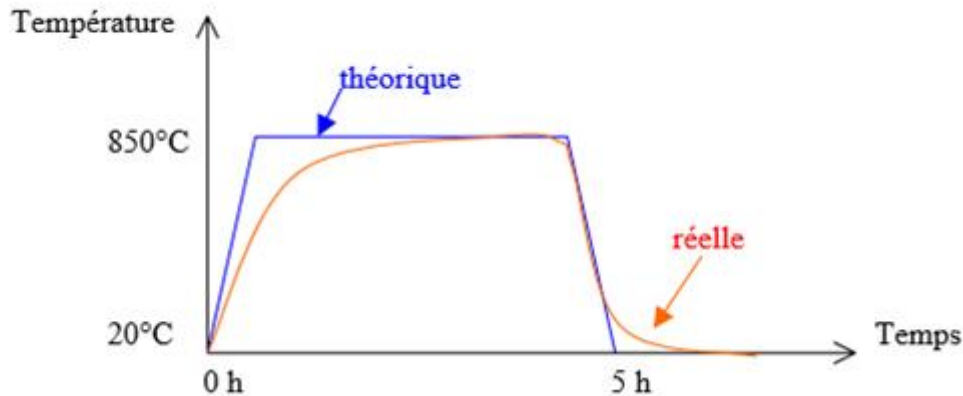
La calcination lente est dite aussi traditionnelle, Le plateau isotherme de température dure en général, plusieurs heures. L'objectif de la calcination est la stabilisation des matériaux par déshydroxylation. Elle apparaît à partir de 550 à 600°C pour la kaolinite chauffée à vitesse normale. Le solide résultant est la métakaolinite dans la calcination lente industrielle, la déshydroxylation est complète après avoir mené lentement l'échantillon à une température suffisamment haute (entre 600°C et 1100°C) pendant une durée suffisamment longue (une voire plusieurs heures) [37], [40].

#### ➤ La calcination flash

La calcination flash est une calcination très rapide d'un solide (elle ne dure que quelques secondes), généralement sous forme fine en suspension dans un gaz. Les valeurs typiques sont des chauffages et refroidissements de l'ordre de 103 à 105 K.s<sup>-1</sup>. Cette technique permet de transformer minéralogiquement ou chimiquement certains produits, pour cela il est à noter

qu'il faut pour chaque produit une tour de calcination différente, adaptée au produit de départ ainsi qu'au produit final.

La représentation de l'évolution de la température en fonction du temps permet d'obtenir l'historique thermique des particules, (**Fig I.6**).



**Fig I.6 : Température four flash en fonction du temps [39].**

Les changements sont cinétiquement bloqués et les produits incomplètement déshydroxylés à cause de la cinétique rapide à haute température qui mène à des transformations qui peuvent partiellement ne pas être terminées. Les propriétés des solides préparés sous ces procédés de chauffage flash, sont différentes de celles de matériaux traités dans des conditions de calcination où l'équilibre chimique et physique a pu être atteint. La calcination flash, à 800°C, a pour effet la déshydroxylation totale ou partielle de la kaolinite ; d'où l'apparition de méta-kaolinite et non de mullite. La rapide élévation de température à l'intérieur des particules, génère une vapeur d'eau qui ne peut pas s'échapper par diffusion : la déshydroxylation a eu lieu plus vite que la libération d'eau. Devenant déformables sous l'effet de la chaleur, les particules vont, se modifier pour libérer les bulles de vapeur d'eau sous pression. Le refroidissement rapide bloque alors toute évolution et conserve l'aspect bulleux des particules, ou aspect troué [39].

### **I.4.2.5.4 Effet de la présence du métakaolin dans la matrice cimentaire**

#### **I.4.2.5.4.1 L'influence sur l'hydratation**

Le métakaolin est considéré comme un matériau pouzzolanique car il possède la capacité de se combiner avec l'hydroxyde de calcium (CH) pour former des hydrates siliceux ou

silicoalumineux. On peut évaluer la réactivité pouzzolanique de métakaolin par la mesure de la quantité d'hydroxyde de calcium consommée.

- [Andriolo et al, 1985], ont utilisé l'essai «Chapelle » pour la comparaison de la réactivité pouzzolanique de différentes pouzzolanes. Les résultats obtenus, ont montré que les métakaolins possèdent une réactivité pouzzolanique supérieure aux autres pouzzolanes testées [41].
- [Frias et al, 2000], ont déterminé le degré d'hydratation des métakaolins (MK) incorporés dans les pâtes de ciment. Les résultats qu'ils ont obtenus, ont montré que la teneur en portlandite diminue en fonction du temps pour les pâtes contenant du métakaolin, et cet effet est particulièrement marqué les premiers jours de cure, du fait des réactions pouzzolaniques précoces [42].
- [Poon et al, 2001], ont étudié le degré d'hydratation de la pâte de ciment contenant des poudres pouzzolaniques. Ce degré d'hydratation est plus élevé pour le mélange contenant 5% de métakaolin que pour des taux de 10% et 20%, et qu'il est meilleur à sept jours [43].
- [Ambroise et al, 1994] et [Zhang et Malhotra, 1995], ont constaté que pour un taux d'incorporation de 10 % en métakaolin, le pic de chaleur dégagée est à son maximum dans les deux premiers jours [44].

#### I.4.2.5.4.2 L'influence sur la résistance mécanique en compression

Le métakaolin utilisé en substitution partielle du ciment Portland, permet d'améliorer les performances mécaniques des bétons et mortiers [40].

- Selon Rouibi.M et al, l'augmentation de la résistance avant sa chute, à un certain âge de conservation dans la solution de sulfate est justifiée par la formation des produits expansifs tels que le gypse, l'ettringite et la brucite. La perte de résistance est la conséquence de la microfissuration engendrée par ces produits expansifs à long terme. La résistance à la compression du mortier témoin (sans ajout) est supérieure à celles des mortiers à base de pouzzolane. Cette chute est due à la pauvreté en portlandite consommée par la réaction pouzzolanique [45].

- Selon **Khelafi et al**, le mortier témoin présente des résistances à la compression meilleure que celles des mortiers à base de la pouzzolane naturelle [45].

### I.4.2.5.4.3 l'influence sur la durabilité

- Selon (Boubekeur.T et Boulekbache.B), l'addition de 10% de la pouzzolane a permis de réduire l'expansion par rapport au ciment de contrôle dans les solutions sulfatique ( $MgSO_4$ ) [46].
- (Lee et al, Ganjian et al, 2005), ont montré que la présence de portlandite serait bénéfique du moment où elle diminue l'action du sulfate de magnésium en permettant sa rétention dans la brucite, donc la quantité résiduelle du magnésium, apte à l'attaque des C-S-H, serait inversement proportionnelle à la quantité de portlandite dans la pâte de ciment. Ce qui nous permet de conclure que la pouzzolane a un effet néfaste face aux attaques de sulfates de magnésium [45].
- D'après Salhi.M et al, la pouzzolane améliore la durabilité des mortiers vis-à-vis des attaques des sulfates. Cette amélioration se traduit par une faible intensité d'étringite, L'ajout des matériaux pouzzolaniques permet de réduire l'effet des attaques chimiques par la réduction de la perméabilité du matériau, de la taille des pores et du pourcentage de  $Ca(OH)_2$  [47].
- Selon Mouli.M et al, l'attaque des bétons par les sulfates entraîne d'ordinaire expansion, la fissuration et la perte de la résistance mécanique attribuables à la formation d'étringite et de gypse [48].

### I.4.2.5.4.4 Masse volumique

La masse volumique apparente des métakaolins varient selon deux facteurs principaux [38] :

- la composition minéralogique de la roche mère.
- processus de fabrication des MK.

Voici quelques résultats de masses volumiques de MK des études faites par quelques chercheurs :

- [Perlot et al, 2007] :  $MV = 2.5 \text{ g/cm}^3$
- [Gruber et al, 2001] :  $MV = 2.5 \text{ g/cm}^3$
- [Courard et al, 2003] :  $MV = 2.54 \text{ g/cm}^3$

### I.4.2.5.4.5 Porosité

Par comparaison aux pâtes pures de ciment, l'incorporation du MK peut induire une augmentation du volume poreux et un raffinement du réseau poreux alors que pour la pâte de ciment sans métakaolin, le volume diminue régulièrement au cours du temps [37].

### I.4.2.5.5 Caractéristiques environnementales du métakaolin

Le métakaolin est considéré comme un éco-matériau qui présente des avantages du point de vue environnemental, car le mécanisme chimique de transformation du kaolin en métakaolin ne produit que la vapeur d'eau. Par contre, la production de ciment dégage une teneur en  $\text{CO}_2$  plus importante. Le  $\text{CO}_2$  engendré lorsqu'on fabrique le ciment provient de deux sources :

- L'émission de  $\text{CO}_2$  liée à la cuisson à très haute température pour réaliser le processus physico-chimique.
- Le phénomène de transformation du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) sous l'effet de la chaleur en chaux ( $\text{CaO}$ ) et en gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ). Plus de 60 % des émissions de  $\text{CO}_2$  lors de la fabrication de ciment proviennent de cette « décarbonatation » [38].

### I.4.3 Avantages et inconvénients des ajouts minéraux

Les ajouts minéraux possèdent des avantages économiques, écologiques et techniques comme ils possèdent aussi des inconvénients, ce qui est présenté dans le **tableau I.13**.

**Tableau I.13 : L'ensembles des avantages et inconvénient des ajouts minéraux [49].**

	<b>Economiques</b>	<b>Ecologiques</b>	<b>Techniques</b>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le cout des ajouts est raisonnable du fait que le ciment est le composant le plus couteux.</li> <li>• La plupart des matériaux susceptibles de remplacer le ciment sont des sous-produits qui demande moins d'énergie, du fait que le ciment est fameux avec sa demande en grande énergie lors de sa fabrication.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La production d'une tonne de ciment libère dans l'atmosphère une quantité de gaz carbonique, de fait, du remplacement des ciments par des ajouts réduit les émissions de CO<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• l'incorporation d'un ajout cimentaire dans le ciment, selon leur type, peut améliorer :</li> <li>• Sa maniabilité</li> <li>• La résistance à la compression</li> <li>• La résistance à la fissuration</li> <li>• L'imperméabilité et la ténacité aux attaques chimiques ainsi permettent une moindre chaleur d'hydratation</li> <li>• Réduire le besoin en eau.</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La distance entre la source des ajouts cimentaires et l'utilisation finale plus le cout du transport, risquent de l'emporter sur leurs avantages économiques potentiels.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les études ont montrées que le transport d'une tonne d'ajouts sur une distance de 1000 Km libère environ 0,022 tonne de CO<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Retarder la prise</li> <li>• Peut Augmenter le retrait endogène</li> <li>• Peut baisser les résistances mécaniques au jeune âge</li> <li>• Peut augmenter la demande en eau</li> </ul>

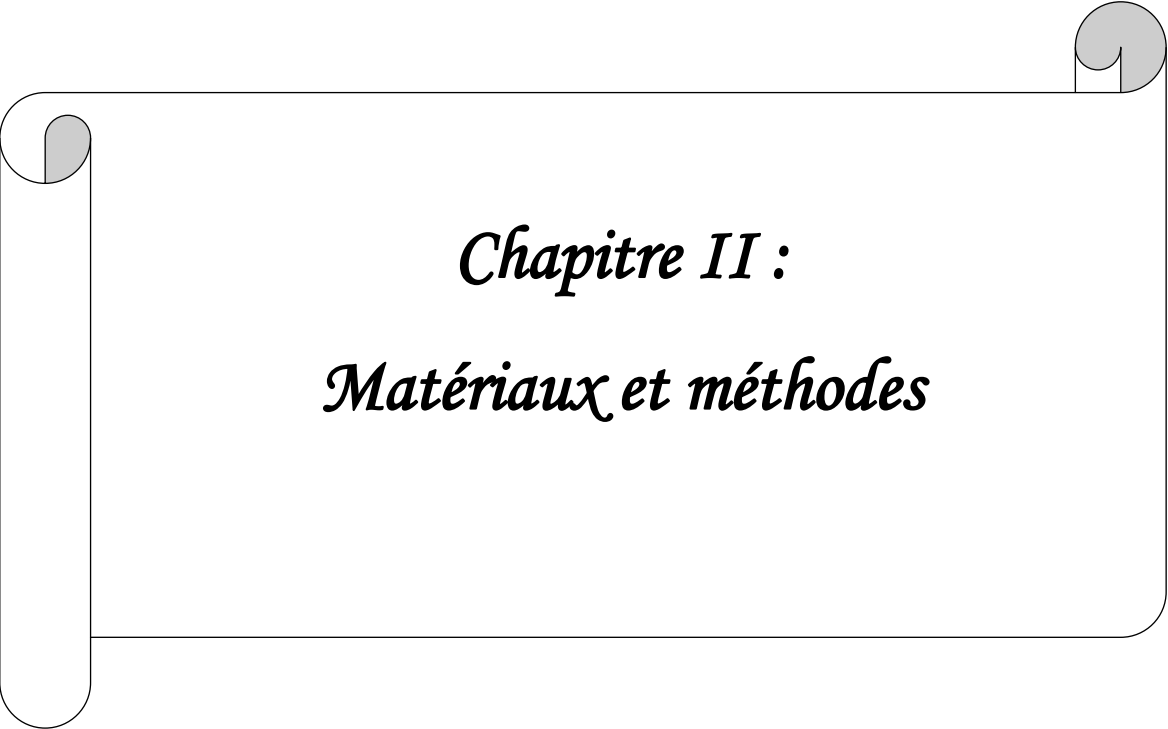
## CONCLUSION

Dans ce chapitre bibliographique on a présenté les points les plus importants sur la composition chimique du ciment et les différentes additions minérales les plus utilisées (laitiers, fumée de silice, fillers pouzzolanes et les fibres) et dans notre cas on s'est basé sur le métakaolin.



Le problème principal que rencontre l'industrie de ciment est son impact négatif sur l'environnement, plusieurs voies peuvent être exploitées pour la diminution de cet impact, l'une de ces voies est le remplacement d'une partie de ciment avec un matériau de substitution, ce matériau doit satisfaire les trois conditions qui suit :

- Economique : le matériau de substitution ne doit pas coûter plus cher que le ciment
- Environnemental : il peut diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>
- Mécanique : il doit avoir une influence modérée sur la résistance
- Rhéologique : l'influence sur les propriétés rhéologiques liées à son utilisation doivent rester compatible avec les caractéristiques attendues (viscosité, stabilité). A partir des conditions énoncées ci-dessus, on peut envisager l'emploi du métakaolin comme un matériau de remplacement d'une partie de ciment. Le métakaolin est connu comme un produit plus fin que le ciment, il présente en outre l'avantage d'avoir un effet pouzzolanique. Outre ses propriétés pouzzolaniques et sa disponibilité sur le marché, le métakaolin possède des propriétés environnementales intéressantes puisque sa production ne conduit qu'à l'émission d'une faible quantité de CO<sub>2</sub>.



*Chapitre II :*  
*Matériaux et méthodes*

### INTRODUCTION

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la présence du métakaolin sur les propriétés des ciments, nous avons tenu à détailler les matériaux et méthodes utilisés.

Il a été nécessaire de définir en premier lieu les matières premières et de détailler la procédure de manipulation réalisée (confection, malaxage, conservation des éprouvettes et préparation de la solution d'acide sulfurique).

