

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

**Centre de Recherche:** Sciences des Matériaux

**Structure de Recherche:** Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

**Discipline:** Chimie

**Spécialité:** Chimie du solide

Présentée et soutenue le : 10/ 12 / 2022 par :

**Nisrine El Fami**

**Activations chimique et mécanique de ciments composés:**

**Clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes**

## JURY

<b>Mr. Nacer Khachani</b>	PES	Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
<b>Mr. Ali Boukhari</b>	PES	Académie Hassan II des Sciences et Techniques	Expert
<b>Mr. Hassan Oudda</b>	PES	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Rapporteur
<b>Mr. Mohamed Saadi</b>	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur
<b>Mr. Taoufiq Guedira</b>	PES	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Examineur
<b>Mr. Omar Sassi</b>	PES	École Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
<b>Mr. Abdeljebbar Diouri</b>	PES	Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse
<b>Mr. Hassan EZ-Zaki</b>	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité

Année Universitaire : 2022/2023

# Sommaire

<b>DEDICACE</b> .....	<b>I</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>II</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>X</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>4</b>
<b>I.1. Les ciments Portland</b> .....	<b>5</b>
I.1.1. Fabrication du Ciment Portland .....	5
I.1.2. Les phases du clinker .....	6
I.1.3. Les variétés allotropiques des principales phases du clinker .....	7
I.1.4. Hydratation des composants du ciment Portland .....	8
I.1.5. Facteurs influençant le processus d'hydratation du ciment.....	11
<b>I.2. Les matériaux cimentaires d'addition</b> .....	<b>13</b>
I.2.1. Les cendres volantes.....	14
I.2.2. Les fillers calcaires .....	22
I.2.3. Les ciments composés .....	24
<b>I.3. L'activation alcaline des matériaux cimentaires</b> .....	<b>25</b>
I.3.1. Chimie de l'activation alcaline .....	26
I.3.2. Mécanisme de l'activation alcaline.....	27
I.3.3. Activation alcaline des silicates de calcium .....	28
I.3.4. Avantages de l'activation alcaline.....	28
<b>I.4. Rhéologie des matériaux cimentaires</b> .....	<b>29</b>
I.4.1. Les paramètres rhéologiques .....	29
I.4.2. Les différents comportements rhéologiques.....	32
I.4.3. Rhéologie des ciments composites à base de cendres volantes et filler calcaire.....	33
<b>I.5. Impact environnemental du ciment</b> .....	<b>34</b>
Conclusion .....	34

<b>CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>36</b>
II.1.1. Elaboration des ciments composites .....	37
<b>II.2. Techniques expérimentales .....</b>	<b>37</b>
II.2.1. Analyse chimique par fluorescence X .....	37
II.2.2. Diffraction des rayons X .....	38
II.2.3. Indice d'activité pouzzolanique .....	38
II.2.4. Calorimétrie isotherme .....	39
II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	40
II.2.6. Mesures rhéologiques .....	41
II.2.7. Mesures conductimétriques .....	43
II.2.8. Essais mécaniques : Résistance à la compression .....	44
II.2.9. Prise et consistance .....	45
<b>CHAPITRE III : ACTIVATION CHIMIQUE DES SILICATES DE CALCIUM .....</b>	<b>47</b>
<b>III.1. Synthèse des phases de silicates bicalciques .....</b>	<b>48</b>
III.1.1. Caractérisation de la poudre synthétisée de C <sub>2</sub> S .....	48
<b>III.2. Activation alcaline du silicate bicalcique par NaOH et KOH.....</b>	<b>50</b>
III.2.1. Préparation des échantillons .....	50
III.2.2 Résultats.....	51
III.2.2.5. Description structurelle .....	59
<b>III.3. Synthèse et caractérisation de clinker de silicate de calcium (CSC) .....</b>	<b>61</b>
III.3.1. Préparation du CSC .....	61
III.3.2.Activation alcaline du CSC par NaOH et KOH.....	62
III.3.3.Calorimétrie isotherme.....	62
III.3.4. Diffraction des rayons X.....	64
III.3.5. Microscopie Electronique à Balayage .....	65
<b>III.4. Discussion des résultats .....</b>	<b>67</b>
<b>CHAPITRE IV : LES CIMENTS COMPOSES : CLINKER PORTLAND-FILLER CALCAIRE- CENDRES VOLANTES.....</b>	<b>69</b>
<b>IV.1. Caractérisation des matériaux utilisés .....</b>	<b>70</b>
IV.1.1. Composition chimique.....	70
IV.1.2. Composition minéralogique .....	71
<b>IV.2. Effet de la composition chimique des cendres volantes sur les propriétés des ciments composés .....</b>	<b>73</b>
IV.2.1. Préparation et caractérisation des échantillons .....	73
IV.2.2. Morphologie des cendres volantes .....	74
IV.2.3. Indice d'activité de résistance (IAR) des cendres volantes .....	75
IV.2.4. Calorimétrie isotherme des ciments composites .....	76
IV.2.5. Conductivité électrique .....	79
IV.2.6. Propriétés rhéologiques .....	83
IV.2.7. Résistance à la compression des mortiers.....	88
IV.2.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des ciments.....	89

<b>IV.3. Influence mutuelle des fillers calcaires et des cendres volantes .....</b>	<b>90</b>
IV.3.1. Préparation des ciments.....	90
IV.3.2. Prise et consistance .....	91
IV.3.3. Limite d'élasticité.....	93
IV.3.4. Propriétés viscoélastiques .....	96
IV.3.5. Résistances à la compression des mortiers .....	99
<b>IV.4. Influence de la variabilité du gypse et des cendres volantes sur les propriétés des ciments Portland</b> .....	<b>100</b>
IV.4.1. Préparation des ciments.....	101
IV.4.2. Temps de prise .....	101
IV.4.3. Propriétés rhéologiques .....	103
IV.4.4. Résistances mécaniques.....	104
IV.4.5. Calorimétrie isotherme .....	105
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>112</b>

# Dédicace

À l'âme de mon père LAHCEN EL FAMI qui nous a quittés le 04/07/2019 tu restera toujours présent dans mon cœur et mes pensées. Je prie la paix et la quiétude pour ton âme et je te dédie ce travail que tu avais tant attendu.

A ma mère la femme la plus courageuse, généreuse, la plus belle à mes yeux, à celle qui a su me donner amour et joie de vivre, aucun mot, aussi significatif soit-il, ne saurait exprimer le degré d'amour, d'affection, de respect et de reconnaissance que j'éprouve pour toi.

A ma sœur Saousan tu étais toujours l'épaule solide et l'oreille attentive. Ton aide, amour et confiance tout au long de ces années de travail et de labeur m'ont donné les plus belles raisons d'achever ce travail.

A tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de me soutenir et de m'apporter affection et tendresse.

À MES CHERS AMIS En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

À mes chers professeurs qui m'ont marqués depuis mon premier jour à l'école primaire.

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) à la Faculté des Sciences de Rabat et au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Rabat.

Que Monsieur le Professeur **Ali Boukhari**, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance et mes profonds remerciements de m'avoir chaleureusement accueilli dans son groupe de recherche, et aussi pour son soutien et la confiance qu'il m'a accordés durant la réalisation de ce travail. Je tiens également à lui présenter toute ma gratitude pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur **Abdeljebbar DIOURI**, je le remercie de m'avoir guidé, encouragé et conseillé et plus encore pour m'avoir fait confiance durant toute ces années. Il a dirigé constamment mon travail avec la plus grande bienveillance.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur **Nacer Khachani**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

J'adresse aussi ma reconnaissance à Monsieur **Hassan Oudda**, Professeur à la Faculté des Sciences Ibn Tofail de Kénitra, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être rapporteur. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur **Mohamed Saadi**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, a accepté de rapporter et de juger ce travail, je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Taoufiq GUEDIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail Kenitra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je présente ma profonde gratitude à Monsieur **Omar SASSI**, Professeur à l'ENS de Rabat, qui m'a bien accueilli dans son Laboratoire (LPCM). Je lui exprime mes vifs

remerciements pour ses précieux conseils, ses critiques instructives et son aide et de m'avoir honoré en acceptant de faire partie du Jury.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Hassan EZ-Zaki**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat. Plus que prometteur de ce travail, il en fut le catalyseur, il a grandement contribué à susciter en moi la passion de la recherche et à entretenir la motivation profonde. Je tiens également à lui dire que j'ai énormément apprécié ses efforts, sa patience, sa présence inconditionnelle, son attention particulière aux moindres détails et sa bonne humeur. Que Monsieur le Professeur **H.EZ-Zaki** trouve dans ces lignes le témoignage de ma gratitude.

# Résumé

Ce travail de thèse concerne l'étude des propriétés d'activation chimique et mécanique des phases de silicate de calcium. Il est consacré aussi, à l'étude de propriétés physiques, rhéologiques et mécaniques de ciments composés « Clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes ».

En premier lieu l'activation chimique des phases de silicates de calcium  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  et  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  par des activateurs alcalins l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium est étudié. L'utilisation des activateurs alcalins augmente la réactivité hydraulique et la résistance mécanique des phases de silicate de calcium.

L'effet de l'utilisation de deux types de cendres volantes dans le ciment Portland marocain CPJ55, selon les exigences citées dans la norme marocaine NM 10-01-F-004 est présenté dans cette thèse. Les avantages de l'utilisation des cendres volantes sont montrés. Nous déterminons une composition optimale qui donne les meilleures résistances mécaniques à partir de 28 jours.

L'élaboration de ciments composés broyés basés sur la variabilité des additions binaires de cendre volante-filler calcaire, est réalisée. Des ciments quaternaires basés sur la variabilité des additions binaires de cendre volante-gypse, est étudiée, afin de fournir une proportion optimale pour une cimenterie avec un niveau de remplacement du clinker de 25 % en poids. Les propriétés rhéologiques, les propriétés hydrauliques, le temps de prise, la résistance à la compression des ciments composites résultants sont déterminés.

Les propriétés rhéologiques des ciments composites sont d'une importance capitale pour les constructeurs qui visent une mise en place convenable de ce matériau. Ce travail s'intéresse aussi à évaluer les propriétés rhéologiques des ciments composites contenant des matériaux d'addition.

Les résultats de cette thèse suggèrent une utilisation possible de ces ciments composés dans les applications de construction, où une réduction de la quantité de ciment Portland due à l'utilisation de cendres volantes conduit à une réduction considérable du coût final.

Mots clés : Silicates de calcium, Cendres volantes, Filler calcaire, Gypse, Ciments.

# Abstract

This thesis concerns the study of the chemical and mechanical activation properties of calcium silicate phases. It is also devoted to the study of physical, rheological, and mechanical properties of composite cements "Portland clinker-limestone filler-fly ash".

The chemical activation of calcium silicate phases  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  by alkaline activators sodium hydroxide and potassium hydroxide is studied. The use of alkaline activators increases the hydraulic reactivity and mechanical strength of the calcium silicate phases.

The effect of using two types of fly ash in the Moroccan Portland cement CPJ55, according to the requirements mentioned in the Moroccan standard NM 10-01-F-004 is presented in this thesis. The advantages of using fly ash are shown. An optimal composition is determined that gives the best compressive strength from 28 days.

The elaboration of composite cements based on the variability of binary fly ash-limestone filler additions, is carried out. Quaternary composite cements based on the variability of binary additions of fly ash-gypsum, is studied, in order to provide an optimal proportion for a cement plant with a clinker replacement level of 25 % by weight. Rheological properties, hydraulic properties, setting time, compressive strength of the resulting composite cements are determined.

The rheological properties of composite cements are of paramount importance for constructors aiming at a proper placement of this material. This work is also interested in evaluating the rheological properties of composite cements containing additional materials.

The results of this thesis suggest a possible use of these composite cements in construction applications, where a reduction in the amount of Portland cement due to the use of fly ash leads to a considerable reduction in final cost.

Keywords: Calcium silicate, Fly ash, Limestone filler, Gypsum, Cements.

# Liste des publications

- 1-El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Diouri, A., Sassi, O., Boukhari, A. *Rheology, calorimetry and electrical conductivity related-properties for monitoring the dissolution and precipitation process of cement-fly ash mixtures*, Powder Technology 411(2022)117-937
- 2-El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Diouri, A., Sassi, O., Boukhari, A. *Rheological behaviour and mechanical properties of Moroccan ternary binder's Portland clinker-fly ash-limestone*, Construction and Building Materials 279 (2021) 122-513
- 3-El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Diouri, A., Sassi, O., Boukhari, A. *Improvement of hydraulic and mechanical properties of dicalcium silicate by alkaline activation*, Construction and Building Materials, 247(2020)118-589.
- 4- El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Boukhari, A., Khachani, N., Diouri, A. *Influence of mechanical activation of fly ash on the properties of Portland cement mortars*, Materials Today: Proceedings, 58 (2022)1419-1422
- 5- El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Boukhari, A., Khachani, N., Diouri, A. *Investigation on physical and mechanical properties of Moroccan composite cement based on fly ash and limestone*, Materials Today: Proceedings, 58(2022)1397-1402
- 6- El Fami, N.,** Agourrame H., Khachani N., Boukhari A., Diouri A. *Influence of the Variability of Limestone and Fly Ash on the Setting and Mechanical Properties of a Moroccan Composite Cement*, Construction Technologies and Architecture ,1,(2022) 549-554
- 7-Harrami, M., El Fami, N.,** Moussadik, A., Taibi, M., Diouri, A. *Elaboration and characterization of composite clays based on "Coal waste-Olive pomace" mixtures*, Materials Today: Proceedings, 58, (2022)1573-1577
- 8- Moudar, J., El Fami, N.,** Diouri, A., Taibi, M. *Identification and characterization of faujasite zeolite phase in alkali activated class F fly ash*, Materials Today: Proceedings, 58 (2022)1447-1451.
- 9- Moudar, J., Agourrame, H., El Fami, N.,** Diouri, A., Taibi, M. *Stabilization and characterization of dicalcium silicate belite phase by metallic zinc*, Materials Today: Proceedings, 58(2022) 1442-1446.
- Communication orale :**  
**El Fami, N.,** Agourrame H., Khachani N., Boukhari A., Diouri A. *Influence of the Variability of Limestone and Fly Ash on the Setting and Mechanical Properties of a Moroccan Composite Cement*, ICBBM2021, Spain, 4th International Conference on Bio-Based Building Material (2022)
- El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Boukhari, A., Khachani, N., Diouri, A. *Investigation on physical and mechanical properties of Moroccan composite cement based on fly ash and limestone*, 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 24-26 November 2021.
- Communication affichée :**  
**El Fami, N.,** Ez-zaki, H., Boukhari, A., Khachani, N., Diouri, A. *Influence of mechanical activation of fly ash on the properties of Portland cement mortars*, 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 24-26 November 2021

# Liste des abréviations

FRX : Fluorescence de rayons X

DRX : Diffraction de rayons X

MEB / SEM : Microscopie électronique à balayage

EDX/EDS : Spectrométrie à dispersion d'énergie

C : CaO : Oxyde de Calcium (Chaux)

S : SiO<sub>2</sub> : Quartz (Silice)

A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Oxyde d'Aluminium

F : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Oxyde de Fer

$\bar{S}$  : SO<sub>3</sub>: Soufre

H : H<sub>2</sub>O : L'eau

C<sub>2</sub>S : Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Silicate bicalcique

C<sub>3</sub>S : Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> : Silicate tricalcique

C<sub>3</sub>A : Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : Aluminate tricalcique

C<sub>4</sub>AF : Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> : Aluminoferrite tétracalcique

C-S-H : xCaO.ySiO<sub>2</sub>.zH<sub>2</sub>O : Silicate de calcium hydraté

CH : Ca(OH)<sub>2</sub> : Portlandite

AFt : C<sub>6</sub>A $\bar{S}$ <sub>3</sub>H<sub>32</sub>: Ettringite

AFm : 3C<sub>4</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub> : Monosulfoaluminate de calcium hydraté

MAA : Matériaux activés par alcalin

# Liste des figures

## Chapitre I

Figure I. 1. Différentes allotropies du silicate tricalcique ( $C_3S$ ).....	7
Figure I. 2. Dépendance en température des cinq polymorphes du silicate bicalcique .....	8
Figure I. 3. Représentation de la quantité de chaleur libérée pendant l'hydratation.....	9
Figure I. 4. Taux d'hydratation des phases du clinker dans une pâte de ciment.....	12
Figure I. 5. Taux d'hydratation affecté par la finesse du ciment [18]. .....	13
Figure I. 6. Classification des cendres volantes selon l'ASTM illustrant les principales différences ...	16
Figure I. 7. Diffractogrammes des cendres volantes de classe F et de classe C.....	17
Figure I. 8. Schéma du mécanisme de l'activation alcaline [94].....	27
Figure I. 9. Courbes d'écoulement de différents types de fluides .....	30
Figure I. 10. Représentation d'un cisaillement simple d'une hauteur H de fluide entre deux plans parallèles. Le plan supérieur, de surface S, se déplace sous l'effet d'une force F, entraînant un déplacement u du fluide. ....	31
Figure I. 11. Comportement d'un corps thixotropique.....	33

## Chapitre II

Figure II. 1. Coupe verticale du microcalorimètre .....	40
Figure II. 2. Photo du rhéomètre Anton-Paar. ....	43
Figure II. 3. Chaîne de mesure conductimétrique .....	44

## Chapitre III

Figure III. 1. Diffractogramme de la phase $C_2S$ synthétisée à 1050°C .....	49
Figure III. 2. Morphologie de la phase $C_2S$ .....	50
Figure III. 3. Calorimétrie isotherme des échantillons de $C_2S$ hydratés avec l'eau (W), avec NaOH et avec KOH.....	52
Figure III. 4. Diffractogramme du $C_2S$ hydraté avec a) de l'eau, b) du NaOH et c) du KOH .....	54
Figure III. 5. Analyse MEB-EDS de l'échantillon $C_2S$ -NaOH après (a) 28 et (b) 90 jours d'hydratation. ....	56
Figure III. 6. Analyse MEB-EDS de l'échantillon $C_2S$ -KOH après (a) 28 et (b) 90 jours d'hydratation .....	58
Figure III. 7. Résistance à la compression du $C_2S$ hydraté à 28 et 90 jours .....	59
Figure III. 8. Représentation schématique de a) Pectolite triclinique 1 Å, groupe spatial : P-1, les paramètres sont : a = 7.980, b = 7.023, c = 7.018 [135], et de b) Rhodesite orthorhombique Rhodesite, groupe spatial : Pmam Les paramètres sont : a = 23,428, b = 6,557, c = 7,064 [134]. ....	61
Figure III. 9. Diffractogramme de la poudre de clinker de silicate de calcium synthétisée à 1350°C ..	62
Figure III. 10. Calorimétrie isotherme du CSC hydratés avec l'eau (W), avec NaOH et avec KOH ...	63
Figure III. 11. Diffractogramme du CSC-W, CSC-NaOH ou du CSC- KOH après 28 jours. ....	64
Figure III. 12. Analyse MEB-EDS du CSC-W (a), du CSC-NaOH (b) et du CSC-KOH (c) après 28 jours d'hydratation .....	66

## Chapitre IV

Figure IV. 1. Diffractogramme du filler calcaire.....	72
-------------------------------------------------------	----

Figure IV. 2. Diagrammes des poudres CV-J et CV-S.....	72
Figure IV. 3. Distribution granulométrique des matières premières avec l'analyseur granulométrique laser Malvern Mastersizer 2000. ....	73
Figure IV. 4. Images MEB avec analyse EDS de CV-S et CV-J .....	75
Figure IV. 5. Flux thermique, dégagement de chaleur cumulé et degré d'hydratation en fonction du temps pour les ciments mélangés avec (a-c) CV-S et (d-f) CV-J (e/c=0.5). ....	78
Figure IV. 6. Conductivité des ciments dilués mélangés avec CV-S et CV-J en fonction du temps d'hydratation .....	82
Figure IV. 7. Comparaison de la conductivité maximale et du temps nécessaire pour les ciments mélangés dilués. ....	83
Figure IV. 8. Courbes d'écoulement des pâtes de ciment avec (a) CV-S et (b) CV-J (e/c=0,4).....	84
Figure IV. 9. Contrainte d'élasticité en fonction de la fraction de cendres volantes dans les pâtes des échantillons C, CV-S, CV-J (eau/ciment = 0.4). ....	85
Figure IV. 10 Figure IV.10. Module élastique en fonction de l'amplitude de la contrainte de cisaillement pour des pâtes de ciment contenant 10, 20, 30 et 40 % en poids (du haut en bas) de CV-S et CV-J (du gauche à droite) avec des temps de repos (e/c=0,4).....	87
Figure IV. 11. Comparaison des valeurs du module élastique (Pa) obtenues à partir du mode d'oscillation pour les pâtes modifiées par les cendres volantes (e/c=0.4) à différents temps de repos..	88
Figure IV. 12. Résistance à la compression en fonction du temps de durcissement pour les mortiers mélangés avec CV-S et CV-J (e/c=0.5).....	89
Figure IV. 13. Micrographies MEB à différents grossissements des mortiers mélangés S10 et J10 après 28 jours de durcissement. ....	90
Figure IV. 14. (a) Consistance des pâtes de ciment (b) Temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment .....	92
Figure IV. 15. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de différentes pâtes de ciment (mesure de pente descendante). ....	93
Figure IV. 16. Limite d'élasticité statique (a) et limite d'élasticité dynamique (b) des pâtes de ciment cisailées après différents temps de repos.....	95
Figure IV. 17. Module élastique en fonction de la déformation de cisaillement de différentes pâtes de ciment cisailées. ....	97
Figure IV. 18. Module d'élasticité en fonction de la déformation de cisaillement de différentes pâtes de ciment cisailées après différents temps de repos.....	98
Figure IV. 19. Déformation critique et module d'élasticité de différentes pâtes de ciment cisailées après différents temps de repos. ....	99
Figure IV. 20. Résistance à la compression des mortiers à base de ciments composés. ....	99
Figure IV. 21. Temps de prise initial et final des pâtes de ciment .....	102
Figure IV. 22. Module d'élasticité (Pa) des pâtes de ciment composite (e/c=0.4) à différents temps de repos. ....	103
Figure IV. 23. Résistance à la compression en fonction du temps de durcissement pour les mortiers mélangés (e/c=0.5). ....	104
Figure IV. 24. Flux thermique, dégagement de chaleur cumulé en fonction du temps des ciments composés. ....	106

# Liste des tableaux

Tableau I. 1 Nomenclatures cimentaires .....	5
Tableau I. 2 Classement des plus grands producteurs Mondiaux de ciments .....	6
Tableau I. 3.Principales phases du clinker .....	7
Tableau I. 4. Histoire de l'utilisation des cendres volantes .....	15
Tableau I. 5.Compositions chimiques des deux classes de cendres volantes (% en masse) [32].....	16
Tableau I. 6. Surface spécifique de neuf cendres volantes, mesurée par trois méthodes différentes ....	19
Tableau III. 1.Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des trois pâtes: C <sub>2</sub> S-W, C <sub>2</sub> S-NaOH et C <sub>2</sub> S-KOH. ....	52
Tableau III. 2.Analyse semi-quantitative des spectres des échantillons hydratés .....	55
Tableau III. 3.Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des trois pâtes: CSC-W, CSC-NaOH et CSC-KOH .....	63
Tableau III. 4.Analyse semi-quantitative des spectres des échantillons hydratés .....	65
Tableau IV. 1. Composition chimique des matériaux de départ utilisés (% en masse).....	71
Tableau IV. 2. Composition minéralogique du clinker (% en masse).....	71
Tableau IV. 3. Valeurs de la surface spécifique, d10 (µm), d50 (µm), d90 (µm) .....	74
Tableau IV. 4. Composition chimique de CPJ55 (PF : perte au feu) .....	74
Tableau IV. 5. Composition des ciments mélangés (% en poids) .....	76
Tableau IV. 6. Indice d'activité de résistance (%) des deux matériaux testés par rapport au mortier de contrôle après 28 jours .....	76
Tableau IV. 7.Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des ciments mélangés. ....	78
Tableau IV. 8.Récapitulatif des valeurs de la conductivité maximale et du temps nécessaire pour les ciments mélangés dilués. ....	83
Tableau IV. 9.Composition des ciments composés obtenus par substitution du filler calcaire avec les cendres volantes (% en poids) et le temps de broyage (min) nécessaire pour obtenir un refus à 80 µm .....	91
Tableau IV. 10. L'écart entre la limite d'élasticité statique (SYS) et la limite d'élasticité dynamique (DYS) sur le temps de repos.....	96
Tableau IV. 11. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers de ciment composés testés (MPa).....	100
Tableau IV. 12. Composition des différents ciments composés (% en poids) .....	101
Tableau IV. 13.Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des échantillons.....	107

## Introduction

Si les dernières décennies ont connu une demande considérable des ciments Portland en raison d'une croissance accélérée du secteur de la construction dans le monde entier au profit de l'habitat et du développement industriel, cette croissance de production du ciment Portland s'est inévitablement accompagnée d'une augmentation des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> et d'une grande consommation de quantités d'énergie [1]. L'épuisement des ressources naturelles constitue également un autre aspect à impact environnemental non négligeable. Ces grandes problématiques ont mené les chercheurs à étudier de nouvelles voies pour trouver d'éventuelles compositions de mélanges à propriétés liantes, dans le but de proposer de nouveaux matériaux de construction plus écologiques, moins énergivores et plus durables [1,2].

Le clinker, qui représente le principal produit du ciment Portland, est constitué essentiellement de silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (C<sub>3</sub>S : alite), de silicate dicalcique C<sub>2</sub>S (bélite), de l'aluminate tricalcique C<sub>3</sub>A et du ferroatluminat tétracalcique C<sub>4</sub>AF. Les températures de clinkérisation du cru, formé de calcaire et d'argile, sont de l'ordre de 1450°C. La phase C<sub>3</sub>S étant la principale phase des ciments Portland ordinaires qui apporte les principales propriétés hydrauliques initiales est celle qui est la plus énergivore et la plus productrice de CO<sub>2</sub> alors que la bélite C<sub>2</sub>S qui assure les résistances à long terme est moins génératrice de CO<sub>2</sub> avec une moindre consommation d'énergie. Les chercheurs, depuis plusieurs années, ont effectué de nombreux travaux dans le but de réduire les émissions de gaz à effet de serre par la production d'un ciment béliitique, dont la phase alite (C<sub>3</sub>S) est remplacée par la bélite (C<sub>2</sub>S) [3, 4]. Ceci permet d'économiser de l'énergie thermique et de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> parce que, d'une part, le C<sub>2</sub>S se forme à des températures de cuisson plus basses que le C<sub>3</sub>S et, d'autre part, le mélange brut nécessite une teneur en carbonate de calcium plus faible. Le problème qui persiste, dans ce cas, est celui des faibles propriétés mécaniques des ciments béliitiques aux jeunes âges et la nécessité de chercher des moyens pour augmenter leur réactivité hydraulique. Plusieurs méthodes ont été étudiées, notamment l'utilisation d'activateurs chimiques et de minéralisateurs, pour synthétiser un éco-ciment béliitique ayant une réactivité hydraulique similaire ou proche de celle du ciment alitique ordinaire, sauf que les applications à une échelle industrielles restent très limitées [5].

Une autre alternative est le recours à l'utilisation de sous-produits industriels comme ajout dans les matériaux de construction, contribuant ainsi à la réduction des quantités de clinker utilisé [6]. Ce qui constitue un exemple remarquable de valorisation des déchets, puisque non seulement cette alternative permet d'améliorer le bilan thermique dans un secteur à forte consommation énergétique, mais il fournit également des avantages économiques et sociaux évidents en terme de réduction des coûts, une solution au problème de la pollution environnementale liée au stockage de sous-produits industriels tels que les cendres volantes, les scories, et autres.....

L'utilisation universelle des ciments comprenant des ajouts est une pratique qui devient de plus en plus répandue et nécessite à entreprendre de plus en plus d'études systématiques et fondamentales pour la compréhension des interactions physico-chimiques intervenant lors de l'incorporation de ces ajouts dans la préparation de ciments composés par l'adjonction des trois composants Clinker - Filler calcaire - Ajout réactif [7].

Dans ce cadre, de nombreux chercheurs durant les dernières années se sont intéressés à l'usage des cendres volantes dans les ciments suite à leur disponibilité, en grandes quantités, comme sous-produit de la combustion du charbon dans le procédé des centrales thermiques. La réduction des gaz anthropogéniques de notre planète, et en particulier en Afrique du Nord, peut être assurée par la mise en œuvre de projets MDP (mécanisme de développement propre) [8]. L'industrie marocaine s'est fortement engagée dans la gestion des déchets issus de la combustion du charbon. En conséquence, l'industrie du ciment s'est concentrée sur l'incorporation de cendres volantes de faible granulométrie, avec une faible teneur en carbone, et ayant une bonne réactivité pouzzolanique. Les cendres volantes possédant ces caractéristiques peuvent, dans des limites, améliorer les résistances mécaniques et réduire la chaleur de l'hydratation [9,10].

L'utilisation des cendres volantes dans les ciments permet une économie du clinker Portland et une réduction de la consommation de matériaux de carrière avec une moindre pollution atmosphérique. Ces matériaux sont donc de plus en plus utilisés dans le secteur des ciments et leur contribution nécessite une bonne quantification.

L'objet de ce travail de thèse consiste à étudier, d'une manière systématique et approfondie, l'influence de différentes formes et de quantités variables de cendres volantes marocaines, sur les propriétés chimiques, physiques et rhéologiques de mélanges composés : Clinker – Filler calcaire – Cendres volantes.

Dans le premier chapitre, un état de l'art est décrit dans le cadre d'une étude bibliographique représentant l'un des quatre principaux chapitres de cette thèse. L'étude bibliographique est répartie en deux parties; dans la première nous présentons un aperçu sur le ciment Portland, les silicates de calcium ainsi que sur les différents matériaux de départ ou activateurs utilisés dans la préparation des différents échantillons de cette étude. La deuxième partie bibliographique invite le lecteur à prendre connaissance des notions de base du comportement rhéologique des matériaux cimentaires. Nous présentons un rappel théorique sur la rhéologie en général, les paramètres rhéologiques concernant les différents comportements d'un fluide viscoélastique et les propriétés rhéologiques des ciments composites à base de cendres volantes et filler calcaire.

Les différentes techniques expérimentales employées dans l'élaboration et dans la caractérisation chimique, physique et mécanique des matériaux étudiés sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude et la caractérisation des phases cimentaires silicatées activées par les alcalins. Un clinker à base de silicates de calcium  $C_3S$  et  $C_2S$  est élaboré et les propriétés chimiques et hydrauliques sont évalués.

Dans le quatrième chapitre nous présentons nos résultats concernant l'influence de deux types de cendres volantes sur les propriétés hydrauliques, mécaniques et rhéologiques des ciments composés résultants. L'élaboration et l'étude des propriétés spécifiques aux ciments composés Clinker Portland - Filler calcaire - Cendres volantes et aux ciments quaternaires (influence du gypse) sont élucidées. Des compositions optimales sont proposées, en respectant les exigences de la norme marocaine NM10.01.F.004. Enfin, une conclusion et des recommandations sont données afin de poursuivre ce travail.

# **Chapitre I : Généralités bibliographiques**

## I.1. Les ciments Portland

Le ciment est un liant hydraulique qui se présente généralement sous la forme d'une poudre grise très fine qu'au mélangé à l'eau, forme une pâte qui durcit à la fois sous l'eau et à l'air. Le mot ciment vient du latin « cementum », agglomérat de moellons et de pierres utilisées jadis avec des mortiers de chaux et de pouzzolane dans la maçonnerie. Dans l'antiquité, on utilisait comme « liant » des pâtes d'argiles ou de la chaux, employées pures ou en mélange avec du sable ou de la pouzzolane (roche volcanique se présentant sous la forme de cendres et de scories).

Le ciment est le matériau de construction le plus important, qui, après avoir été mélangé à l'eau, forme une pâte facile à travailler et capable de durcir à l'air et sous l'eau [11]. Le produit obtenu, appelé clinker finement broyé avec addition des quantités optimales de gypse donne le ciment Portland [12]. Le ciment Portland est composé de plusieurs phases cimentaire ; il est courant dans la dénomination des phases des ciments de les nommer par des sommes d'oxydes. La nomenclature des ciments comprend également l'abréviation des oxydes et leur remplacement par des lettres majuscules. Le tableau I.1 rassemble les principales abréviations liées à la chimie du ciment.

Tableau I. 1 Nomenclatures cimentaires

C=CaO	F=Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N=Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H=H <sub>2</sub> O
S=SiO <sub>2</sub>	M=MgO	T=TiO <sub>2</sub>	$\bar{C}$ = CO <sub>2</sub>
A=Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\bar{S}$ = SO <sub>3</sub>	P=P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K=K <sub>2</sub> O

### I.1.1. Fabrication du Ciment Portland

Le ciment Portland est l'un des matériaux clés de la construction de bâtiments et d'ouvrages, il entre dans la composition du béton, auquel il confère sa résistance. La demande de l'industrie du ciment n'a cessé de croître, parallèlement à la demande de la construction induite par l'urbanisation.

Le ciment Portland est produit par le co-broyage d'un mélange de calcaire et d'argile. Ce mélange est ensuite calciné à des températures allant jusqu'à 1450°C. Au cours du traitement à haute température, les oxydes constituant la matière première se décomposent et leurs

réactions conduisent à un matériau trempé, appelé clinker. Le broyage de ce clinker, avec environ 5 % de sulfate de calcium (anhydrite ou dihydrate), en une poudre d'une surface spécifique de 300 à 1000 m<sup>2</sup>/kg forme le ciment Portland. Les marchés émergents consomment dorénavant 90% de la production de ciment, contre 65% au début des années 1990 [13]. Selon l'organisation européenne de l'industrie du ciment (Cembureau), les principaux sites producteurs de ciment sont la Chine, l'Inde, la Turquie, etc. Le tableau I. 2. indique le classement de quelques pays producteurs de ciment Portland [13].

Tableau I. 2 Classement des plus grands producteurs Mondiaux de ciments

En millions de tonnes /années	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Chine	2480	2350	2410	2000	2200	2200
Inde	260	300	290	290	300	320
Etats-unis	83.2	84.3	85.9	107	87	89
Turquie	75	71.4	77	80.6	72.5	51
Vietnam	60.5	67.4	70	78.8	90.2	95
Indonésie	65	58	63	65	75.2	74
Iran	65	58.6	53	54	58	60
Corée du sud	63.2	51.7	55	56.5	57.5	55
Egypte	50	55	55	53	81.2	76
Japon	53.8	54.8	56	55.2	55.3	54
Russie	68.4	62.1	56	54.7	53.7	57
Brésil	72	65.3	60	53	53	55
Arabie Saoudite	55	61.9	61	47.1	45	-
France	16.4	15.5	15.9	16.8	16.5	16.7
Maroc	14.1	14.3	14.2	13.8	13.3	13.6
Total	3481.6	3370.3	3366	3025.5	3204.7	3216.3

### I.1.2. Les phases du clinker

Le clinker, principal composant du ciment est préparé par un traitement thermique de la farine crue obtenue par le mélange de calcaire et d'argile dans un four rotatif jusqu'à 1450°C.

Le clinker est composé de différentes phases cristallines, dont les plus importantes sont l'alite, la bélite, l'aluminate et la ferrite. L'alite et la bélite sont des phases de silicate de calcium. Constituée uniquement de CaO et de SiO<sub>2</sub>, l'alite est une phase de silicate tricalcique (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) et la bélite une phase de silicate bicalcique (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

La phase aluminate formée par du CaO et du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est une phase aluminate tricalcique (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) et la phase ferrite, formée par du CaO, de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est une phase aluminoferrite tétracalcique (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>). Il est courant d'abrégé les formules chimiques comme montré dans le tableau I.3:

Tableau I. 3.Principales phases du clinker

Phases du clinker	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Abréviation des phases du clinker	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF

### I.1.3. Les variétés allotropiques des principales phases du clinker

#### I.1.3.1. Les silicates calciques

L'alite Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (silicate tricalcique) : est la phase la plus importante du clinker du ciment Portland, car elle contrôle essentiellement la résistance initiale et ultime du ciment. Le clinker du ciment Portland est constitué d'environ 50-70 % en poids d'alite, qui contient 71-75 % en poids de CaO, 24-28 % en poids de SiO<sub>2</sub> et 3-4 % en poids d'ions substitués. La phase C<sub>3</sub>S est atteinte à des températures supérieures à 1250°C. C<sub>3</sub>S est instable ; et se décompose en CaO + C<sub>2</sub>S d'un point de vue thermodynamique, bien qu'il soit toujours obtenu à température ambiante dans le clinker par un refroidissement rapide. Par refroidissement lent, le C<sub>3</sub>S passe par sept phases polymorphes, difficiles à différencier avec les diffractogrammes de rayons X : trois polymorphes tricliniques (T1, T2, T3), trois formes monocliniques (M1, M2, M3) et un polymorphe rhomboédrique à haute température (R) selon la séquence présentée dans la figure I.1 [14].

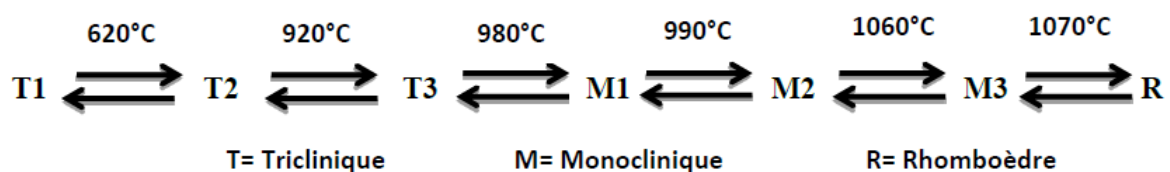


Figure I. 1. Différentes allotropies du silicate tricalcique (C3S)

La bélite  $C_2S$  : la deuxième phase du clinker dans le ciment Portland est la bélite. Elle réagit lentement avec l'eau, contribuant ainsi peu à la résistance pendant les 28 premiers jours, mais essentiellement à l'augmentation de la résistance à long terme. Il constitue 15 à 30% en poids de clinker et présente cinq formes allotropiques :  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [15]. La forme  $\alpha$ - $C_2S$  est moins réactive que les formes  $\beta$ - $C_2S$  et  $\alpha'_L$ - $C_2S$ , tandis que la phase  $\gamma$  est la variété la plus stable à température ambiante et n'est pas active sur le plan hydraulique [16,17].

Les formes cristallines du  $C_2S$  existent à des températures comprises entre la température ambiante et 1500 °C, mais leurs intervalles de stabilité lors du chauffage et du refroidissement sont différents [18,19]. Les différentes températures de transition assignées aux variétés allotropiques du silicate bicalcique et le réseau cristallin associé à chaque forme sont présentées dans la figure I.2.

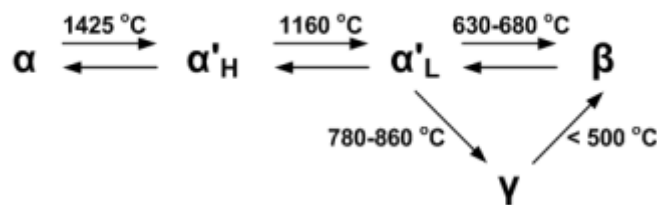


Figure I. 2. Déplacement du refroidissement des cinq polymorphes du silicate bicalcique [19]

### I.1.3.2. Les aluminates calciques

L'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) est connue sous le nom de célite. Sa teneur massique peut atteindre 15 % du clinker de ciment Portland. L'aluminate tricalcique  $C_3A$  est le composant le plus réactif du clinker du ciment Portland. Ce composé se forme à une température supérieure à 800°C. Lors du refroidissement du clinker, la phase fondue conduit à une forme cristalline stable à température ambiante [20].

La ferrite, cette phase est composée du ferrialuminate tétracalcique  $C_4AF$  ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ) et représente 5 à 15 % de la masse du ciment. La composition de la phase ferrite dépend de la teneur en fer et en aluminium. Comme pour toutes les phases du clinker, des ions étrangers peuvent s'insérer dans le  $C_4AF$ . L'insertion du magnésium, en particulier, est à l'origine de la couleur grise du ciment, le  $C_4AF$  pur étant de couleur verte.

### I.1.4. Hydratation des composants du ciment Portland

L'hydratation du ciment se produit immédiatement après son contact avec l'eau. Au cours du processus d'hydratation, les particules de ciment sont aptes à réagir avec l'eau pour générer

divers produits d'hydratation. Avec l'hydratation, ces produits ont tendance à croître et à former des hydrates responsables de la prise et du durcissement.

L'évolution de l'hydratation au cours du temps est souvent décrite en quatre ou même cinq étapes principales [21] comme indiqué dans la figure I.3.

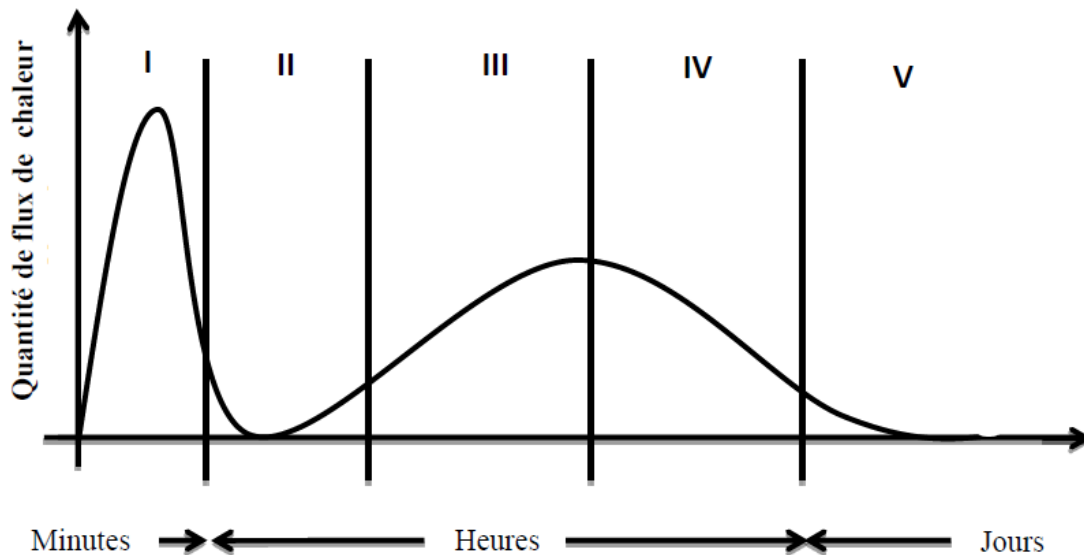


Figure I. 3. Représentation de la quantité de chaleur libérée pendant l'hydratation [21]

Stade 1 : C'est la phase d'hydratation immédiate, qui dure environ 15 minutes. Cette étape se traduit par un premier dégagement de chaleur correspondant à la dissolution des différentes espèces ioniques et à une première hydratation des phases de ciment. Cette dissolution initiale est très rapide et exothermique.

Stade 2 : C'est le stade suivant, de pseudo-inertie chimique, qui dure environ 2 à 6 heures, et se caractérise par un ralentissement global des processus d'hydratation. Il correspond à la phase de dormance ou d'induction, durant laquelle l'activité chimique est très réduite, durant cette période il y'a supersaturation de la solution interstitielle par les ions calcium. A la fin de cette période la concentration des ions calcium atteint son maximum et la précipitation des phases hydratées commence.

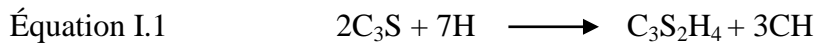
Stade 3 : C'est le stade de développement des noyaux d'hydrates, il représente une période de forte accélération de l'hydratation. Les couches d'hydrates à la surface des grains anhydres croissent et se développent, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par la rigidité du matériau. C'est durant cette période qu'a lieu la prise du matériau, c'est-à-dire le passage d'un état fluide pâteux à un état solide mécaniquement résistant.

Stade 4-5 : Au fur et à mesure que les couches d'hydrates à la surface des grains anhydres s'épaississent, l'hydratation ralentit pour atteindre une vitesse de réaction très lente régie par la diffusion des ions à travers les hydrates. Pendant cette phase, qui peut s'étendre sur des périodes allant jusqu'à plusieurs années, le durcissement du matériau se poursuit lentement [22].

#### **I.1.4.1. Hydratation des silicates de calcium**

L'alite réagit avec l'eau pour former un gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H) peu cristallin et de l'hydroxyde de calcium (CH) par le biais d'une réaction à vitesse rapide.

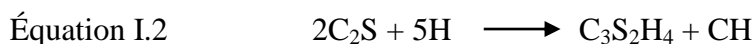
L'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ) et la formation du gel amorphe (C-S-H) et de portlandite (CH) (Équation I.1) assurent la cohésion de la pâte de ciment conduisant au début de prise puis au durcissement de la pâte.



Les produits d'hydratation C-S-H sont des gels qui n'ont pas de stochiométrie bien définie ; selon le rapport molaire C/S, ils se distinguent en deux types de C-S-H [23] :

- C-S-H (I) : il peut exister avec un rapport Ca/Si=0.83 [23]. L'augmentation du rapport Ca/Si diminue le degré de cristallisation. Sa microstructure est sous forme de feuilles recroquevillées.
- C-S-H (II) : sous certaines conditions, la réaction prolongée à température ambiante donne un produit qui diffère de C-S-H(I) est appelé C-S-H(II). Ce gel a un rapport Ca/Si= 1.5 [23], sa microstructure est sous forme de fibres.

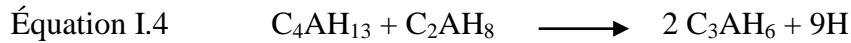
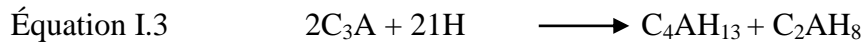
La bélite s'hydrate selon le même processus que l'alite, pour donner le gel C-S-H et de l'hydroxyde de calcium. La phase C-S-H formée lors de l'hydratation du silicate bicalcique est très similaire à celle formée lors de l'hydratation du  $C_3S$  et la réaction peut s'écrire selon l'équation I.2 [24].



#### **I.1.4.2. Hydratation des aluminates calciques**

L'aluminate tricalcique étant la phase la plus réactive du ciment, son rôle dans l'hydratation précoce est important et concerne aussi bien les propriétés mécaniques que les performances rhéologiques. En absence de gypse, le  $C_3A$  réagit rapidement avec l'eau et conduit à une prise rapide, elle est fortement exothermique. Ceci est dû à la précipitation de plaquettes

hexagonales irrégulières d'hydrates d'aluminate de calcium,  $C_4AH_{19}$  ou  $C_4AH_{13}$  et  $C_2AH_8$  à la surface des grains du clinker ; puis se transforment finalement en hydrogrenat cubique,  $C_3AH_6$  [25], selon les équations I.3 et I.4.

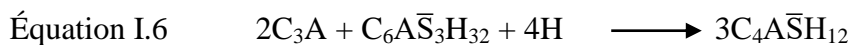


Pour éviter la prise rapide et conserver une période d'ouvrabilité nécessaire avant la prise [26], le gypse ( $CaSO_4, 2H_2O$ ) est utilisé pour contrôler l'hydratation du  $C_3A$ .

En présence du gypse, l'hydratation du  $C_3A$  conduit à la précipitation de l'ettringite selon l'équation I.5 :



Après l'épuisement du gypse, le  $C_3A$  restant réagit avec l'ettringite pour former le monosulfoaluminate de calcium hydraté qui est noté AFm, connu par sa formule chimique  $C_3A.C\bar{S}H_{12}$  à la suite de l'équation I.6:



L'hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ) se comporte de façon similaire et présente les mêmes variations que celle de  $C_3A$ . Les réactions d'hydratation du  $C_4AF$  sont plus lentes.

La réactivité de la phase ferrite dépend du rapport Al/Fe. Plus sa teneur en fer est élevée, plus la réactivité est faible. Tout comme avec le  $C_3A$ , la vitesse d'hydratation de la phase aluminoferrite est ralentie par l'hydroxyde et le sulfate de calcium.

Deux hydrates possibles peuvent se former en fonction de la disponibilité du gypse (Équations I.7 et I.8) [27].



### **I.1.5. Facteurs influençant le processus d'hydratation du ciment**

Le ciment Portland étant un système à plusieurs composants, son hydratation est un processus assez complexe constitué d'une série de réactions chimiques individuelles. Le processus démarre spontanément au contact du liant avec l'eau associé à une libération de chaleur. La

progression de l'hydratation et sa cinétique sont influencées par une variété de facteurs, notamment ; la composition minéralogique du ciment, la finesse et la présence d'ajouts.

- **Composition minéralogique du ciment**

La composition minéralogique du ciment affecte le taux et la quantité de la chaleur libérée par l'hydratation d'un ciment défini.

Le taux d'hydratation des constituants du clinker durant les premiers jours suit approximativement l'ordre suivant  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ , comme illustré sur la figure I.4.

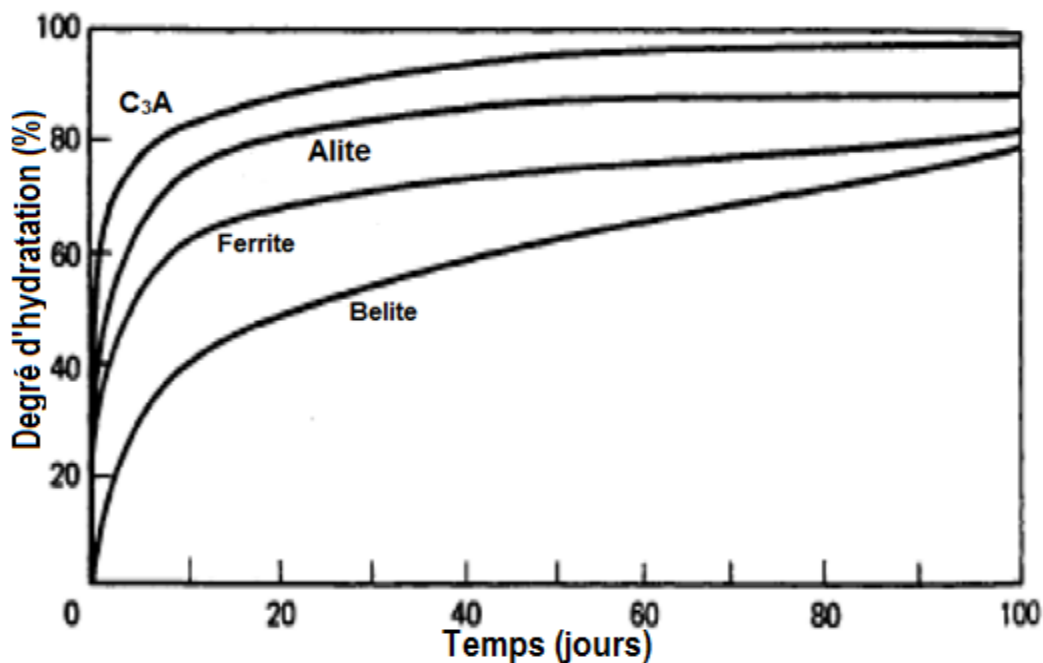


Figure I. 4. Taux d'hydratation des phases du clinker dans une pâte de ciment

- **Finesse**

La finesse du ciment est un facteur important de la cinétique d'hydratation. Une plus grande finesse offre une plus grande surface à mouiller, ce qui entraîne une accélération de la réaction entre le ciment et l'eau. Il en résulte une augmentation du taux de dégagement de chaleur aux premières minutes, mais peut ne pas influencer la quantité totale de chaleur développée après quelques jours. Une finesse élevée favorise une augmentation rapide de la chaleur d'hydratation à un âge précoce. La figure (I.5) montre l'influence de la finesse sur le taux d'hydratation d'un ciment [28].

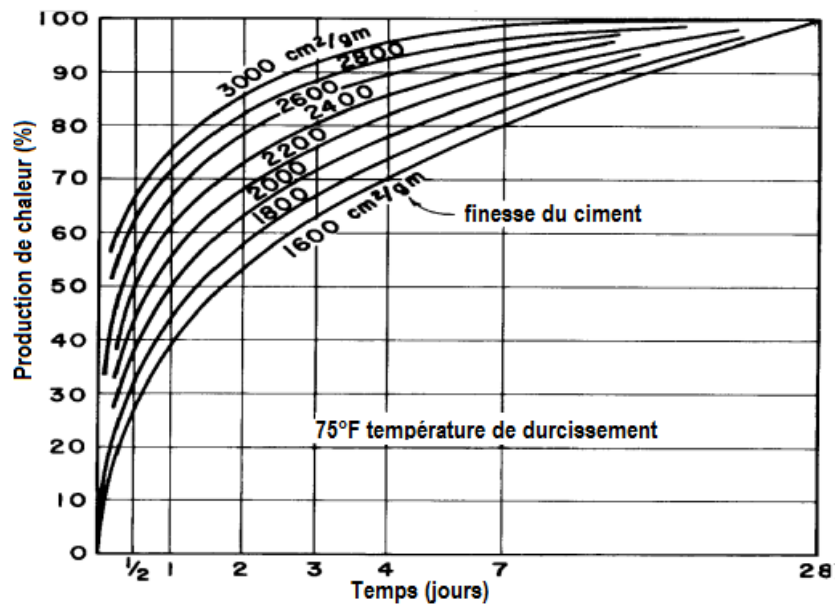


Figure I. 5. Taux d'hydratation affecté par la finesse du ciment [28].

- **L'effet des ajouts**

Les ajouts cimentaires entraînent généralement une hydratation lente avec une chaleur réduite, une prise lente et une faible résistance initiale. Ces aspects sont plus prononcés lorsque la teneur en ciment est élevée. Il est généralement reconnu que les phases silicates et aluminates réagissent avec la Portlandite, produite par l'hydratation du ciment, pour former des silicates et aluminates de calcium hydratés [29].

## **I.2. Les matériaux cimentaires d'addition**

Les matériaux cimentaires supplémentaires (MCS) sont des poudres solubles de nature siliceuses, aluminosiliceuses ou calco-aluminosiliceuses utilisées en remplacement partiel du clinker dans les ciments ou en remplacement partiel du ciment portland dans le mélange du béton. Les MCS utilisés dans l'industrie du ciment, proviennent généralement des déchets industriels, des pouzzolanes naturelles et d'autres produits qui présentent des propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques. En tant que matériaux séparés et en contact avec l'eau, la plupart des MCS ne présentent pas de réactions hydrauliques significatives de valeur cimentaire. Cependant, sous forme de poudres fines et dans des conditions aqueuses alcalines ou en contact avec de l'hydroxyde de calcium, ils subissent une réaction chimique, c'est-à-dire une "réaction pouzzolanique", et forment des produits d'hydratation similaires à ceux du ciment Portland hydraté. Les ajouts cimentaires typiques utilisés par l'industrie du ciment sont les sous-produits industriels tels que les cendres volantes des centrales électriques au charbon, les scories de haut fourneau provenant de la production de fonte brute et les fumées de silice

provenant de la production de ferrosilicium. Cependant, la disponibilité des matériaux cimentaire supplémentaire issus de sous-produits conventionnels varie selon les régions et ne pourra pas couvrir les besoins mondiaux en MCS à l'avenir. Pour cette raison, le développement de mélanges de ciment composés utilisant une combinaison de calcaire et d'un MCS riche en aluminosilicate, tel que les cendres volantes, a suscité un grand intérêt de la part des chercheurs [30].

### **I.2.1. Les cendres volantes**

Les cendres volantes sont des sous-produits industriels issus de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales électriques. Pendant la combustion, à environ 1600°C, les impuretés minérales du charbon (argile, feldspath, quartz et schiste) fusionnent en suspension et s'échappent de la chambre de combustion avec les gaz d'échappement. Un refroidissement rapide permet aux impuretés de se solidifier pour former des particules de cendres volantes amorphes et sphériques.

La composition chimique, les caractéristiques physiques et la composition minéralogique des cendres volantes varient d'une usine à l'autre, ainsi qu'au sein d'une même usine. Certains des facteurs contribuant aux variations des propriétés des cendres volantes comprennent la composition minéralogique du charbon, le degré de pulvérisation du charbon, le type de four, la température de combustion, les conditions d'oxydation et les conditions de collecte, de manutention et de stockage [31].

Les cendres volantes constituent le sous-produit le plus important de la combustion du charbon et représentent environ 85% de la quantité totale [32]. La production annuelle d'un site est estimée à environ 1 milliard de tonnes [33], avec plusieurs milliards de tonnes disponibles dans les décharges. Selon la région, différentes quantités, 6 % en Afrique du Sud ; 50 % aux États-Unis et 90 % en Europe, sont actuellement utilisées, principalement dans l'industrie de la construction pour la production du ciment et du béton, mais aussi dans des applications géotechniques telles que le remblayage des mines et l'amélioration des sols [34]. Le tableau I.4 donne un aperçu historique sur l'utilisation des cendres volantes depuis 1914 [35].

Tableau I. 4. Histoire de l'utilisation des cendres volantes

<b>1914</b>	La première recherche publiée dans la perspective d'ajouter des cendres de charbon pulvérisé au ciment en tant que pouzzolane remonte à l'article « An investigation of the pozzolanic nature in Coal Ash ».
<b>1937</b>	L'appellation de cendre volante apparaît dans l'article de R. E. Davis, R. W. Carlson, J. W. Kelly, H. E. Davis : « Properties of cements and concrete containing fly ash [36] ».
<b>1949</b>	L'ASTM fait paraître dans la publication Technique n° 99 le recensement de l'état de la pratique dans ce domaine avec l'article de H. S. Meissner « Pozzolans used in Mass Concretes ».
<b>1951</b>	Fouilloux a breveté un ciment qu'il nomme pouzzolano-métallurgique obtenu par co-broyage d'environ 50% de clinker Portland et 50% d'un mélange de laitier et de cendres volantes.
<b>1954</b>	La première norme ASTM sur les cendres volantes paraît : « Tentative specification for fly ash for use as an admixture in Portland cement concrete ».
<b>1955</b>	Le CERILH publie une étude positive concernant des échantillons de cendres volantes provenant des Houillères du Nord et du Pas-de Calais.
<b>1957</b>	Le CERILH a publié une étude qui apporte des conclusions sur la pouzzolanicité des cendres, sur l'importance du broyage.
<b>1964</b>	La norme NF P 15-302 consacre l'existence de ciments aux cendres.
<b>1968</b>	L'usage des cendres volantes est répandu au point que lors du 5e Congrès sur la chimie des ciments qui se tient à Tokyo, Mastane Kokubu présente un article principal sur les cendres volantes et les ciments aux cendres volantes.
<b>2003</b>	El Khadiri Imad a rédigé une thèse intitulé 'Contribution à l'étude de l'ajout des cendres volantes et du phosphogypse dans les ciments marocains élaboration de ciments sulfoalumineux': Thèse de doctorat Université Mohamed V, 2003 [37].

### I.2.1.1. Caractéristiques des cendres volantes

Les cendres volantes des centrales thermiques sont composées habituellement d'un mélange de composés minéraux et organiques provenant du charbon et des espèces formées durant la combustion dans la chaudière et dans le flux gazeux [38]. C'est dans ce sens que leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques seront liées au type de charbon, aux conditions de combustion, au mode de traitement des fumées et à la nature du stockage [39].

- **Composition chimique**

L'analyse chimique élémentaire des cendres volantes, par fluorescence X, permet l'identification des quantités présentes en oxydes majeurs :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ . D'autres oxydes peuvent exister comme :  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc...

La norme ASTM C618 (American Society for Testing and Materials) [40] ainsi que plusieurs études permettent de distinguer deux classes de cendres volantes, la classe F et la classe C ;

les principales différences entre les deux classes de cendres volantes selon la norme ASTM C618 est illustré dans la figure I.6 [41], le tableau.I.5 illustre les compositions chimiques des deux classes de cendres volantes (% en masse) [42].

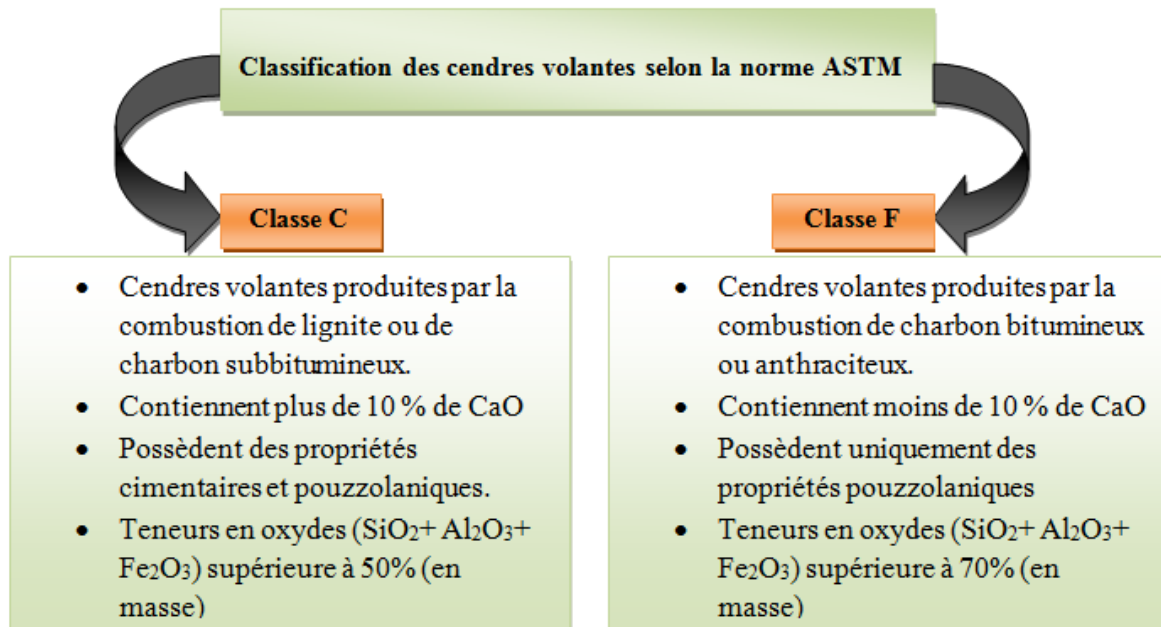


Figure I. 6. Classification des cendres volantes selon l'ASTM illustrant les principales différences

Tableau I. 5. Compositions chimiques des deux classes de cendres volantes (% en masse) [42]

Oxydes	Cendre volante classe C	Cendre volante classe F
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38.38	59.73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.72	30.18
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.06	2.80
<b>CaO</b>	24.63	0.73
<b>MgO</b>	5.08	0.83
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.37	0.02
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.71	0.24
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.56	2.42
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.48	1.60
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1.24	0.08
<b>Perte au feu</b>	1.77	1.35

- **Composition minéralogique**

La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge sont souvent les techniques utilisées pour la détermination des principales phases. Plusieurs recherches ont confirmé la présence des phases suivantes ; Anhydrite ( $\text{CuSO}_4$ ), Merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), Périclase ( $\text{MgO}$ ), et  $\text{C}_3\text{A}$  sont trouvés dans les cendres volantes de classe C. En plus de la mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ), la méllite ( $\text{Al}_2\text{C}_6(\text{COO})_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ), le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et la chaux. L'anhydrite provient de la présence d' $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , et  $\text{CaO}$  dans le four, et elle augmente avec l'augmentation du  $\text{SO}_3$ . De plus, l'anhydrite est principalement impliquée dans la formation de l'ettringite. La mullite n'est pas réactive et se retrouve davantage dans les cendres volantes de classe F. Les phases cristallines dans les cendres volantes sont reconnues en utilisant la diffraction des rayons X pour différencier les phases réactives et stables [43]. La figure I.7 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d'une cendre volante à faible teneur en calcium et d'une cendre volante à forte teneur en calcium, indiquant que la minéralogie des deux cendres est très différente [44]. La large bosse dans le diagramme de diffraction résulte de la présence d'une phase non cristalline. Les cendres volantes à faible et à forte teneur en calcium ont des compositions chimiques différentes dont les phases cristallines et vitreuses sont également très dissemblables [45].

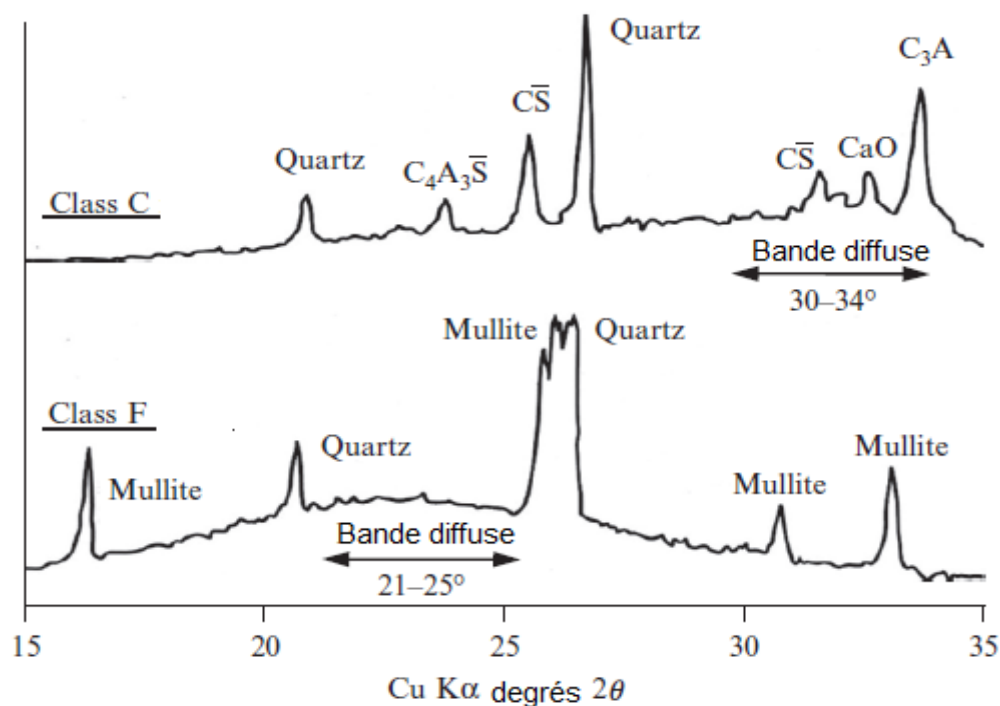


Figure I. 7. Diffractogrammes des cendres volantes de classe F et de classe C

- **La phase vitreuse**

La phase vitreuse n'est présente que dans les cendres des chaudières conventionnelles, soit environ 50 - 90% des cendres totales, la quantité la plus courante se situe dans les limites de 50 - 60%. Plus la température de combustion est élevée, plus la phase vitreuse se forme [46]. Il faut aussi noter que la phase vitreuse des cendres volantes, qui constitue une enveloppe riche en silice, est très liée à leur réactivité. La vitrification de cette enveloppe est due à leur refroidissement rapide au contact avec l'air à la sortie des chaudières. Les cendres à haute teneur en calcium (classe C) présentent une composition chimique de la phase vitreuse assez différente de celle des cendres de classe F (différences de proportions), ce qui expliquerait leur différence de réactivité [44].