En second lieu, une série d'analyses chimiques (IR), essais physiques (MV) et mécaniques (essais de compression) ainsi la caractérisation de la matière première par ; DRX, fluorescence X, granulométrie laser, ATD et des essais pour qualifier les grandeurs de durabilité spécifiques telles que les attaques sulfuriques externes, ont été effectués aux différents laboratoires de recherche.

### II.1 Matériels et méthodes

#### II.1.1 Matériaux

##### ➤ Le ciment

Le ciment utilisé dans cette étude est un CEMI 52.5 R de la société des ciments d'Ain El Kebira.

##### ➤ Le métakaolin

Le métakaolin utilisé dans cette étude est issu du traitement de kaolin qui est extrait du gisement de Tamazert situé au Nord-est de l'Algérie dans la Daïra d'El-Milia (wilaya de Jijel), ce dernier provient de l'altération des roches feldspathiques et potassique, par les eaux de mer et atmosphériques.

##### ➤ L'eau de gâchage

L'eau utilisée pour la confection des éprouvettes est celle du robinet du laboratoire MDC de l'université A-Mira Bejaia.

#### II.1.2 Formulation des pâtes de ciment et les éprouvettes de mortier

Les pâtes de ciment ont été utilisées pour la caractérisation microstructurale et pour éviter que les analyses soient perturbées par les granulats.

Dans notre étude on a réalisé des éprouvettes avec quatre taux de substitution en métakaolin (5%, 10%, 15%, 20%) et des éprouvettes témoins avec du ciment pure pour les échéances suivantes (0, 7, 14, 28, 56, 84 jours) selon la norme **ASTM C 267 [50]**, ces dernières sont de

forme cylindrique de hauteur et diamètre variable. Pour cela on a pesé nos matériaux comme suit :

- Pour la masse du métakaolin à remplacer dans le ciment on a utilisé quatre taux de substitution (5, 10, 15, 20).
- Pour la masse du ciment, on a soustrait la masse du métakaolin de la masse nécessaire à la formulation du témoin.
- Pour l'eau de gâchage on s'est basé sur le rapport E/C=0.5, selon la norme **EN 196-1 [51]**

Les éprouvettes préparées avec le ciment d'un taux de substitution de 0, 5, 10, 15 et 20% de MK en masse de ciment furent dénommés M0, M5, M10, M15 et M20 respectivement. Les résultats des masses trouvées sont présentés dans le **tableau II.1**

**Tableau II.1 : Les masses des différents composants des pâtes de ciment**

<b>Indicatif</b>	<b>Taux de métakaolin (%)</b>	<b>Masse de ciment (g)</b>	<b>Masse d'eau (g)</b>	<b>Masse de métakaolin (g)</b>
<b>M0</b>	0			0
<b>M5</b>	5			2.5
<b>M10</b>	10	50	25	5
<b>M15</b>	15			7.5
<b>M20</b>	20			10

### **II.1.2.1 Séquence de malaxage**

Tout d'abord on a pesé les constituants anhydres, puis on a homogénéisé parfaitement le ciment avec le métakaolin conformément à la norme **EN 196-7[52]**.

On a introduit l'eau dans le récipient (**Fig II.1**), on a versé le mélange ciment métakaolin dans l'eau et on a démarré le malaxage manuel immédiatement pendant 3 minutes tel que le 1<sup>er</sup> malaxage de 1mn et 30s est à faible vitesse (**Fig II.3**), le mélange est arrêté pour décoller tous le mortier qui adhère aux bords de récipient le malaxage est ensuite repris 1mn et 30s à grande vitesse de façon à avoir un échantillon homogène suivant la norme **EN 196-1 [51]**.



**Fig II.1 : Pesée d'eau**



**Fig II.2 : Pesée de ciment avec métakaolin**



**Fig II.3 : Malaxage de pâte à ciment**

### II.1.2.2 Fabrication des éprouvettes

Après le malaxage, l'échantillon obtenu est ensuite placé en trois couches dans un moule métallique de forme cylindrique de 2.4\* 3 (cm) (**Fig II.4**). Conformément à la norme **EN 196-1 [51]**, la mise en place est réalisée par l'intermédiaire d'une table à chocs, chaque couche subissant 60 chocs normalisés pour un bon serrage (**Fig II.5, II.6**), les éprouvettes sont alors recouvertes de film plastique pour éviter l'évaporation de l'eau et conservées dans une étuve où la température est réglée à  $20 \pm 2$  °C.



**FigII.4 : le moule métallique à vide**



**FigII.5 : Remplissage des moules**



**FigII.6 : Mise en place des éprouvettes à l'aide d'une table à chocs**

### II.1.2.3 Conservation des éprouvettes

Après vingt-quatre heures de confection, on a démoulé, marqué ensuite conservé les éprouvettes dans des bacs d'eau recouverts avec un film plastique pendant vingt-huit jours dans l'étuve à température de  $20 \pm 2$  °C, afin d'éviter toute perte d'eau, et de garantir le déroulement normal du processus d'hydratation de ciment (**Fig II.7**),[51].



**Fig II.7 : Conservation des éprouvettes dans l'eau**

### II.1.3 Attaque Sulfatique

Selon la norme ASTM C 267 [50], la résistance aux agressions chimiques des éprouvettes immergées dans les solutions de sulfate de magnésium sera évaluée physiquement (l'augmentation de masse et de volume) et visuellement (effectuer une comparaison à partir des photos numériques).

#### II.1.3.1 Le sulfate de magnésium $MgSO_4$

Le sulfate de magnésium utilisé est produit par la société Fisher Scientific Labosi avec un degré de pureté de 99%, (Fig II.8).

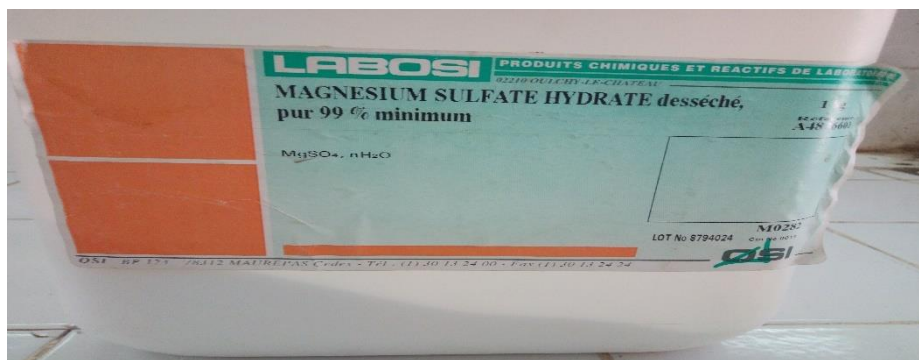


Fig II.8 : Le sulfate de magnésium  $MgSO_4$

#### II.1.3.2 Préparation de la solution sulfurique et procédure d'essai

Avant d'être soumises à l'attaque sulfurique, les éprouvettes seront pesées pour déterminer leurs poids initial avant l'attaque chimique, puis immergées dans les solutions avec une concentration équivalente de 8.5 g/l de  $MgSO_4$  qui sont de leur part préparées dans des récipients résistant aux sulfates à une température ambiante  $20 \pm 2^\circ C$ . Les échantillons sont alors disposés et espacés de 2 cm et recouverts d'environ 2 cm de solution (Fig II.9).



Fig II.9 : Emergence des éprouvettes dans la solution sulfurique

Après l'attaque chimique et à l'échéance considérée, les éprouvettes seront pesées avec une balance de précision de 0.01g et mesurées (hauteur, diamètre) avec un Pied à coulisse après les avoir nettoyées trois fois avec l'eau de robinet pour éliminer le mortier altéré et laissées sécher pendant 30 min, (**Fig II.10, II.11**). Cette opération de mesure des pesées sera effectuée aux échéances 7, 14, 28, 56 et 84 jours.

La solution doit être renouvelée chaque semaine.

- L'évaluation physique s'effectuera en mesurant l'augmentation de masse des échantillons de la manière suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = [(M1 - M2)/M1] \times 100$$

Où : M1 est la masse de l'éprouvette avant immersion

M2 est la masse de l'éprouvette nettoyée et séchée après immersion.

- L'évaluation visuelle s'effectuera en comparant à partir des photos numériques entre l'état de chaque échantillon avant et après l'attaque chimique.



**Fig II.10 : Pesée d'éprouvette**



**Fig II.11 : Mesure d'éprouvette à l'aide d'un Pied à coulisse**

### II.1.4 Broyage des éprouvettes

Après avoir enlevé les éprouvettes aux échéances 7, 14, 28, 56, 84 jours de la solution et celles de 0 jour de l'eau, et les laisser sécher. Elles sont broyées à l'aide d'un mortier en faisant des mouvements rotatifs (**Fig II.12**), puis passées dans un tamis de 125µm (**Fig II.13**), afin de les réduire en poudre, pour l'essai d'Infrarouge.





**Fig II.12 : Réduction en poudre  
À l'aide d'un mortier**



**Fig II.13 : Tamisage de la poudre**

### II.1.5 Méthodologie d'étude

La caractérisation du kaolin et du métakaolin utilisés dans notre étude ainsi que les différents essais effectués sur les éprouvettes sont réalisés par des essais divers comme les montre les **tableaux II.2, II.3** respectivement.

**Tableau II.2 : Les essais effectués sur le kaolin et le métakaolin**

Matériaux	Essais
Kaolin	Analyse granulométrique laser
	ATD
	DRX
Métakaolin	Analyse granulométrique laser
	DRX
	Fluorescence X

**Tableau II.3 : Essais réalisés sur les éprouvettes**

<b>Essais</b>	
<b>Poudre de pate de ciment à l'état durci</b>	Infrarouge
<b>Eprouvette</b>	Résistance à la compression

## **II.1.6 Essais réalisés**

### **II.1.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, qui permet de déterminer les cristaux présents dans l'échantillon ainsi que les espèces anhydres et les hydrates.

Dans l'étude suivante, la DRX est effectuée sur des poudres à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical. La totalité des analyses ont été réalisés de 0 à 90° (2°θ) sur des poudres de pâte, en passant à 125 μm.

Les échantillons en poudre sont disposés sur des porte-échantillons standards, de sorte à avoir une surface bien plane afin de respecter le plan (0) de la plaquette pour une détection des rayons diffractés.

Les phases minérales sont reconnues en analysant les diffractogrammes à l'aide d'un logiciel X'PertHighScore Philips analytical. Le logiciel cherche dans la base des données, les fichiers les plus proches du diafractogramme. Le choix final des fichiers à retenir se base sur la composition élémentaire obtenue dans l'analyse chimique.

Cette analyse est réalisée dans le laboratoire chimie de génie des procédés, de l'université Abd-Mira de Bejaia.

### **II.1.6.2 Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications de matériau en fonction de traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, par l'appareil présenté dans les figures (II.14, II.15)

Tous changements de phase, cristallisations, réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement.

Les résultats sont représentés généralement sur des courbes en fonction de la dérivée de la perte de masse et de la température.

Cette Analyse est réalisée à l'unité de recherche de l'université de Mhamed Bouggara, Boumerdes.



Fig II.14 : Appareil de thermogravimétrie



Fig II.15 : Système de refroidissement de l'appareil de thermogravimétrie

### II.1.6.3 Essai de compression

Les essais de résistance à la compression ont été effectués selon la norme NF P15-471, sur des éprouvettes cylindriques, à l'aide d'une presse de capacité de 2000KN (**Fig II.16**).

L'ensemble du dispositif et de l'éprouvette est placé entre les plateaux d'une presse répondant aux spécifications des presses destinées à l'essai de compression des matériaux durs. Il y est placé de telle façon que l'axe des sections de compression soit centré sur la rotule du plateau supérieur.

La charge doit croître jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

La résistance à la compression est donnée par la formule suivante :  $\delta = F / A$

Avec  $\delta$  : contrainte de rupture (MPa).

F : charge de rupture (KN).

La résistance à la compression correspond à la contrainte moyenne d'écrasement de deux éprouvettes à chaque âge d'essai.

Cet essai est réalisé au laboratoire chimie de la cimenterie d'Ain EL Kbir.



**Fig II.16 : Appareil d'essai de résistance à la compression**

### II.1.6.4 Masse volumique

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

#### ➤ Masse volumique absolue

La masse volumique absolue n'intègre que les grains de l'échantillon, donc sans les vides compris entre ces grains.

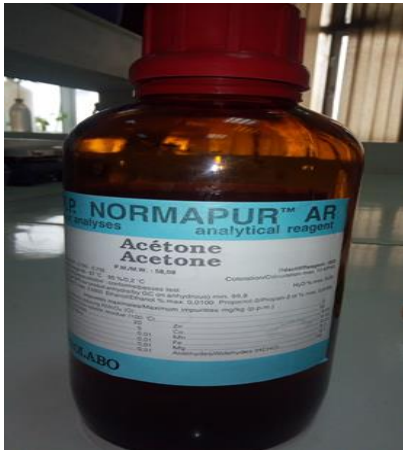
A fin de la réaliser, selon la norme EN 1097-7 on a suivi le procédé suivant :

- Remplir le pycnomètre avec l'acétone jusqu'au trait (0)
- Peser le pycnomètre et son contenu soit une masse (M1)
- Introduire progressivement l'échantillon dans le pycnomètre jusqu'à ce que le volume dépasse le trait (20)
- Agiter pour chasser les bulles d'air
- Peser le tout soit une masse (M2)
- Lire le volume (V)

La température doit rester constante durant toute la durée de l'essai ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Elle est calculée selon la relation suivante :

$$\rho_{\text{abs}} = \frac{M2 - M1}{V}$$



**Fig II.17 : Acétone**



**Fig II.18 : Le pycnomètre**

### ➤ Masse volumique apparente

La masse volumique apparente intègre les grains de l'échantillon ainsi que les vides compris entre ces grains.

A fin de la réaliser, On a suivi le procédé suivant :

- Prendre un récipient et en calculer son volume soit un volume (V)
- Peser ce récipient et noter sa masse soit une masse (M1)
- Prendre le matériau dans les mains formant un entonnoir
- Placer les deux mains à environ 10cm au-dessus du récipient et laisser l'échantillon s'écouler lentement, jusqu'à ce qu'il déborde tout autour en formant un cône (talus naturel)
- Araser à la règle avec précaution la partie du matériau dépassant les bords supérieurs du récipient
- Peser l'ensemble et noter le résultat soit une masse (M2)

Elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{\text{apr}} = \frac{M2 - M1}{V}$$

Les figures II.19 II.20, II.21 et II.22 représentent les différentes étapes suivies pour effectuer l'essai de la masse volumique apparente.



Fig II.19 : Pesée du moule à vide



Fig II.20 : Remplissage du moule



Fig II.21 : Arasement du talus



Fig II.22 : Pesée de moule avec ciment

### II.1.6.5 Analyse granulométrique par laser

La granulométrie laser est une technique qui permet de mesurer la taille des particules qui sont comprises entre  $0,05$  et  $900\mu\text{m}$  ce qui est bien plus précis qu'avec la technique par tamis. Elle convient à tout type de poudre, elle est basée sur la diffraction de la lumière tel que l'intensité de rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont en fonction de la taille des particules (plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand), nos particules sont tamisées à  $125\mu\text{m}$ .

Pour effectuer cette analyse, nous avons utilisé l'appareil MASTERSIZER, (Fig II.23) de l'unité de recherche de l'université de Mhamed Bouggara, Boumerdes.



**Fig II.23 : Appareil d'analyse granulométrique laser**

### II.1.6.6 Analyse chimique

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructive qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité de l'énergie de ces rayons est ensuite mesurée.