La composition chimique de la phase vitreuse ressemble à celle du basalte. Les unités fondamentales de la structure de la phase vitreuse sont des tétraèdres d'oxydes de silicium, d'oxydes d'aluminium. Outre les oxydes mentionnés, on trouve d'autres oxydes de métaux alcalins (oxydes modificateurs, par exemple MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) qui peuvent constituer jusqu'à 50% (masse molaire) de la silice [46-48].

- **La phase amorphe**

La présence de matériau amorphe dans les cendres volantes a été reconnue dans les années 1950 et 1960. Cependant, la caractérisation chimique de ces phases n'a pas été tentée avant la fin des années 1980. En raison de leur nature structurellement désordonnée, la caractérisation correcte des solides amorphes s'avère souvent plus fastidieuse que celle de leurs homologues cristallins [49]. Les particules de la phase amorphe sont circulaires et ont un diamètre compris entre 1 et 5 µm. Elles sont formées par la trempe des particules qui provoque leur désordre. Ce désordre aboutit à un manque de structures cristallines, ce qui les rend difficiles à caractériser. Une faible teneur en calcium dans le charbon de base donne naissance à une phase vitreuse d'aluminosilicate, tandis qu'une teneur élevée en calcium donne naissance à une phase vitreuse d'aluminosilicate de calcium. Les phases amorphes totales sont connues en déduisant les phases cristallines totales de la masse totale de cendres volantes [50-52].

- **Les propriétés physiques**

La caractérisation des propriétés physiques des cendres volantes est basée sur la description des grains de cendres volantes, en particulier leur couleur, leur morphologie, leur taille, leur distribution granulométrique, leur densité et leur masse volumique. En général, toutes les

endres volantes sont des matériaux, dont la couleur varie du gris clair au noir (en fonction de la teneur en carbone et en parties organiques non brûlées, et en magnétite), et le brun (en fonction de la teneur en hématite et en produits de la combustion de la biomasse).

La surface spécifique des cendres volantes, qui est la surface d'une unité de masse, est mesurable par différentes techniques ; méthode de Blaine, BET (Brunauer-Emmett-Telleret) et la diffraction laser [53]. La technique la plus répandue est la méthode de Blaine qui mesure la résistance des particules compactées au flux d'air. La méthode de perméabilité à l'air de Blaine est la méthode la plus utilisée dans l'industrie du ciment en raison de sa praticité et de sa cohérence. Cette méthode est basée sur la mesure de la résistance de l'air traversant un lit de particules bien tassées pour estimer la surface spécifique d'une poudre avec une correction semi-empirique proposée par Blaine au siècle dernier [54]. Cette méthode est toujours adoptée par les normes actuelles les plus courantes, telles que la norme américaine ASTM C204- 11 [55] et la norme européenne EN 196-6 [56]. Cabrera et al. [57] Ont mesuré la surface spécifique des cendres volantes par les trois techniques. D'après les valeurs issues de la littérature (tableau I.6) les valeurs de la surface spécifique mesurées par BET sont plus grandes que celles obtenus par la méthode de Blaine et par l'analyseur Laser. Cette différence est due au fait que la BET mesure la totalité des vides dans la surface des particules.

Tableau I. 6. Surface spécifique de neuf cendres volantes, mesurée par trois méthodes différentes

Cendres volantes	Blaine (m <sup>2</sup> /Kg)	Diffraction Laser (m <sup>2</sup> /Kg)	BET (m <sup>2</sup> /Kg)
1	305	81	4070
2	413	97	3820
3	335	115	1020
4	209	92	480
5	193	-	4700
6	671	102	8900
7	311	81	6500
8	288	-	1240
9	254	80	970

### I.2.1.2. Hydratation et activité pouzzolanique des cendres volantes

- **L'activité pouzzolanique des cendres volantes**

Une pouzzolane a été définie par (ASTM C125) [58] comme "un matériau siliceux ou silico-alumineux qui, en lui-même, possède peu ou pas de réactivité hydraulique mais qui, sous

forme finement divisée et en présence d'humidité, réagira chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des mélanges possédant des propriétés cimentaires".

Les pouzzolanes ont été les premiers matériaux cimentaires utilisés par les premières civilisations. Les pouzzolanes suscitent un intérêt croissant car leur utilisation réduit l'impact environnemental global et les coûts lorsqu'elles sont mélangées au ciment Portland dans des systèmes de ciment composite. L'utilisation de pouzzolanes réduit le dioxyde de carbone émis par tonne de produit et peut également améliorer diverses propriétés physiques du béton obtenu [59]. Les pouzzolanes sont obtenues à partir de diverses sources et peuvent être des minéraux naturels ou des sous-produits industriels [60,61].

Un large éventail de méthodes d'essai pour évaluer l'activité pouzzolanique des cendres volantes a été rapporté dans la littérature [62]. Ces méthodes peuvent être classées en méthodes directes ou indirectes. Les méthodes directes contrôlent la présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et sa réduction ultérieure en abondance avec le temps, au fur et à mesure que la réaction pouzzolanique se déroule, en utilisant des méthodes analytiques telles que le titrage chimique classique ou la diffraction des rayons X. Les méthodes d'essai indirectes mesurent une propriété physique d'un échantillon d'essai qui indique le degré d'activité pouzzolanique. Cela peut impliquer la mesure de propriétés telles que la résistance à la compression [62].

- **Hydratation des cendres volantes**

Les cendres volantes de classe C, qui sont constituées principalement de la phase vitreuse et quelques phases cristallines lorsqu'elles sont mélangées à l'eau, permettent la formation de l'ettringite, le monosulfoaluminate, et le gel C-S-H qui causent le durcissement souhaité. Les cendres volantes de classe F, ne possèdent pas les propriétés de ciment, elles s'hydratent lorsque les alcalins et le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont ajoutés [63]. Les produits d'hydratation tel que le C-S-H,  $\text{C}_2\text{ASH}$  et  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  sont formés à la dernière étape. Plus la quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est grande, plus elle est fixée par la silice et l'alumine dans la cendre volante.

### **I.2.1.3. Interactivité des cendres volantes dans les ciments Portland**

Les cendres volantes sont des produits d'addition aux ciments et bétons qui agissent, en premier lieu, physiquement par la forme et la taille de leurs particules sur la rhéologie des mélanges. En second lieu, elles réagissent chimiquement par leur pouzzolanité (cendres siliceuses) ou leur hydraulité (cendres calciques) sur le développement des résistances

mécaniques du matériau durci. Les cendres volantes sont essentiellement employées comme substitut de matériau dans l'industrie de la construction, soit comme matière première, soit comme additif dans l'industrie du ciment [64]. L'inclusion des cendres volantes dans le liant améliore la maniabilité du béton fraîchement mélangé. Le remplacement partiel du ciment par des cendres volantes de classe F réduit la chaleur d'hydratation et, par conséquent, le risque de fissuration du béton dans sa phase initiale.

Les cendres volantes à haute teneur en calcium ou classe C, ont des propriétés cimentaires considérables en plus de leurs propriétés pouzzolaniques [65], tandis que les cendres volantes de classe F ont principalement des propriétés pouzzolaniques. Les produits d'hydratation tels que les C-S-H et les C-A-S-H sont formés à la suite de la réaction pouzzolanique entre la silice réactive, l'alumine et le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  généré par l'hydratation du ciment [65].

L'hydratation et les mécanismes réactionnels entre les cendres volantes et les phases minéralogiques du ciment, tel que  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{A}$  sont plus compliqués que les réactions des cendres volantes avec  $\text{CaO}$ . QiangZeng et al [66] ont proposé des mécanismes de réaction de l'hydratation des grains de ciment et des particules de cendres volantes dans les pâtes de ciment mélangées pendant leur processus de durcissement. Les ions calcium provenant de la dissolution du  $\text{C}_3\text{S}$  se déplacent librement dans la solution interstitielle, ils sont fixés sur les particules de cendres volantes. Au contact de l'eau, la surface des grains de pouzzolane est attaquée par les protons  $\text{H}_3\text{O}^+$  formés par la dissociation de l'eau. Du fait de la pression osmotique engendrée par la différence de la concentration des ions alcalins ainsi que  $\text{SiO}_4^{4-}$  et  $\text{AlO}_2^-$ , entre l'intérieur et l'extérieur de la couche, celle-ci se gonfle progressivement et il se forme des vides entre les couches formée et la particule de pouzzolane. Quand la pression osmotique atteint une certaine valeur, le film se rompt et le  $\text{SiO}_4^{4-}$  et  $\text{AlO}_4^-$  diffusent à l'extérieur à travers les fissures de film pour rencontrer les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . La condition de précipitation se trouve ainsi satisfaite, les hydrates de C-S-H précipitent en surface des hydrates de  $\text{C}_3\text{S}$  extérieurs. Il reste un espace vide à l'intérieur du film où les hydrates ne précipitent pas en raison de leur haute teneur en élément alcalins. Lorsqu'il n'y a pas d'éléments basiques, la destruction du film riche en silice et aluminium permet à l'ion calcium de pénétrer à l'intérieur du film à travers les pores et de précipiter sous forme des hydrates de C-S-H à la surface de la particule de pouzzolane et de remplir le vide. Ceci explique que l'on n'observe pas de vide entre les particules pouzzolaniques et les hydrates.

Uchikawa et Uchida [67] ont présenté un mécanisme d'hydratation dans le système  $\text{C}_3\text{A}$ -cendres volante en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Au contact avec l'eau,  $\text{C}_3\text{A}$  est

attaqué par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  formés par la dissolution d'eau abandonnant  $\text{Ca}^{2+}$  et laissant sur les grains de  $\text{C}_3\text{A}$  une couche riche en Al amorphe [68]. Cette couche amorphe se répand sous l'effet de la pression osmotique et forme des vides réduits entre elle-même et les particules de  $\text{C}_3\text{A}$  hydratées, les vides sont remplis par une solution riche en  $\text{AlO}_2^-$ . La dissolution du sulfate de calcium et de chaux produit une solution riche en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'extérieur de la couche. Le film riche en Al amorphe est rompu par la pression osmotique. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont introduits à l'intérieur du film par les points de rupture. Le groupement  $\text{AlO}_2^-$  se déplace vers la face externe du film tandis que l'ettringite précipite sur les deux faces du film. Sur la face interne du film, le monosulfate hydraté précipite en raison du fait que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  risquent d'être insuffisants. Les hydrates précipités ont des dimensions cristallines importantes si bien qu'il est facile pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  etc. de diffuser à travers la couche poreuse d'ettringite qui se rompt par expansion et facilite le contact de l'eau et du  $\text{C}_3\text{A}$ . D'autre part les grains de cendre, chargés négativement adsorbent les ions  $\text{Ca}^{2+}$  déposés sur leur surface lors de l'hydratation de  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Les cendres volantes accélèrent l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$ . Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$  proches à l'extérieur du film précipitent sous forme d'ettringite, de monosulfate hydraté et de C-S-H, à la surface du film entourant la particule pouzzolane ou sur la couche superficielle d'hydrate du grain de  $\text{C}_3\text{A}$  selon la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution [69].

### **I.2.2. Les fillers calcaires**

Les calcaires sont des roches constituées principalement de minéraux calcaires avec des traces d'alumine, de fer et d'oxydes alcalins [70]. Ces pierres sont assez imperméables, dures, compactes et fines, parfois il s'agit de roches calcaires à grain moyen ou grossier, selon le type de roche sédimentaire.

Les fillers calcaires désignent les fins calcaires produits indirectement par l'extraction en carrière ou directement par broyage des calcaires grossiers.

Lors de la fabrication du ciment, le filler calcaire est broyé avec le clinker. Le calcaire est un matériau plus tendre que le clinker car il s'agit d'une roche sédimentaire composée de différentes formes cristallines de  $\text{CaCO}_3$ .

Le calcaire qui est techniquement et économiquement avantageux a été largement utilisé comme matériau de substitution dans la production du ciment et du clinker en étant broyé dans différentes proportions.

Le filler calcaire est utilisé dans les matériaux à base de ciment depuis de nombreuses années. En 1938, Bessey [71] a signalé pour la première fois que le  $\text{CaCO}_3$  pouvait réagir avec le ciment pour former du carboaluminate de calcium.

En 1948, Deniels [72] a affirmé que l'incorporation du filler calcaire augmentait la résistance à la compression du béton. En 1976, Soroka et Setter [73] ont signalé l'effet accélérateur du filler calcaire sur l'hydratation du ciment en raison de son effet de nucléation. Par la suite, un grand nombre d'études ont été menées sur l'incorporation du filler calcaire dans les matériaux à base de ciment.

Sur la base de recherches approfondies sur l'application du filler calcaire dans le ciment, la norme européenne a d'abord introduit et défini le ciment Portland calcaire en 1987, et a permis de remplacer le ciment Portland par  $15 \pm 5$  % du filler calcaire [74]. En 2000, la norme européenne (EN 197-1) a défini différents types de mélanges de ciment Portland avec du filler calcaire [75], et le niveau de remplacement autorisé est passé à 35 %. Plusieurs chercheurs [76,77] ont prouvé que l'ajout de poudre de calcaire peut remplir les vides entre les particules de ciment, rendant la structure plus compacte. Le filler calcaire accélère la réaction d'hydratation et fournit des sites de nucléation pour les produits des réactions d'hydratation ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H) à un âge précoce [78,79]. Chenzhi et al [80] ont montré que l'action du calcaire dans les matériaux cimentaires peut être associée à l'effet de nucléation, l'effet chimique et l'effet de remplissage.

Depuis que Soroka et Setter [81] ont introduit l'effet de nucléation du filler calcaire, de nombreux chercheurs ont confirmé que le filler calcaire fin fournit des sites de nucléation pour la précipitation des produits d'hydratation [82], accélère la réaction d'hydratation [83] et améliore le degré d'hydratation du ciment [84]. Il a été rapporté que la précipitation accrue de C-S-H sur la surface de filler calcaire était due à la similitude entre la configuration planaire des atomes de Ca et O dans la calcite et les couches de CaO dans le C-S-H [85]. La taille des particules [86], les structures de surface [87] et la quantité de filler calcaire [88] influencent l'effet de nucléation des fillers calcaires. L'énergie de surface et la capacité d'absorption des particules de filler calcaire augmentent lorsque la taille des particules diminue. Les produits d'hydratation du ciment ont tendance à envelopper la surface des particules de filler calcaire avec des structures de surface similaires qui font référence aux atomes de Ca et de O dans la calcite et aux couches de CaO dans le C-S-H.

### **I.2.3. Les ciments composés**

Les ciments mélangés sont produits par broyage intermédiaire de clinker de ciment Portland avec des MCS ou par mélange de ciment Portland avec des MCS tels que les cendres volantes provenant de la combustion du charbon dans les centrales électriques ou le laitier de haut fourneau provenant des usines sidérurgiques. La production de ciment mélangé implique l'incorporation d'un ou plusieurs ajouts. Plusieurs MCS sont maintenant mélangés au clinker de ciment Portland afin de produire des liants plus durables. La fabrication de ces ciments composites dépend de la disponibilité locale des matériaux supplémentaires. Les ciments composites peuvent être identifiés comme des liants binaires, ternaires, et même quaternaires.

#### **I.2.3.1. Les ciments composés à base de cendres volantes**

Les cendres volantes sont utilisées dans le ciment depuis de nombreuses années, ce qui a donné lieu à de nombreuses publications. Malhotra et Mehta [89] donnent un aperçu concis de l'impact des cendres volantes sur les propriétés du ciment : Le remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes entraîne généralement des taux de prise et de durcissement plus lents aux premiers âges. Cependant, au fil du temps, les propriétés mécaniques peuvent être supérieures à celles du ciment Portland ordinaire. En raison de la forme sphérique de la majorité des particules, les cendres volantes peuvent améliorer la fluidité de la pâte cimentaire grâce à leur "effet de roulement". Par conséquent, les cendres volantes ont été aussi appelées comme réducteur d'eau, car moins d'eau est nécessaire pour obtenir le même écoulement quand une partie de ciment est remplacée par des cendres volantes. Du point de vue de la durabilité, les cendres volantes ont prouvé qu'elles étaient capables de réduire la perméabilité et donner une meilleure résistance aux chlorures et de réduire la réaction alcali-silice et l'attaque des sulfates.

#### **I.2.3.2. Les ciments composés à base de cendres volantes et filler calcaire**

Les cendres volantes et le calcaire ont des effets différents sur le développement de la résistance du ciment. Les cendres volantes peuvent améliorer la résistance à long terme en raison de la réaction pouzzolanique, tandis que le calcaire peut améliorer la résistance à court terme parce que le calcaire peut accélérer l'hydratation du ciment. Lorsque le calcaire et les cendres volantes sont utilisés ensemble, grâce à l'effet de synergie, les déficiences individuelles peuvent être compensées [90]. Le ciment composite à base de cendre volante et de filler calcaire améliore la cinétique d'hydratation dès le plus jeune âge [91]. L'interaction

entre le filler calcaire et l'alumine disponible dans les ciments à base de cendre volante favorise la formation de carboaluminate hydraté supplémentaire par rapport aux mélanges sans cendre volante. Vance et al. [92] ont confirmé que la combinaison de cendres volantes alumineuses réactives avec une poudre fine de  $\text{CaCO}_3$  peut améliorer les propriétés mécaniques à 28 jours. Ali et al. [93] ont conclu que l'utilisation des cendres volantes combinée au filler calcaire induit une amélioration des propriétés rhéologiques dans les ciments composés. Il convient de noter que la combinaison de cendres volantes et de fillers calcaires a montré des effets synergiques en termes de propriétés fraîches et durcies des matériaux cimentaires [94,95].

### **I.2.3.3. Avantages des ciments composés**

Les avantages du ciment mélangé se répartissent en deux grandes catégories : les avantages environnementaux et les avantages liés à la performance. L'utilisation de matériaux cimentaires supplémentaires peut rendre le ciment plus économique, augmenter sa résistance et sa durabilité et influencer d'autres propriétés.

a) Avantages techniques :

- Amélioration de la maniabilité du ciment, ce qui facilite sa mise en place et sa finition.
- Contribution au gain de résistance à long terme.
- Réduction de la chaleur d'hydratation et le risque de fissures thermiques.
- Réduction du coût global de fabrication.

b) Avantages environnementaux :

- Réduction des dépenses énergétiques liées à la production de quantités globales de ciment.
- Préservation des ressources naturelles.
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre.

## **I.3. L'activation alcaline des matériaux cimentaires**

La littérature sur les systèmes activés par les alcalis n'a cessé de s'enrichir depuis les années cinquante mais la masse considérable d'informations disponibles aujourd'hui n'est pas facile à assimiler. L'activation alcaline des matériaux est un processus chimique complexe.

Les matériaux activés ont été considérés comme des alternatives prometteuses au ciment Portland principalement en raison de leur performance environnementale, de leurs émissions

de CO<sub>2</sub> très faibles et de leur durabilité proche à celle du ciment Portland ordinaire [96,97]. Les études sur les matériaux activés ont une longue histoire depuis 1908. La durabilité de ces matériaux a été prouvée pendant de nombreuses années en Belgique, en Finlande, en Chine et plus récemment en Australie. Cependant, la recherche fondamentale sur les matériaux alcali-activés (MAA) n'a progressé au niveau international que depuis les années 1990, et la plupart de ses travaux se sont focalisés sur la microstructure des MAA par les alcalis, avec peu d'intérêt pour la prédiction de la durée de vie, la durabilité et les propriétés techniques. Jusqu'à récemment, le domaine des MAA était considéré comme une curiosité scientifique dotée d'un potentiel pour diverses applications, mais pas pour remplacer le ciment Portland [98].

Selon le nouveau livre sur les ciments, mortiers et bétons activés par les alcalis qui a été publié en 2015 [99]. Les ciments alcalins sont un groupe de matériaux cimentaires formés à la suite d'une attaque alcaline des aluminosilicates amorphes ou vitreux. Lorsqu'ils sont mélangés avec des activateurs alcalins, ces matériaux durcissent, ce qui donne un matériau avec de bonnes propriétés liantes. Les matériaux activés par les alcalis constituent la classification la plus large, englobant essentiellement tout système de liant dérivé par la réaction d'une source de métal alcalin (solide ou dissoute) avec une poudre de silicate solide [100,101]. Ce solide peut être un silicate de calcium comme dans l'activation alcaline de clinkers conventionnels, ou un précurseur plus riche en aluminosilicates de calcium comme les cendres volantes ou les pouzzolanes naturelles. Les précurseurs sont nombreux mais partagent tous une caractéristique commune : des teneurs élevées en aluminates et silicates amorphes. Ainsi, les laitiers de hauts fourneaux, le métakaolin, les cendres volantes, ou encore les pouzzolanes, sont des matériaux particulièrement intéressants pour l'activation alcaline puisqu'ils présentent une très grande réactivité due à leur structure amorphe obtenue après vitrification. Les sources alcalines utilisées peuvent comprendre aussi les hydroxydes alcalins, les silicates carbonatés, les sulfates, des aluminates ou des oxydes, essentiellement de toute substance soluble pouvant fournir des cations de métaux alcalins, qui augmentent le pH du mélange réactionnel et accélèrent la dissolution du précurseur solide.

### **I.3.1. Chimie de l'activation alcaline**

L'activation alcaline des matériaux aluminosilicates est un processus complexe qui n'a pas encore été complètement décrit. La réaction des matériaux aluminosilicates dans un environnement fortement alcalin résulte d'une part, de la rupture des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al ; et d'autre part, de la formation de deux nouvelles phases dont le mécanisme semble être un processus qui nécessite une solution. La pénétration d'atomes d'Al dans la

structure originale de Si-O-Si, représente une caractéristique importante de cette réaction. Les gels aluminosilicates (précurseurs de la zéolite) sont essentiellement formés.

### I.3.2. Mécanisme de l'activation alcaline

Le mécanisme de la réaction d'activation alcaline est divisé, en général, en plusieurs étapes [102]: dissolution, condensation, polycondensation et cristallisation des gels. Ces étapes constituent le modèle de Davidovits, exposé par Duxson [102], et sont brièvement expliquées sur la figure I.8. Le premier processus de réaction est la dissolution des matériaux aluminosilicates et la libération des monomères réactifs silicates et aluminate, représentés respectivement par  $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . La dissolution se produit par la rupture des liaisons covalentes Si-O-Si et Al-O-Al qui caractérisent les aluminosilicates et n'est possible qu'en présence d'un milieu fortement alcalin avec un pH supérieur à 14, fourni par la solution d'activation. Plus simplement, on peut dire que la solution alcaline brise les liaisons qui maintiennent les aluminosilicates ensemble, créant une phase colloïdale [103]. La phase colloïdale initie un processus d'élimination de l'eau, dû à une réaction de substitution nucléophile, où les spécimens  $[\text{Si}(\text{OH})_4]^-$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , sont reliés entre eux par l'attraction entre les groupes OH du silicate et les ions Al des aluminates. Les phases colloïdales initient le processus d'équilibre chimique, connu sous le nom de condensation, donnant lieu à des composés intermédiaires. À ce stade, la formation d'une espèce d'aluminosilicate instable se produit, libérant des molécules d'eau dans le processus [104].

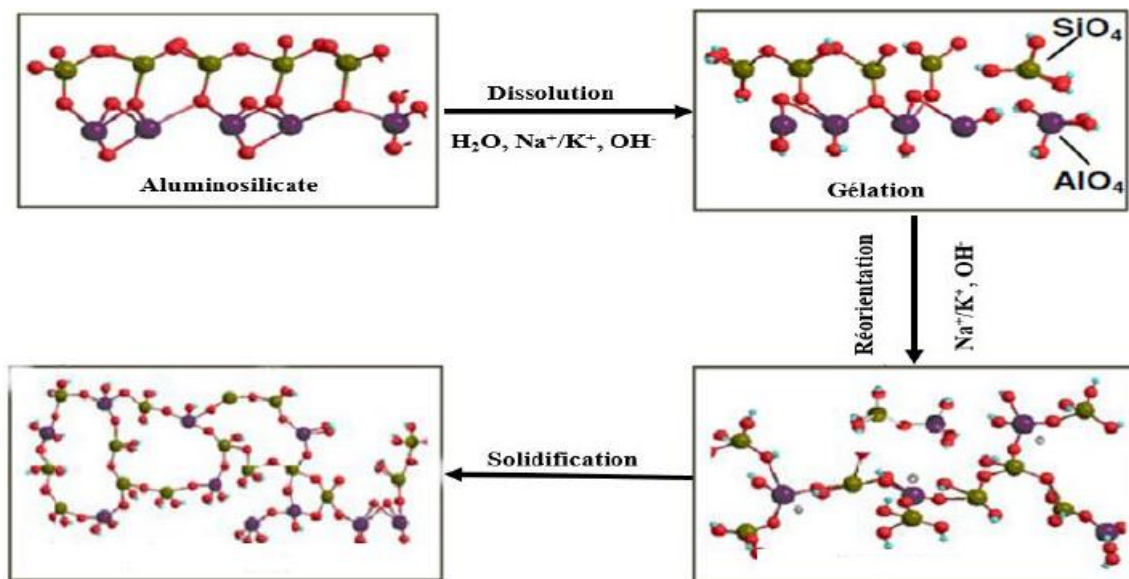


Figure I. 8. Schéma du mécanisme de l'activation alcaline [104]

Cette procédure se poursuit, avec une libération accrue d'eau et la formation des premiers gels. La recherche de l'équilibre continue, cependant, l'équilibrage des charges n'est pas possible, car les aluminates et les silicates ont tous les deux des charges négatives. C'est pourquoi la présence d'ions de métaux alcalins, tels que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , dans la solution alcaline est si importante. La charge positive de ces ions permet d'équilibrer les charges des gels instables qui s'étaient formés, provoquant une réorganisation de la structure des composés intermédiaires, qui initie la formation d'un composé final plus résistant. Il se produit alors une polycondensation des gels, qui peuvent ou non subir une cristallisation et donner naissance aux gels stables présents dans la structure finale. Les gels amorphes sont appelés par certains auteurs N-A-S-H (aluminosilicate de sodium hydraté), tandis que les phases cristallines ou semi-cristallines sont simplement appelées zéolithes [105]. Le matériau commence le processus de durcissement, acquérant une résistance mécanique et les autres propriétés connues de ces matériaux alcalins activés [106].

### **I.3.3. Activation alcaline des silicates de calcium**

Les recherches concernant la fabrication du ciment portland ont conduit ces dernières années à des études approfondies pour concevoir de nouveaux liants à faible impact environnemental. L'activation alcaline affecte évidemment la réactivité des phases du clinker portland. Conformément à la documentation, l'activation alcaline se réfère principalement à l'activation par :

- Des hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{ROH}$ ,  $\text{R}(\text{OH})_2$ ) tels que  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ....
- Sels d'acides faibles ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RF}$ ) comme  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ....
- Sels d'acides forts ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- Sels de silice du type  $\text{R}_2\text{O} (n) \text{SiO}_2$ , où R est un ion alcalin tel que  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  [107].

Les activateurs n'affectent pas seulement la cinétique et le déroulement des réactions mais ils peuvent également avoir un impact sur la micro et la nanostructure des produits de la réaction. Leur rôle est d'accélérer la solubilité des composants du ciment, améliorer la résistance au jeune âge, stimuler la formation de certains hydrates, favoriser la formation du réseau de structure des hydrates [108, 109].

### **I.3.4. Avantages de l'activation alcaline**

L'utilisation de matériaux activés entraîne une réduction des émissions de gaz à effet de serre associée à la production de MAA par rapport aux celles des ciments Portland traditionnels.

L'une des solutions actuellement envisagées pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans le secteur de la construction est la production de MAA [110]. Les progrès environnementaux ne sont pas les seuls avantages liés à l'adoption de matériaux activés par des alcalis ou des géopolymères. L'activation alcaline présente également la possibilité de valoriser de nombreux déchets qui ne présentent aucun intérêt marqué dans les applications basées sur l'utilisation de ciment portland ordinaire, par exemple, les cendres volantes [110]. La concurrence traditionnelle des diverses cimenteries sur le marché est basée sur les propriétés de performance du ciment telles que la résistance mécanique, la durabilité, la maniabilité du béton et le prix. Actuellement, en raison de la politique internationale visant à respecter certaines normes environnementales, les principes de concurrence sont revus et révisés en fonction de la demande internationale de production de matériaux "verts".

#### **I.4. Rhéologie des matériaux cimentaires**

La rhéologie a été définie par Bingham en 1929 comme la science de la déformation et de l'écoulement dans des conditions d'essai contrôlées, c'est une science à l'intersection de la mécanique des solides et des fluides. Elle est utilisée dans différentes industries et basée sur les relations physiques fondamentales concernant la manière dont les matériaux répondent aux forces appliquées ou aux déformations. La rhéologie traite plus spécifiquement la relation entre la contrainte de cisaillement, le taux de cisaillement et le temps.

La rhéologie décrit comment tous les types de matériaux répondent à une force appliquée. La plupart des matériaux présentent à la fois un comportement fluide (visqueux) et solide (élastique). Les matériaux viscoélastiques présentent à la fois un comportement liquide (visqueux) et solide (élastique).

##### **I.4.1. Les paramètres rhéologiques**

Les paramètres rhéologiques sont le taux de cisaillement, la déformation et la contrainte de cisaillement qui nécessitent un "champ d'écoulement" connu ou une forme d'échantillon bien définie (géométrie). Les propriétés des matériaux sont décrites à l'aide des propriétés rhéologiques de la viscosité et du module de cisaillement.

- **La viscosité**

La viscosité a été décrite pour la première fois par Newton qui a découvert que la vitesse à laquelle un liquide se déplaçait était proportionnelle à la force qui lui est appliquée.

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle. Elle est caractérisée par un coefficient de viscosité qui joue un rôle essentiel dans la rhéologie des fluides. Pour certains fluides, sa connaissance suffit à caractériser de façon précise son comportement rhéologique [111,112].

$$\text{Viscosité } (\mu) = \frac{\text{Contrainte de cisaillement}}{\text{Taux de cisaillement}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{Pa}}{\frac{1}{\text{s}}} = \text{Pa.s (Pascal seconde)}.$$

Pour un fluide idéal ou Newtonien, la viscosité ( $\mu$ ) [Pa.s] se définit comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) qui est appliquée à une couche fluide et le gradient de vitesse ( $\dot{\gamma}$ ) perpendiculaire au plan de cisaillement. Dans ce cas, la viscosité est une caractéristique du matériau, indépendante de la vitesse de cisaillement. Elle représente la résistance que le matériau oppose à l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

Lorsque l'écoulement d'une substance est non linéaire, la viscosité évolue avec la vitesse de cisaillement. C'est le cas de l'écoulement rhéofluidifiant, pour lequel la viscosité apparente diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente, et de l'écoulement rhéoépaississant, où au contraire, la viscosité apparente augmente avec la vitesse de cisaillement comme montré sur la figure I.9.

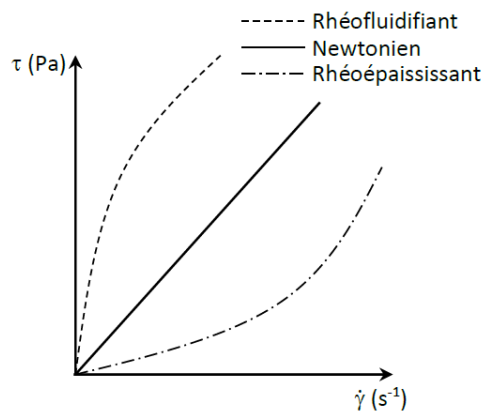


Figure I. 9. Courbes d'écoulement de différents types de fluides

- **La Contrainte de cisaillement**

Un cisaillement est appliqué à un échantillon pris en sandwich entre les deux plaques comme montré sur la figure I.10. La plaque inférieure fixe est montée sur un support très rigide, et la plaque supérieure peut être déplacée parallèlement à la plaque inférieure. Il en résulte le développement de contraintes  $\tau$  [Pa], qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche [112]. Ainsi, on peut affirmer que la contrainte de cisaillement est la force qui s'exerce par unité de surface du matériau fluide :

$$\tau = \frac{F}{S}$$

**F** : force de cisaillement (N) ; **S** : surface de cisaillement (m<sup>2</sup>)

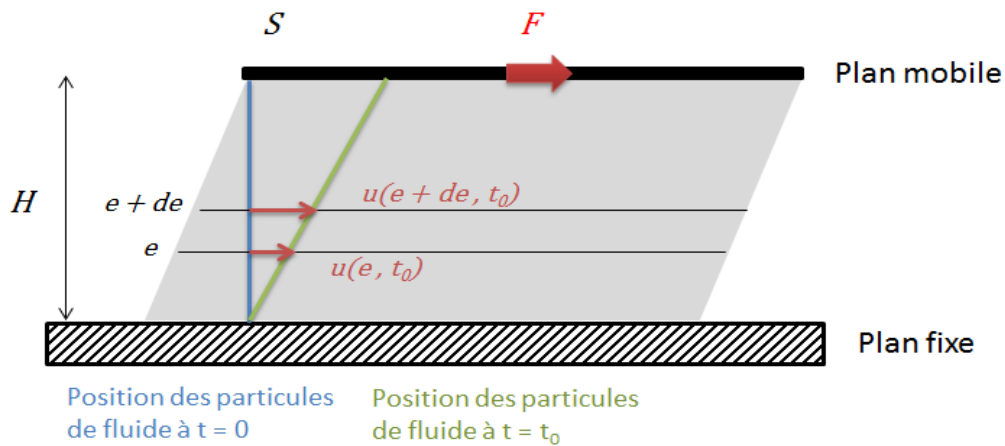


Figure I. 10. Représentation d'un cisaillement simple d'une hauteur H de fluide entre deux plans parallèles. Le plan supérieur, de surface S, se déplace sous l'effet d'une force F, entraînant un déplacement u du fluide.

- **La vitesse de cisaillement**

La vitesse de cisaillement (déformation) ou taux de cisaillement désigne la vitesse de déformation de deux couches successives de matériau cisailé. Elle est souvent présentée comme étant la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement [112].