Cette analyse fournit des informations qualitatives et quantitatives sur un échantillon avec une précision et une simple préparation ; une pastille est alors préparée en pesant 12g de l'échantillon au quel on rajoute 1g de cellulose, puis la mettre dans le broyeur, ensuite remplir notre pastille et la soumettre à une presse et finalement l'introduire dans l'équipement, prête à l'analyse, (**Fig II.24, II.25, II.26**)

Elle est réalisée par spectrométrie de fluorescence X PANalytical ZETIUM, (**Fig II.27**) au laboratoire de la cimenterie d'Ain el Kbir.



**Fig II.24 : Broyeur**



**Fig II.25 : Presse**



**Fig II.26 : Pastille**



**Fig II.27 : Appareil d'analyse chimique**

### II.1.6.7 Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation d'emploi courant qui permet de déterminer la présence de groupement fonctionnel dans les molécules organiques, et les structures de certaines molécules simples. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de la longueur d'onde du milieu infrarouge ( $2,5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$ ).

Pour réaliser cet essai, on prend quelques mg de notre échantillon qui s'agit d'une poudre, qu'on répartit de manière à couvrir entièrement la surface du petit cercle en diamant qui sera ciblé par le faisceau lumineux, puis on lance l'analyse.

Le spectromètre utilisé est un Agilent Technologies Cary 630 FTIR, (**Fig II.28**), de laboratoire de chimie de la faculté des sciences exactes de l'université de Bejaia.



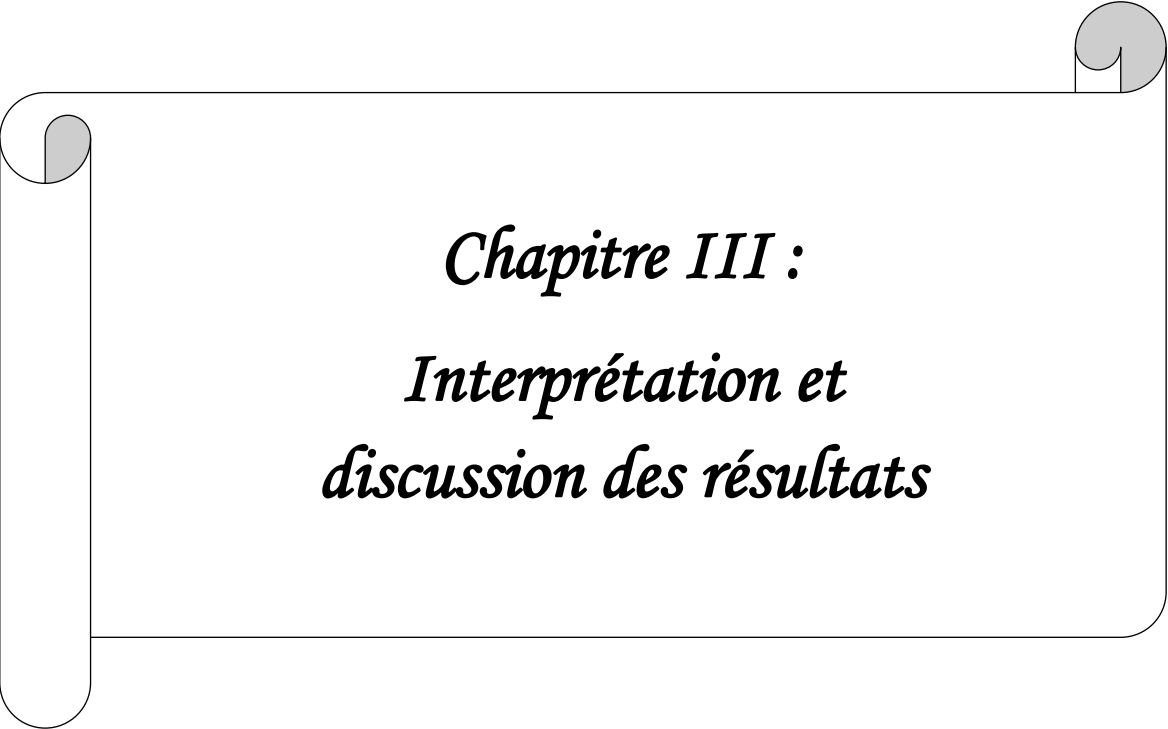
**Fig II.28 : Appareil d'infrarouge**



### CONCLUSION

Le ciment et le métakaolin ont été bien mélangés, afin d'assurer une bonne mixture entre les grains et une bonne homogénéisation de la pâte.

Les méthodes d'analyse et de caractérisation des matières premières réalisées nécessitent une bonne manipulation pour obtenir des résultats satisfaisants. Ces méthodes permettent de bien définir les différentes propriétés propres des matières.



*Chapitre III :*  
*Interprétation et*  
*discussion des résultats*

### INTRODUCTION

Dans ce dernier chapitre, nous allons récapituler les résultats obtenus de la caractérisation des matières premières et des essais chimiques (IR) et mécaniques (essai de compression) effectués sur nos échantillons, ainsi que l'aspect physique (augmentation de masse et de volume) et l'aspect visuel après leur exposition à un milieu agressif dans le but d'évaluer leurs capacités à résister à ces agressions.

### III.1 Caractérisation des matières premières

#### III.1.1 Comportement thermique

La Fig III.1 représente la courbe ATD du Kaolin.

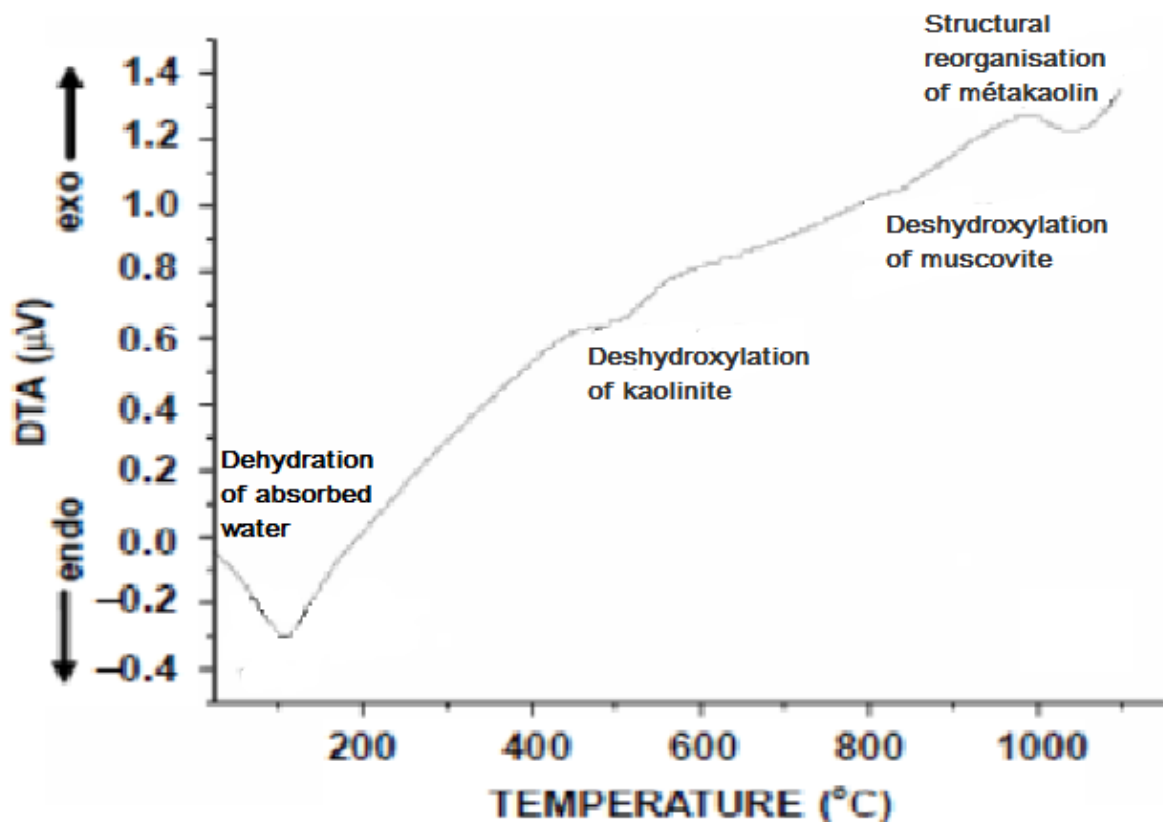


Fig III.1 : Courbe ATD du Kaolin

D'après la courbe précédente, nous remarquons quatre pics caractéristiques :

- Un pic endothermique vers 100°C relatif à l'élimination de l'humidité.
- Un second pic exothermique entre 400°C et 600°C relatif à la déshydroxylation de la kaolinite.
- Un pic exothermique vers 800°C relatif à la déshydroxylation de la muscovite.

- Un dernier pic exothermique vers 1000°C relatif à la réorganisation structurale du métakaolin.

### III.1.2 Composition chimique

#### ➤ Kaolin et métakaolin

Les analyses chimiques qui ont été réalisés sur le kaolin et le métakaolin sont données dans le **tableau III.1**

**Tableau III.1 : Composition chimique du kaolin et métakaolin**

Teneur en %	Kaolin	Métakaolin
<b>SiO<sub>2</sub></b>	58.19	61.06
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	25.09	26.41
<b>FeO<sub>3</sub></b>	1.34	1.34
<b>CaO</b>	0.75	0.39
<b>MgO</b>	0.51	0.60
<b>K<sub>2</sub>O</b>	6.61	6.93
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.03	1.93
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.01	0.03
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.05	0.06
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.41	0.43
<b>PF</b>	5.990	1.510

Ce tableau montre que le kaolin et le métakaolin sont relativement riches en silice (SiO<sub>2</sub>) et en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et contiennent des autres éléments en faible quantités.

Selon la norme **NF P18-513 [53]**, le métakaolin pur présente un rapport massique : **SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.2**

Pour notre métakaolin, le rapport massique : SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.3, qui est supérieur à celui de métakaolin pur, ce qui indique que le métakaolin utilisé est impure.

Les teneurs de composants chimiques du métakaolin sont supérieures à celles du kaolin, sauf la teneur en chaux (CaO) qui est inférieur.

La perte au feu du kaolin est plus importante que celle du métakaolin car ce dernier a déjà subi un traitement thermique.

D'après la norme **ASTM C 618-08 [54]** le métakaolin possède des caractéristiques pouzzolaniques :

Sa composition chimique vérifie :  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 88,81\% > 70\%$ .

Sa teneur en verre donnée par la différence entre la teneur en silice et en chaux est de **60,67%** qui est bien supérieur à **34%**.

### ➤ **Ciment**

Les analyses chimiques qui ont été réalisées sur le ciment sont présentées dans le **tableau III.2**

**Tableau III.2 : Composition chimique du ciment**

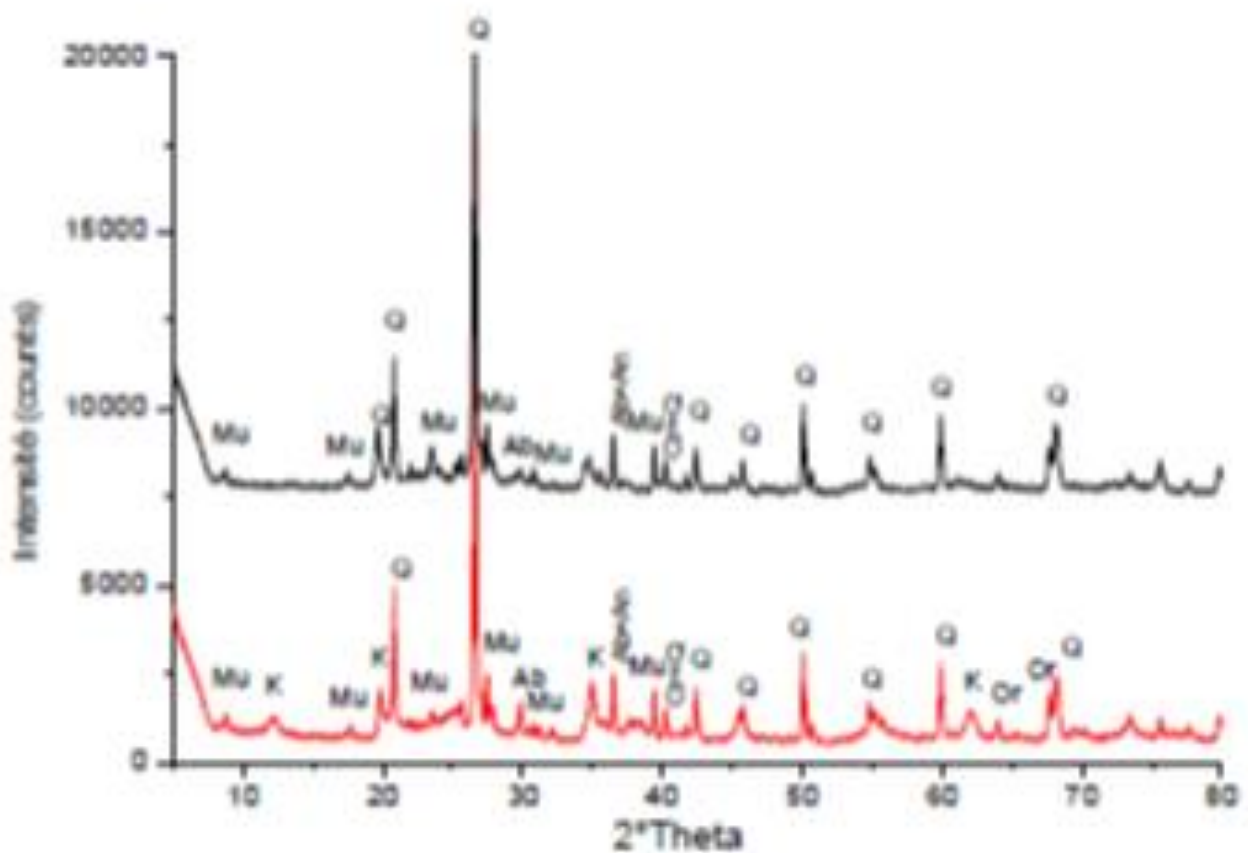
Eléments	Proportion massique %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22.03
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.27
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.19
<b>CaO</b>	63.12
<b>MgO</b>	1.55
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.54
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.316
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.144
<b>Cl</b>	0.004
<b>PAF</b>	1.32

La composition chimique du ciment montre qu'il titre 63,12% de CaO (chaux), 22,03% de SiO<sub>2</sub> (silice).

### **III.1.3 Composition minéralogique**

#### ➤ **Kaolin et métakaolin**

La **Fig III.2** regroupe les analyses minéralogiques du kaolin et métakaolin réalisées par diffraction des rayons X.



**FigIII.2 : Diffractogramme de kaolin et métakaolin**

(Q : Quartz, K : Kaolinite, Mu : Muscovite, Ab :Albite, An :Anorthite, Or :Orthoclase)

La comparaison du diffractogramme du kaolin avec celui du métakaolin montre que la calcination à 700°C conduit à :

- La disparition totale des pics caractéristique de la Kaolinite indiquant la destruction de la structure cristalline de ce minéral.
- L'apparition d'un dôme entre  $2\theta=20^\circ$  et  $2\theta=30^\circ$  indiquant la présence d'une phase amorphe.
- La proportion du quartz (Q) est élevée dans les deux échantillons, ce qui est en accord avec le rapport  $SiO_2/Al_2O_3=2.3$ .
- La persistance des pics de muscovite et de quartz. La structure de ces minéraux résiste donc à la température de calcination.

Donc la calcination à 700°C a transformé uniquement la kaolinite en une phase amorphe (Métakaolin) potentiellement réactive vis-à-vis de la chaux.

## CHAPITRE III : Interprétation et discussion des résultats

L'analyse minéralogique du kaolin montre, qu'il est composé de 30% de quartz, 29.5% de Kaolinite, de 29.5% de muscovite, 7% de Feldspath et de 4% d'autres composés, comme la montre le **tableau III.3**

La composition minéralogique est en bonne concordance avec la composition chimique.

**Tableau III.3 : Composition minéralogique du kaolin**

Teneurs %	Quartz	Kaolinite	Muscovite	Feldspath	Autres composés
<b>Kaolin</b>	30	29.5	29.5	7	4

### ➤ **Ciment**

L'analyse minéralogique du ciment montre, qu'il est composé de 49,08% de C<sub>3</sub>S (Alite), 26,1% de C<sub>2</sub>S (Bélite), 15,78% de C<sub>4</sub>AF (Ferrite) et de 2,54% de C<sub>3</sub>A (Célite), comme la montre le **tableau III.4**

**Tableau III.4 : Composition minéralogique du ciment**

Eléments	Proportion massique %
C <sub>2</sub> S	26.10
C <sub>3</sub> S	49.08
C <sub>3</sub> A	2.54
C <sub>4</sub> AF	15.78

### III.1.4 Caractérisation physique

#### III.1.4.1 Masse volumique

Les masses volumiques absolues et apparentes de ciment et de métakaolin sont présentées dans le **tableau III.5**

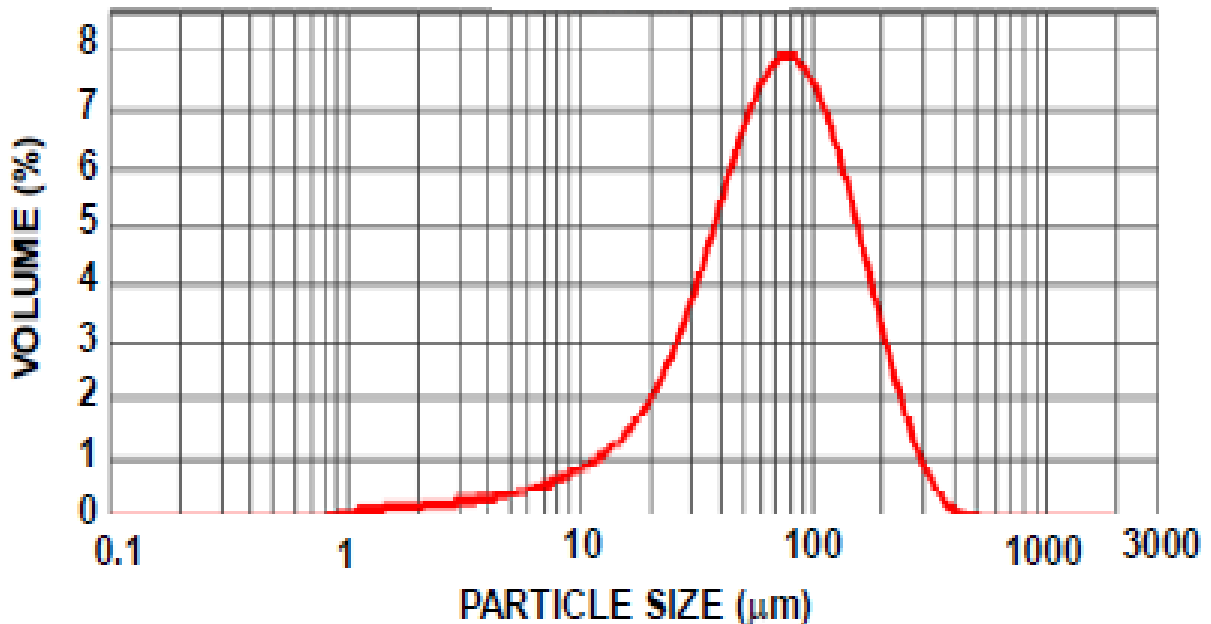
D'après les valeurs du tableau, nous remarquons que le métakaolin est plus léger que le ciment, donc son incorporation dans ce dernier donnera des ciments plus légers.

**Tableau III.5 : Masses volumiques de ciment et de métakaolin**

Masse volumique	Ciment (g/cm <sup>3</sup> )	Métakaolin (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Absolue</b>	2.72	2.6
<b>Apparente</b>	0.95	0.93

### III.1.4.2 Composition granulométrique laser

Les Fig III.3 et III.4, présentent la distribution granulométrique par laser des particules du kaolin et métakaolin respectivement.



**Fig III.3 : Distribution granulaire du kaolin**

D’après la courbe précédente, Cette poudre de kaolin présente une seule population de taille de particules qui s’étale entre 70 et 90 µm. Cependant elle est étalée. En effet, la largeur de distribution (span) est de **2,17**.

Une largeur faible signifie que la population est resserrée autour du D50, une largeur de distribution élevée signifie que la population est étalée autour du D50 ou qu’il y a plusieurs populations. Le D50 de cette poudre est de 69.44µm, son mode (taille des particules correspondant au pic le plus intense) est de 80µm. La différence de valeur entre le D50 et le mode indique que les tailles de particules ne sont pas bien réparties autour du D50. Les valeurs de D10, D50, D90, mode et span sont récapitulées dans le **tableau III.6**

**Tableau III.6 : récapitule d’analyse granulométrique de cette poudre.**

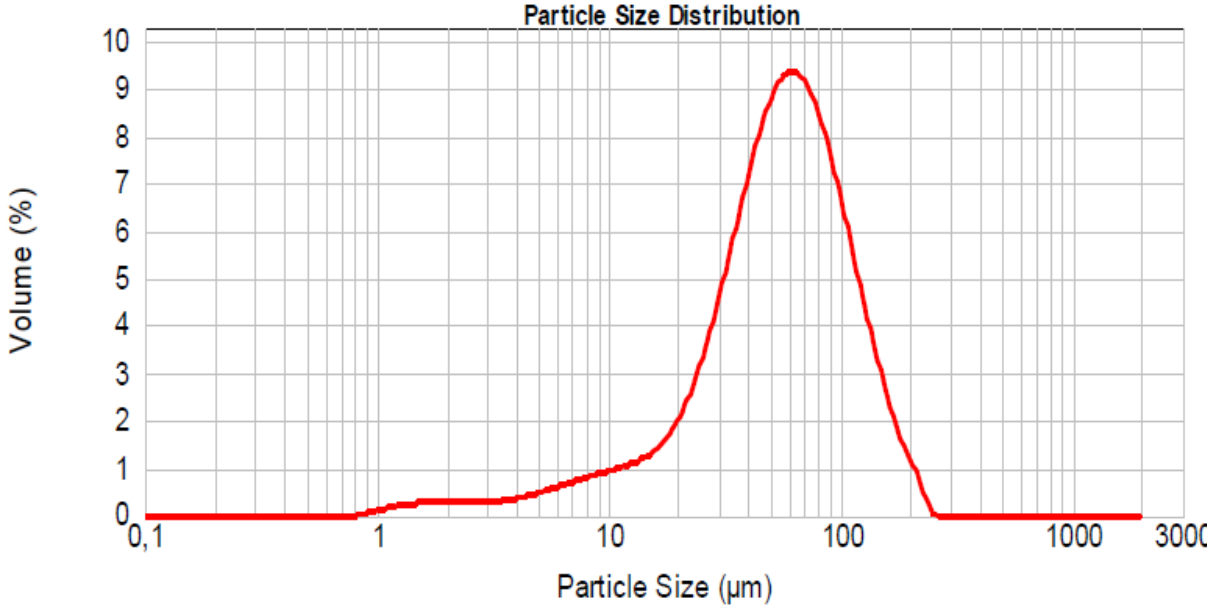
D 10 (µm)	D 50 (µm)	D 90 (µm)	Mode (µm)	Span
19.67	69.44	170.74	80	2.17



D10 : la taille des particules pour laquelle 10% de la population se situent en dessous de cette valeur.

D 50 : la taille des particules pour laquelle 50% de la population se situe en dessous de cette valeur

D90 : la taille de particules pour laquelle 90 % de la population se situe en dessous de cette valeur



**Fig III.4 : Distribution granulaire du Métakaolin**

Cette poudre de Métakaolin présente une seule population de taille de particules qui s'étale entre 50 et 70 µm,

Par comparaison entre les deux courbes, on remarque que la taille les particules de métakaolin est diminuée, ce qui est dû à la déshydratation du kaolin après traitement thermique.

**III.2 Etude de durabilité**

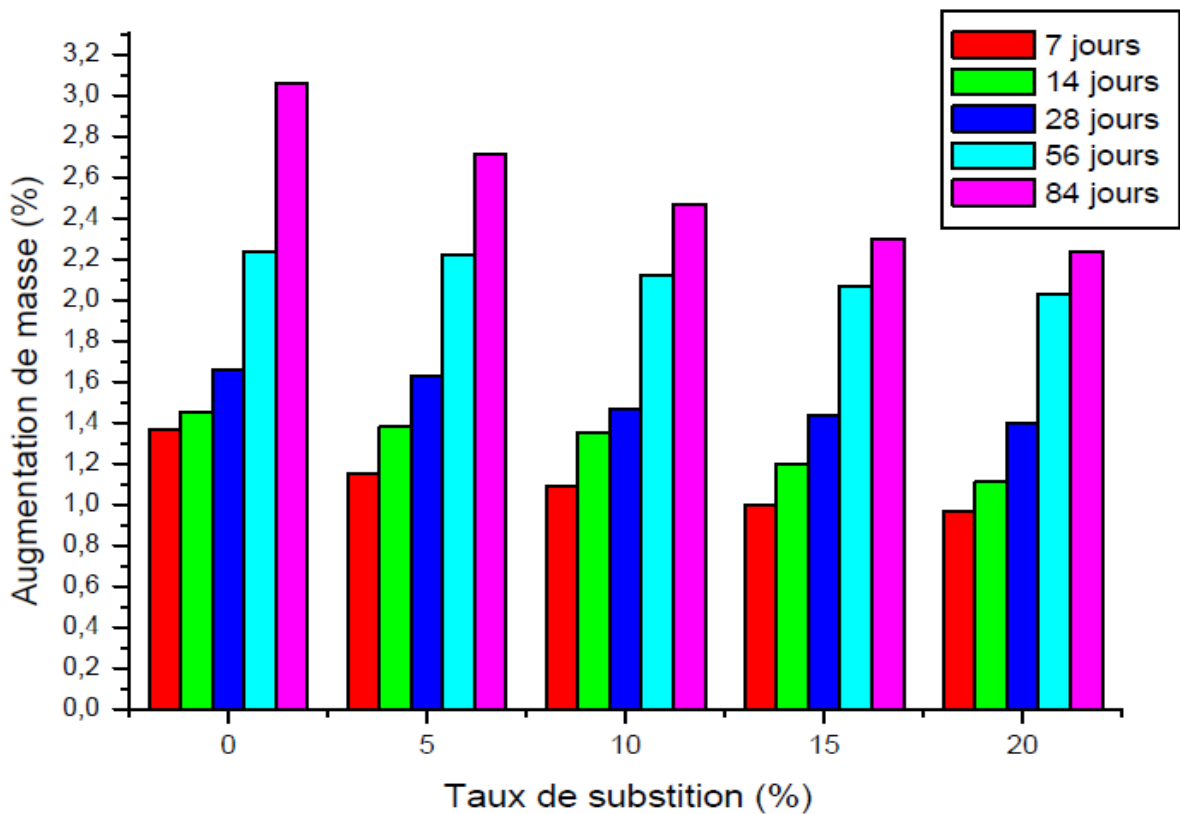
**III.2.1 Evaluation de masses**

Le **tableau III.7** et la **Fig III.5** représentent l'évaluation d'augmentation de la masse des éprouvettes avec les différents taux de substitutions et celles de référence au cours des échéances 7, 14, 28,56 et 84 jours.

## CHAPITRE III : Interprétation et discussion des résultats

**Tableau III.7 : Evaluation d'augmentation de masse des éprouvettes conservées en MgSO<sub>4</sub>**

Evaluation de masse (%)					
Indicatif	7 jours	14 jours	28 jours	56 jours	84 jours
<b>M0</b>	1.37	1.45	1.66	2.24	3.06
<b>M5</b>	1.15	1.38	1.63	2.22	2.71
<b>M10</b>	1.09	1.35	1.47	2.12	2.47
<b>M15</b>	1.00	1.2	1.44	2.07	2.30
<b>M20</b>	0.97	1.11	1.4	2.03	2.24



**Fig III.5 : Evaluation d'augmentation de masse des éprouvettes conservées en MgSO<sub>4</sub>**

D'après le tableau III.7 et la figure III.5 :

- ✓ On remarque que le résultat d'augmentation de la masse des éprouvettes contenant différents pourcentages de la pouzzolane par substitution dans le ciment et conservées

en  $MgSO_4$  augmente régulièrement en fonction de l'âge de durcissement et ça revient au gonflement des éprouvettes, à cause de la pénétration de la solution d'attaque, ce qui est en accord avec l'étude de **Mouli.M et al.**

- ✓ On constate aussi que ce gonflement diminue avec l'augmentation du taux d'ajouts en fonction d'âge ; plus le pourcentage de métakaolin est grand plus la résistance des éprouvettes est grande à l'agression de la solution sulfurique.

La réaction pouzzolanique fixant la chaux, les pores capillaires sont réduits par la formation des gels de 2<sup>ème</sup> génération [CSH], bloquant ainsi l'absorption de la solution, d'où une réduction du taux d'augmentation de masse pour l'ensemble des échantillons pouzzolaniques par rapport aux éprouvettes de référence, ce qui est en accord avec l'étude de **Laoufi.L et al.**

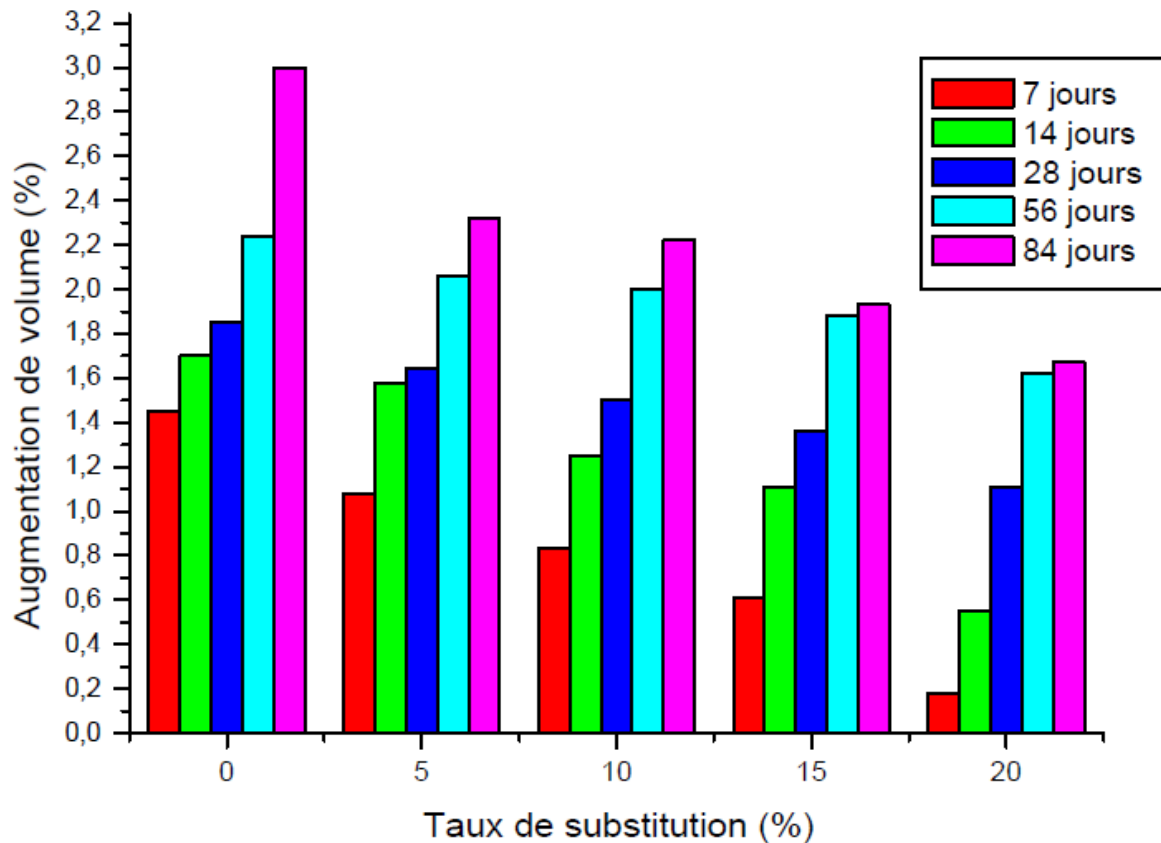
- ✓ Le taux d'augmentation de masse de 0% et 5% sont comparables.