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} ; \quad v : \text{la vitesse ou la vitesse de rotation (m/s)}$$

h : distance entre les deux plateaux (m)

- **Le seuil de cisaillement  $\tau_0$  [Pa]**

Le seuil de cisaillement  $\tau_0$  [Pa] correspond à la contrainte de cisaillement minimale qui doit être atteinte pour que le fluide s'écoule. Pour des contraintes inférieures, le corps ne montre aucune déformation permanente et se comporte comme un solide.

Il existe deux seuils de cisaillement conduisant à des notions physiques différentes [113] :

- Le seuil de cisaillement statique correspond à la contrainte nécessaire à fournir pour déclencher l'écoulement du matériau. Il correspond à la contrainte minimale fournie pour obtenir le premier signe d'écoulement. La mesure du seuil de cisaillement statique est faite sur une suspension totalement structurée et dépourvue de toute sollicitation par application d'une contrainte croissante jusqu'à la valeur déclenchant l'écoulement du matériau.

- Le seuil de cisaillement dynamique, est la contrainte minimale pour stopper l'écoulement (passage de l'état viscoplastique à l'état solide). Il est obtenu par interpolation de la courbe d'écoulement à une vitesse de cisaillement nulle [113].

La valeur du seuil de cisaillement statique est supérieure à celle du seuil de cisaillement dynamique à cause de l'état de déstructuration de la matière cisailée.

## **I.4.2. Les différents comportements rhéologiques**

Les comportements rhéologiques peuvent être classés en deux familles principales : les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens.

### **I.4.2.1. Les fluides newtoniens**

Un fluide est dit newtonien quand les gradients de vitesse de sa déformation en mouvement sont linéairement proportionnels aux contraintes de cisaillement qui lui sont exercées.

Du point de vue rhéologique, les fluides newtoniens ne sont pas viscoélastiques. Pour ces fluides, il existe une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement, c'est-à-dire que la viscosité ne varie pas avec le taux de cisaillement.

### **I.4.2.2. Les fluides non-newtoniens**

On considère qu'un fluide est non-newtonien quand le tenseur des contraintes visqueuses n'est pas une fonction linéaire du tenseur des taux de déformation.

Généralement, les matériaux cimentaires ; ciment, les mortiers et les bétons ont approximativement le comportement d'un fluide non-newtoniens Binghamien, avec un seuil de cisaillement  $\tau_0$ , et une viscosité  $\mu$  [114].

Cependant, de nombreux matériaux présentent un comportement non newtonien. Dans ces cas, la viscosité varie avec le taux de cisaillement, contrairement aux liquides newtoniens. Le comportement non-newtonien se manifeste par l'amincissement par cisaillement, l'épaississement par cisaillement et les matériaux plastiques de Bingham. Les matériaux d'amincissement par cisaillement présentent une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement, c'est-à-dire que le matériau semble s'écouler plus facilement avec l'augmentation du taux de cisaillement.

### **I.4.2.3. La thixotropie**

La thixotropie est caractérisée par une diminution réversible de la viscosité apparente lors d'une sollicitation à vitesse constante. Cette propriété est généralement caractéristique des

suspensions floculées. Elle est liée à la destruction progressive des floccs sous cisaillement. Les rhéogrammes de telles suspensions présentent une boucle d'hystérésis, c'est à dire que la courbe de montée en cisaillement ne coïncide pas avec la courbe de descente (figure.I.11) [115]. Dans le cas des matériaux cimentaires, on a une suspension que l'on peut assimiler généralement à un corps de Bingham. Bien que plusieurs études du comportement rhéologique des matériaux cimentaires aient été effectuées, il est encore difficile de donner une définition exacte des propriétés de ces derniers à cause de la multitude des facteurs qui influencent ce comportement rhéologique [116].

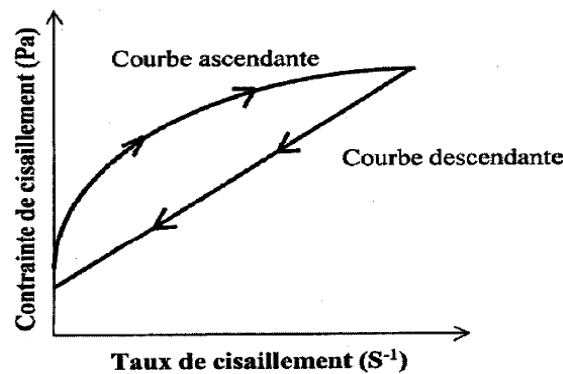


Figure I. 11 . Comportement d'un corps thixotropique.

### **I.4.3. Rhéologie des ciments composites à base de cendres volantes et filler calcaire**

De nombreuses études ont évalué les propriétés rhéologiques des mélanges cimentaires contenant des matériaux cimentaires supplémentaires. L'ajout de filler calcaire au ciment permet de contrôler la rhéologie du ciment à jeune âge. Il améliore à la fois la limite d'élasticité et la viscosité [117-121]. Les systèmes de ciment Portland-filler calcaire ont montré une limite d'élasticité et une viscosité plus élevées que le ciment Portland ordinaire en raison de l'espacement plus petit entre les particules de ciment Portland-filler calcaire [122].

Des recherches [123] ont montré que l'utilisation de cendres volantes en remplacement partiel du ciment améliore la maniabilité des pâtes fraîches et réduit la limite d'élasticité et la viscosité. La géométrie sphérique des particules de cendres volantes réduit la friction de surface inter-particulaire des particules de ciment et améliore les propriétés rhéologiques des pâtes fraîches avant la prise [124]. L'ajout de cendres volantes peut améliorer les propriétés rhéologiques des ciments frais grâce à plusieurs effets tels que : (i) effet de dilution qui diminue la floculation des particules de ciment, (ii) effet de roulement à billes généré par la forme sphérique et la surface lisse des particules de cendres volantes qui agit comme un agent lubrifiant favorisant l'écoulement de la pâte fraîche [93,125,126]. Les particules sphériques de

endres volantes peuvent favoriser l'écoulement de la pâte de ciment [127]. L'inclusion de cendres volantes dans le mélange de ciment peut également remplir les vides entre les particules de ciment et améliorer les propriétés rhéologiques [94,128]. Des études ont montré que l'utilisation combinée de cendres volantes et de filler calcaire [122] améliore les propriétés rhéologiques des ciments composés.

## **I.5. Impact environnemental du ciment**

La production de ciment est connue pour avoir un impact significatif sur l'environnement sous la forme d'émissions de CO<sub>2</sub>, de consommation d'énergie et d'épuisement des ressources naturelles. Bien que, comparé à d'autres matériaux de construction, le ciment soit efficace dans tous ces aspects [110], le grand volume de ciment produit dans le monde augmente son impact global [129]. Au cours des 3 dernières décennies, la production du ciment a connu une croissance rapide dans le monde entier. La production mondiale de ciment est prévue d'être multipliée par trois par rapport à sa valeur actuelle d'ici 2050 [130]. Dans le processus de fabrication du ciment, les principales sources d'émissions CO<sub>2</sub> sont la combustion de combustibles et la décomposition du calcaire en CaO et CO<sub>2</sub>. Pour chaque tonne de clinker fabriquée, environ une tonne de CO<sub>2</sub> est libérée dans l'atmosphère [131], ce qui représente 5 à 7% des émissions anthropiques mondiales de CO<sub>2</sub>. L'utilisation d'ajouts cimentaires tels que le laitier de haut fourneau, les cendres volantes, et la fumée de silice en remplacement partiel des clinkers dans le ciment peut réduire considérablement les émissions de CO<sub>2</sub>. Cela permet une utilisation bénéfique des sous-produits industriels et de réduire la teneur en clinker dans le ciment, réduisant ainsi la consommation de ressources naturelles et le coût du ciment.

## **Conclusion**

Ce premier chapitre représente une étude bibliographique sur le ciment Portland, les silicates de calcium et les différents matériaux utilisés dans la préparation des différents échantillons de ce travail de thèse. Le ciment Portland est présenté d'une façon générale, sa composition, le mécanisme de l'hydratation et les facteurs influençant l'hydratation sont également rapportés. La production de ciment Portland contribue considérablement à l'augmentation des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub>, à la consommation de grandes quantités d'énergie, ce qui a amené les chercheurs à proposer l'utilisation des matériaux cimentaires d'addition qui sont des poudres solubles de nature siliceuses, aluminosiliceuses ou calco-aluminosiliceuses utilisées en remplacement partiel du clinker dans les ciments ou en remplacement partiel du ciment portland dans le mélange du béton. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à

l'utilisation des cendres volantes et des fillers calcaires comme matériaux d'addition dans l'élaboration des ciments composés Clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes. La composition et les propriétés physiques des cendres volantes et des fillers calcaires peuvent assurer la faisabilité de leur utilisation dans la matrice cimentaire. Les cendres volantes sont des produits d'addition aux ciments et bétons qui agissent physiquement par la forme et la taille de leurs particules sur la rhéologie des mélanges et chimiquement par leur pouzzolanicité (cendres siliceuses) ou leur hydraulicité (cendres calciques) sur le développement des résistances mécaniques du matériau durci.

Une autre alternative proposée par les chercheurs qui concerne l'inclusion des activateurs chimiques et des minéralisateurs dans le but d'améliorer les propriétés hydrauliques et mécaniques des phases de silicates de calcium. L'activation alcaline présente également la possibilité de valoriser de nombreux déchets dans les applications basées sur l'utilisation de ciment portland ordinaire.

Cette synthèse bibliographique a permis d'identifier les connaissances bibliographiques sur les matériaux cimentaires d'addition et leurs effets sur les propriétés des ciments composés. La seconde partie de ce chapitre présente un rappel théorique sur la rhéologie et les paramètres rhéologiques contribuant aux différents comportements rhéologiques des matériaux cimentaires. La rhéologie décrit comment tous les types de matériaux répondent à une force appliquée. Enfin des connaissances bibliographiques sur la rhéologie des ciments à base de cendres volantes et filler calcaire sont présentées.

Toutes les données bibliographiques montrent l'importance de la valorisation des matériaux étudiés dans ce travail, les silicates de calcium, les matériaux d'addition dans l'élaboration de ciments composés.

## **Chapitre II : Méthodes expérimentales**

## **Introduction**

Ce chapitre est réparti en deux ; la première partie concerne la présentation des procédés d'élaboration que nous avons utilisés pour la préparation des phases de silicates de calcium et des procédés de la préparation des ciments composés. Dans la deuxième partie nous présentons aussi les différents appareillages et techniques utilisés pour les caractérisations chimique, physique, hydraulique, rhéologique et mécanique des échantillons étudiés.

### **II.1.1. Elaboration des ciments composites**

#### **II.1.1.1. Sélection des matériaux**

- 1- Deux types de cendres volantes sont récupérés de la centrale thermique de SAFI et de la centrale thermique de Jorf-Lasfar. Nous avons prélevé des échantillons au niveau de tous les dépoussiéreurs conçus pour la récupération des échantillons de cendres.
- 2- Le clinker Portland est prélevé directement de la sortie du four de la cimenterie Asment de Temara (Votorantim Cimentos).
- 3- Le filler calcaire et le gypse sont prélevés du doseur de la même cimenterie, ces deux échantillons ont été séchés à l'étuve pendant 24 heures à 50°C.

#### **II.1.1.2. Préparation des mélanges**

Trois kilogrammes de chaque ciment ont été préparés par le broyage des différents constituants (clinker, gypse, filler calcaire et/ou cendres volantes) selon des compositions variables (voir chapitre IV) dans un broyeur à boulets. Les ciments sur lesquels nous avons mené notre travail ont été préparés selon la démarche de la production conçue dans les cimenteries marocaines.

## **II.2. Techniques expérimentales**

### **II.2.1. Analyse chimique par fluorescence X**

La fluorescence X est un outil bien établi et puissant pour l'analyse des matériaux avec de larges applications dans la science et l'industrie. La technique FRX est largement utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative et quantitative ainsi que pour connaître les répartitions totales, massiques ou atomiques des différents éléments et permettre d'évaluer la composition chimique des matériaux analysés. Toutes les analyses par FRX durant ce travail sont faites par un dispositif : AXIOS Cement – DY2135 au Laboratoire de Asment Témara. Les analyses sont effectuées sur des perles préparées à 1100 °C.

La spectrométrie par fluorescence des rayons X est une méthode d'analyse qui permet d'identifier et de quantifier les éléments dans un échantillon. La méthode consiste à mesurer l'intensité des raies de fluorescence émises par éléments à doser. L'analyse quantitative est réalisée par une conversion de l'intensité mesurée en concentration, cela est réalisé aussi à une calibration préalable effectuée sur les échantillons dont on connaît les concentrations élémentaires.

### **II.2.2. Diffraction des rayons X**

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. L'étude cristallographique est effectuée sur les échantillons réduits en poudre. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Appliqué des Matériaux (LCAM) à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 opérant avec 40Kv et 20mA, équipé d'une anticathode en cuivre et d'un monochromateur secondaire ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). L'intervalle d'acquisition en angle  $2\theta$  est compris entre  $10$  et  $60^\circ$  par pas de  $0.04^\circ$  avec une accumulation de deux seconde par pas. Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la base de données regroupant les fiches de référence PDF2-2010 ICDD (International Centre for Diffraction Data), en utilisant le logiciel Bruker DIFFRAC plus EVA.

### **II.2.3. Indice d'activité pouzzolanique**

L'activité pouzzolanique est la capacité de certains matériaux, dépourvus de leur propre activité hydraulique, à réagir avec l'hydroxyde de calcium en présence d'eau et à produire des hydrates similaires à ceux du ciment Portland. Pour cette raison, il est intéressant d'estimer l'indice d'activité pouzzolanique en mesurant la résistance à la compression du mortier avec un remplacement massique de 20 % en poids de ciment par des cendres volantes après 28 jours de durcissement selon la norme ASTM C 618 [40]. Des mortiers contenant 80% en poids de ciment et 20% en poids de cendres volantes ont été préparés et testés pour leur résistance mécanique après 28 jours de durcissement. L'indice d'activité pouzzolanique (IAP) a été déterminé selon la norme ASTM C 618 [40] comme (eq. 1) :

$$\text{IAP} = A/B \times 100 \text{ (eq. 1)}$$

Où A est la résistance à la compression des cubes de mortier contenant de la pouzzolane (MPa) et B est la résistance à la compression des cubes de mortier contenant uniquement du

ciment (MPa). Les valeurs sont la moyenne des déterminations en trois exemplaires. Selon les normes, ASTM C 618 [40] exige un IAP minimum de 75 % à 28 jours pour le ciment.

#### **II.2.4. Calorimétrie isotherme**

Les mesures calorimétriques ont été réalisées au laboratoire de physico-chimie des matériaux à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat. Un microcalorimètre Tian-Calvet est utilisé pour suivre le dégagement de chaleur des liants hydratés en fonction du temps. Il est caractérisé par une conductivité thermique finie du milieu séparant l'enceinte interne de l'enceinte externe : l'enceinte interne est la paroi de la cellule cylindrique dans laquelle se produit l'effet thermique, l'enceinte externe est la paroi intérieure d'un bloc où loge l'ensemble des deux cellules et des piles thermoélectriques dont la température est maintenue constante. La plus grande partie de la chaleur produite est conduite vers l'enceinte externe par les piles thermoélectriques entourant l'enceinte interne dont la force électromotrice permet de mesurer le flux de la chaleur qui passe d'une enceinte à l'autre. Le dispositif possède deux cavités cylindriques pour recevoir chacune une cellule expérimentale (Figure II.1): la cellule échantillon et la cellule référence. Une masse de 1g de ciment est placée dans un tube en pyrex, celui-ci est introduit dans la cellule échantillon du microcalorimètre. De la même manière, un autre tube vide est introduit dans la cellule référence. Afin de réduire au maximum les fuites thermiques vers l'extérieur, le haut des cellules est fermé par un isolant thermique. Deux seringues sont fixées à l'extérieur de l'appareil et qui sont alimentés par des tuyaux qui sont fixés sur chaque tube à l'aide des bouchons coniques. Un rapport eau/solide égal à 0.5 est utilisé. Notons que le microcalorimètre a une grande sensibilité. La stabilité de la ligne de base est à l'équilibre thermique, d'où la stabilité dans le temps est nécessaire pour étudier les phénomènes.

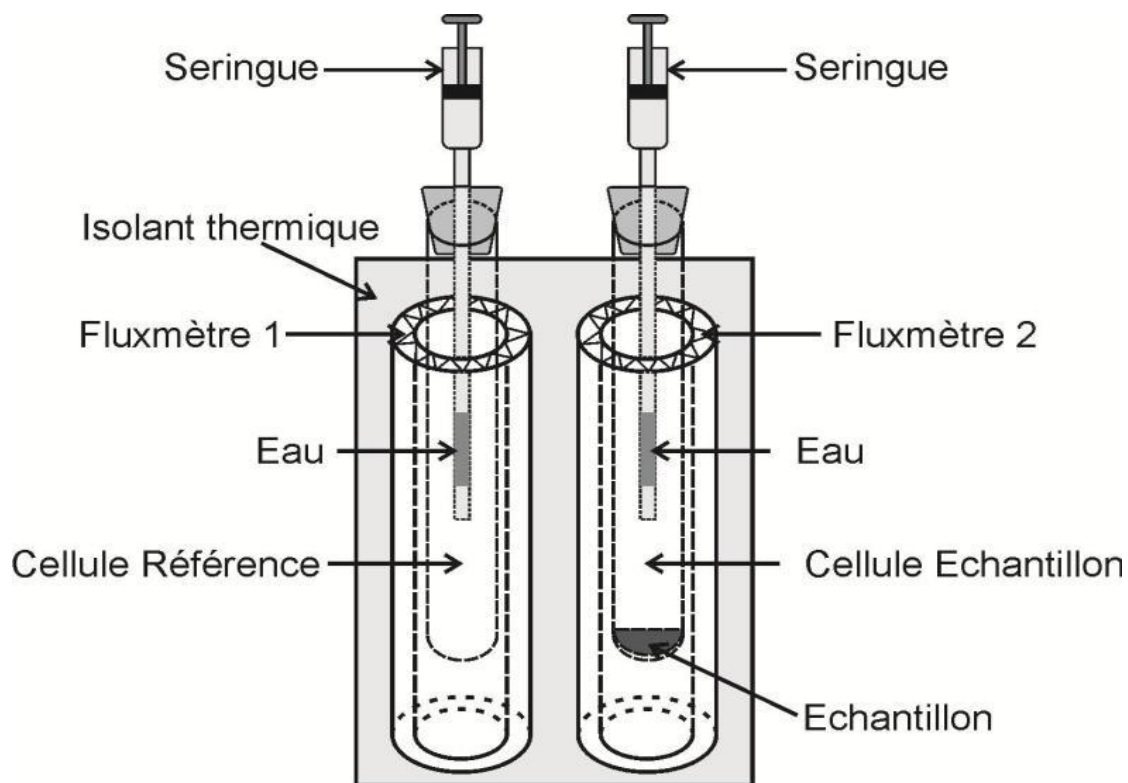


Figure II. 1. Coupe verticale du microcalorimètre

Afin de fermer le dispositif, on a gardé l'échantillon à l'intérieur pendant 1h30 pour que la stabilité thermique soit assurée, ensuite l'acquisition des données est lancée avec  $\Delta t = 20$  s. après 30 minutes, on a injecté l'eau de gâchage dans les tubes à l'aide des seringues. Le signal électrique obtenu à la sortie des piles thermoélectriques est amplifié à l'aide d'un amplificateur. En dérivation avec cet amplificateur, un ordinateur avec une interface EA03 à l'aide du logiciel atelier scientifique de Jenlin permet des mesures numériques, une courbe de différence de potentiel  $E_0(V)$  en fonction du temps (s) est tracée. La détermination des courbes de flux de chaleur lors de l'hydratation nécessite la connaissance d'une constante caractéristique du système calorimétrique utilisé.

### II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique très puissante pour étudier la microstructure des échantillons de ciment avec une résolution allant du micromètre au millimètre. Le MEB peut être utilisé pour identifier, quantifier et mesurer le degré de réaction des phases amorphes, ce qui est difficile avec d'autres techniques. Les analyses sont réalisées à la faculté des sciences Rabat. Le MEB produit des images d'un échantillon en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisé émis par un canon à électrons. Ce faisceau est focalisé par des lentilles électromagnétiques (champs électriques et magnétiques) sur l'échantillon. L'interaction entre

les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires qui sont convertis en un signal électrique. Ce processus est effectué à chaque point de l'échantillon pour produire une image de l'échantillon. La morphologie des échantillons a été observée par le microscope (JEOL JSM-IT100, Japon), dans laquelle la tension d'accélération du faisceau et la distance de travail étaient respectivement de 20 kV et 11 mm, équipée d'un revêtement par pulvérisation d'or (JEOL Smart Coater, Japon).

## **II.2.6. Mesures rhéologiques**

Les pâtes ont été mélangées dans un malaxeur IKA ULTRA TURRAX Tube Drive pendant trois minutes. Toutes les pâtes ont été préparées avec un rapport eau/solide de 0,4.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées dans le Laboratoire de Géosciences à l'université de Padova avec un rhéomètre Anton Paar MCR 92 (Figure II.2) équipé d'une géométrie plateau-plateau (plaque supérieure de 25 mm et plaque inférieure de 50 mm de diamètre) à une température ambiante de  $20 \pm 1$  C. Un espace de 2 mm entre deux plateaux a été choisi.

L'expérience rhéologique consiste en deux méthodes :

### **II.2.6.1. Mesure de la limite d'élasticité**

Après 5 min de préparation, la pâte a été pré-cisaillée avec un taux de cisaillement élevé ( $100\text{s}^{-1}$ ) pendant 30s, suivi d'une rhéabilitation de la structure à un taux d'oscillation très faible 0.0001% et une fréquence de 1Hz pendant 120s afin de rétablir la structure interne de l'échantillon et effacer toute mémoire de cisaillement exercé sur l'échantillon lors de la préparation. Ensuite, la contrainte de cisaillement a été appliquée à la pâte en réglant le taux de cisaillement en pente logarithmique triangulaire de  $0.0001\text{ s}^{-1}$  à  $300\text{ s}^{-1}$  pendant 60 s.

La pente ascendante a été suivie de la pente descendante. La limite d'élasticité statique (SYS) est évaluée comme la contrainte mesurée au taux de cisaillement le plus bas dans la pente ascendante, tandis que la limite d'élasticité dynamique (DYS) est considérée comme la contrainte la plus faible mesurée pendant la pente descendante. La différence entre les deux paramètres est que SYS reflète des interactions à travers les liens interparticulaires rompus.

### **II.2.6.2. Propriétés viscoélastiques**

Lorsqu'un matériau viscoélastique est soumis à une contrainte oscillante, la contrainte de réponse présente un décalage (déformation) par rapport à l'angle de phase, qui est l'un des paramètres qui définissent la viscoélasticité du matériau.

L'oscillation d'amplitude dans laquelle la déformation croissante en pentes logarithmiques a été utilisée pour caractériser la réponse viscoélastique sous cisaillement des pâtes étudiées.

Les mesures ont été précédées d'un pré-cisaillement pendant 60 s à une oscillation de haute amplitude de 10% et une fréquence de 1.5 Hz.

Une récupération de la structure à une oscillation de faible amplitude de 0,0001 % et une fréquence de 1 Hz pendant 120 secondes.

Ensuite, une pente logarithmique de déformation de cisaillement de 0,0001% à 100% et une fréquence constante de 1 Hz ont été utilisées pour les mesures.

L'oscillation d'amplitude peut fournir des informations importantes pour comprendre la relation entre la déformation critique et la rupture de la structure en identifiant le module d'élasticité ( $G'$ ) et sa limite de viscoélasticité linéaire.

Le SYS, DYS et  $G'$  ont été mesurés aux âges de l'échantillon de 0, 30 et 60 minutes après la préparation. Pendant ces temps de repos, l'échantillon a reconstitué sa structure qui a été détruite pendant le cisaillement croissant.

Par conséquent, la réponse de récupération est quantifiée par l'augmentation de  $G'$  lorsqu'elle atteint un plateau constant après chaque temps de repos. Pour étudier l'effet du temps de repos sur la construction de la structure ; thixotropie, la pâte a été laissée au repos de 0 min (après le pré-cisaillement et la récupération) jusqu'à 30 et 60 minutes avant que la pente de contraintes logarithmique soit effectuée. Les échantillons ont été protégés de l'évaporation d'eau pendant la mesure grâce au piège à solvant.

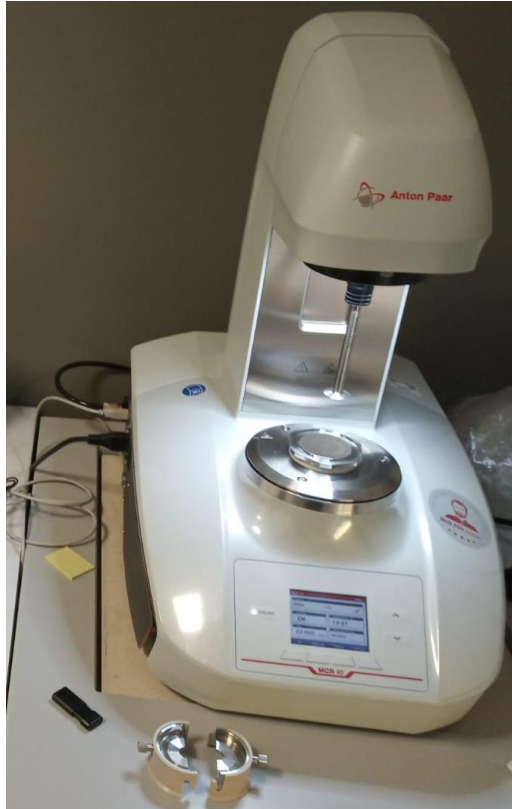


Figure II. 2. Photo du rhéomètre Anton-Paar.

### II.2.7. Mesures conductimétriques

Au cours de l'hydratation du ciment, des ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...) sont libérés lors de la dissolution des anhydres et d'autres sont consommés lors de la précipitation des hydrates. Cette évolution globale des concentrations ioniques peut être suivie par conductimétrie électrique. Dans notre travail, les mesures ont été effectuées à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat. Nous avons effectuées des mesures de conductivité en fonction du temps d'une solution ciment-eau avec un rapport E/C = 10. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'une chaîne de mesure informatisée (Figure II.3).

La régulation thermique de la réaction d'hydratation est effectuée grâce à une cellule thermostatée. La suspension de ciment est continûment agitée à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. L'électrode conductimétrique est reliée à l'adaptateur de conductimétrie ce qui permet d'effectuer l'acquisition des mesures. Simultanément nous mesurons le pH de la solution à l'aide d'une électrode de pH et son adaptateur. Nous avons utilisé un thermomètre à mesure immergé dans la solution.

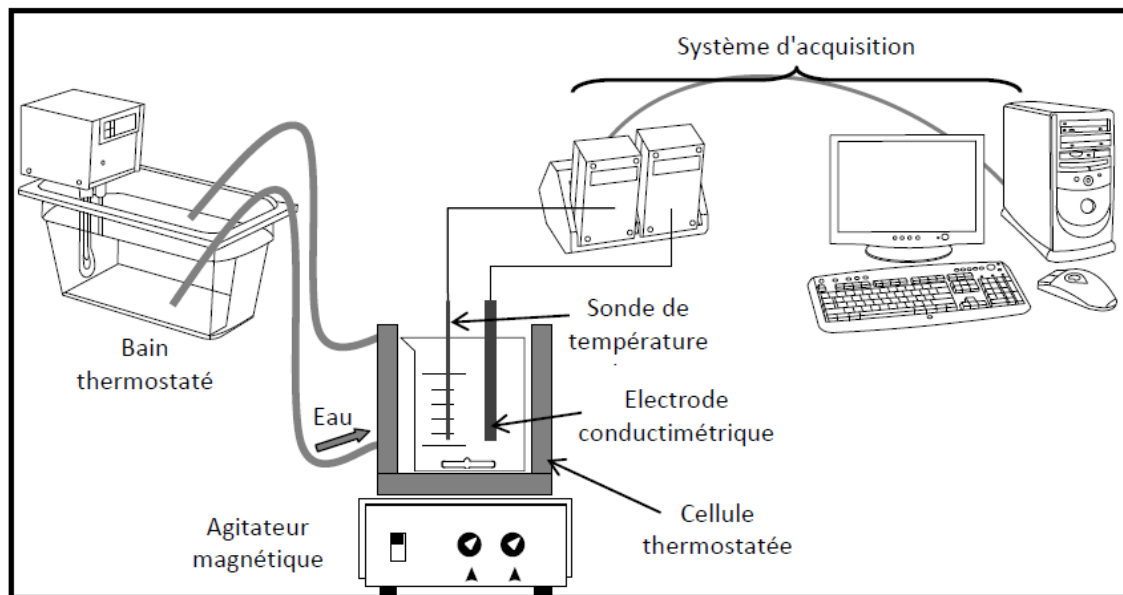


Figure II. 3. Chaîne de mesure conductimétrique

Afin que le conductimètre délivre directement les mesures de conductivité, un étalonnage a été effectué auparavant à l'aide d'une solution de KCl à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $\sigma = 14,12 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

Le protocole expérimental consiste à verser 100 mL d'eau distillée dans la cellule de mesure constituée d'un bécher et d'un dispositif de circulation d'eau thermostatée. Une fois la température est stable, l'acquisition des données est lancée puis le ciment (10 g) est ajouté. Nous avons travaillé avec le rapport massique E/C égal à 10 supérieurs aux E/C utilisé lors de la préparation des autres mesures pour éviter la prise des pâtes et favoriser l'observation des phénomènes lors de la mesure. Nous avons choisi de travailler à  $30^\circ\text{C}$ , une température supérieure à la température ambiante.

## II.2.8. Essais mécaniques : Résistance à la compression

Cette partie concerne l'étude des résistances mécaniques selon la norme marocaine NM10.01.F.004. Les tests sont réalisés au Laboratoire de Asment Témara.

### II.2.8.1. Préparation des éprouvettes

Le mortier se compose en masse de ciment d'une partie du ciment, trois parties de sable normal (97% de silice) et d'une demi-partie d'eau (eau/liant=0.5). Dans le cas de la préparation de trois éprouvettes de dimension  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ , les quantités sont respectivement les suivants :

Sable normal sec.....1350g

Ciment.....450g

Eau.....225g

La pesée est effectuée avec une précision de 0.5%, le malaxage est effectué au moyen du malaxeur dont le batteur fonctionne à deux vitesses : 140 et 280tr/min.

Le moule comporte trois compartiments permettant l'exécution simultanée de trois éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{cm}^3$ . Le moule est en acier inoxydable, et ces faces internes sont huilées avec la graisse pour éviter le colmatage du mortier sur ces faces et avoir un démoulage facile.

Le mortier est partagé en 6 fractions sensiblement égales, qui sont introduites dans les trois compartiments de manière à avoir la même masse après démoulage. la pâte est tassée dans le moule à l'aide de l'appareil de chocs qui effectue 60chocs.

Le moule rempli de mortier, est placé jusqu'au moment du démoulage dans une armoire humide à la température de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , dont l'humidité relative, aussi voisine que possible de la saturation est au moins 90%. Après 24 heures les éprouvettes sont démoulées, pesées est conservées entièrement immergées dans l'eau de température  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  jusqu'au jour d'essai (2, 7,28 et 90 jours).

### **II.2.8.2. Réalisation des essais**

L'essai est effectué sur les faces latérales de moulage sous une section de  $40 \times 40 \text{mm}^2$  entre deux plaques de métal dur d'au moins 10mm d'épaisseur de  $40 \pm 0.1 \text{mm}$  de largeur, de longueur supérieure à 40mm et dont la tolérance de la plénitude est de 0.01mm. La demi-éprouvette est placée entre les deux plaques de manière que son extrémité intacte dépasse d'au moins 10mm et que les arrêtes longitudinales des éprouvettes soient perpendiculaires à celles des plaques. La charge doit croître jusqu'à la rupture à une vitesse telle que l'accroissement de contrainte soit compris entre 1 et 2Mpa/s.

### **II.2.9. Prise et consistance**

Les essais physiques sont effectués sur la pâte préparée seulement par mélange du liant à l'eau. Les mesures sont faites à l'aide de l'appareil Vicat constitué d'un piston vertical mobile, muni à son sommet d'un plateau destiné à recevoir une surcharge amovible où éventuellement des poids et portant un curseur se déplaçant devant une graduation. Le piston

est lié à une sonde qui est une tige de 10mm de diamètre en métal poli. La pâte est de consistance normale lorsque son épaisseur demeurant entre l'extrémité de la sonde et le fond du moule est de  $6\pm 1$ mm.

L'essai de prise a pour but la détermination du temps de prise, c'est-à-dire la durée qui s'écoule entre l'instant où le liant a été mis en contact avec l'eau de gâchage et le début de prise.

La prise est déterminée à l'aide de l'aiguille Vicat s'enfonçant dans un moule tronconique rempli de pâte.

Le début de prise est l'instant où l'aiguille cesse de s'enfoncer et s'arrête à une distance du fond du moule supérieur à 2.5mm par contre la fin de prise est l'instant où l'aiguille cesse de s'enfoncer à la surface de la pâte avec une épaisseur de 0.5mm.

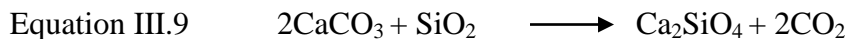
# **Chapitre III : Activation chimique des silicates de calcium**

## Introduction

Dans ce chapitre nous rassemblons les différents résultats obtenus durant notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation des silicates de calcium dont l'objectif d'élucider leurs propriétés liantes. Une première approche concerne la synthèse de certaines variétés de silicates de calcium, suite à laquelle une deuxième approche concerne l'effet de quelques activateurs sur les propriétés hydrauliques et mécaniques des phases élaborés.