### III.2.2 Evaluation de volumes

Le **tableau III.8** et la **Fig III.6** représentent l'évaluation d'augmentation de volume des éprouvettes avec les différents taux de substitutions et celles de référence au cours des dates 7, 14, 28, 56 et 84 jours.

**Tableau III.8 : Evaluation d'augmentation de volume des éprouvettes  
Conservées en  $MgSO_4$**

Evaluation de volume (%)					
Indicatif	7 jours	14 jours	28 jours	56 jours	84 jours
<b>M0</b>	1.45	1.7	1.85	2.24	3.22
<b>M5</b>	1.08	1.58	1.64	2.06	2.32
<b>M10</b>	0.83	1.25	1.5	2.00	2.22
<b>M15</b>	0.61	1.11	1.36	1.88	1.93
<b>M20</b>	0.18	0.55	1.11	1.62	1.67



**Fig III.6 : Evaluation d'augmentation de volume des éprouvettes Conservées en  $MgSO_4$**

- ✓ Au vu de ces résultats, il est possible de déduire une augmentation régulière de volume des éprouvettes contenant différents pourcentages de la pouzzolane par substitution dans le ciment et conservées en  $MgSO_4$  en fonctions de l'âge de durcissement et ça revient au gonflement des éprouvettes, causé par l'absorption de la solution sulfurique ce qui est confirmé par **Cheggag.M et al.**
- ✓ On remarque aussi une diminution de taux d'augmentation de volume en fonction de taux de substitution de métakaolin par rapport aux éprouvettes de références, qui est dû à la formation des CSH supplémentaire diminuant ainsi la porosité de la pâte de ciment durci, ce qui freine la pénétration des agents agressifs.
- ✓ L'attaque de sulfate conduit à une expansion interne qui conduit à une augmentation de volume à cause des contraintes causé par la formation d'étringite.

### III.2.3 Masse volumique

La masse volumique des éprouvettes est donnée par le **tableau III.9**

**Tableau III.9 : La masse volumique des éprouvettes à « 0 » jour**

Taux de substitution	0%	5%	10%	15%	20%
Masse (g)	25,52	27,42	27,1	27.6	26.41
Volume (cm <sup>3</sup> )	13,65	14,76	14,73	15.18	14.78
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,869	1,857	1,839	1.818	1.786

D'après le tableau ci-dessus on remarque que la masse volumique des échantillons avec métakaolin est inférieure à celle des échantillons sans ajout. Cela est dû au fait que le métakaolin est plus léger que le ciment.

### III.2.4 Aspect visuel

L'examen visuel des éprouvettes ayant subi des attaques chimiques en contact avec la solution sulfurique est un moyen pour évaluer la détérioration des propriétés physique et les dégradations de l'aspect extérieur des éprouvettes, et de confirmer et comparer les résultats obtenus, comme montrent les figure III.7 et III.8



**Fig III.7 : Les éprouvettes avant l'émersion**



**Fig III.8 : Les éprouvettes après l'émersion**

D'après les figures ci-dessus, l'état de l'ensemble des échantillons avant et après conservation dans la solution sulfurique pendant 56 jours, est caractérisé en première vue par une augmentation de volume. Les échantillons en contact avec la solution forment une couche blanchâtre sur la surface extérieure, il s'agit de dépôt du gypse, qui résulte de la réaction entre la portlandite et la solution d'attaque ( $MgSO_4$ ).

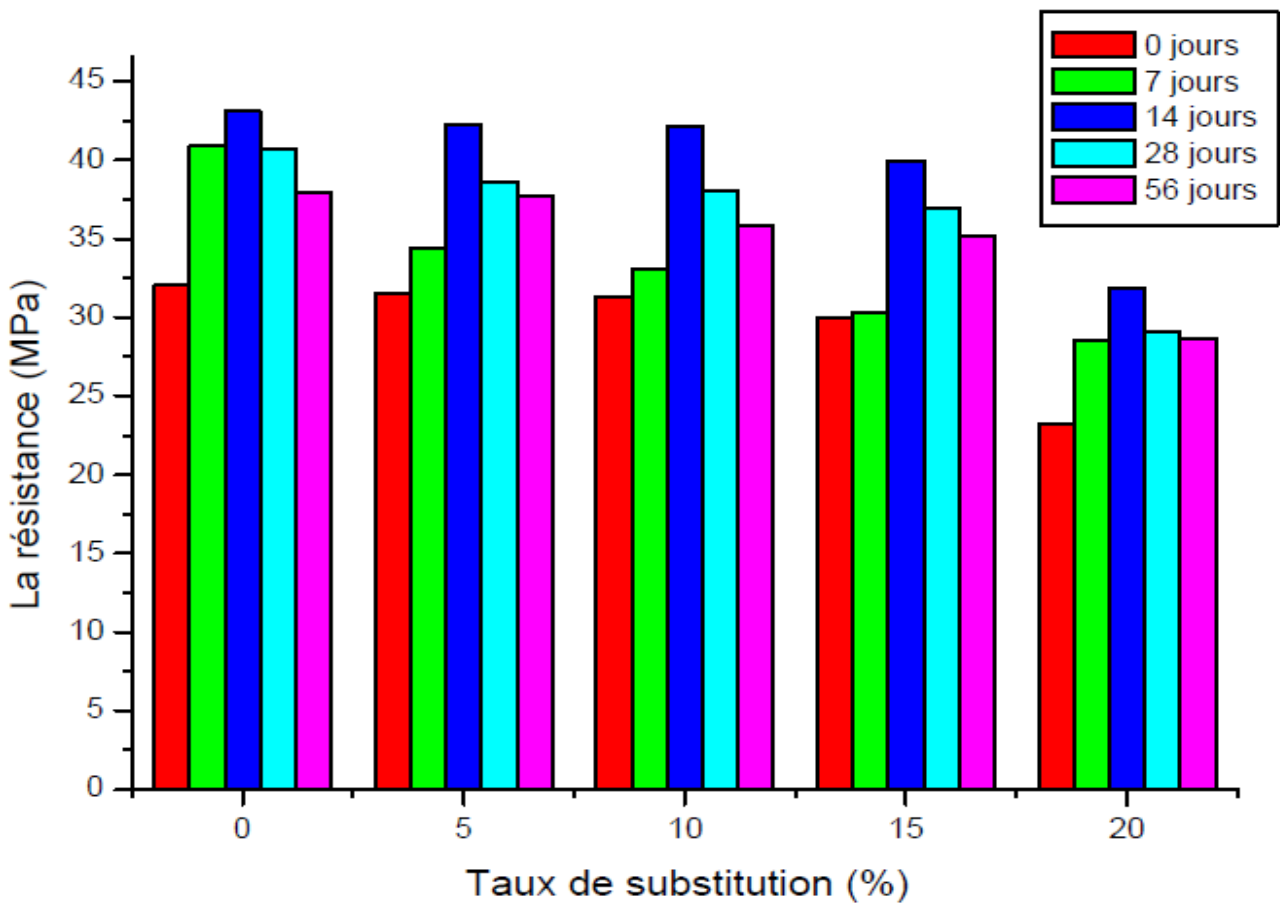
### III.2.5 Résistance mécanique

Le **tableau III.10** et la **Fig III.9** représentent les résultats de résistance à la compression des pâtes de ciment avec les différentes substitutions en métakaolin aux échéances 0, 7, 14, 28, 56 et 84 jours.

## CHAPITRE III : Interprétation et discussion des résultats

**Tableau III.10 : La résistance à la compression des éprouvettes avec les différentes substitutions**

La résistance à la compression (MPa)						
Indicatif	0 jours	7 jours	14 jours	28 jours	56 jours	84 jours
M0	32.01	40.89	43.08	40.72	37.95	34.82
M5	31.5	34.36	42.24	38.64	37.74	34.44
M10	31.29	33.02	42.1	38.06	35.8	33.22
M15	29.96	30.28	39.97	36.98	35.21	32.65
M20	23.22	28.56	31.90	29.1	28.64	28.03



**Fig III.9 : Diagramme de résistance à la compression des éprouvettes avec les différentes substitutions de MK**

D'après le tableau III.9 et la fig III.9 :

- ✓ Nous constatons que la résistance à la compression en fonction de l'âge de toutes les éprouvette utilisées et conservées dans la solution de  $MgSO_4$ , augmente régulièrement avec l'âge de durcissement jusqu'à 14 jours où elle atteint son maximum et commence à chuter progressivement vers 84 jours, cela est dû à l'effet de la solution sulfurique qui ne commence qu'à partir de 14<sup>ème</sup> jour, ce qui est confirmé par l'étude de **Rouibi et al**
- ✓ Nous remarquons aussi que la résistance est maximale dans les éprouvettes sans ajout, par comparaison avec les autres éprouvettes avec ajout durant toutes les échéances considérées (0, 7, 14, 28, 56 et 84 jours), car le ciment pur a plus de taux de  $C_3S$  et  $C_3A$  qui forment lors de leurs hydratations beaucoup de CSH, qui jouent un rôle positif sur la résistance à la compression. Alors que pour le ciment avec ajout il y a moins de  $C_3S$  et  $C_3A$  donc moins de CSH, pour cela elle transforme la portlandite en CSH lentement, ce qui explique le développement de la résistance à long terme, ce qui est confirmé par l'étude de **Khelafi et al**.

### III.2.6 Indice d'activité

L'indice d'activité est un critère de performance retenu de la norme **NF P18-513 [53]** pour déterminer la catégorie du métakaolin. Il est donné par la formule suivante :

$$I_{28} = \frac{RC_{28 M}}{RC_{28 M0}}$$

Avec :

$RC_{28 M}$  : résistance à la compression de l'éprouvette de ciment avec métakaolin.

$RC_{28 M0}$  : Résistance à la compression de l'éprouvette avec ciment pur.

Le résultat d'indice d'activité est donné dans le **tableau III.11**



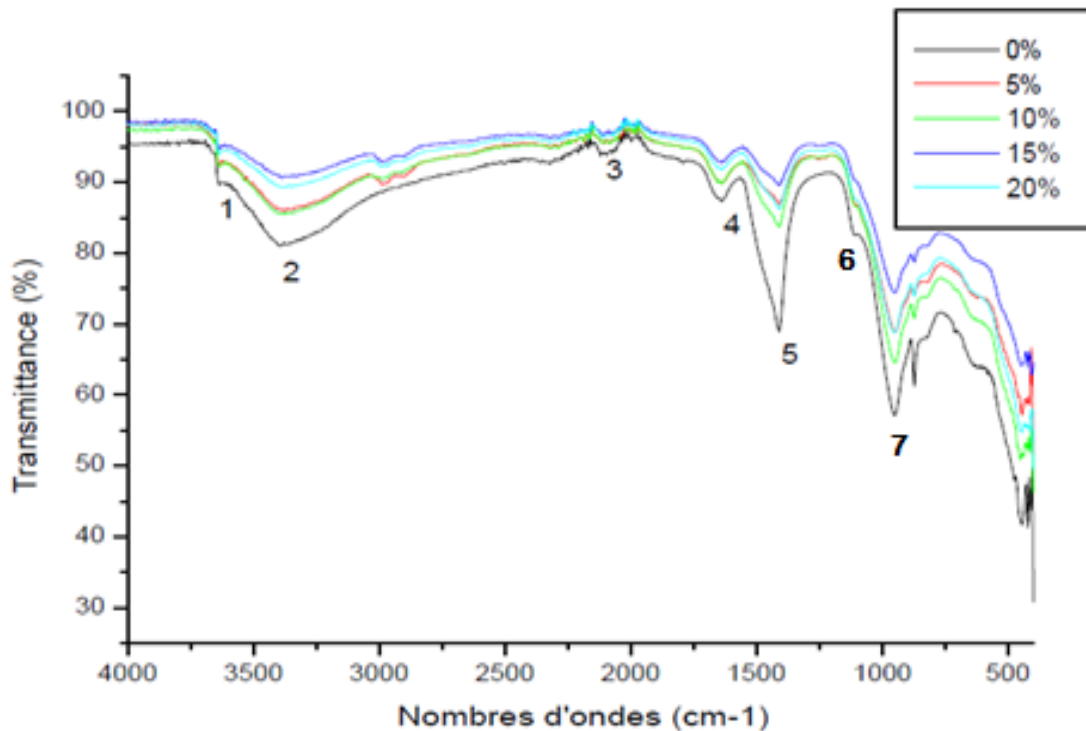
**Tableau III.11 : Indice d'activité**

Eprouvette	Rc28 (MPa)	I <sub>28</sub>
M0	43.08	
M5	42.24	0.98
M10	42.1	1.02
M15	39.97	1.08
M20	31.90	1.35

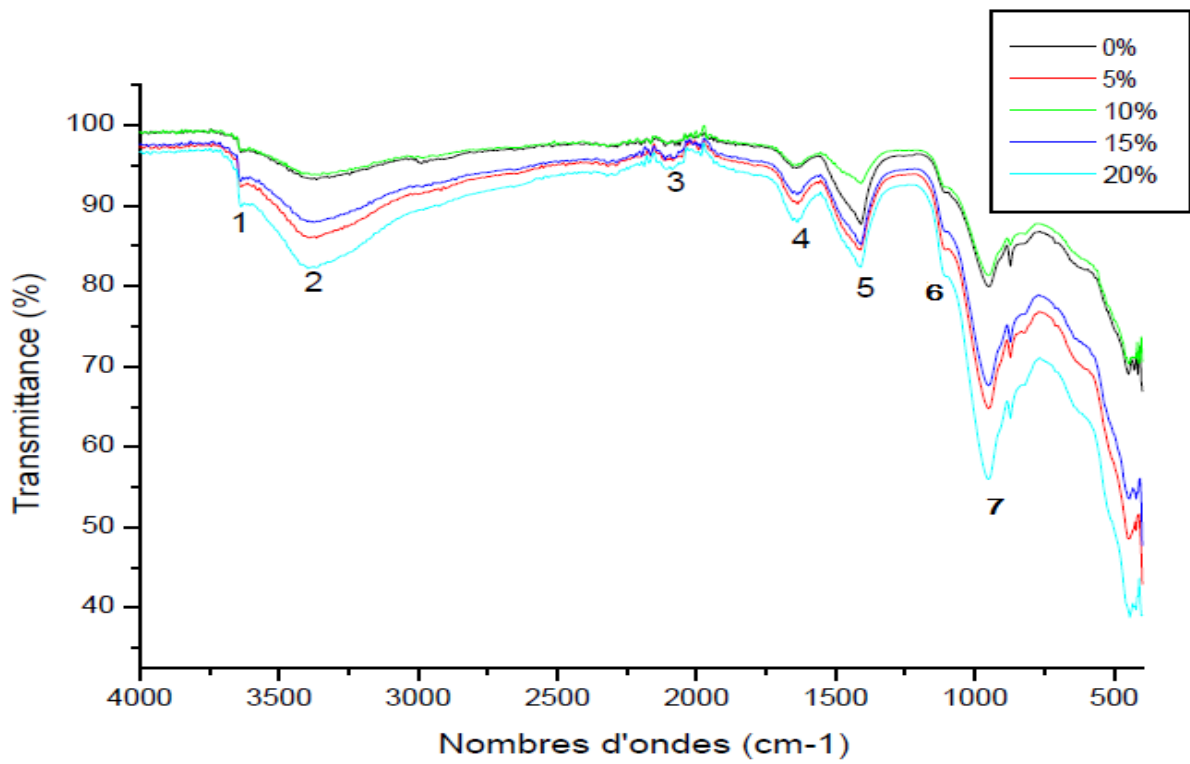
L'indice d'activité utilisé dans notre étude est supérieur à 0,90, selon la norme **NF P18-513** [53], le métakaolin est de type B présentant une activité moyenne.

### III.2.7 Infrarouge

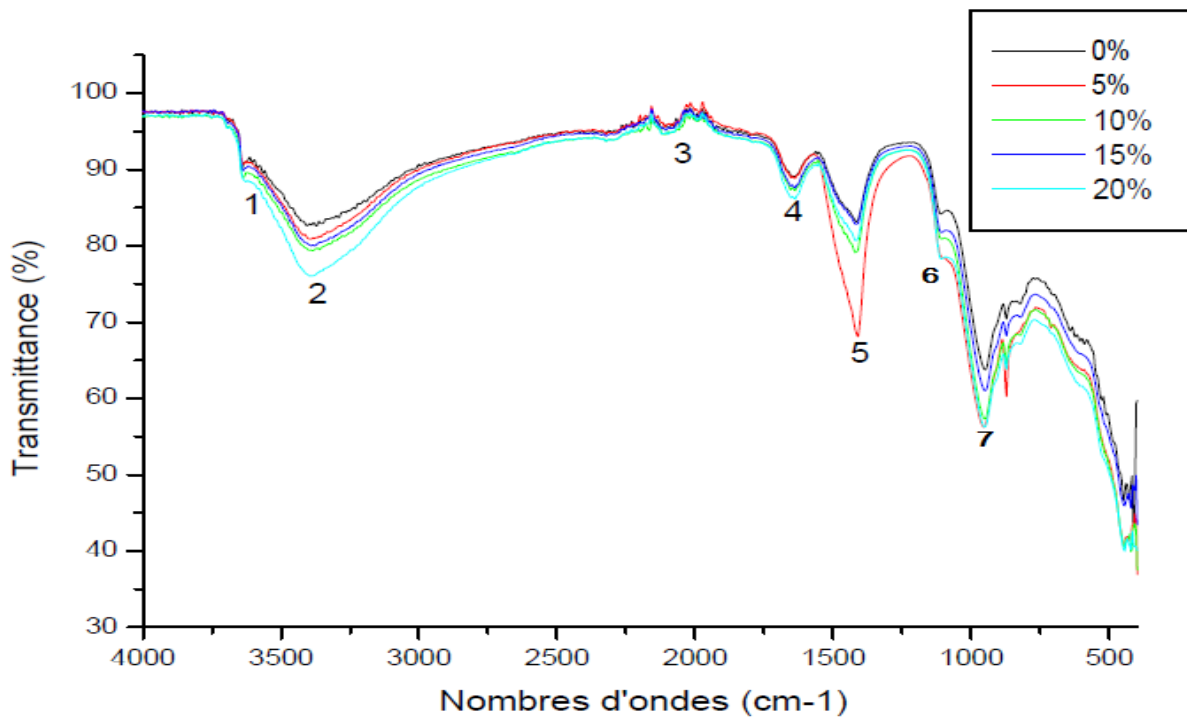
Les liaisons détectées par l'infrarouge (OH, SiO, CO, CSH) pour les échéances 0, 7, 14, 28, 56 et 84 jours sont représentées respectivement sur les figures **III.10, III.11, III.12, III.13, III.14 et III.15**



**Fig III.10 : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 0 » jours**



**Fig III.11 : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 7 » jours**



**Fig III.12 : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 14 » jours**

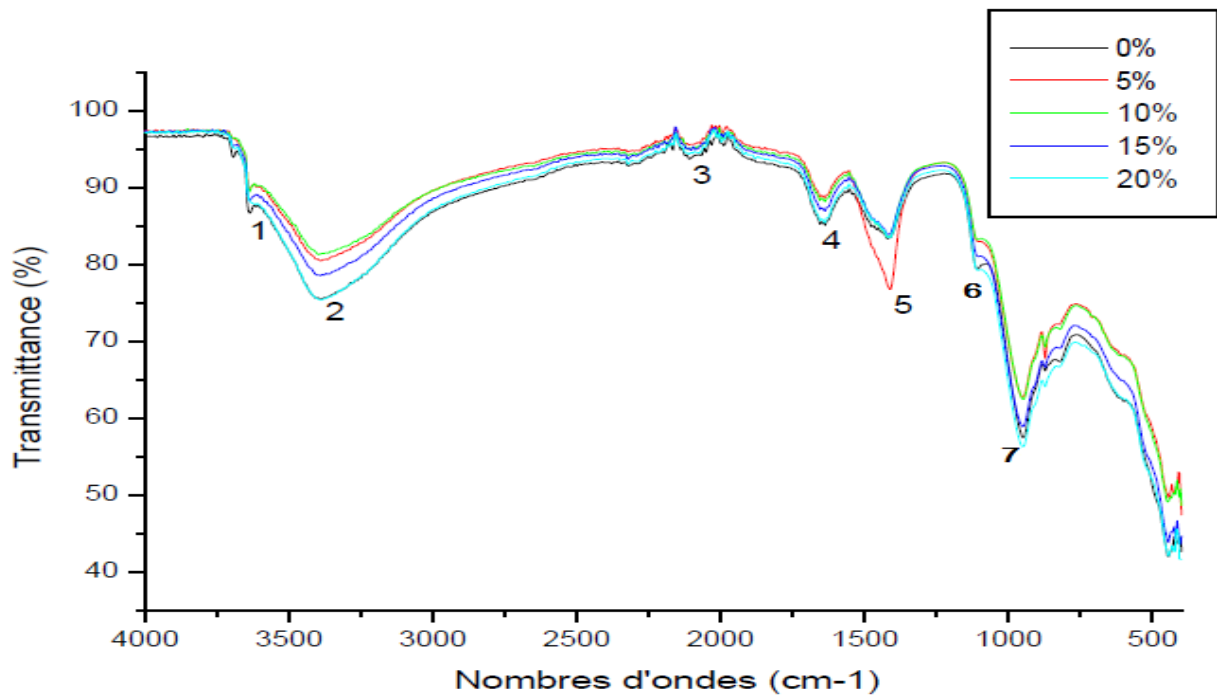


Fig III.13 : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 28 » jours

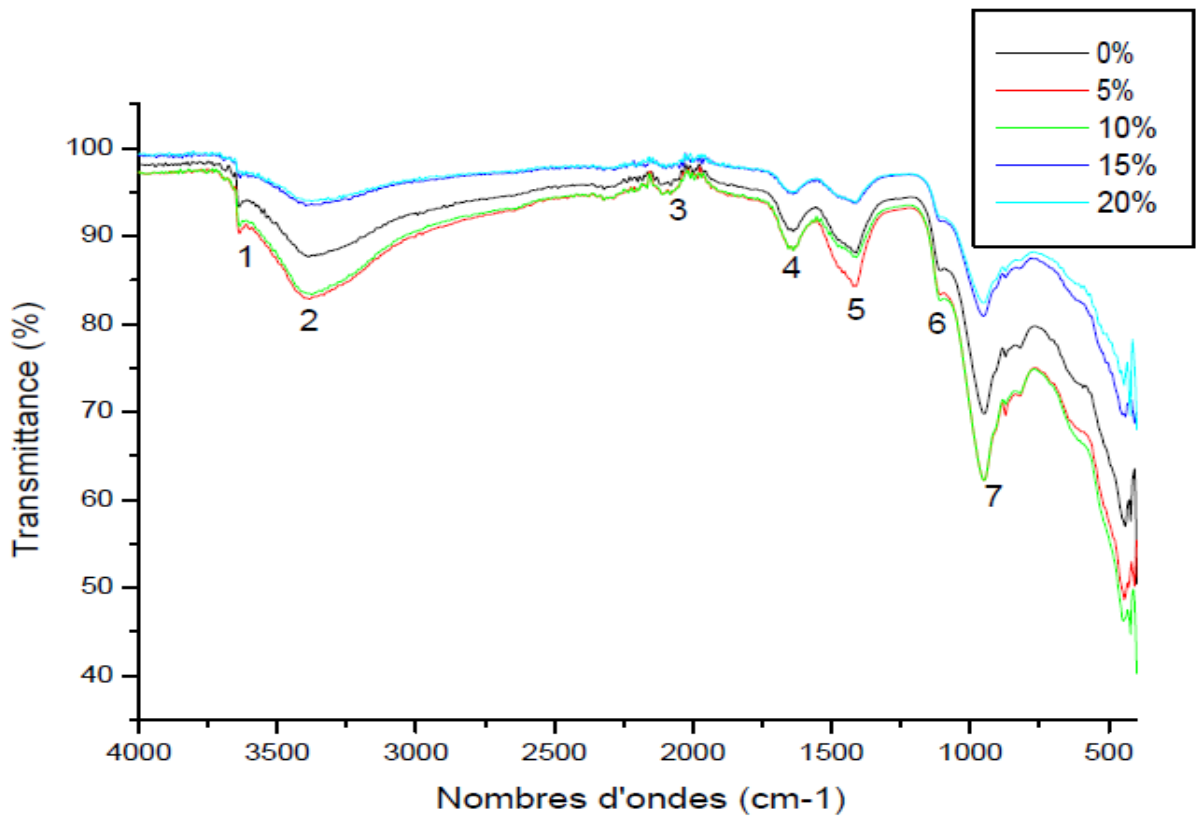
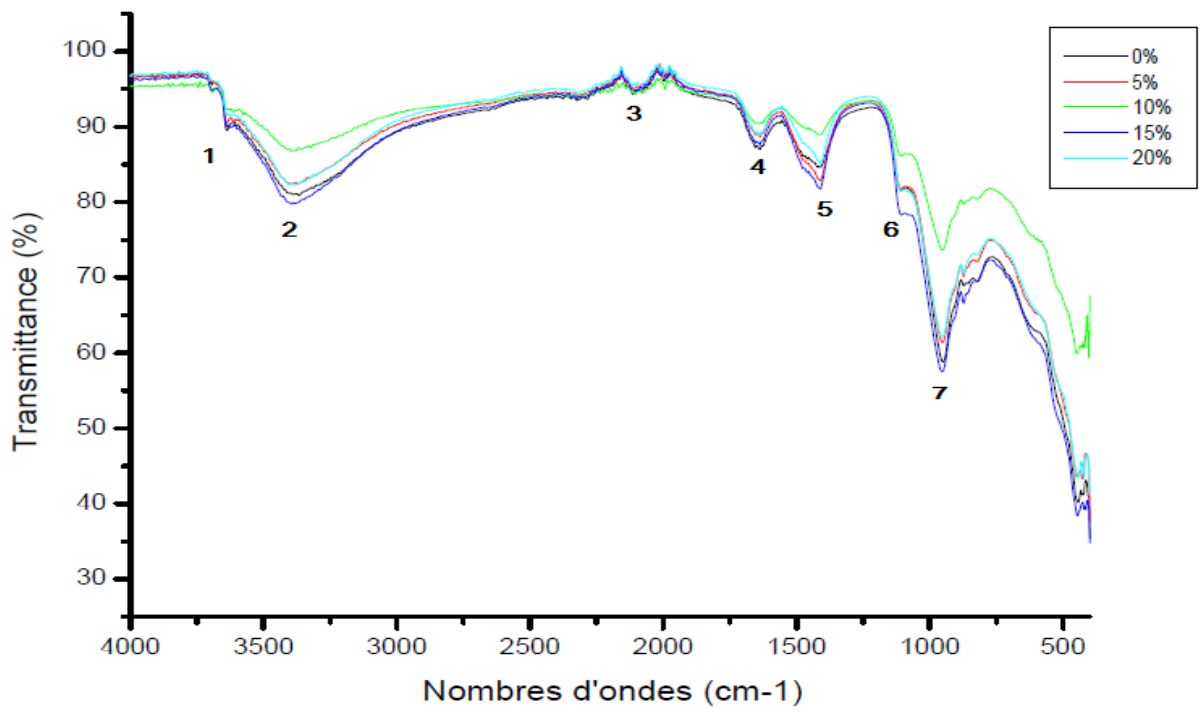


Fig III.14 : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 56 » jours



**Fig III.15 : Spectres Infrarouge des pâtes de ciment durcis pour « 84 » jours**

Le **tableau III.12** résume l’attribution des principales liaisons repérées sur les spectres précédents.

**Tableau III.12 : Analyse du spectre IR du ciment hydraté**

Numérotation	Bande observée (cm-1)	Liaison	Constituant associé	
1	3641	OH	Portlandite	(Ca(OH) <sub>2</sub> )
2	3399	OH	Eau contenu dans les hydrates	(H <sub>2</sub> O)
3	2120	Si-O	Quartz	
4	1651	OH	Eau contenu dans les hydrates	(H <sub>2</sub> O)
5	1416	C-O	Carbonates de calcium	(CaCO <sub>3</sub> )
6	1110	S-O	Ettringite	(CaSO <sub>4</sub> )
7	950	SiO	Silicates	CSH

- ✓ La portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et les silicates (CSH) des bandes 3641 et 950  $\text{cm}^{-1}$  respectivement sont dus à l'hydratation des phases silicates  $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$ .
- ✓ L'ettringite ( $\text{CaSO}_4$ ) est due à l'hydratation des phases aluminates  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ .
- ✓ On constate que les hydrates formés durant toutes les échéances sont les mêmes.

### CONCLUSION

A la lumière de ce qui précède, nous constatons que :

- La température de cuisson de kaolin devra être de près de  $600^\circ\text{C}$  pour garantir la fabrication du métakaolin, car une mauvaise maîtrise des paramètres de cuisson peut entraîner soit une surcuisson (formation de mullite) soit une souscuisson (kaolin non transformé).
- Le métakaolin est plus léger que le ciment donc son incorporation dans le ciment donne un ciment plus léger.
- Le kaolin et métakaolin de notre étude, possèdent d'importantes quantités de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Comme le métakaolin a subi un traitement thermique, il présente une quantité plus petite de perte au feu par rapport à celle existante dans le kaolin.
- Le ciment utilisé est composé essentiellement de l'Alite et Bélite en grandes teneurs suivie par la Célite et la ferrite en faibles teneurs.