### III.1. Synthèse des phases de silicates bicalciques

Le silicate bicalcique ( $C_2S$ ) a été synthétisé par réaction à l'état solide en utilisant du carbonate de calcium et du gel de silice comme matériaux de départ. Les matières premières sont mélangées avec des proportions spécifiques selon l'équation III.9 puis traitées lentement à des températures différentes de 500 à 1050°C. Le mélange subit auparavant un traitement thermique de 500°C pendant 24 heures, il subit un broyage avec de l'éthanol. Cette procédure est répétée tout en augmentant la température de traitement thermique du mélange jusqu'à 1050°C pendant 4 heures, dans laquelle nous avons obtenu la phase  $C_2S$  par trempe à l'air.



#### III.1.1. Caractérisation de la poudre synthétisée de $C_2S$

##### III.1.1.1. Diffraction des rayons X

La figure III.1 illustre le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisée.

Le spectre montre le chevauchement des lignes de diffraction et des lignes caractéristiques des variétés allotropiques  $\beta$  et  $\alpha'$  de la phase  $C_2S$ . L'analyse du spectre montre que le mélange est constitué de 23% de  $\alpha'$ - $C_2S$  et 77% de  $\beta$ - $C_2S$ . Les réflexions correspondantes ont été attribuées en utilisant la carte de données de diffraction pdf 01-070-0388 attribuée à la phase  $\beta$ - $C_2S$  et pdf 00-036-0642 attribué à la phase  $\alpha'$ - $C_2S$ .

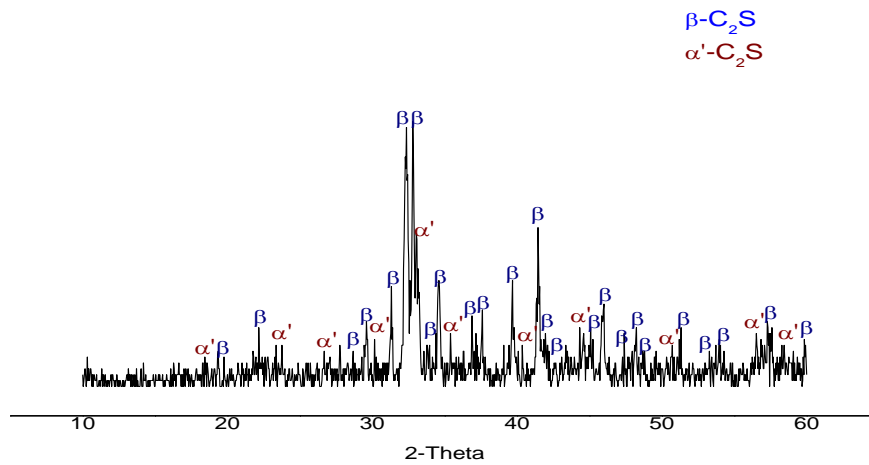


Figure III. 1. Diffractogramme de la phase  $C_2S$  synthétisée à  $1050^\circ C$

### III.1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et l'analyse EDS de la phase  $C_2S$  sont présentées dans la figure III.2. La morphologie montre que la Bélite est caractérisée par des cristaux arrondis. L'analyse micrographique montre que les grains de Bélite sont de tailles différentes ; les plus petits ne dépassent pas 0.5 microns et les plus gros atteignent des tailles de l'ordre de 3 à 5 microns. L'analyse EDS montre une concordance avec la formule  $C_2S$  en ce qui concerne le rapport Ca/Si.

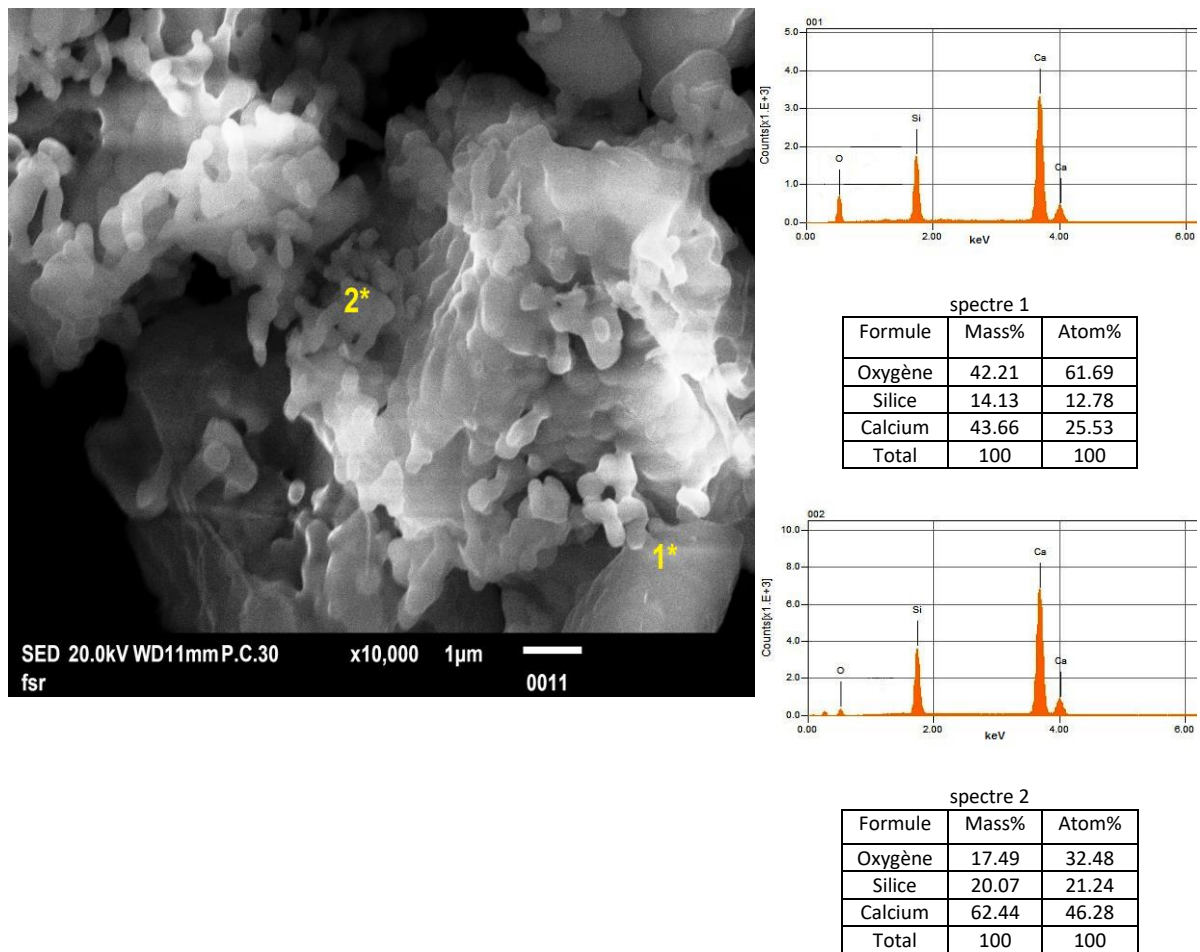


Figure III. 2. Morphologie de la phase  $C_2S$

### III.2. Activation alcaline du silicate bicalcique par NaOH et KOH

Le but de cette étude est de suivre l'hydratation du clinker bélitique en présence de l'eau, NaOH et KOH. Les produits d'hydratations sont suivis par la calorimétrie isotherme, DRX, MEB et par la résistance mécanique pour mieux comprendre le comportement hydraulique et les modifications microstructurales provoquées suite à l'activation alcaline.

#### III.2.1. Préparation des échantillons

La réaction d'hydratation a été réalisée sur la poudre de  $C_2S$  synthétisé précédemment. L'hydratation des échantillons a ensuite été réalisée en ajoutant du NaOH ou KOH à l'eau distillée pour former une solution de 5 M (NaOH) ou 5 M (KOH). Un rapport eau/solide de 0,5 est respecté pour tous les mélanges.

Les activateurs ainsi préparés sont utilisés pour effectuer l'hydratation, pendant 7, 28 et 90 jours. Les différentes modifications des propriétés des hydrates sont suivies par diffraction des

rayons X et MEB/EDS. L'analyse par calorimétrie isotherme est effectuée en utilisant le microcalorimètre Tian-Calvet dans lequel on utilise une masse de 0,5 g du solide et un rapport eau/solide de 0,5. Les courbes calorimétriques ont été notées après que l'appareil ait été stabilisé et la ligne de base a été obtenue approximativement après 45 min à 23°C avant d'injecter l'eau, et chaque mesure dure 70 h. La résistance à la compression a été obtenue sur des échantillons cylindriques (diamètre 15 mm, hauteur 30 mm) en utilisant la machine DY22. La moyenne de trois valeurs a été considérée. Les échantillons cylindriques à base d'eau et de solutions alcalines ont été préparés avec  $e/c = 0,5$  et stockés dans une chambre humide à  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  jusqu'au jour des déterminations mécaniques (à 28 et 90 jours).

## **III.2.2 Résultats**

### **III.2.2.1. Calorimétrie isotherme**

Le silicate bicalcique hydraté avec de l'eau ( $\text{C}_2\text{S-W}$ ) ou avec l'activateur alcalin NaOH (nommé  $\text{C}_2\text{S-NaOH}$ ) ou KOH (nommé  $\text{C}_2\text{S-KOH}$ ) est caractérisé par calorimétrie isotherme. Les courbes de flux thermique obtenues ont été normalisées par rapport à la masse du solide et présentées dans la figure III.3. Une légère similitude a été observée entre le  $\text{C}_2\text{S-NaOH}$  et le  $\text{C}_2\text{S-KOH}$  lors du premier pic de flux thermique qui est apparu immédiatement après l'ajout des activateurs. Au cours de la deuxième étape, une faible réactivité et un dégagement de chaleur autour de 0,2 mW/g sont notés pour la pâte  $\text{C}_2\text{S-W}$ , alors que les pâtes  $\text{C}_2\text{S-NaOH}$  et  $\text{C}_2\text{S-KOH}$  ont montré un dégagement significatif. Pour le  $\text{C}_2\text{S-NaOH}$ , un second dégagement de chaleur est observé, après 1 heure et resté en faible intensité sans dépasser la valeur de 0,4 mW/g, alors que pour le  $\text{C}_2\text{S-KOH}$ , le second dégagement de chaleur a commencé après 2 heures et atteint un flux thermique intense supérieur à 1,3 mW/g. Ceci montre une augmentation de la réactivité hydraulique du  $\text{C}_2\text{S}$  en présence d'alcalis; celle du  $\text{C}_2\text{S-KOH}$  étant significativement plus élevée que celle du  $\text{C}_2\text{S-NaOH}$ . Le tableau III.1 résume toutes les valeurs calorimétriques des trois échantillons étudiés.

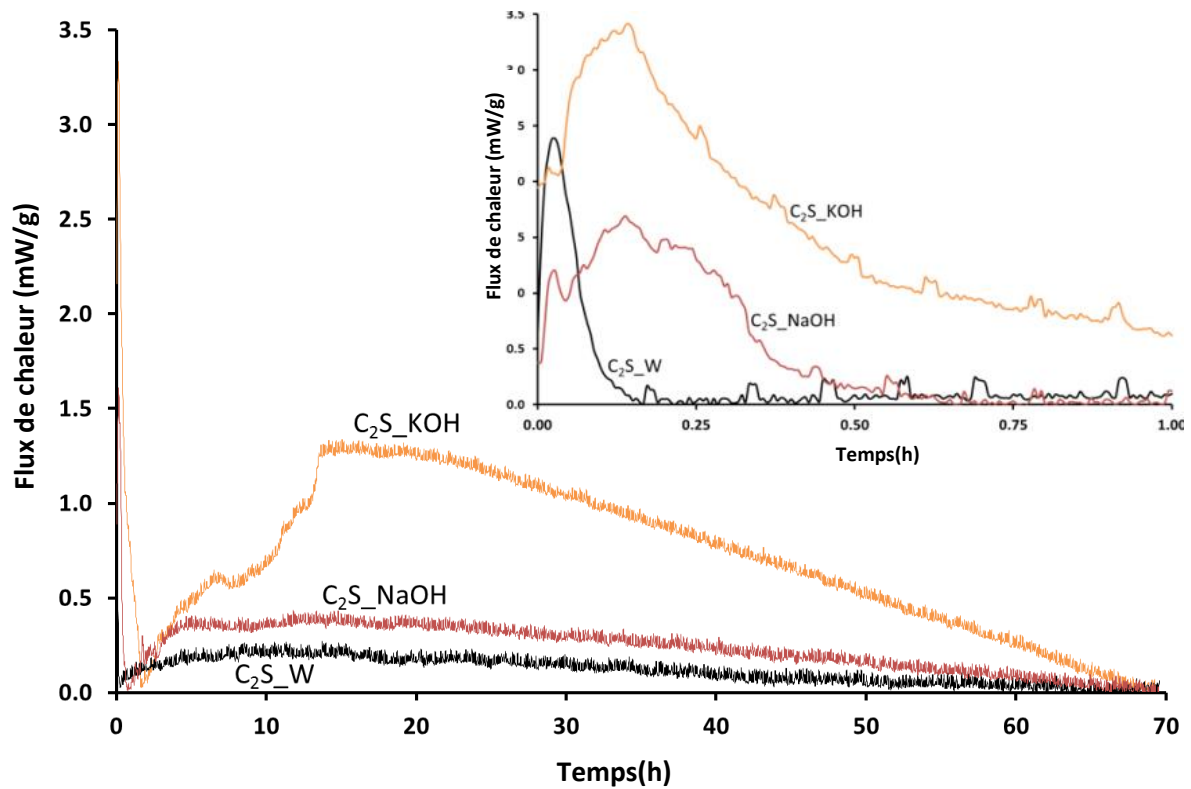


Figure III. 3. Calorimétrie isotherme des échantillons de C<sub>2</sub>S hydratés avec l'eau (W), avec NaOH et avec KOH.

Tableau III. 1. Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des trois pâtes: C<sub>2</sub>S-W, C<sub>2</sub>S-NaOH et C<sub>2</sub>S-KOH.

	Premier pic	Période dormante	Deuxième pic	
	Φ (mW/g)	Temps	Φ (mW/g)	Temps
<b>C<sub>2</sub>S-W</b>	2,37	5min	0,2	0,5h
<b>C<sub>2</sub>S-NaOH</b>	1,18	10min	0,4	1h
<b>C<sub>2</sub>S-KOH</b>	1,66	15min	1,3	2h

### III.2.2.2. Diffraction des rayons X

La figure III.4 montre les diffractogrammes des pâtes C<sub>2</sub>S hydratées à 7, 28 et 90 jours et pendant l'hydratation, la phase C<sub>2</sub>S hydratée avec l'eau (figure III.4a) a montré l'apparition de phases cristallines comprenant la clinotobermorite Ca<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>)(OH)<sub>2</sub> (pdf 01-070-3655) ; minéral structurellement lié à la tobermorite 11 Å [132], la Dellaite Ca<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>2</sub>

(pdf00-029-0376) et la Calcite (pdf 00-047-1743). Bouregba et al. [133] ont identifié la présence de calcite et de la clinotobermorite sur la même position 2  $\theta$  sur le spectre de rayons X du C<sub>2</sub>S hydraté. Un pic observé à environ 33° (2  $\theta$ ) est attribué à la formation intermédiaire de la phase afwilite de formule Ca<sub>3</sub>(HSiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (pdf 01-070-0014). Cette phase hydratée s'est formée à 7 et 28 jours, puis a disparu après 90 jours. Nous avons également noté la présence de portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> (pdf 01-073-6988) à tous les âges de durcissement. Une hydratation lente du C<sub>2</sub>S sans activateurs est observée, ce qui est dû à sa structure cristalline [134] ayant une petite microporosité et une densité élevée, comparée à celle de C<sub>3</sub>S qui a une plus grande microporosité, ce qui le rend facilement infiltré par l'eau, et entraîne une cinétique d'hydratation plus élevée [135].

Après 7 jours d'hydratation de C<sub>2</sub>S avec l'hydroxyde de sodium (figure III.4b), on note une croissance des produits hydratés avec l'apparition de jennite C-S-H (II) Ca<sub>9</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>8</sub>.6H<sub>2</sub>O (pdf 00-018-1206) appelée chaînes de silicate de dreierkette, cette structure a été étudiée par Richardson [136]. Nous avons également noté la présence de pics de portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> avec une faible intensité. Après 28 jours, en plus de la jennite, on observe l'apparition de la dellaite Ca<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>2</sub> et une autre phase contenant le sodium appelée pectolite HNaCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (pdf 01-076-0951), également identifiée par Sanchez-Herrero et al [137]. Après 90 jours d'hydratation, on observe l'apparition d'une nouvelle phase (N-S-H), le silicate de sodium hydraté Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O. On constate que la quantité de phases C<sub>2</sub>S anhydres diminue avec le temps d'hydratation, tandis que la quantité de phases C-S-H et C-N-S-H change avec le temps. Ceci s'explique par la réaction établie entre le sodium et les phases hydratées de bélite. La figure III.4c) montre le diagramme DRX de l'échantillon C<sub>2</sub>S-KOH après différents temps d'hydratation 7, 28 et 90 jours. On constate que l'intensité des pics correspondant à la phase C<sub>2</sub>S diminue à partir de 7 jours. On note également l'apparition d'une nouvelle phase contenant le potassium. La rhodésite de formule KCa<sub>2</sub>(Si<sub>8</sub>O<sub>18</sub>(OH))6H<sub>2</sub>O (pdf 01-076-2053) a été détectée confirmant la pénétration de K<sup>+</sup> dans la phase C<sub>2</sub>S hydratée. Après 28 jours de durcissement, on constate une variation de la quantité de phases C-S-H avec l'apparition d'une nouvelle phase C-K-S-H de formule Ca<sub>4</sub>K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(Si<sub>16</sub>O<sub>38</sub>) (pdf 01-074-8879). Selon les spectres DRX, l'hydratation du C<sub>2</sub>S est généralement plus lente et la production de la portlandite est plus faible par rapport à l'hydratation du C<sub>3</sub>S [138]. Le tableau III.2 résume les résultats obtenus de l'analyse semi-quantitative des échantillons hydratés.

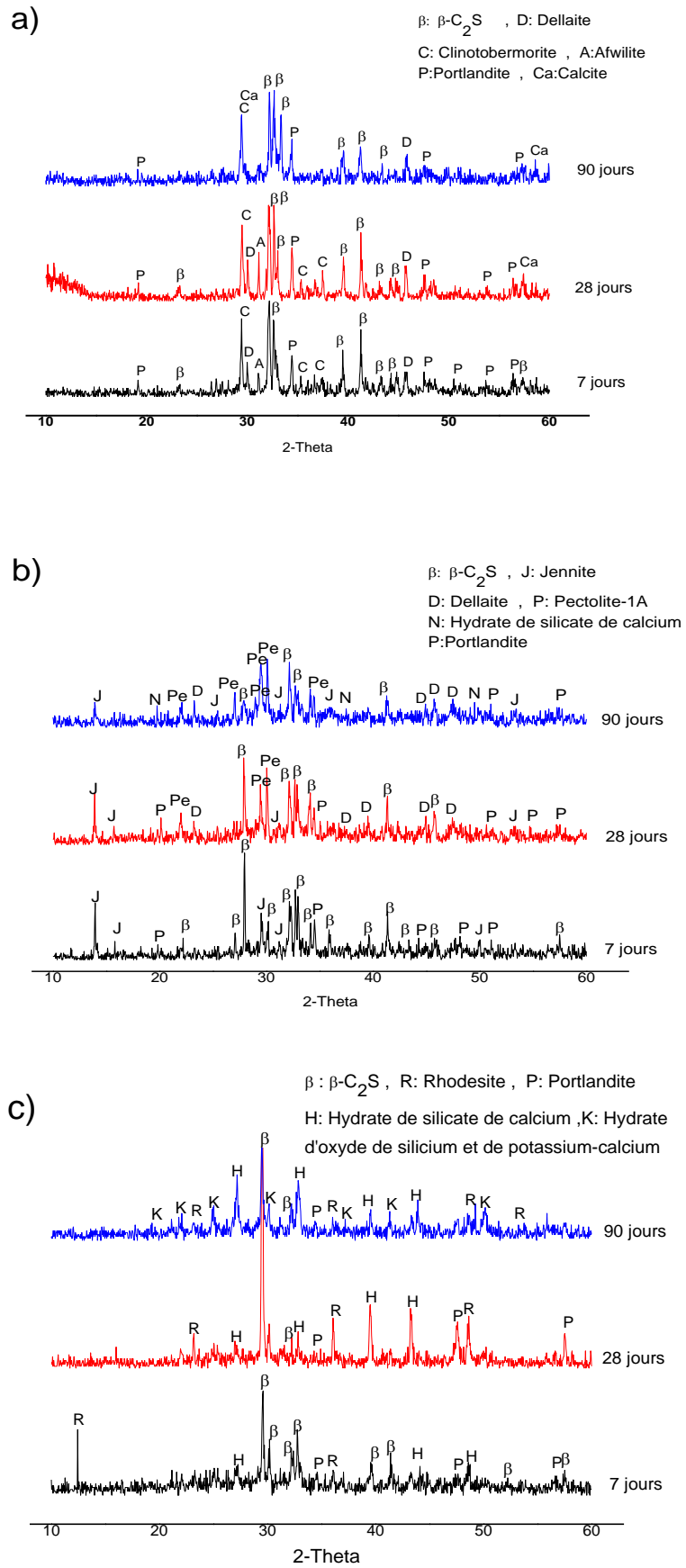


Figure III. 4. Diffractogramme du  $C_2S$  hydraté avec a) de l'eau, b) du NaOH et c) du KOH

Tableau III. 2. Analyse semi-quantitative des spectres des échantillons hydratés

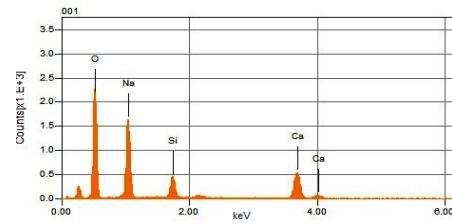
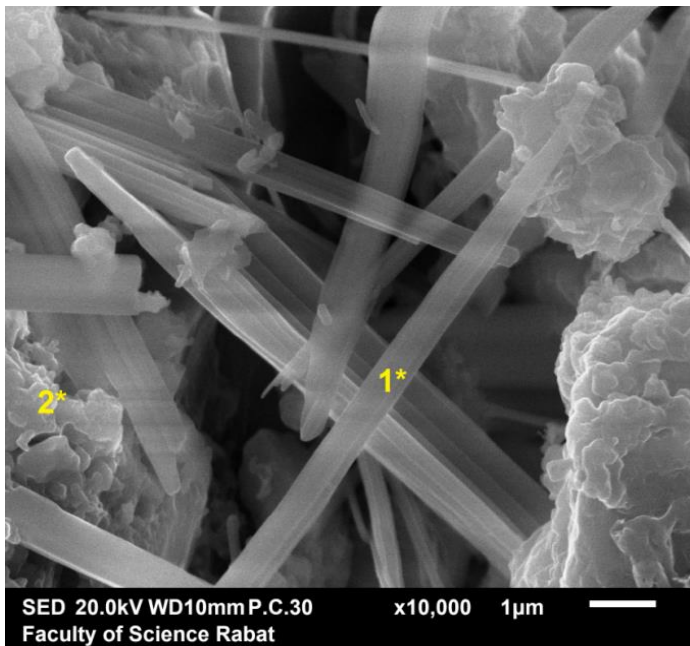
	<b>Nomenclature</b>	<b>Formule</b>	7 jours	28 jours	90 jours
<b>C<sub>2</sub>S-W</b>	Larnite	$\beta -\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	+++	++	+
	Clinotobermorite	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	++	++	++
	Dellaite	$\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$	++	++	+
	Afwilite	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$	++	++	-
	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	+++	++	+
	Calcite	$\text{CaCO}_3$	++	++	-
<b>C<sub>2</sub>S-NaOH</b>	Larnite	$\beta -\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	++	+	+
	Jennite	$\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	++	++	+++
	Dellaite	$\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$	-	++	++
	Pectolite-1A	$\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	-	++	+++
	Silicate de sodium hydraté	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	++	++
	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	++	+	+
<b>C<sub>2</sub>S-KOH</b>	Larnite	$\beta -\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	++	+	+
	Silicate de calcium hydraté	$\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	++	++	+++
	Rhodésite	$\text{KCa}_2(\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH}))6\text{H}_2\text{O}$	+	++	++
	Silicate de potassium et de calcium	$\text{Ca}_4\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Si}_{16}\text{O}_{38})$	-	-	+++
	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	+	+	+

+++ : grande quantité, ++ : moyenne quantité, + : faible quantité, - : traces

### III.2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

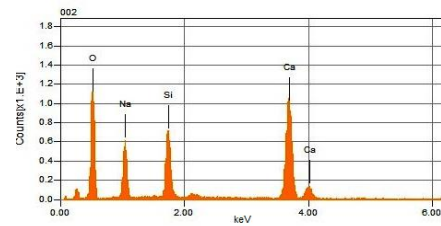
La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour identifier la morphologie et les constituants des phases hydratées, en particulier dans les échantillons C<sub>2</sub>S-NaOH et C<sub>2</sub>S-KOH après 28 et 90 jours d'hydratation comme le montre les figures III.5 et III.6 respectivement. Le spectre 1 de la figure III.5-a représente un groupe de cristaux en forme d'aiguilles [139,140], l'analyse chimique qualitative montre une composition de phase de (Ca, Na, O et Si) avec un rapport atomique Ca/Si = 1,06 et Na/Ca = 5,6. Cette forme de cristaux a également été observée par Ray L. Frost et al [141]. La longueur des cristaux peut dépasser un millimètre. Une autre forme de microparticules apparue avec la même composition élémentaire représente une autre forme de cristaux (spectre 2). Le rapport Ca/Si mesuré à partir de l'analyse EDS est égal à 1,41, ce qui est approximativement proche du rapport Ca/Si de la phase jennite détectée par la diffraction des rayons X.

a)



spectre 1

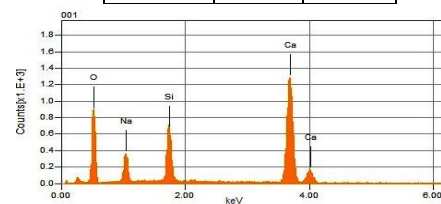
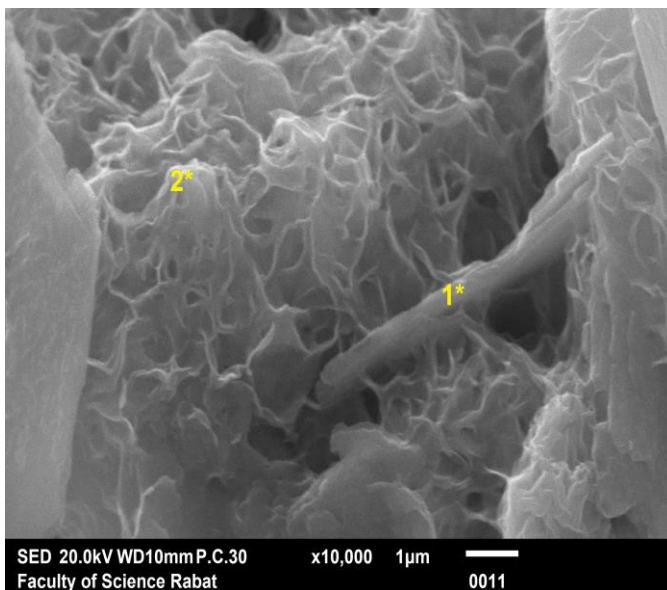
Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	55.51	66.85
Sodium	29.48	24.71
Silice	5.96	4.09
Calcium	9.05	4.35
Total	100	100



spectre 2

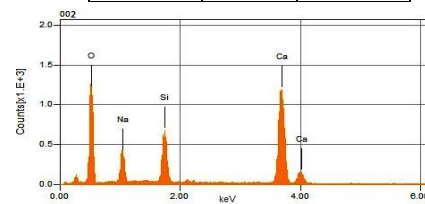
Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	54.73	69.53
Sodium	13.95	12.33
Silice	10.38	7.51
Calcium	20.95	10.63
Total	100	100

b)



spectre 1

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	53.96	70.27
Sodium	9.24	8.37
Silice	10.03	7.44
Calcium	26.77	13.92
Total	100	100



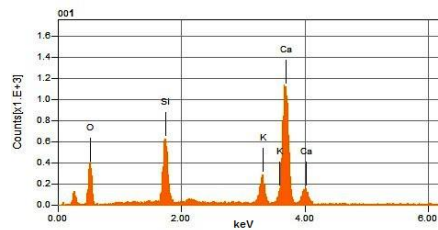
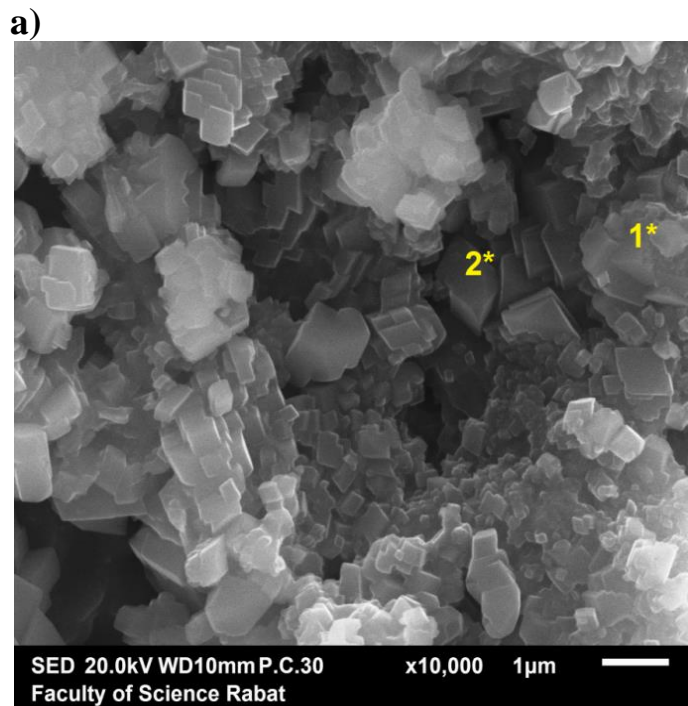
spectre 2

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	58.51	73.60
Sodium	9.83	8.60
Silice	8.85	6.34
Calcium	22.82	11.46
Total	100	100

Figure III. 5. Analyse MEB-EDS de l'échantillon  $C_2S-NaOH$  après (a) 28 et (b) 90 jours d'hydratation.

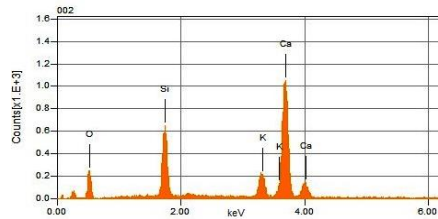
Après 90 jours d'hydratation (Figure III.5b), les rapports Ca/Si ont des valeurs presque similaires pour toutes les zones et on peut noter que la morphologie du C-S-H n'a pas changé de manière significative, sa croissance a continué pour atteindre une microstructure dense. Cette microstructure tend à devenir plus homogène en termes de composition avec le temps. La tendance à une distribution unimodale de durcissement pourrait être définie par le processus de polymérisation qui se produit dans les unités de la jennite [142].

La figure III.6 montre la morphologie et l'EDS de la pâte C<sub>2</sub>S activée avec KOH à 28 et 90 jours. Les valeurs du rapport Ca/Si pour les zones 1 et 2 sont respectivement de 1,96 et 1,76 après 28 jours d'hydratation ; ces valeurs sont proches des rapports des phases C-S-H détectées par diffraction des rayons X. La figure III.6a montre une microstructure cristalline alors qu'une morphologie grumeleuse et plus dense a été observée à 90 jours (Figure III.6b). De plus, en comparant le rapport molaire K/Si dans les figures III.6a et 6b (spectre-a 1 et 2: 0.41 et 0.38, spectre-b 1 et 2: 3.18 et 2.5), la teneur en potassium est relativement plus élevée après 90 jours d'hydratation. Cela peut indiquer la rétention du potassium dans les couches de la phase hydratée du C<sub>2</sub>S, ce qui conduit à la formation et à la croissance de certains hydrates C-(K)-S-H, comme l'indique la diffraction des rayons X.



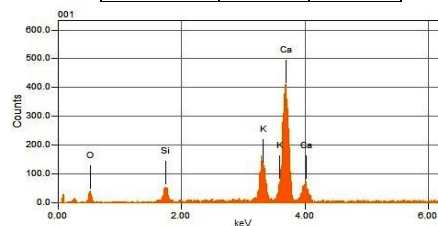
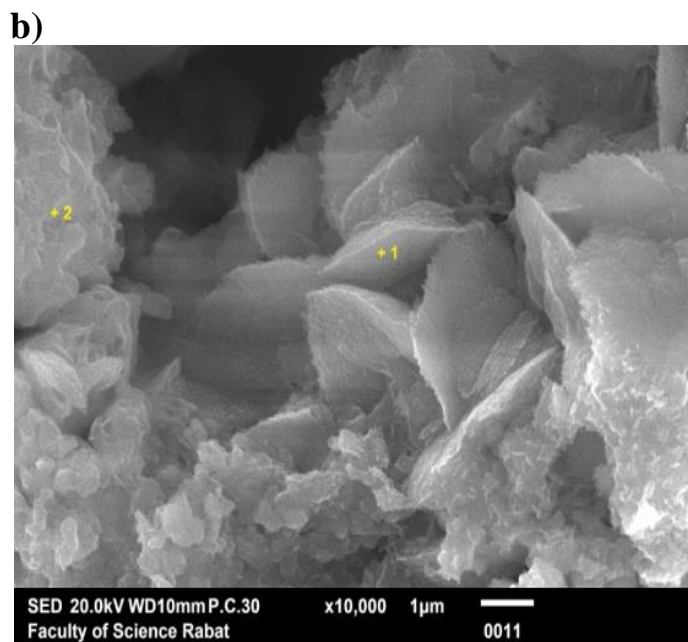
spectre 1

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	46.44	66.37
Potassium	7.07	4.14
Silice	12.24	9.96
Calcium	34.25	19.54
Total	100	100



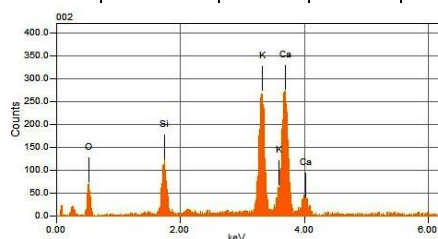
spectre 2

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	39.16	59.26
Potassium	8.06	4.99
Silice	14.99	12.92
Calcium	37.79	22.83
Total	100	100



spectre 1

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	13.59	27.51
Potassium	27.27	22.58
Silice	6.16	7.10
Calcium	52.98	42.81
Total	100	100



spectre 2

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	35.49	56.44
Potassium	27.86	18.13
Silice	7.98	7.23
Calcium	28.67	18.20
Total	100	100

Figure III. 6. Analyse MEB-EDS de l'échantillon  $C_2S$ -KOH après (a) 28 et (b) 90 jours d'hydratation

### III.2.2.4. Résistance à la compression

Les échantillons cylindriques sont soumis à des essais de compression après 28 et 90 jours d'hydratation. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure III.7. Les résultats de la résistance à la compression ont montré qu'après 28 jours, la résistance de l'échantillon de  $C_2S$  hydraté avec une solution de KOH était plus élevée que celle de l'échantillon de  $C_2S$  hydraté avec NaOH ou avec de l'eau seulement. La résistance à la compression a augmenté de 28 à 90 jours avec une valeur de 1,13 MPa à 3,63 MPa en présence de NaOH et de 4,31 MPa à 10,68 MPa en présence de KOH. Il est connu que la formation de C-S-H entraîne le développement de la résistance mécanique. L'hydratation du  $C_2S$  est normalement lente à un âge précoce, mais elle contribue principalement aux résistances à des âges avancés. Nous observons un développement de résistances partielles à 28 jours, avec une bonne évolution à 90 jours pour donner de meilleures résistances à la compression notamment au  $C_2S$  avec KOH (10,68 MPa) par rapport à la phase hydratée uniquement avec de l'eau ou du NaOH. Ceci peut être expliqué par la position du potassium dans la phase C-(K)-S-H. Le potassium est logé dans les tunnels de la structure C-(K)-S-H et renforce la microstructure du système, contrairement au sodium qui est positionné entre les couches des C-(N)-S-H. Par conséquent, les propriétés mécaniques sont améliorées. Une description des deux structures est détaillée dans le paragraphe suivant.

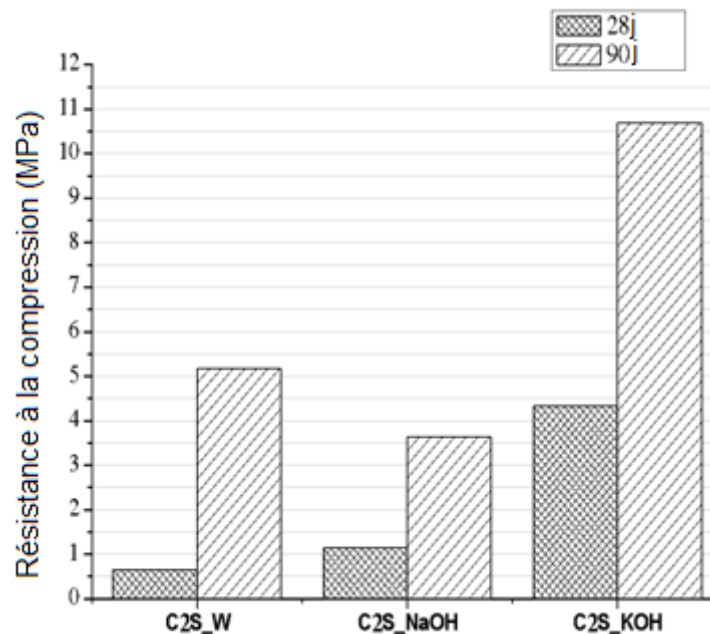


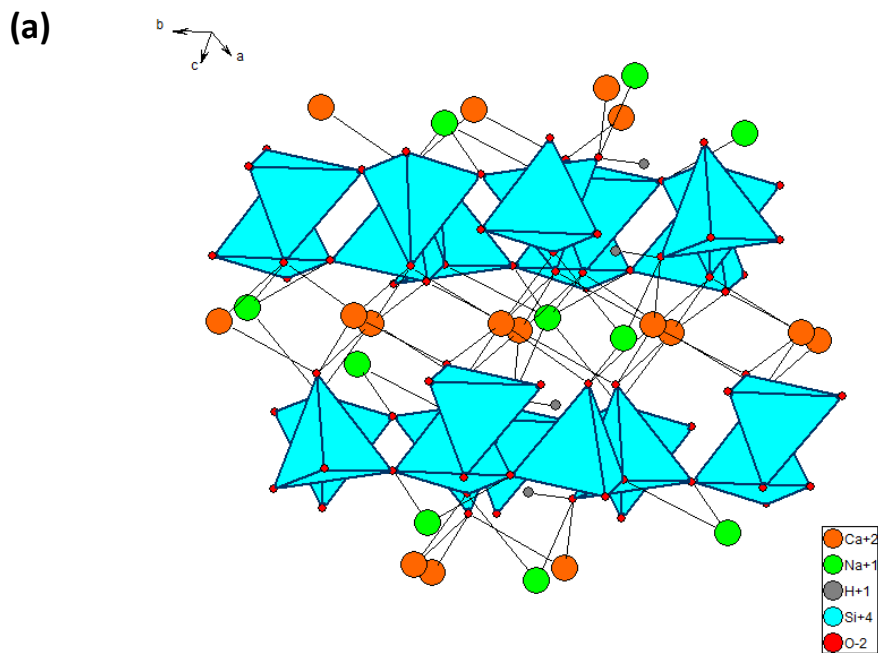
Figure III. 7. Résistance à la compression du  $C_2S$  hydraté à 28 et 90 jours

### III.2.2.5. Description structurelle

Afin de faire un rapprochement entre les principales différentes phases hydratées identifiées par DRX et leurs structures, nous avons choisi de présenter les structures des différents C-S-H

formés dans les différentes échantillons hydratées de la phase béliitique. Les structures sont illustrés par le logiciel Diamond 2.1d [143] à partir des fichiers CIF (Crystallographic Information File) publiés dans la littérature.

La pectolite comme phase C-(N)-S-H et la rhodésite comme phase C-(K)-S-H dans le cas  $C_2S$  hydraté sont représentées dans la figure III.8. La figure III.8a montre la structure cristalline de la pectolite-1Å (C-(N)-S-H) de formule  $HNaCa_2Si_3O_9$  [137]. On note que le sodium est placé entre les feuillets formés par les tétraèdres de  $SiO_4$  dans la même position que le  $Ca^{2+}$ . La structure est composée de doubles colonnes d'octaèdres de Ca. Les colonnes adjacentes sont reliées par de simples chaînes de silicate et des atomes de Na en coordination irrégulière. Les chaînes de silicates ne partagent que des angles avec les octaèdres de Ca, mais cinq arêtes du polyèdre de Na sont partagées avec les tétraèdres de silicate.



(b)

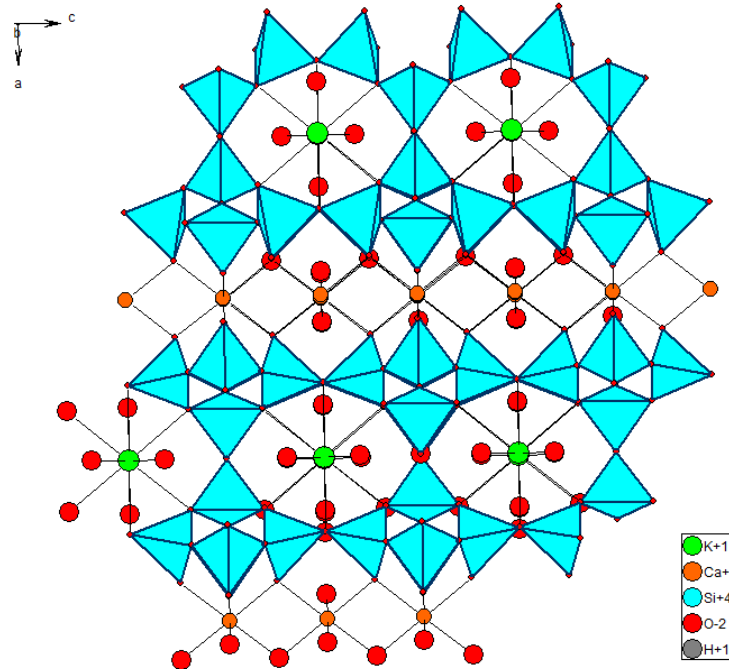


Figure III. 8 Représentation schématique de a) Pectolite triclinique, groupe spatial : P-1, les paramètres sont :  $a = 7.980$ ,  $b = 7.023$ ,  $c = 7.018$  [135], et de b) Rhodesite orthorhombique Rhodesite, groupe spatial : Pmam Les paramètres sont :  $a = 23,428$ ,  $b = 6,557$ ,  $c = 7,064$  [144].

La figure III.8b montre la structure cristalline de la rhodésite C-K-S-H. Il est à noter que le potassium est placé dans les tunnels de l'anneau intérieur formés par les tétraèdres de SiO<sub>4</sub> et le calcium est placé entre les couches. Hesse K.-F et al. [144] ont étudié la structure de trois minéraux naturels de rhodésite et ont montré que cette structure contient des couches doubles de tétraèdres [SiO<sub>4</sub>]. Les pores sous forme de canaux parallèles entre les deux sous-couches d'une double couche sont occupés par des ions potassium et des molécules d'eau. Les doubles couches adjacentes sont maintenues ensemble par des liaisons relativement fortes (environ 2,60 Å) et par des ions calcium qui se trouvent dans le site octaèdre coordonné par six oxygènes terminaux.

### III.3. Synthèse et caractérisation de clinker de silicate de calcium (CSC)

#### III.3.1. Préparation du CSC

Le clinker de silicate de calcium (CSC) est préparé par réaction à l'état solide à partir des mêmes produits de départ cité au paragraphe (III.1) (carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> et gel de silice SiO<sub>2</sub>). Le mélange est traité à 600°C pendant 24 h, puis broyés avec l'éthanol pour

obtenir un mélange homogène. Après cela, la poudre obtenue a été calcinée à 1350°C pendant 1h, ce qui permet d'obtenir l'échantillon CSC après un refroidissement lent.

La figure III.9 montre le spectre DRX du CSC synthétisé. Les pics correspondants ont été attribués en utilisant la base de données ICDD : pdf 96-901-6126 sont attribués à l'alite ( $C_3S$ ), et ceux de pdf 96-153-5812 sont attribués à la bélite ( $C_2S$ ). L'identification des phases montre que le mélange est constitué d'environ 70% de  $C_3S$  et 30% de  $C_2S$ .

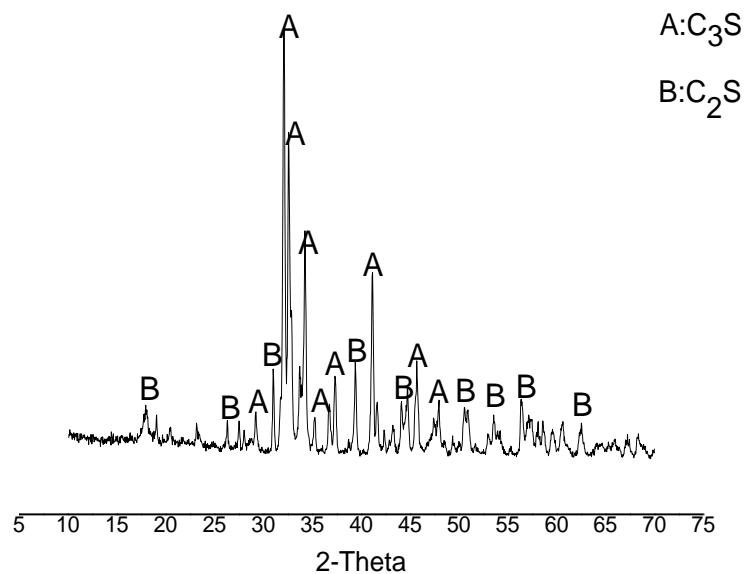


Figure III. 9. Diffractogramme de la poudre de clinker de silicate de calcium synthétisée à 1350°C

### III.3.2.Activation alcaline du CSC par NaOH et KOH

Le clinker de silicate de calcium synthétisé est hydraté avec les activateurs alcalins NaOH et KOH de la même manière décrite dans la section III.2.1. Les produits d'hydratations sont suivis par la calorimétrie isotherme, DRX et MEB-EDS.

### III.3.3.Calorimétrie isotherme

La description des courbes calorimétriques se fait selon deux étapes : la première est associée au premier pic de mouillage, elle est rapide et dure quelques minutes. La deuxième correspond au phénomène de prise et durcissement et elle débute en principe après la première heure. Les courbes calorimétriques des échantillons de CSC sont représentées sur la figure III.10. Un premier pic intense associé à la dissolution du CSC anhydre a été noté pour

les trois échantillons ; la pâte CSC-KOH montre le flux thermique le plus élevé, indiquant un dégagement de chaleur supplémentaire dû à l'activité ionique en cours. Une faible réactivité et un dégagement de chaleur autour de 2,5 mW/g sont notés pour la pâte CSC-W, tandis que les pâtes CSC-NaOH et CSC-KOH ont montré une évolution significative. Lors du second pic, la pâte CSC-KOH a libéré un flux thermique supérieur à 1,2 mW/g après 1h30. Pour la pâte CSC-NaOH, un faible dégagement de chaleur est observé. Le CSC-KOH a montré un changement significatif de réactivité par rapport au CSC-NaOH qui peut être attribué à la saturation de la solution interstitielle en ions alcalins. Le tableau III. 3 résume toutes les valeurs calorimétriques des trois échantillons étudiés.

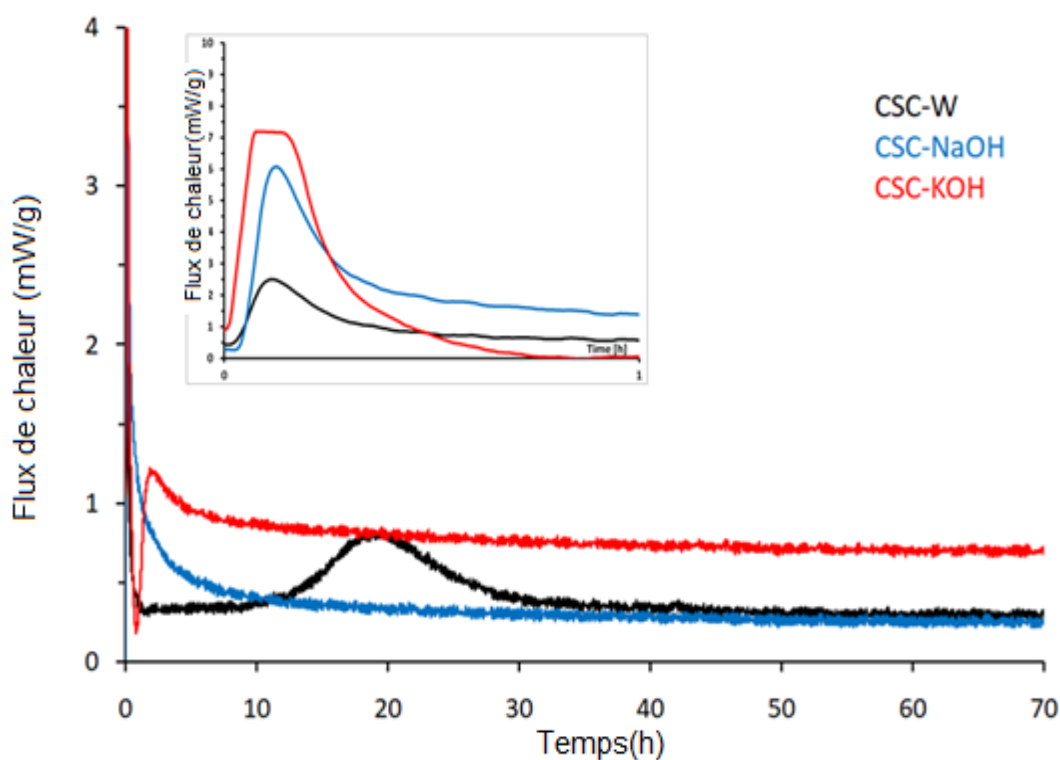


Figure III. 10. Calorimétrie isotherme du CSC hydratés avec l'eau (W), avec NaOH et avec KOH

Tableau III. 3. Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des trois pâtes: CSC-W, CSC-NaOH et CSC-KOH

	Premier pic	Période dormante	Deuxième pic	
	$\Phi$ (mW/g)	Temps	$\Phi$ (mW/g)	Temps
CSC-W	2,5	8h	0,8	20h
CSC-NaOH	6	-	-	-
CSC-KOH	7,5	1h	1,2	1h30

### III.3.4. Diffraction des rayons X

La figure III.11 montre les résultats de la diffraction des rayons X des échantillons hydratés après 28 jours. L'échantillon hydraté avec de l'eau a montré l'apparition de phases cristallines comprenant la clinotobermorite  $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  (pdf 96-900-2245) structurellement liée à la tobermorite 11 Å [132], la calcite (pdf 96-901-6706) et la nekoite  $\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pdf 96-900-0790). Le diffractogramme des échantillons CSC-NaOH montre la croissance des produits hydratés et l'apparition d'une phase contenant du sodium la pectolite-1A  $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$  (pdf 96-900-8135), également identifiée par des recherches antérieures [137, 146,147]. Nous avons également noté la présence de la portlandite (pdf 96-100-1788). Dans le cas des échantillons CSC-KOH, l'apparition d'une nouvelle phase contenant du potassium, appelée rhodesite  $\text{KCa}_2(\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})),6\text{H}_2\text{O}$  (pdf 96-900-8409) a été détectée, confirmant la pénétration de  $\text{K}^+$  dans la structure C-S-H. On peut constater que la quantité d'alite et de bélite diminue, tandis que les nouvelles phases apparaissent. Ceci s'explique par la réaction établie entre les alcalis et les phases CSC au cours de leur hydratation. Les résultats obtenus par l'analyse semi-quantitative des échantillons hydratés sont présentés dans le tableau III.4.

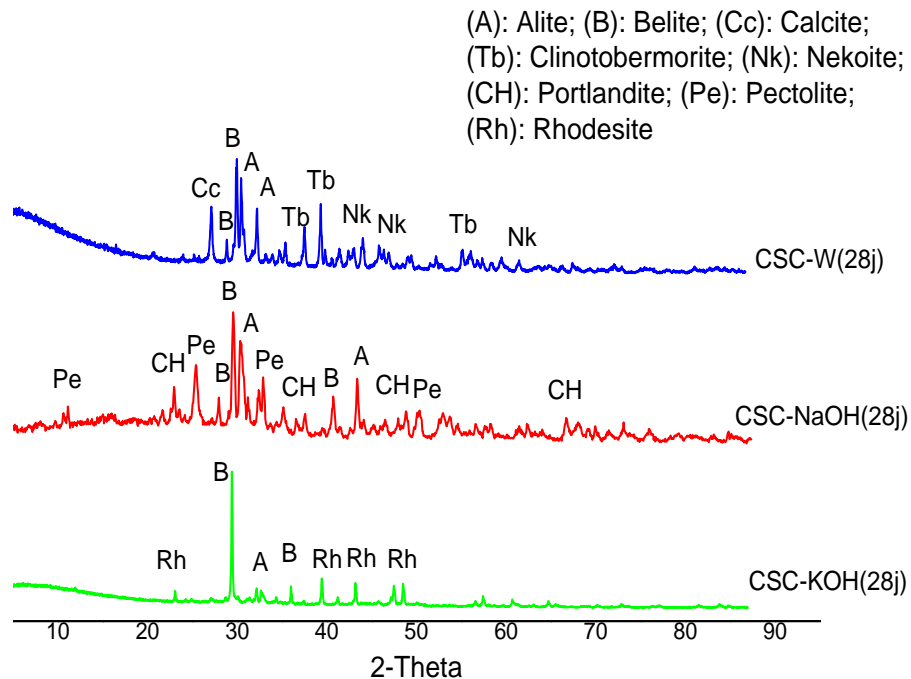


Figure III. 11. Diffractogramme du CSC-W, CSC-NaOH ou du CSC- KOH après 28 jours.

Tableau III. 4. Analyse semi-quantitative des spectres des échantillons hydratés

	<b>Nomenclature</b>	<b>Formule</b>	<b>28 jours</b>
<b>CSC-W</b>	Alite	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	++
	Larnite	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	++
	Clinotobermorite	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	++
	Nekoite	$\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	++
	Calcite	$\text{CaCO}_3$	++
<b>CSC-NaOH</b>	Alite	$\beta\text{-Ca}_3\text{SiO}_5$	++
	Larnite	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	+
	Pectolite-1A	$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	++
	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	++
<b>CSC-KOH</b>	Alite	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	++
	Larnite	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	+
	Rhodésite	$\text{KCa}_2(\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH}))6\text{H}_2\text{O}$	+++

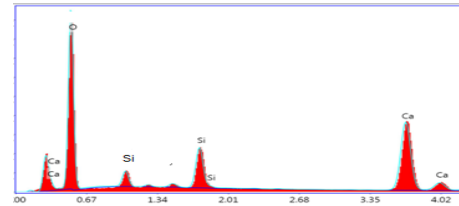
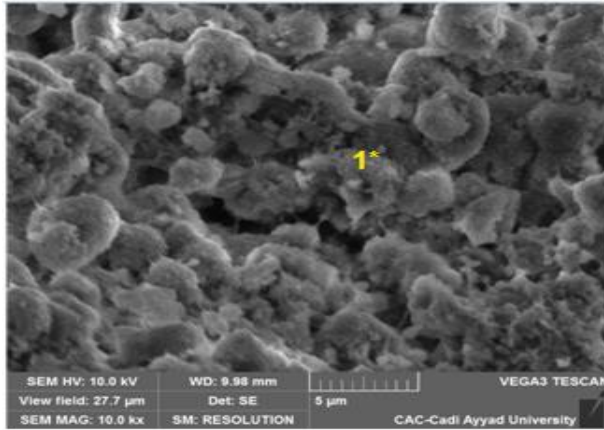
+++ : grande quantité, ++ : moyenne quantité, + : faible quantité

### III.3.5. Microscopie Électronique à Balayage

Les échantillons hydratés CSC-W, CSC-NaOH et CSC-KOH sont caractérisés par microscopie électronique à balayage après 28 jours d'hydratation. La figure III.12 montre que l'échantillon CSC-W a une microstructure moins compacte avec une structure ouverte constitué de C-S-H qui apparaît comme un gel avec une phase homogène de composition de calcium, de silicium et d'oxygène (Spectre 1).

La microstructure du CSC-NaOH semble être dense et homogène, et celle de CSC-KOH présente une morphologie plus compacte et uniforme. L'analyse EDS illustre la présence du sodium et du potassium avec le calcium, silicium et l'oxygène, confirmant leurs inclusions dans les gels modifiés C-(N)-S-H (Spectre 2) et C-(K)-S-H (Spectre 3) en coexistence avec les C-S-H dans les échantillons CSC-NaOH et CSC-KOH, respectivement.

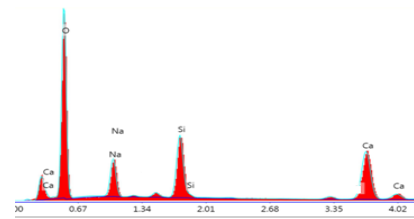
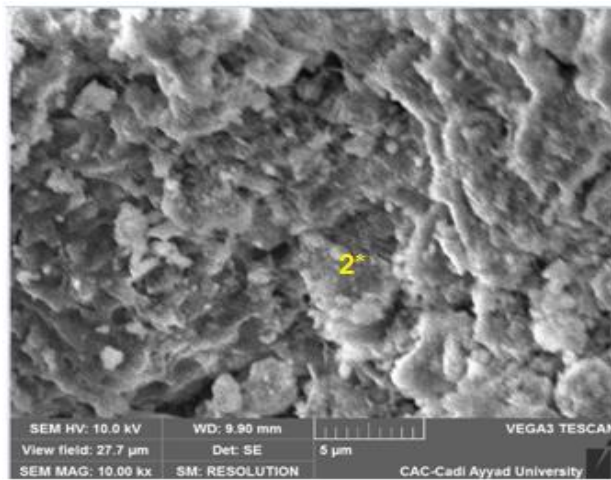
a)



spectre 1

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	44.93	61.89
Silice	13.35	15.17
Calcium	41.72	22.94
Total	100	100

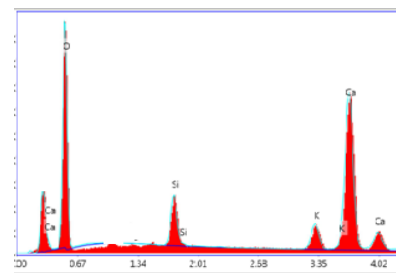
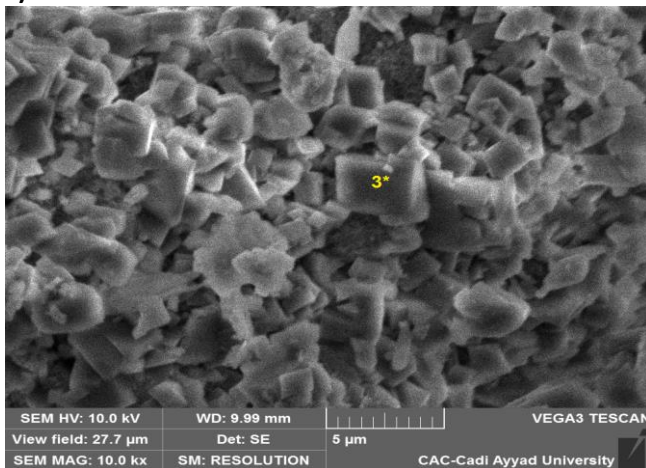
b)



spectre 2

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	45.65	61.35
Sodium	12.14	13.69
Silice	10.11	7.74
Calcium	32.10	17.22
Total	100	100

c)



Spectre 3

Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	36.54	55.54
Potassium	9.05	10.31
Silice	4.18	3.67
Calcium	50.23	30.48
Total	100	100

Figure III. 12. Analyse MEB-EDS du CSC-W (a), du CSC-NaOH (b) et du CSC-KOH (c) après 28 jours d'hydratation

### III.4. Discussion des résultats

L'hydratation des silicates de calcium en présence des hydroxydes alcalins KOH et NaOH induit une variation de la vitesse de dissolution et de précipitation des hydrates au cours des premières heures. Cette observation d'activation est identifiée par calorimétrie isotherme, plus précisément dans le cas du C<sub>2</sub>S-KOH. Il est affirmé qu'une précipitation plus rapide du gel C-S-H rend la structure plus compacte, stimulant ainsi une plus grande résistance à la compression pour les pâtes durcies. La polymérisation des silicates dans les pâtes étudiées, obtenues par l'hydratation de C<sub>2</sub>S-NaOH, C<sub>2</sub>S-KOH, CSC-NaOH et CSC-KOH montre l'apparition des phases avec une structure de C-(N)-S-H ou C-(K)-S-H, et d'autres phases, selon la nature du mélange hydraté de départ et son évolution dans le temps. Les phases de gel C-S-H sont formées dans tous les échantillons à 7, 28 et 90 jours avec des quantités différentes. Selon l'analyse de diffraction des rayons X, dans les pâtes C<sub>2</sub>S-NaOH, la jennite (C-S-H (II)) et la pectolite-1A HNaCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (C-(N)-S-H) sont observées à 7, 28 et 90 jours. La rhodésite a été identifiée dans la pâte C<sub>2</sub>S-KOH à 7, 28 et 90 jours en plus de la phase C-(K)-S-H identifiée à partir de 28 jours sous la forme de Ca<sub>4</sub>K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(Si<sub>16</sub>O<sub>38</sub>) ; selon l'analyse DRX et la carte du fichier de diffraction. La pectolite et la rhodésite sont également les phases identifiées lors de l'hydratation du clinker de silicate de calcium par les mêmes activateurs alcalins après 28 jours d'hydratation.

La formation de phases C-(N)-S-H par incorporation de l'ion Na<sup>+</sup> à forte concentration a été confirmée par la présence de Na<sup>+</sup> dans les résultats indiqués par la microscopie électronique à balayage. Le cation Na<sup>+</sup> tend à remplacer les cations Ca<sup>2+</sup> et a compensé la charge des groupes OH<sup>-</sup> dans la structure [148-150].

Selon Bach [151], les différences trouvées entre les cations Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> pourraient être attribuées à plusieurs facteurs tels que les différences ioniques des cations qui sont connues par le plus petit rayon de solvation ionique du sodium et cela induirait une plus grande interaction de Coulomb. Il faut noter que le potassium compense la charge négative dans la couche intermédiaire, contrairement au sodium. Les résultats permettent de conclure que le potassium est retenu à l'intérieur des canaux des C-S-H, ce qui n'est pas le cas du sodium qui est retenu entre les couches des C-S-H.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur le mécanisme de rétention des alcalis dans les silicates de calcium hydratée pour comprendre l'effet des activateurs alcalins (NaOH ou KOH) sur le comportement d'hydratation grâce aux méthodes analytiques : calorimétrie isotherme, diffraction des rayons X, MEB-EDS et résistance à la compression. Les principales conclusions à tirer sont:

- Une augmentation significative de la réactivité hydraulique est confirmée par la présence d'alcalis, ceux du C<sub>2</sub>S-KOH et CSC-KOH étant supérieure à ceux du C<sub>2</sub>S-NaOH et CSC-NaOH.
- L'évaluation des analyses DRX conduit à l'identification de phases hydratées spécifiques de structure typique de la Clinotobermorite Ca<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>),4(H<sub>2</sub>O), la Pectolite-1Å (HNaCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) et la Rhodesite (HKCa<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>).

Ces résultats soulignent la possibilité de trouver une voie appropriée pour l'activation chimique de matériaux constitués de silicate de calcium afin de former des matériaux cimentaires écologiques ayant des propriétés hydrauliques suffisantes pour une résistance mécanique adéquate.

# **Chapitre IV : Les ciments composés : Clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes**

## **Introduction**

Dans ce chapitre nous rassemblons les résultats obtenus concernant l'élaboration et la caractérisation des ciments composites : Clinker Portland-Filler calcaire- Cendres volantes dans le but d'obtenir des matériaux, avec des avantages économiques qui se traduisent par une réduction des coûts, des préservations environnementales et de bonnes propriétés mécaniques. Quatre parties seront présentées dans ce chapitre. La première partie concerne la caractérisation physico-chimique des produits utilisés, puis une deuxième partie illustre la variabilité de l'effet physico-chimique de deux cendres volantes provenant de deux centrales thermiques marocaines (Safi et Jorf lasfar) sur les propriétés des ciments mélangés. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous rapportons une étude réalisée sur l'influence des matériaux locaux sur le comportement des ciments composés basé sur la variabilité des additions binaires de cendres volantes-filler calcaire. La dernière partie de ce chapitre illustre l'influence des proportions de gypse et de cendres volantes sur les propriétés des ciments composites.

### **IV.1. Caractérisation des matériaux utilisés**

Cette partie a pour objectif de présenter les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux qui ont été utilisés dans les différentes parties de ce chapitre.

#### **IV.1.1. Composition chimique**

L'analyse par fluorescence X des différents éléments chimiques des matériaux est réalisée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X. La composition chimique de ces cinq matériaux: le clinker de ciment Portland, le filler calcaire, les deux cendres volantes et le gypse est donnée dans le tableau IV.I.

La composition chimique des cendres volantes est fortement liée à l'équipement utilisé dans la centrale thermique, aux conditions d'exploitation et au type de charbon utilisé [152]. D'après le tableau IV.1, les quantités de  $\text{SiO}_2$  réactif dans la cendre de Safi (CV-S) et la cendre de Jorf (CV-J) sont différentes, ces valeurs sont 50.78 % et 41.57 % respectivement. Les deux cendres sont de classe F ( $\% \text{CaO} < 7 \%$ ) [40].