D'un point de vue comparatif entre les éprouvettes incorporant le métakaolin et celles de référence, on remarque que l'incorporation des métakaolins contribue d'une façon positive sur les performances mécaniques et la durabilité des pâtes de ciment. Ils permettent d'atteindre une résistance mécanique proche de celle de références à court terme et s'améliore de plus en plus à long terme, réduisent l'absorption capillaire en diminuant la porosité de la pâte de ciment durcie et augmentent la résistivité de ces éprouvettes envers les attaques chimiques agressives de  $\text{MgSO}_4$ , ce qui mène à une réduction de l'expansion interne (due à la formation d'ettringite produite par ces dernières).



*Conclusion générale*

### CONCLUSION GENERALE

Le travail de mémoire s'inscrit dans une double problématique, d'ordre environnemental économique et de durabilité, à laquelle l'industrie du béton doit s'adapter en substituant au ciment des additions minérales moins polluantes, économique et qui surtout améliorent la durabilité des pâtes de ciment face aux attaques chimiques des milieux agressifs ce qui est l'objectif principal de notre étude.

La production du métakaolin de notre étude se fait par un traitement thermique du kaolin à une température de 700 °C ce qui demande une faible consommation d'énergie contrairement à la clinkérisation du clinker et ça s'avère une meilleure solution pour les problèmes environnementaux liés à la production du ciment.

Les différentes caractéristiques physiques et mécaniques que possède notre pouzzolane comme la masse volumique qui apparait plus faible que celle du ciment révèle un plus pour les béton léger. Les métakaolins utilisés sont de type B, caractérisés par une pureté moindre et d'une moyenne réactivité, ils peuvent être utilisés dans les domaines où il n'est pas nécessaire de chercher une addition possédant une réactivité exceptionnelle

En se basant sur l'immersion des éprouvettes des pâtes de ciment substituées avec le métakaolin et celles de référence dans la solution de  $MgSO_4$  et suivant ainsi l'évaluation de masse, de volume et de la résistance à la compression en fonction de l'âge de durcissement des éprouvettes et les résultats obtenus dans cette recherche peuvent mener à conclure :

La résistance à la compression au jeune âge des mortiers est réduite par l'incorporation de la pouzzolane, cette dernière s'améliore en fonction du temps et atteint son optimum à long terme. L'incorporation d'un taux de pouzzolane au ciment s'avère efficace puisque la résistance des pâtes de ciment avec ajout devient comparable à celle des pâtes de ciment témoins.

Vu que l'attaque de sulfates conduit à une expansion interne causée par la formation de l'étringite, l'addition du métakaolin a permis de réduire cette expansion ce qui répond aux problèmes de durabilité des bétons.

Au final, les différents résultats obtenus sont en accord avec les études posées au départ et réponds largement aux problématiques posées.



*Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [1] ECOCEM, Histoire du ciment, URL : <http://www.ecocem.fr>. en ligne le 24 février 2019.
- [2] PLANETE TP, Histoire du ciment, URL : <http://www.planète TP.com>. en ligne le 24 février 2019
- [3] Govin.A, « Aspect physico-chimiques de l'interaction bois-ciment, Modification de l'hydratation du ciment par le bois », thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint –Etienne, 2004.
- [4] NF EN 197-1, « partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants », 2001
- [5] Halidi.A, « Caractérisation expérimentale et modélisation de l'altération des ciments fracturés en conditions de stockage du CO<sub>2</sub> », thèse de doctorat, université Montpellier, 2012.
- [6] Benaddad.S, Benatsou N, «Etude à la compression d'un Béton autoplaçant avec additions minérales (Argile cuite et broyée et Fillers calcaires)», mémoire master, Université de Abderrahmane mira de Bejaia, 2012.
- [7] Ghomari.F, «Sciences des matériaux de construction », cour, université Aboubakr Belkaid, 2006.
- [8] Bur.N, «Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistances à l'environnement dans le cadre du développement durable», thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [9] «Guide de prescription des ciments pour des constructions durables : cas des bétons coulés en place».
- [10] Kevin Namoulniara.D, «Etude expérimentale de la diffusion du CO<sub>2</sub> et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker», Université de la Rochelle, 2015.
- [11] Dat Nguyen.M, « Modélisation des couplages entre l'hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage : Etude de la dégradation des propriétés de transfert », thèse de doctorat, Ecole nationale des ponts et chaussées-ENPC Paris/Marne la vatee, 2009.

- [12] Berger.S, «Etude de potentialités des ciments sulfo-Alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc de l'hydratation à la durabilité», thèse de doctorat, Ecole des mines de Douai, 2009.
- [13] Sedan .D, «Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite», thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [14] Bouregaya.S, «Synthèse d'un ciment alitique à moindre impact environnemental à partir de vase de barrage et utilisant le sulfate de zinc comme minéralisateur», thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 2018.
- [15] Ragoug.R, «Attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires : Impacts de différents facteurs âge, composition du liant, présence chlorures», thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2016.
- [16] Trauchessec.R, «Mélanges de ciment sulfo-alumineux et Portland», thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [17] Savadogo.N, «Elaboration et caractérisation d'un écociment à base de poudre de machefer de charbon», thèse de doctorat, INSA de Rennes, 2017.
- [18] Bordy.A, « Influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaires à base d'une fine recyclée», thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, 2016.
- [19] Auroy.M, « Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires», thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2014.
- [20] Cherif.R, « Etude de l'effet de la composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires sur les interactions multi-espèces lors des transferts de chlorures», thèse de doctorat, Université de Rochelle, 2018.
- [21] Renaut.M, « Calcination des déchets industriels : synthèse de ciment et stabilisation/solidification des résidus de combustion», thèse de doctorat, Université de D'Artois, 2017.
- [22] Gmira.A, «Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment», thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.

- [23] Charron.C, «L'industrie du ciment : Données générales», livre, 2008.
- [24] Sebastien Wahl.M, «Nouvelles technologies de concentration de CO<sub>2</sub> intégrées à la cimenterie : Etude d'un nouveau procédé de décarbonatation», thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2018.
- [25] Salhi.K, «Etude de l'influence de l'ajout du sable de dune et le laitier granulé finement broyé au ciment sur la stabilité de béton», Mémoire de magister, Université de Mohammed Khidher de Biskra, 2007.
- [26] Chelouah.N, cours, Université de Béjaia, 2018.
- [27] Younsi.A, « Carbonatation de béton à forts taux de substitution du ciment par additions minérales», thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2011.
- [28] Adjtoutah.L, Bouzidi.F, « Utilisation de métakaolin dans le ciment», Mémoire de master, Université de Bejaia, 2018.
- [29] L'économie d'énergie et l'efficacité énergétique au cœur de la stratégie du groupe GICA, 2017.
- [30] Amouri.Ch, «Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, Performances, Durabilités)», thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine.
- [31] Liang.Y, « Co-valorisation de sédiments et de sols fins par apport de liants et de fibres», thèse de doctorat, Université de Caen, 2012.
- [32] Adjoudj.M, « Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton», thèse de doctorat, Université de Cergy, 2015.
- [33] Belaribi.O, « Durabilité des bétons autoplaçants à base de vase et de pouzzolane», thèse de doctorat, Université de Mostaganem et de Cergy-Pontoise, 2015.
- [34] Segui.P, « Elaboration de liants hydrauliques routiers à base de pouzzolane naturelle ou de cendre volante de papeterie», thèse de doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [35] Morandea.A, « Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faibles teneur en portlandite», thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2013.

- [36] Diedrich.P, « Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplaçant du béton », thèse de doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 2010.
- [37] Saidat.F, « Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire », thèse de doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sbatier, 2013.
- [38] Quang Minh.T, « Utilisation du métakaolin par substitution partielle du ciment dans les applications géotechniques d'injections et de scellements d'ancrage », thèse de doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sbatier, 2012.
- [39] San Nicolas.R, « Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash », thèse de doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sbatier, 2011.
- [40] Bich.Ch, « Contribuion à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique », thèse de doctorat, Ecole doctorale MEGA, 2005.
- [41] Andriolo et al, « Proceedings of the 7th International Conference of AAR », Ed.Grattan-Bellow, pp.66-70, 1985.
- [42] Frias Rojas. M and Cabrera. J, « Pore size distribution and degree oh hydration of metakaolin-cement pastes », Cement and Concrete Research, pp.561-569, 2000.
- [43] Poon C.S et al, « Rate of pozzolanic reaction of metakaolin inhigh-performance cement pastes », Cement and Concrete Research, pp 1301-1306, 2001.
- [44] Ambroise et al, « Properties of metakaolin blended cements », Advanced Cement-Based Materials pp. 161-168, 1994.
- [45] Rouibi.M et al, « Durabilité des mortiers en fonction de la nature de sable et le taux de la pouzzolane naturelle », Article, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [46] Boubekeur.T et Boulekbache.B, « Propriétés mécanique et durabilités des ciments ternaires à base de calcaire et de laitier granulé », Article, Université Hassiba Benbouali de chlef, 2015.

[47] Salhi.M et al, « Influence des ajouts minéraux sur la durabilité des mortiers conservés dans des milieux agressifs », Article, ENSET d'Oran.

[48] Mouli.M et al, « Pouzzolane de Beni-saf : bilan de quelques études», Article, ENSET d'Oran.

[49] Ahmidi.S, « Modélisation de l'efficacité des additions minérales entre les propriétés mécaniques et de durabilité par le concept du liant équivalent», Diplôme de magister, Université de Chlef, 2012.

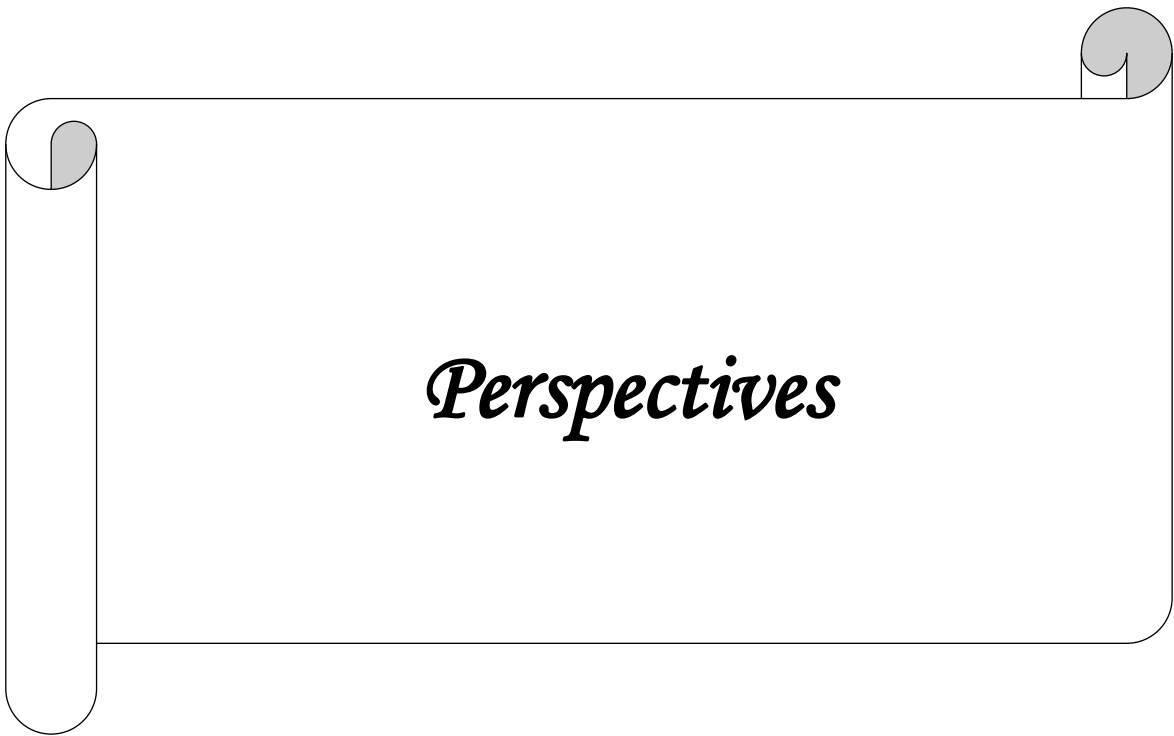
[50] Norme ASTM C 267-2001, Chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacings and polymer Concretes, West Conshohocken, 2001

[51] NF EN 196-1, Méthodes d'essais des ciments, partie 1 : Détermination des résistances mécaniques, 2016.

[52] NF EN 196-7, Méthodes d'essais des ciments, partie 7 : méthodes de prélèvements et d'échantillonnages du ciment, 2016.

[53] NF P18-513, «Métakaolin, addition pouzzolanique pour béton – Définition, spécification, critères de conformité», 2010.

[54] Norme ASTM 618-08, «Standars spécification for coal fly Ash an Raw or calcined naturel pozzolan for use inconcret, west conshohachem », 2008

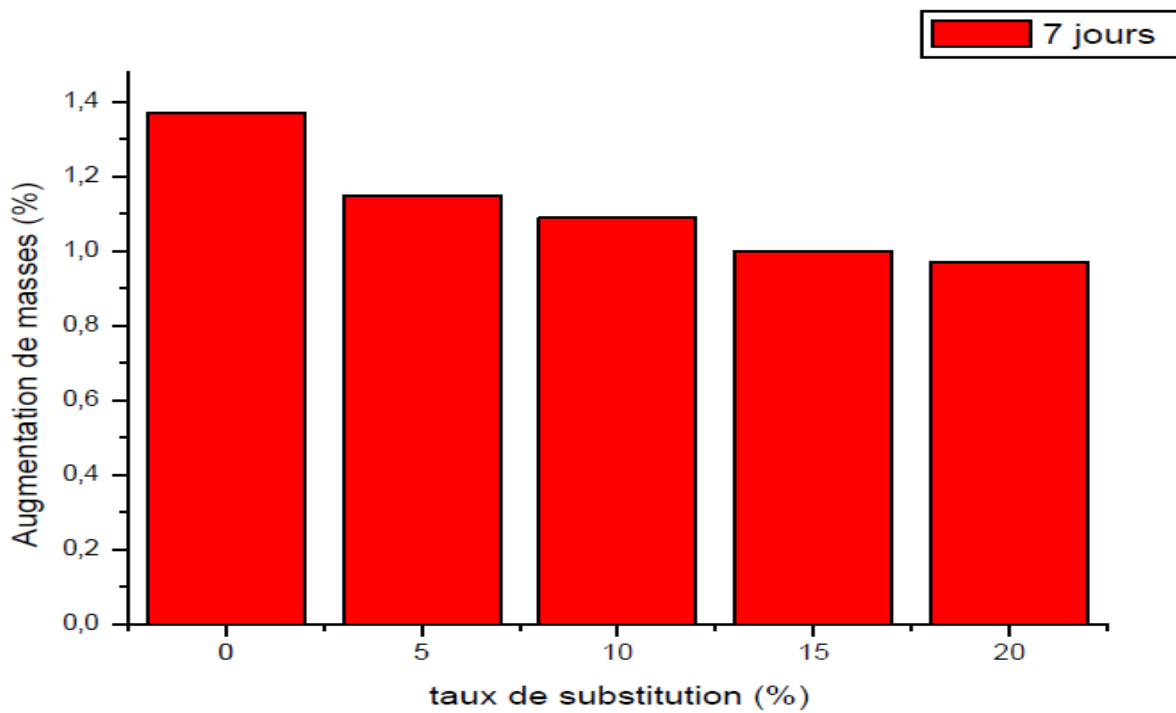


*Perspectives*

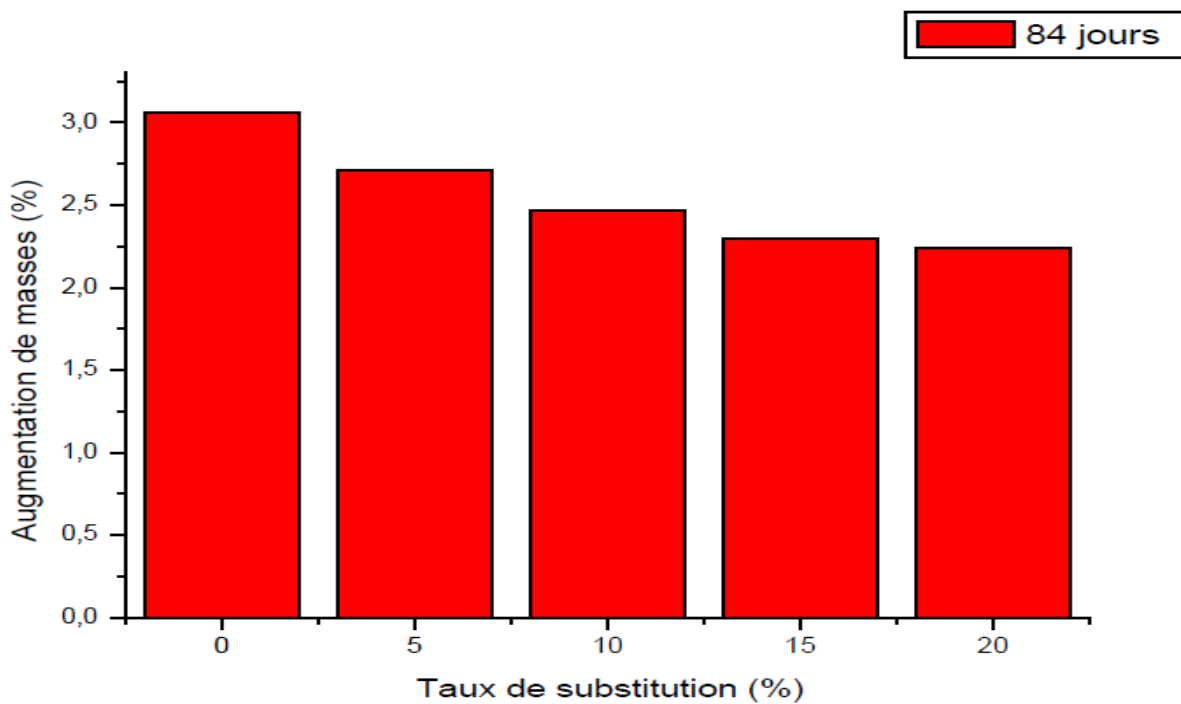
Notre travail nous a permis d'envisager pour une étude future, comme :

- Etude du phénomène de durabilité à plus long terme.
- Utilisation d'autres types d'attaques comme l'attaque sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et l'attaque d'acide Chlorhydrique (HCl).
- Utilisation d'autres modes d'activation de la pouzzolane.
- Effectuer une attaque sulfurique interne.

# Annexes

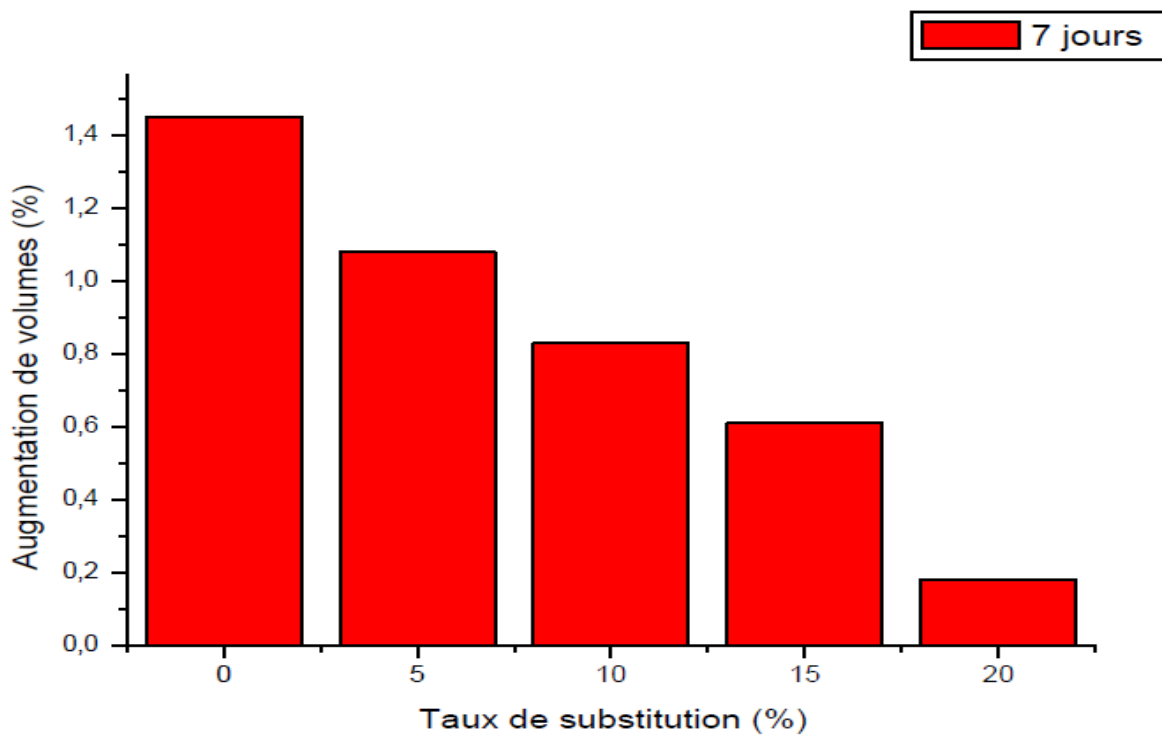


**Fig 1 : Evaluation d'augmentation de masse des éprouvettes conservées en MgSO<sub>4</sub> pour «7» jours**

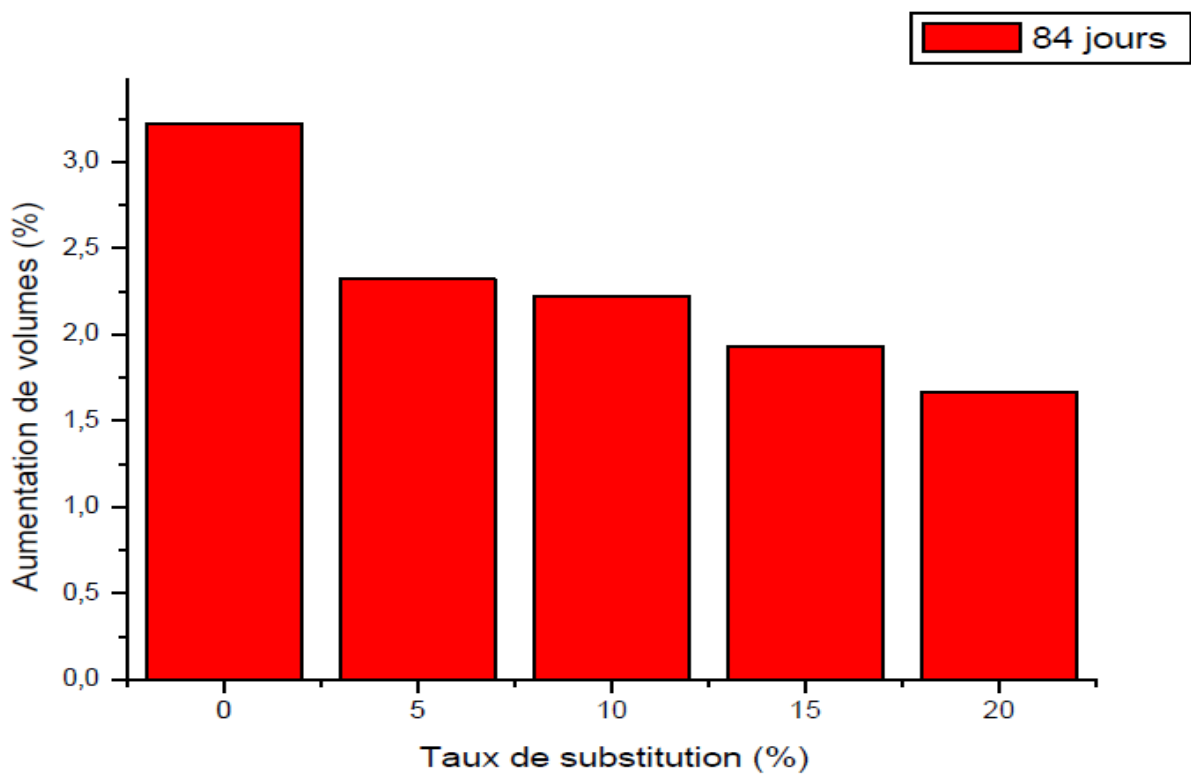


**Fig 2 : Evaluation d'augmentation de masse des éprouvettes conservées en MgSO<sub>4</sub> pour «84» jours**

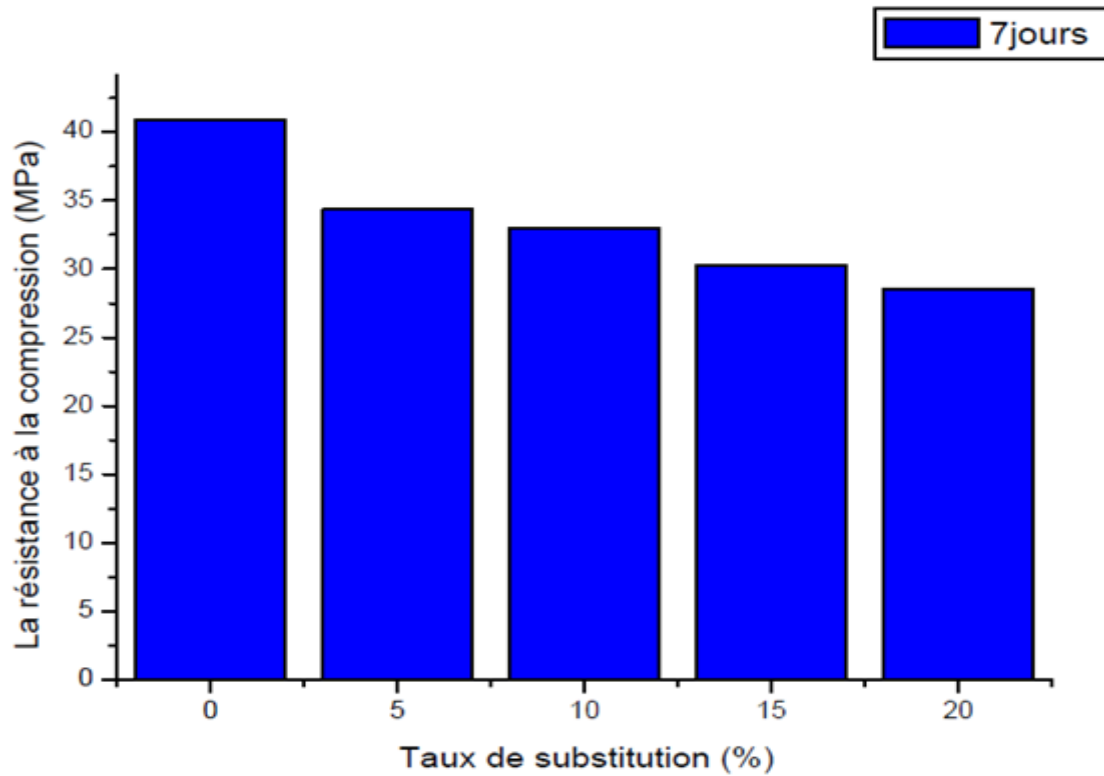




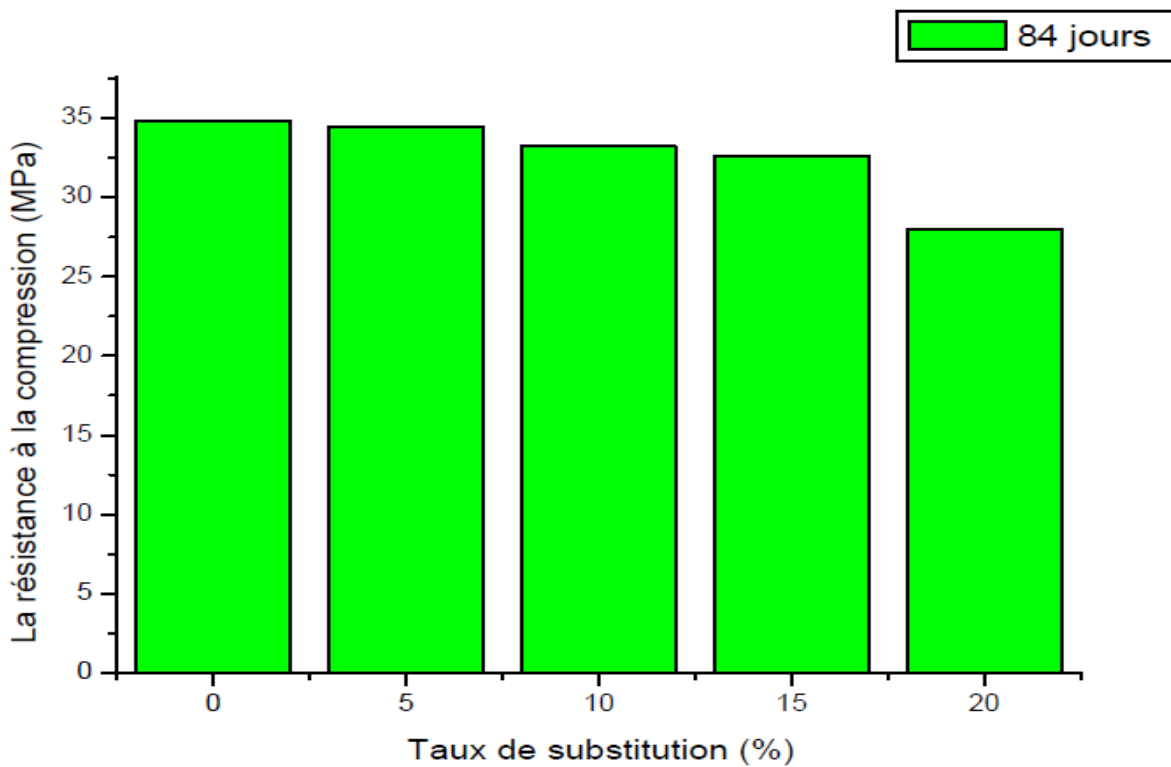
**Fig 3 : Evaluation d'augmentation de volume des éprouvettes conservées en MgSO<sub>4</sub> pour «7» jours**



**Fig 4 : Evaluation d'augmentation de volume des éprouvettes conservées en MgSO<sub>4</sub> pour «84» jours**



**Fig 5 : Evaluation de la résistance à la compression des éprouvettes conservées en  $MgSO_4$  pour «7» jours**



**Fig 6 : Evaluation de la résistance à la compression des éprouvettes conservées en  $MgSO_4$  pour «84» jours**