Tableau IV. 1. Composition chimique des matériaux de départ utilisés (% en masse)

Oxydes	Clinker	Filler calcaire	Cendre volante "Safi"	Cendre volante" Jorf-Lasfar"	Gypse
SiO <sub>2</sub>	21.15	13.93	53.02	51.58	1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	1.34	22.74	22.60	1.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66	1.49	5.75	7.23	0.11
CaO	65.55	45.12	5.86	4.55	32.69
MgO	1.20	0.78	1.82	2.10	1.68
SO <sub>3</sub>	0.76	0.23	0.10	0.21	42.84
K <sub>2</sub> O	0.98	0.21	2.07	2.89	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.16	0.94	0.59	0.02
MnO	0.09	0.07	0.07	0.07	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.25	0.75	1.20	-
Na <sub>2</sub> O	0.33	0.04	0.10	0.04	-
SrO	0.054	0.047	-	-	-
CaO <sub>libre</sub>	1.45	-	2.79	2.10	-
SiO <sub>2</sub> réactif	-	-	50.87	41.57	-
Phase amorphe			81.50	72.00	
Perte au feu	0.70	35.84	5.35	6.40	20.30

#### IV.1.2. Composition minéralogique

La composition minéralogique du clinker utilisé dans la préparation des ciments est donnée dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2. Composition minéralogique du clinker (% en masse)

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
60.24	15.90	6.98	11.16

Le spectre de DRX du filler calcaire utilisé montre que les phases cristallines prédominantes sont la calcite (CaCO<sub>3</sub>) et le quartz (SiO<sub>2</sub>) (figure IV.1)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des cendres volantes utilisés dans ce travail sont présentés dans la figure IV.2. Le quartz et la mullite sont les principales phases cristallines dans les deux cendres volantes. Une bosse amorphe est située entre 20°-30°≈2θ. La fraction pondérale de la phase amorphe a été déterminée sur la base des diagrammes de diffractogramme en soustrayant la phase cristalline (en supposant qu'elle est constituée uniquement de quartz et de mullite) du poids total des phases de cendres volantes [153]. Le poids calculé de la phase amorphe dans les cendres volantes est présenté dans le tableau IV.1.

Le CV-S plus grossier contenait une fraction amorphe plus élevée, 81.5 % que le CV-J plus fin 72 %.

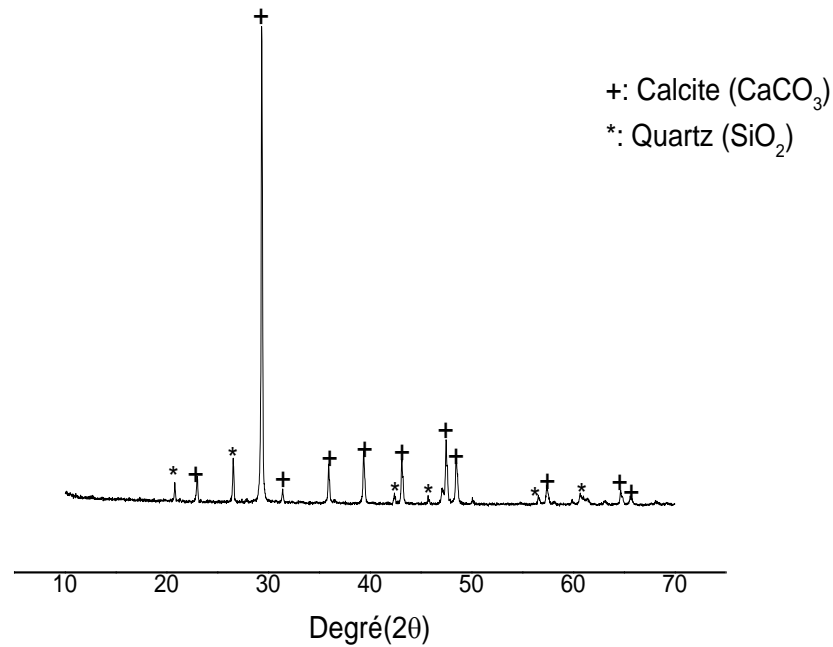


Figure IV. 1. Diffractogramme du filler calcaire

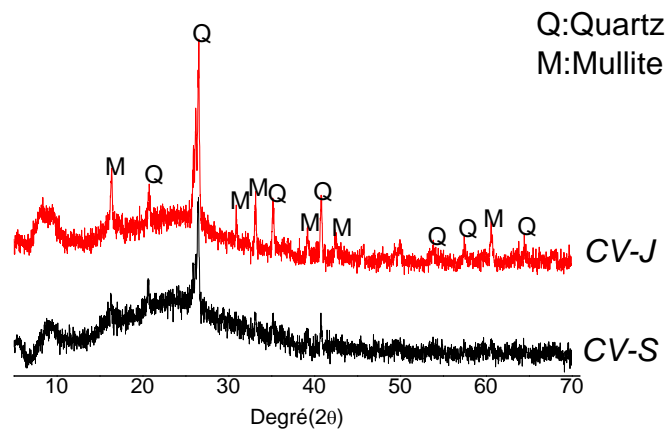


Figure IV. 2. Diagrammes des poudres CV-J et CV-S

Ces résultats suggèrent que la réactivité pouzzolannique des cendres volantes ne dépend pas considérablement de la taille des particules, mais principalement influencée par la phase vitreuse et la quantité de silice réactive [154,155].

## IV.2. Effet de la composition chimique des cendres volantes sur les propriétés des ciments composés

Cette partie examine l'effet des propriétés physico-chimiques des cendres volantes, y compris l'activité pouzzolanique et la taille des particules, sur la chaleur d'hydratation, la conductivité électrique, la rhéologie, la résistance à la compression et la microstructure du ciment Portland ordinaire mélangé à deux types de cendres volantes provenant de deux centrales thermiques différentes.

### IV.2.1. Préparation et caractérisation des échantillons

Le ciment Portland de classe CPJ55 a été fourni par ASMENT TEMARA-Votorantim Cimentos Temara, Maroc. La classe CPJ55 correspond à un ciment qui démontre une résistance élevée à la compression ( $> 12$  MPa) à un âge précoce de 2 jours et ( $> 42$  MPa) après 28 jours, selon la norme marocaine NM 10.1.004. Deux cendres volantes différentes ont été utilisées dans cette étude : CV-S désigne les cendres volantes fournies par la centrale thermique de Safi à Cap Ghir Safi, et CV-J désigne les cendres volantes fournies par la centrale thermique de Jorf Lasfar dans la province d'El Jadida. Les cendres volantes ont été fournies sous forme de poudres fines avec une distribution de taille de particule exprimée dans la figure IV.3 et le tableau IV.3. La composition chimique de CPJ55 est indiquée dans le tableau IV.4.

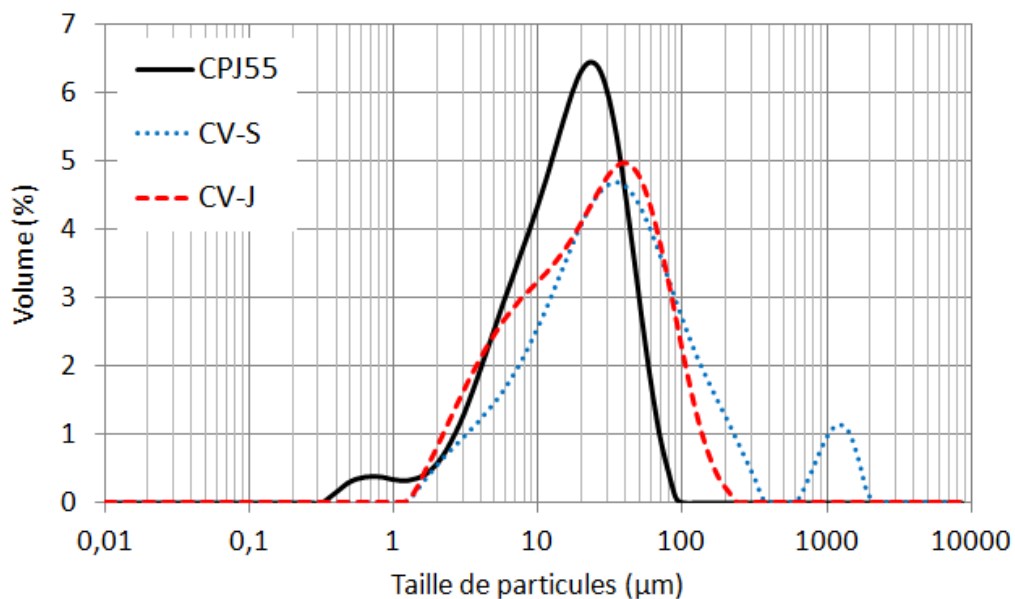


Figure IV. 3. Distribution granulométrique des matières premières avec l'analyseur granulométrique laser Malvern Mastersizer 2000.

Tableau IV. 3. Valeurs de la surface spécifique, d10 (µm), d50 (µm), d90 (µm)

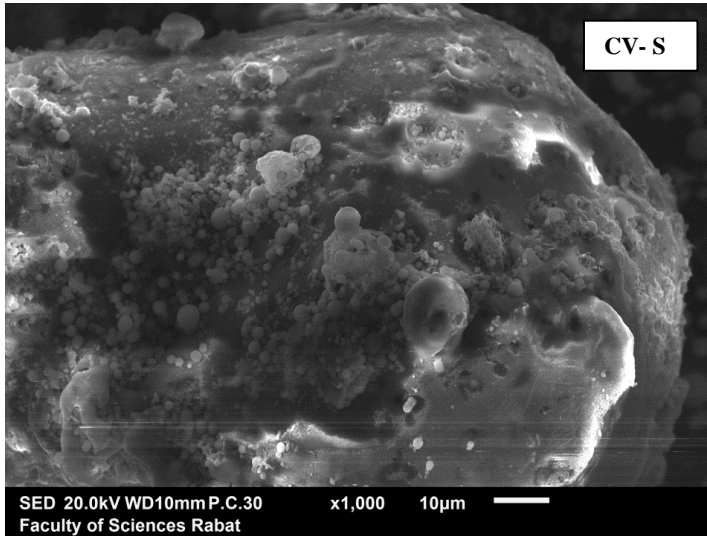
	<b>CPJ55</b>	<b>CV-S</b>	<b>CV-J</b>
<b>Surface spécifique(m<sup>2</sup>/g)</b>	0.77	0.36	0.49
<b>d<sub>10</sub> (µm)</b>	4.22	6.65	4.64
<b>d<sub>50</sub> (µm)</b>	17.78	35.32	25.13
<b>d<sub>90</sub> (µm)</b>	45.34	186.72	84.39

Tableau IV. 4. Composition chimique de CPJ55 (PF : perte au feu)

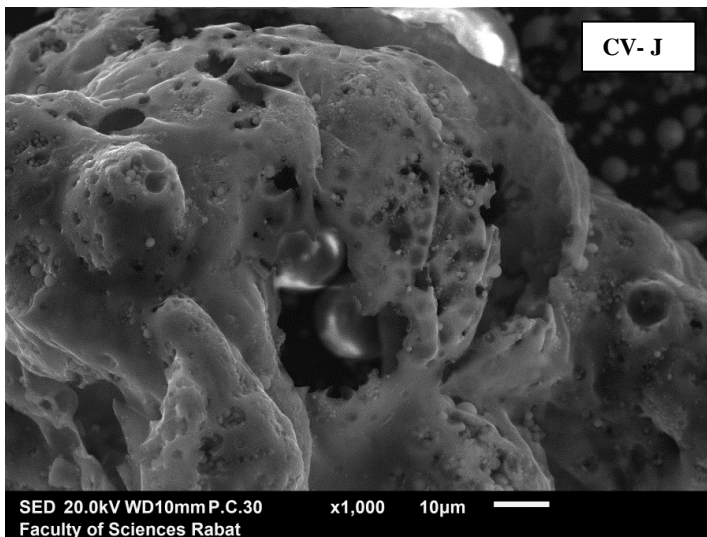
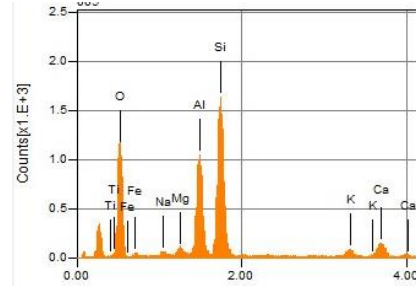
<b>Oxydes</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CaO<sub>libre</sub></b>	<b>PF</b>
<b>CPJ55</b>	18.58	4.16	2.82	59.53	1.81	0.77	0.26	0.26	0.09	0.17	1.34	10.02

#### **IV.2.2. Morphologie des cendres volantes**

Les images MEB avec analyse EDS des cendres volantes sont présentées dans la figure IV.4. Les micrographies montrent une particule arrondie et dense de CV-S avec des bords lisses, et une particule poreuse de CV-J avec une forme grumeleuse. Cette différence de forme peut être attribuée à la différence des sources de charbon et des conditions d'exploitation. L'analyse EDS des cendres volantes révèle la présence d'une composition chimique similaire des éléments.



Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	50.40	65.25
Sodium	0.98	0.88
Magnesium	1.25	1.06
Aluminium	14.27	10.95
Silice	23.77	17.53
Calcium	3.59	1.86
Potassium	1.88	0.99
Fer	3.88	1.49
Total	100	100



Formule	Mass%	Atom%
Oxygène	47.20	62.09
Sodium	1.06	0.97
Magnesium	0.95	0.82
Aluminium	15.21	11.87
Silice	25.03	18.76
Calcium	1.90	1.00
Potassium	3.13	1.68
Fer	2.92	1.10
Total	100	100

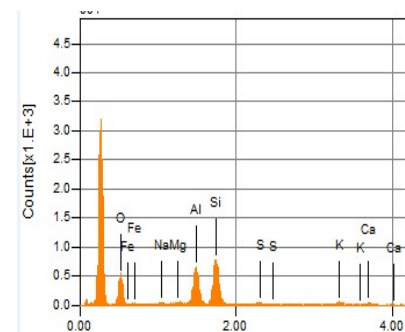


Figure IV. 4. Images MEB avec analyse EDS de CV-S et CV-J

### IV.2.3. Indice d'activité de résistance (IAR) des cendres volantes

L'indice d'activité de résistance des deux cendres volantes est déterminé par mesure des résistances mécaniques sur mortiers. L'indice d'activité de résistance est l'aptitude de certains matériaux, dépourvus de propriétés hydrauliques propres, à fixer l'hydroxyde de calcium en présence d'eau pour donner des hydrates analogues de ceux du ciment Portland. L'indice d'activité de résistance de chacun des deux produits en question est déterminé par mesure de la résistance à la compression sur des éprouvettes de mortier  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  après 28 jours de cure. Les mortiers ont été élaborés selon les normes ASTM C311 et C109/C109M [60]. Les résultats d'IAR sont présentés dans le tableau IV.6. Il faut noter que les mortiers avec CV-S

ont une valeur d'IAR plus élevée que ceux avec CV-J. L'IAR du mortier avec CV-S à 28 jours est presque 93%, alors que celui du mortier avec CV-J est de 80.3%. Le CV-S est donc plus réactif que le CV-J. Plusieurs études ont recommandé l'utilisation de l'IAR, qui prend en compte la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  consommée dans un ciment modifié par les cendres volantes [156, 157]. On suppose que la réaction chimique entre la silice et l'alumine libérées par les particules de cendres volantes et le  $\text{Ca}^{2+}$  provenant principalement de l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$  conduit à la précipitation de silicates de calcium hydratés et/ou d'aluminates de calcium. L'IAR plus élevé peut être lié à la forte activité pouzzolanique du CV-S qui peut dégager plus de silice amorphe dissoute [94] et réagir avec la portlandite initialement formée. Il a été largement rapporté que la réactivité pouzzolanique des cendres volantes est significativement affectée par différentes propriétés telles que la composition chimique, la finesse et la teneur en phase amorphe [158, 159].

Tableau IV. 5. Indice d'activité de résistance (%) des deux matériaux testés par rapport au mortier de contrôle après 28 jours

	<b>CPJ55</b>	<b>CV-S</b>	<b>CV-J</b>
$R_{c(28d)}$ (MPa)	54.91	50.96	44.07
IAR (%)	100.00	92.80	80.25

Le ciment Portland a été partiellement remplacé par (0, 10, 20, 30 et 40 % en poids) de cendre volante. Les matières premières ont été mélangées afin de préparer huit échantillons de ciments composites selon les proportions résumées dans le tableau IV.6.

Tableau IV. 6. Composition des ciments mélangés (% en poids)

<b>Matières premières</b>	<b>CPJ55</b>	<b>S10</b>	<b>S20</b>	<b>S30</b>	<b>S40</b>		<b>J10</b>	<b>J20</b>	<b>J30</b>	<b>J40</b>
Ciment	100	90	80	70	60		90	80	70	60
CV-S	-	10	20	30	40		-	-	-	-
CV-J	-	-	-	-	-		10	20	30	40

#### **IV.2.4. Calorimétrie isotherme des ciments composites**

Cette partie est consacrée à l'étude de l'hydratation de pâtes mélangées avec des proportions variables de cendres volantes. La figure IV.5 présente les courbes calorimétriques des

différents échantillons étudiés. Le suivi du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation permet d'étudier l'influence des cendres volantes sur les ciments mélangés.

La chaleur d'hydratation du ciment est principalement liée à sa teneur. La progression de l'hydratation des ciments mélangés peut être obtenue en normalisant le dégagement de chaleur par rapport à leur masse. Le flux de chaleur normalisé, le dégagement de chaleur cumulé et le degré d'hydratation en fonction du temps d'hydratation pour tous les ciments mélangés sont présentés dans la figure IV.5. Après la dissolution, le premier pic, une période de dormance de 30-160 minutes selon l'augmentation de la fraction de cendres volantes, suivi par le second pic à 8-12 heures ; période d'accélération.

La courbe d'hydratation de la pâte témoin C montre l'apparition d'un pic initial (6,47 mW/g) immédiatement après l'ajout de l'eau comme montré sur le tableau IV.7. Ce pic est attribué à la dissolution de toutes les phases en présence. Au cours de la période dormante, qui dure une demi-heure environ, l'eau de gâchage commence à être saturée en ions dissouts, Après que cette période atteint sa fin, le deuxième pic commence à apparaître au cours de l'accélération de la réaction d'hydratation initiale de  $C_3S$  et la précipitation initiale du gel C-S-H et de la portlandite. Le deuxième pic atteint un taux de chaleur qui correspond à 4,61 mW/g après 9 heures environ, après cette période le taux de la chaleur devient très faible. En comparaison avec le ciment de référence (C), les séries CV-S et CV-J ont montré une tendance similaire mais une réduction de la chaleur d'hydratation avec l'augmentation de la fraction de cendres volantes, comme le montrent les figures.IV.5a et d, en raison de l'effet de dilution des cendres volantes et d'une teneur en ciment plus faible avec moins de  $C_3S$  disponibles dans le système [160].

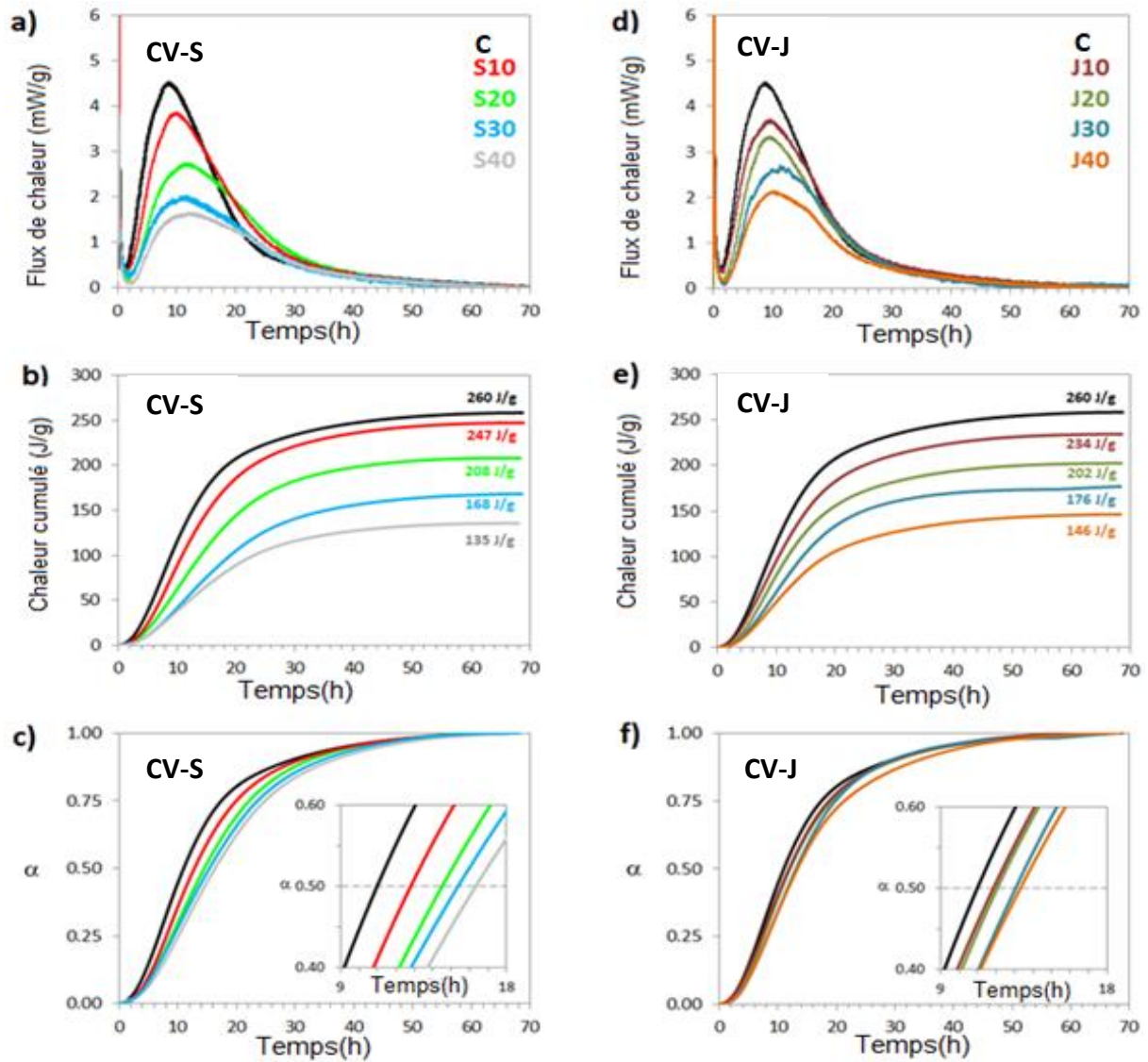


Figure IV. 5. Flux thermique, dégagement de chaleur cumulé et degré d'hydratation en fonction du temps pour les ciments mélangés avec (a-c) CV-S et (d-f) CV-J ( $e/c=0.5$ ).

Tableau IV. 5. Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des ciments mélangés.

	Premier pic	Période dormante	Deuxième pic	
	$\Phi$ (mW/g)	Temps	$\Phi$ (mW/g)	Temps
<b>C</b>	6.47	30min	4.61	9h
<b>S10</b>	6.52	1h30	3.86	10h
<b>S20</b>	6.52	1h15	2.78	11h
<b>S30</b>	8.73	2h	2.07	11h

<b>S40</b>	6.55	2h	1.68	12h
<b>J10</b>	8.55	1h	3.70	9h15
<b>J20</b>	6.42	50min	3.35	10h
<b>J30</b>	6.73	1h	2.63	10h
<b>J40</b>	6.55	1h30	2.21	10h

Le degré d'hydratation du ciment mélangé avec des cendres volantes est inférieur à celui de ciment de référence, comme le montrent les figures IV.5c et f. L'intervalle de temps du degré d'hydratation normalisé est retardé lorsque la fraction de cendres volantes augmente par rapport au ciment de référence. Cependant, l'ajout de CV-J a une légère influence sur le comportement d'hydratation. Le degré d'hydratation des mélanges CV-J s'est produit plus tôt par rapport au système correspondant avec CV-S. D'autre part, le dégagement de chaleur cumulé des mélanges avec une plus grande fraction de CV-J (30-40 % en poids) a des valeurs plus élevées que les mélanges CV-S comparables, comme le montrent les figures IV.5b et e. Les résultats obtenus sont en accord avec l'étude de Moghaddam et al [161] qui ont rapporté que la substitution partielle du ciment par des cendres volantes diminuait le dégagement de chaleur cumulé lorsque la fraction de cendres volantes augmentait. Cependant, les cendres volantes plus fines généraient plus de chaleur d'hydratation par rapport aux particules de cendres volantes plus grossières.

#### **IV.2.5. Conductivité électrique**

L'intérêt de cette analyse est de suivre la réactivité des ciments mélangés au cours de l'hydratation en mesurant la conductivité des ions dissous dans la solution en fonction du temps. Une tension alternative est appliquée entre les électrodes pour éviter l'électrolyse. La variation de la conductivité des ciments dilués au cours de l'hydratation est montrée dans la figure IV.6. La conductivité des ciments mélangés est directement associée à la réaction d'hydratation. D'après les travaux précédents [162, 163], l'évolution typique de la conductivité mesurée pour les ciments a montré un comportement spécifique. Immédiatement après le mélange avec l'eau, les composants du ciment se dissolvent et la concentration en ions augmente dans le milieu, augmentant ainsi la conductivité. Quelques minutes plus tard, le milieu devient sursaturé en produits hydratés; par exemple l'ettringite et le C-S-H, et la précipitation des hydrates se produit. Cette période est appelée période de dissolution. Ensuite, les réactions se poursuivent lentement avec le temps, période de dormance, et une

autre partie des ions dissous passe dans le milieu ce qui conduit à un niveau critique de saturation par rapport à la portlandite. Ainsi, la précipitation de la portlandite se produit lorsque la conductivité maximale est atteinte, suivie d'une diminution soudaine de la conductivité, fin de la période dormante. Enfin, la période d'accélération est atteinte lorsque les réactions sont accélérées et que les ions dissous sont consommés par précipitation.

Dans le cas du ciment mélangé avec des cendres volantes, l'évolution de la conductivité a montré une différence significative dans la période de dormance et la valeur maximale de la conductivité. Après la dissolution, la conductivité initiale a atteint son maximum, suivi d'une diminution significative pendant la phase initiale de la période de dormance. Cette diminution de la conductivité peut être liée à la dissolution faible des composants du ciment lorsque sa teneur diminue dans les mélanges. D'autre part, la croissance libre des hydrates est limitée par le nombre de noyaux qui ont précipité à la surface des particules de ciment, ce qui entraîne une diminution de la conductivité [163]. La conductivité a commencé à augmenter lentement, puis s'accélère et atteint la valeur maximale. À ce stade, la cinétique de l'hydratation est contrôlée par la diffusion des ions à travers la couche d'hydrates [163].

En outre, la période de dormance et la conductivité maximale ont été fortement affectées par la présence de cendres volantes. La période de dormance la plus courte (4h30) est obtenue pour le ciment de référence, tandis que la plus longue (~11h) pour les deux ciments mélangés avec 40 % en poids de cendres volantes. Le tableau IV.8 résume les valeurs qui correspondent au temps nécessaire pour atteindre la conductivité maximale. Ces dernières diminuent lorsque la fraction de cendres volantes est augmentée dans les mélanges. Il est convenu que l'additif minéral le plus efficace pour réduire la conductivité est la cendre volante [163]. La valeur maximale de la conductivité est notée : 13.11, 12.14 et 11.92 mS/cm, respectivement pour C, S40 et J40. Ces résultats montrent que la précipitation de la portlandite est fortement retardée par l'augmentation de la fraction de cendres volantes dans les mélanges dilués.

La dissolution des espèces a été caractérisée par la concentration en ions hydroxydes suivie par un pH-mètre. La concentration en  $\text{OH}^-$  est une propriété qui dépend du milieu car cette espèce est présente dans tous les composants du ciment. La figure IV.7 montre l'évolution du pH, et donc de la concentration en  $\text{OH}^-$ , pendant le temps d'hydratation des ciments mélangés. Après la période de dissolution, les espèces dissoutes ont commencé à diminuer dans le système C en raison de la formation des produits hydratés initiaux. Lorsque les cendres volantes ont été ajoutées, une légère augmentation de pH est observée en raison de la dissolution en cours. Cependant, la dissolution a pris plus de temps par rapport à celle de ciment de référence (C). Il est à noter qu'une concentration seuil d' $\text{OH}^-$  est nécessaire pour

que la précipitation de la portlandite ait lieu. La valeur maximale du pH au moment de la précipitation de la portlandite, conductivité maximale, est presque constante ~13.6 quelle que soit la fraction de cendres volantes. Après avoir atteint la valeur de conductivité maximale, le pH du système C a montré une légère baisse avec le temps d'hydratation en raison de la consommation d' $\text{OH}^-$  pour former des produits hydratés. Au contraire, le ciment mélangé avec des cendres volantes a montré une constante ou une légère augmentation du pH du milieu.

Selon les résultats obtenus par calorimétrie isotherme et d'autres études [123], la réaction pouzzolanique peut interférer. Lorsque les cendres volantes ont été ajoutées au ciment, une interaction entre les minéraux pouzzolaniques et la portlandite initialement formée se produit. Par conséquent, le C-S-H se forme à la surface des particules de ciment avec une nouvelle accumulation de portlandite, ce qui entraîne une légère baisse de la conductivité maximale. Tandis que l'augmentation régulière ou légère du pH reflète la dissolution continue des composants du ciment par diffusion des espèces à travers la couche d'hydrate formée et le développement de la réaction pouzzolanique avec le temps, ce qui peut conduire à la formation de produits hydratés supplémentaires à un âge plus avancé. L'évolution de la conductivité et du pH dans les échantillons J30 et S40 agit comme celle de ciment de référence.

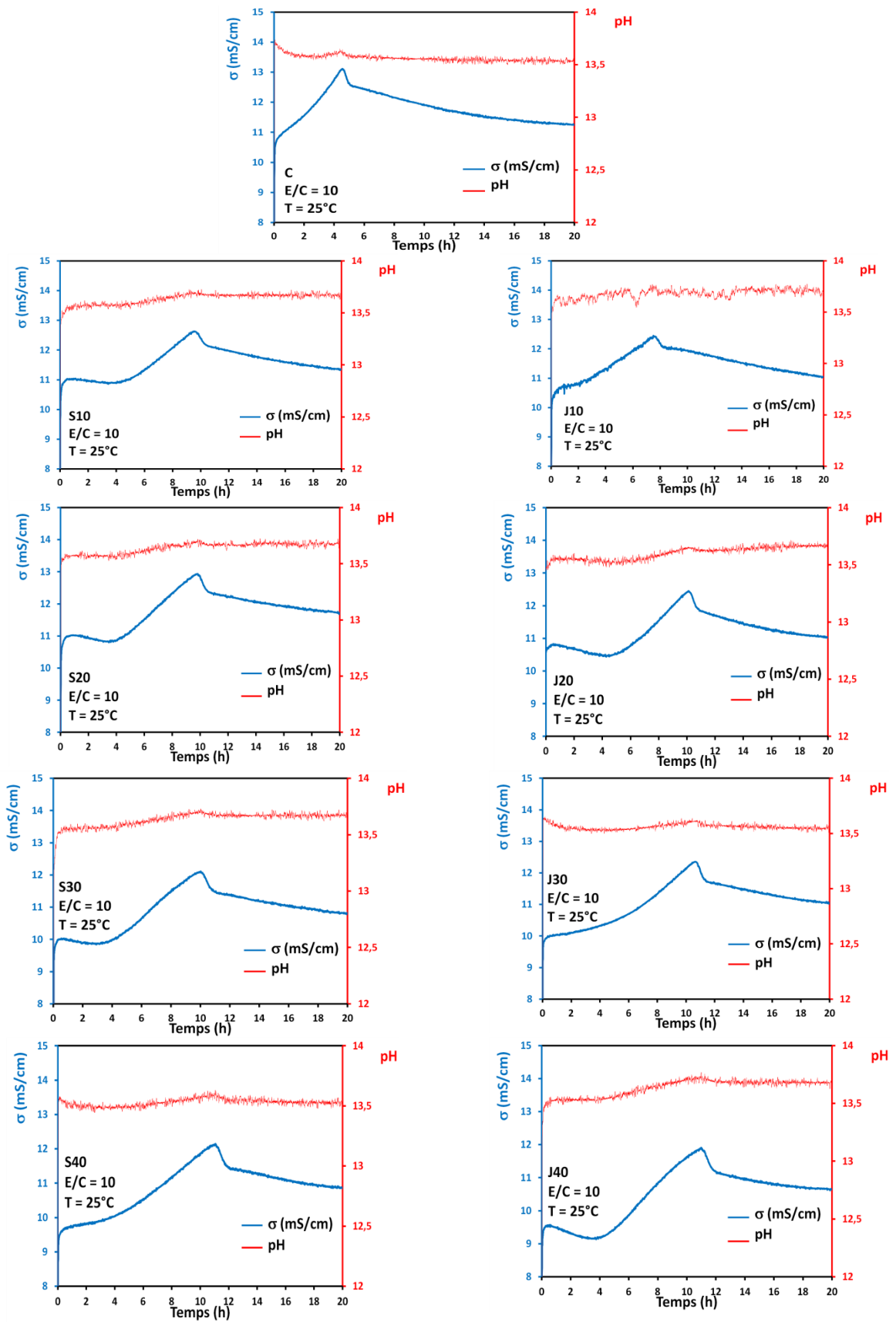


Figure IV. 6. Conductivité des ciments dilués mélangés avec CV-S et CV-J en fonction du temps d'hydratation

Tableau IV. 6.Récapitulatif des valeurs de la conductivité maximale et du temps nécessaire pour les ciments mélangés dilués.

	C	S10	S20	S30	S40	J10	J20	J30	J40
<b>Temps(h)</b>	4h56	9h5	9h57	10h	11h	7h35	10h17	10h48	11h
<b>Conductivité (mS/cm)</b>	13.11	12.95	12.64	12.14	12.14	12.48	12.44	12.36	11.92

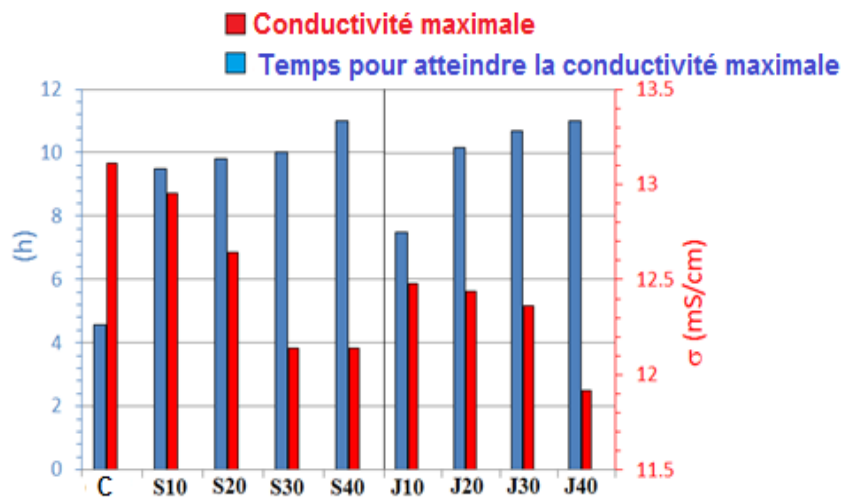


Figure IV. 7. Comparaison de la conductivité maximale et du temps nécessaire pour les ciments mélangés dilués.

## IV.2.6. Propriétés rhéologiques

### IV.2.6.1. Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement du ciment mélangé avec CV-S et CV-J sont présentées dans la figure.IV.8. La courbe d'écoulement pour tous les ciments indique un comportement rhéofluidifiant lorsque la contrainte de cisaillement augmente en augmentant le taux de cisaillement. La pâte sans cendres volantes a montré une contrainte de cisaillement plus élevée en fonction du taux de cisaillement par rapport à celles avec cendres volantes. D'autre part, l'ajout de deux types de cendres volantes a des tendances opposées. En augmentant la fraction de CV-S dans la pâte, la contrainte de cisaillement diminue alors qu'elle augmente avec la fraction de CV-J lorsque le taux de cisaillement diminue, et le paramètre de la contrainte d'écoulement est principalement atteint.

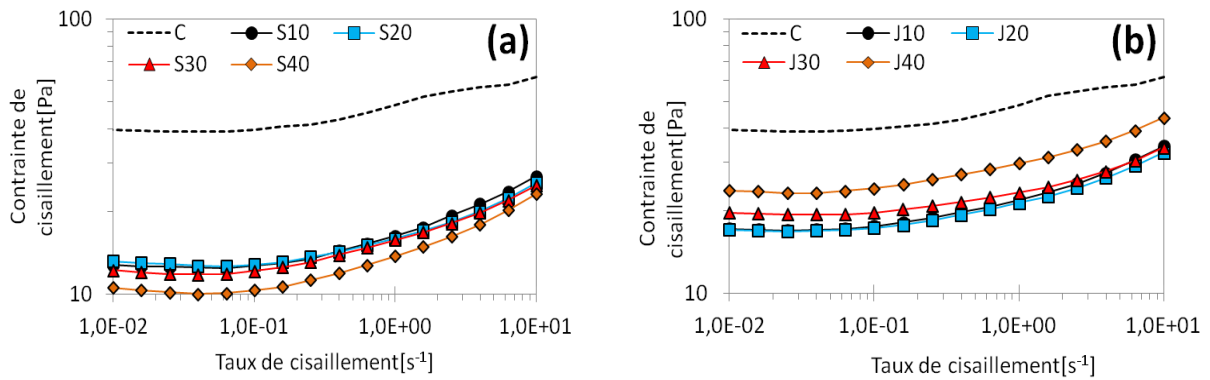


Figure IV. 8. Courbes d'écoulement des pâtes de ciment avec (a) CV-S et (b) CV-J ( $e/c=0,4$ ).

La figure IV.9 illustre la limite d'élasticité de différentes pâtes en fonction de la fraction de cendres volantes. La limite d'élasticité a été évaluée comme la contrainte la plus faible mesurée pendant la pente de taux de cisaillement décroissant. On peut voir que le ciment de référence présente la valeur de contrainte d'écoulement la plus élevée, 39.5 Pa, ce qui peut être dû à la floculation des particules de ciment, tandis que les mélanges modifiés par les cendres volantes présentent des valeurs plus faibles en raison de la géométrie sphérique et de la surface lisse des particules de cendres volantes qui facilitent le mouvement et réduisent la friction entre les particules de ciment [123]. Cependant, l'ajout de CV-S réduit légèrement la limite d'élasticité de la pâte fraîche lorsque la fraction de cendres volantes augmente, 12.5 à 10.0 Pa pour les mélanges modifiés par des cendres volantes à un niveau de 10 à 40 % en poids, tandis que CV-J augmente la limite d'élasticité avec l'ajout de cendres volantes, 16, 9 à 23,2 Pa avec 10 à 40 % en poids. Les cendres volantes ont des caractéristiques physico-chimiques différentes qui peuvent justifier ces résultats. Les CV-S plus grossières ont amélioré la maniabilité des ciments mélangés, peut-être en raison de l'effet d'espacement et de la réduction de la friction entre les particules de ciment. Lee et al. [164] ont également signalé que l'ouvrabilité des pâtes de ciment augmente avec la distribution de la taille des particules. Les CV-J plus fins peuvent remplir collectivement les vides entre les particules de ciment, ce qui entraîne une courte distance interparticulaire. Par conséquent, les particules fines augmentent la densité de tassement et par conséquent la limite d'élasticité [165,166].

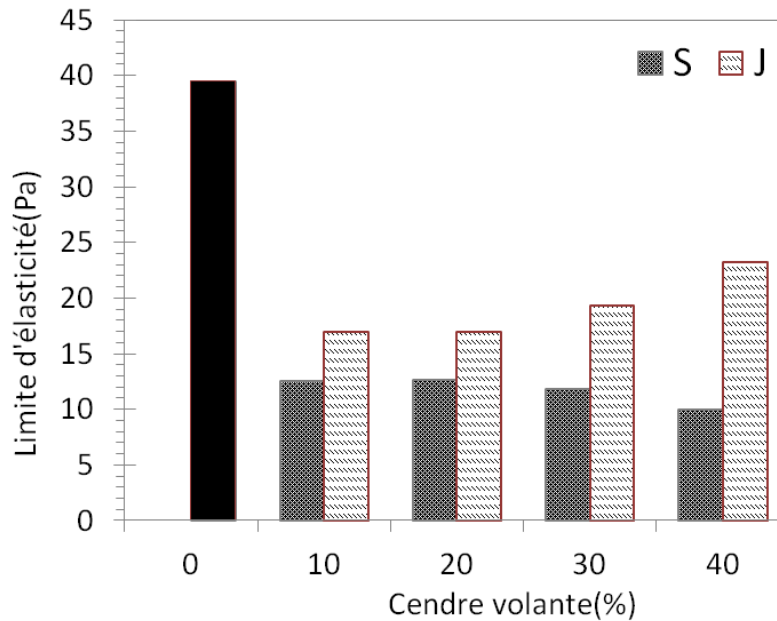


Figure IV. 9. Contrainte d'élasticité en fonction de la fraction de cendres volantes dans les pâtes des échantillons C, CV-S, CV-J (eau/ciment = 0.4).

#### IV.2.6.2. Propriétés viscoélastiques

La variation du module élastique en fonction du temps peut être utilisée pour décrire la construction de la structure interne du ciment au repos [167]. Le module d'élasticité ( $G'$ ) en fonction de l'amplitude de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) des pâtes en mode oscillation après différents temps de repos est représenté sur la figure IV.10. Les échantillons ont montré un plateau linéaire à faible amplitude de contrainte de cisaillement suivi d'une diminution significative avec l'augmentation de la contrainte. Après avoir atteint une valeur de contrainte critique  $\tau_{cr}$  (limite de la réponse viscoélastique linéaire),  $G'$  commence à diminuer et le matériau commence à céder. La valeur  $\tau_{cr}$  pour les pâtes avec les deux cendres volantes est presque la même, ce qui peut être expliqué par la similarité du processus d'hydratation pour tous les ciments mélangés [168]. Cependant, lorsque la fraction de cendres volantes est augmentée, le  $G'$  correspondant a montré des valeurs plus faibles pour le ciment mélangé avec CV-S que pour celui avec CV-J. En outre, le temps de repos a clairement augmenté la rigidité des pâtes en augmentant les valeurs de  $G'$  au fil du temps, comme le montre la figure IV.11. De même, la plage de  $\tau_{cr}$  est passée de  $\sim 0,3$  Pa à  $\sim 12$  Pa après 0 min et 60 min, respectivement comme montré sur la figure IV.10. L'augmentation des deux paramètres rhéologiques avec le temps reflète la floculation des particules due aux forces d'attraction de Van der Waals, impliquant la formation d'un réseau de floccs au début [169], suivie par la rigidification de C-S-H à un âge plus avancé [170]. La variation de la substitution a une

grande influence sur la réponse viscoélastique du ciment mélangé. Un niveau de remplacement plus faible (10 % en poids) de cendres volantes a montré une force de gel plus élevée et une microstructure plus stable principalement en raison de la teneur en  $C_3S$  par rapport à un niveau de remplacement plus élevé. D'autre part, après 30 et 60 minutes de repos, l'incorporation de CV-S dans les ciments mélangés a montré une diminution des valeurs de  $G'$  avec l'augmentation de la fraction de cendres volantes. Au contraire, les valeurs  $G'$  ont augmenté avec la fraction CV-J. Cela peut s'expliquer par la différence de taille des particules de cendres volantes, les CV-S les plus grossières pouvant diminuer le contact et la friction entre les particules de ciment [171]. En d'autres termes, les particules plus fines de CV-J peuvent augmenter l'élasticité ( $G'$ ) des pâtes fraîches en remplissant l'espace entre les particules de ciment et renforcer la microstructure du système, augmentant ainsi la limite d'élasticité. De plus, le taux d'hydratation plus élevé de ciments mélangés avec CV-J, comparé à CV-S, peut influencer le taux de croissance de la construction structurelle du système [160] et donc augmenter les paramètres rhéologiques. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats et les interprétations précédentes.

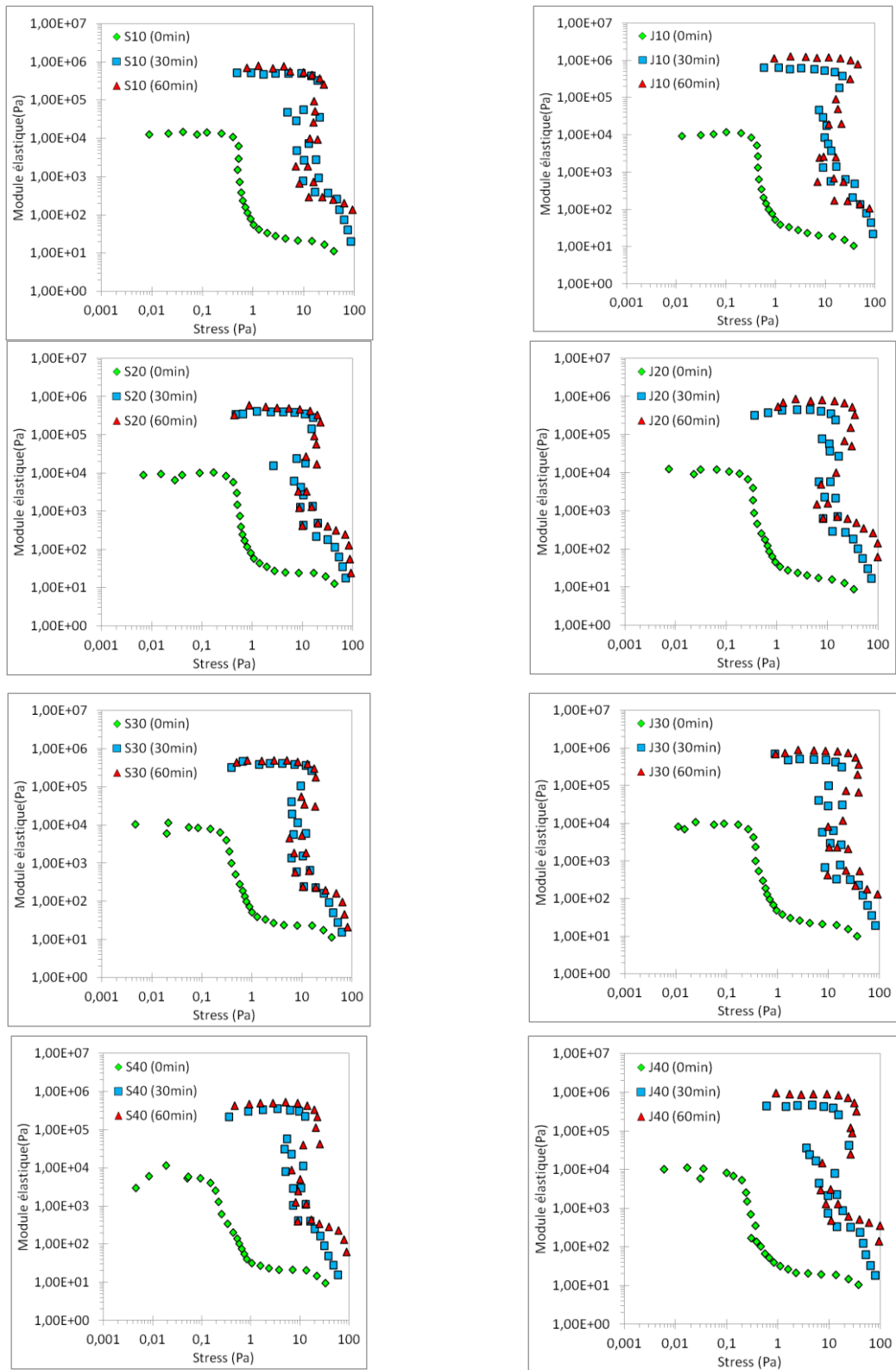


Figure IV. 10 Figure IV.10. Module élastique en fonction de l'amplitude de la contrainte de cisaillement pour des pâtes de ciment contenant 10, 20, 30 et 40 % en poids (du haut en bas) de CV-S et CV-J (du gauche à droite) avec des temps de repos ( $e/c=0,4$ ).

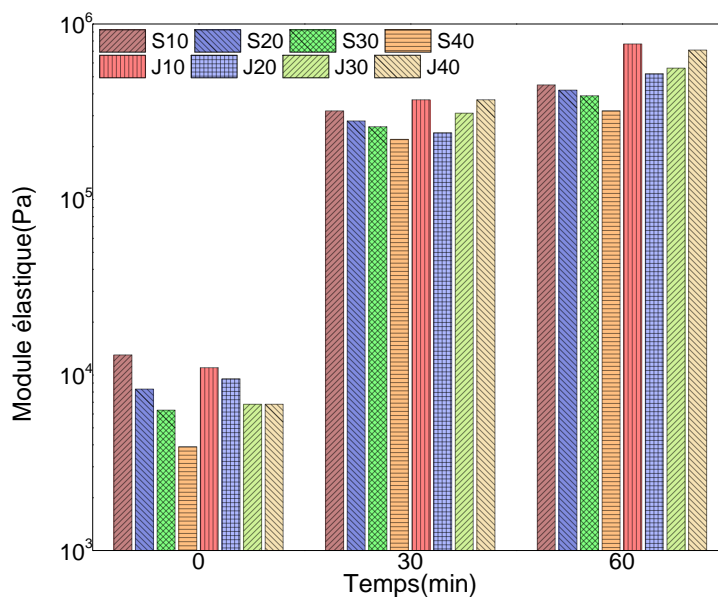


Figure IV. 11. Comparaison des valeurs du module élastique (Pa) obtenues à partir du mode d'oscillation pour les pâtes modifiées par les cendres volantes ( $e/c=0.4$ ) à différents temps de repos.

#### IV.2.7. Résistance à la compression des mortiers

La résistance à la compression des mortiers élaborés avec des cendres volantes est présentée dans la figure.IV.12. Après 2 jours de cure, la résistance à la compression des mortiers à base de cendres volantes présentait des valeurs inférieures à celles du mortier de référence C. Après 7 jours, une augmentation des valeurs de résistance à la compression des mortiers à base de cendres volantes a été remarquée. Les mortiers ont également été testés à 28 jours où la résistance à la compression moyenne la plus élevée était de 52,4 MPa pour les mortiers avec 10 % en poids de CV-S, tandis que le mortier avec le même niveau de remplacement de CV-J affichait une valeur de 47,6 MPa et le mortier de contrôle présentait une résistance à la compression de 49,3 MPa. Cependant, la classe de résistance des liants contenant jusqu'à 40 % en poids de CV a montré une résistance à la compression supérieure à 42,5 MPa, ce qui a maintenu ces liants dans la classe CPJ55 selon NM 10.1.004 [172].

L'utilisation des deux types de cendres volantes donne une indication des caractéristiques efficaces pour améliorer les performances mécaniques des mortiers. Les cendres volantes consomment plus de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  généré par l'hydratation du ciment, rendant le système plus compact en raison de la formation du gel C-S-H généré par la réaction pouzzolanique élevée qui se développe à des âges plus avancés [173]. Il est connu que le taux de réaction

pouzzolanique augmente avec la teneur en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphes dans les cendres volantes [174]. Les CV-S plus grossières avec une activité pouzzolanique plus élevée ont eu un effet positif sur la résistance à la compression plutôt que les particules plus fines. Cependant, le développement de la résistance à la compression des mortiers de cendres volantes n'est pas seulement influencé par les propriétés chimiques et physiques des cendres volantes, mais aussi par le pourcentage de remplacement du ciment et le temps de durcissement. Ces tendances observées sont cohérentes avec les résultats d'autres études [175,176].

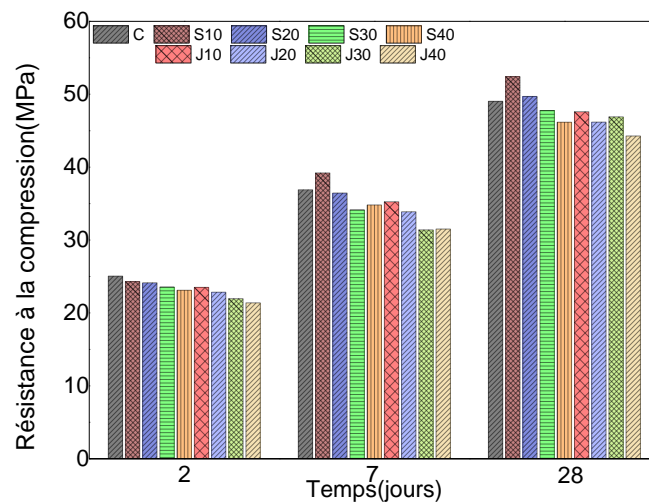


Figure IV. 12. Résistance à la compression en fonction du temps de durcissement pour les mortiers mélangés avec CV-S et CV-J ( $e/c=0.5$ )

#### IV.2.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) des ciments

La microstructure des mortiers S10 et J10 est présentée dans la figure.IV.13. Après 28 jours, de grandes quantités de produits hydratés ont été observées avec des particules de cendres volantes qui peuvent être enfermées avec les produits hydratés. Pour le mortier S10, l'image a montré une microstructure plus dense avec différentes formes telles que des gels C-S-H et une quantité massive de cristaux de portlandite. D'autre part, les principaux produits hydratés observés dans J10 étaient un gel C-S-H étendu avec des vides, ce qui suggère un taux d'hydratation plus lent. La microstructure plus dense de S10 est probablement due à l'activité pouzzolanique plus élevée plutôt qu'à la finesse de CV-S qui améliore les propriétés mécaniques.

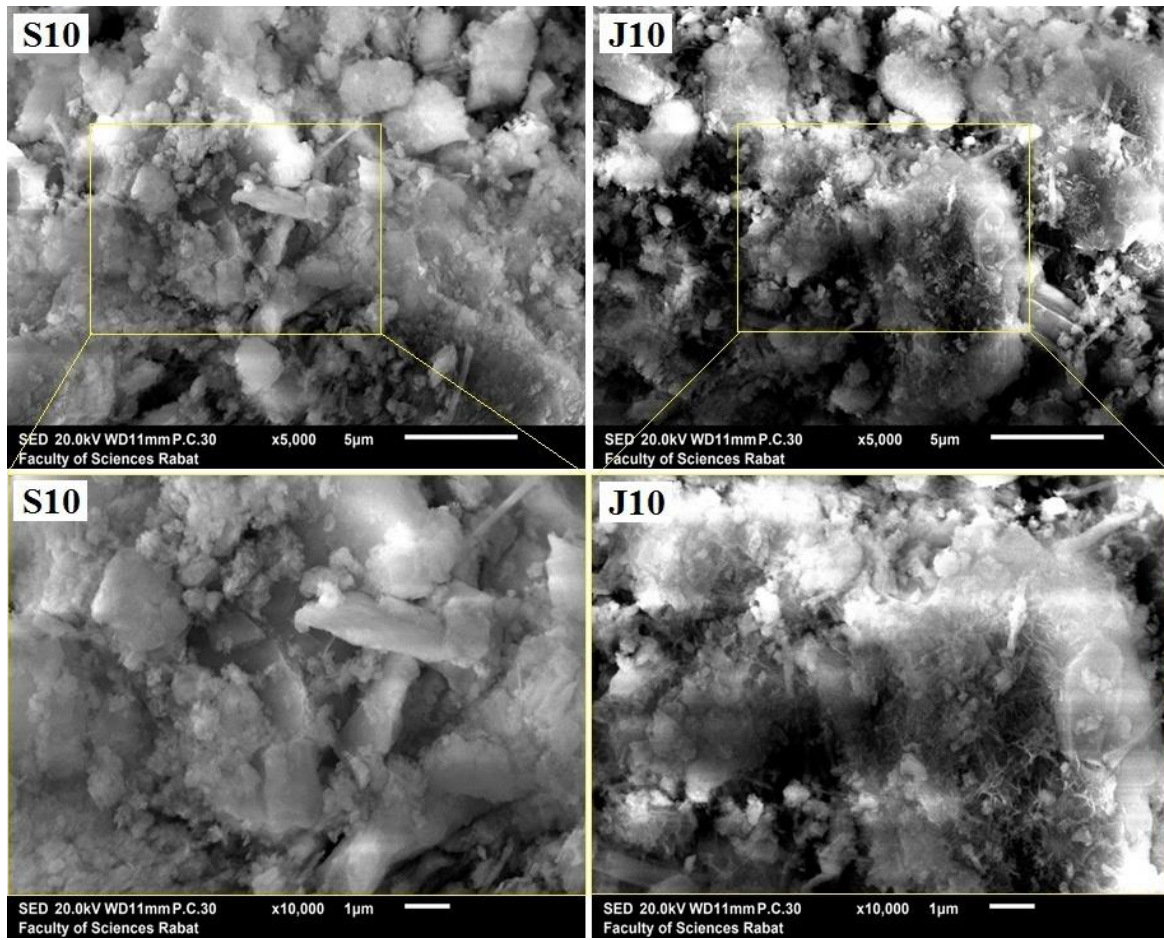


Figure IV. 13. Micrographies MEB à différents grossissements des mortiers mélangés S10 et J10 après 28 jours de durcissement.

### IV.3. Influence mutuelle des fillers calcaires et des cendres volantes

L'objectif de cette partie est de développer une compréhension détaillée de l'influence des matériaux locaux sur le comportement des ciments composés clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes. L'évaluation est effectuée sur un ciment Portland-composite broyé basé sur la variabilité des ajouts binaires de cendre volante de Safi - filler calcaire afin de fournir une proportion optimale pour une cimenterie avec un niveau de remplacement du clinker de 25 % en poids.

#### IV.3.1. Préparation des ciments

Le clinker, le gypse, le filler calcaire et les cendres volantes sont considérés comme les matériaux de départ. Les matières premières ont été broyées ensemble dans un broyeur à boulets de laboratoire d'une capacité de 3 kg. Quatre ciments composites ( $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ ) ont

été obtenus en combinant les matériaux de départ selon les proportions résumées dans le tableau IV.9.

Tableau IV. 7.Composition des ciments composés obtenus par substitution du filler calcaire avec les cendres volantes (% en poids) et le temps de broyage (min) nécessaire pour obtenir un refus à 80  $\mu\text{m}$

Mélanges	Clinker	Gypse	Filler calcaire	Cendres volantes	Refus à 80 $\mu\text{m}$	Temps de broyage
<b>E<sub>0</sub></b>	72	3	25	0	3.4	30
<b>E<sub>1</sub></b>	72	3	20	5	3.4	26
<b>E<sub>2</sub></b>	72	3	18	7	3.4	24
<b>E<sub>3</sub></b>	72	3	15	10	3.4	20

Pendant la préparation de nos ciments, nous avons relevé les temps de broyage nécessaire pour obtenir un refus identique pour tous les ciments préparés. D'après le tableau IV.9. On constate que les cendres volantes mènent à une réduction considérable du temps de broyage nécessaire pour obtenir des ciments de même granulométrie, ce qui prouve que les cendres volantes permettent une nette économie de l'énergie nécessaire au broyage,et que ce type d'additif joue le rôle des additifs employés dans l'industrie du ciment lors du broyage.

### IV.3.2. Prise et consistance

La durée de prise et la consistance sont mesurées à l'aide de l'aiguille et la sonde de Vicat, respectivement. Les figures IV.14(a) et (b) représentent les résultats des besoins en eau et le temps de prise des ciments préparés. La demande en eau est la quantité d'eau nécessaire pour préparer une pâte de ciment de consistance standard [177]. Les résultats relatifs à la demande en eau sont illustrés dans la figure IV.14(a) qui montre que la demande en eau des ciments composites augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en cendres volantes par rapport au ciment de référence. Des études [178-180] ont montré que la demande en eau du ciment dépendait de la forme, la finesse, la porosité, ainsi que de la surface spécifique élevée des particules des cendres volantes.

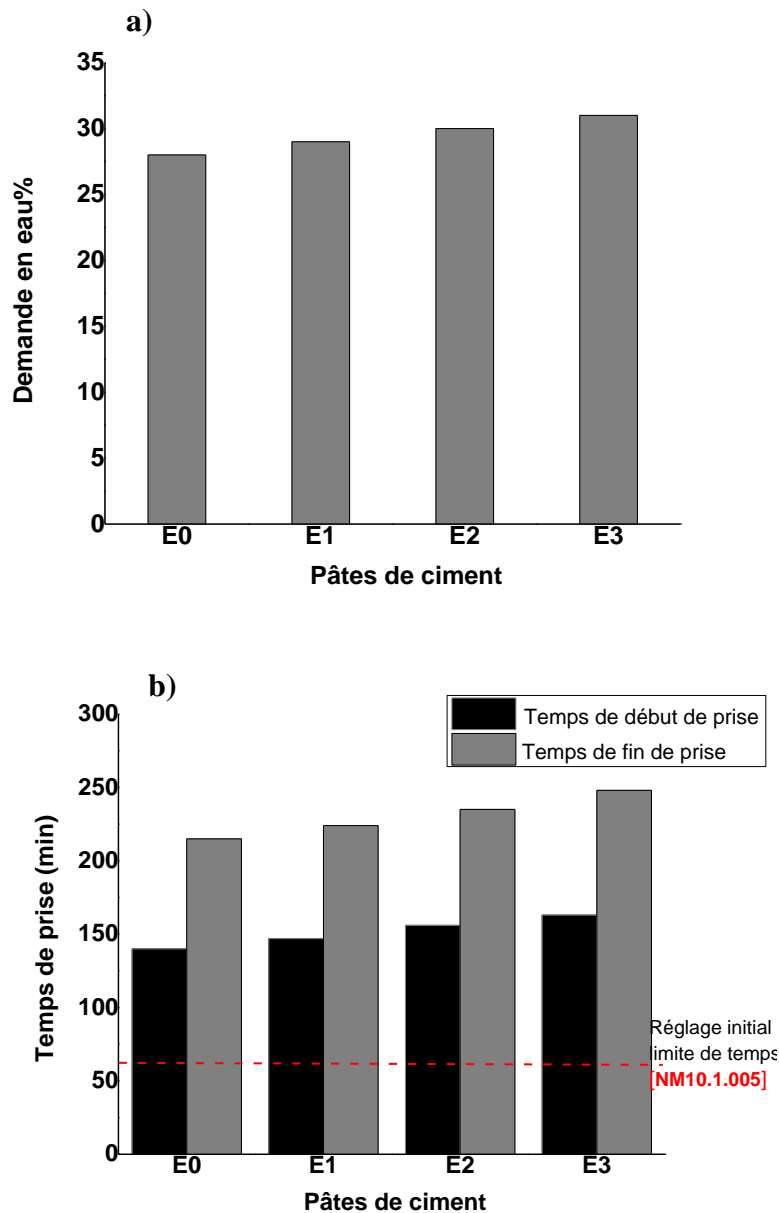


Figure IV. 14. (a) Consistance des pâtes de ciment (b) Temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment

Une augmentation systématique du temps de prise est observée pour les ciments composés (figure.IV.14(b)). Cependant, le début de prise initial de tous les mélanges de ciments composites respecte les limites définies par la norme NM10.1.005. Le début de prise est supérieur à 60 minutes et la fin de prise est inférieure à 600 minutes. L'introduction de cendres volantes a entraîné un retard du début de prise. Ceci est dû à la diminution de la teneur en  $\text{CaCO}_3$ , qui est le principal composant du filler calcaire. L'hydratation des phases  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_3\text{S}$  a été accélérée en présence de  $\text{CaCO}_3$ , conduisant à la formation de silicate de calcium hydraté et de carbo-aluminate hydraté [181]. Des observations similaires sur le comportement de prise des pâtes de ciment composite contenant des cendres volantes ont été

rapportées par Khalaf et al. [182]. Une augmentation des temps de début de prise des ciments composés est en général utile pour la maniabilité et l'ajustement des mélanges de ciment pour des périodes plus longues. Cependant, la détermination des propriétés rhéologiques sont indispensable pour une meilleure utilisation.

### IV.3.3. Limite d'élasticité

La limite d'élasticité décrit la fluidité des matériaux cimentaires, c'est la contrainte de cisaillement minimale à laquelle le matériau viscoélastique commence à s'écouler [183].

Les pâtes de ciment sont des matériaux viscoélastiques présentant un comportement thixotropique, ce qui permet d'observer deux valeurs différentes de la limite d'élasticité : la limite d'élasticité statique (SYS) et la limite d'élasticité dynamique (DYS).

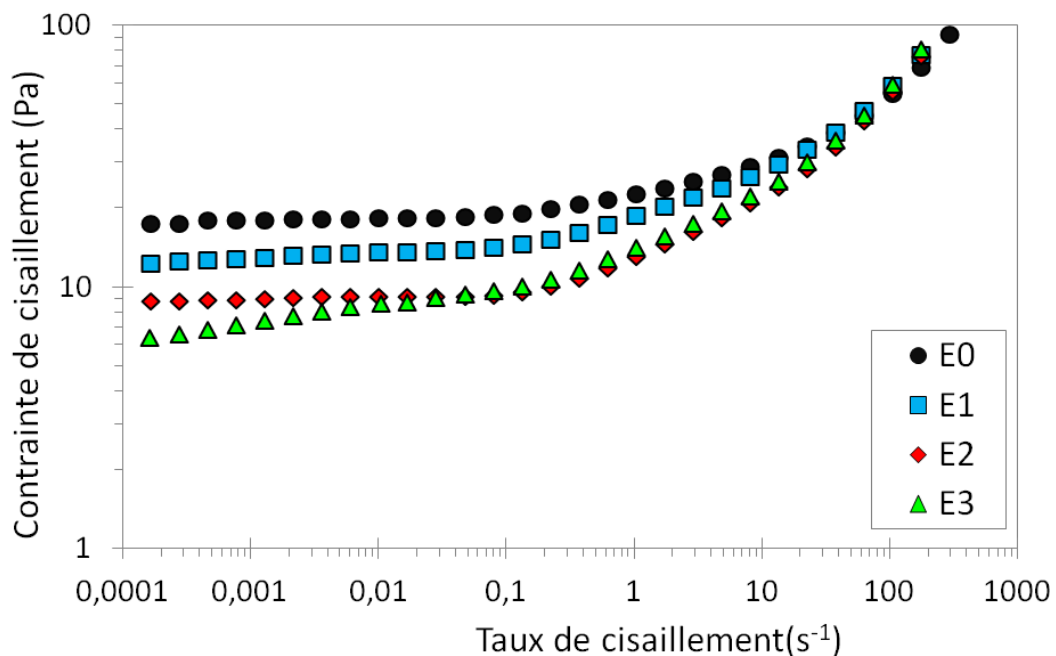


Figure IV. 15. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement de différentes pâtes de ciment (mesure de pente descendante).

Les courbes d'écoulement des ciments composites obtenues en appliquant des étapes décroissantes de contrainte de cisaillement sont présentées dans la figure IV.15. On peut voir que lorsque la contrainte diminue, un comportement rhéofluidifiant se produit pour toutes les pâtes fraîches. En outre, la DYS correspondante aux valeurs de contrainte à des taux de cisaillement très faibles a été réduite lorsque le niveau de cendres volantes a été augmenté. A très faible taux de cisaillement, au-delà de la DYS, les suspensions reflétaient une structure hautement connectée due aux fortes interactions interparticulaires. La structure a commencé à

se décomposer au point DYS et a continué le long du plateau horizontal de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement jusqu'à ce que la pente de la courbe soit modifiée à un taux de cisaillement élevé pour lequel un taux de destruction plus élevé peut être obtenu [184-186].

Les ciments composés ont tendance à avoir une plus grande fluidité que les pâtes de ciment binaires. Il est à noter que l'augmentation des cendres volantes dans les ciments composites a conduit à une réduction de la structure interparticulaire, ce qui pourrait être dû à la forme sphérique et à la surface lisse des particules des cendres volantes qui par conséquent confèrent de la fluidité à la pâte de ciment. Les particules des cendres volantes peuvent réduire la friction ainsi que les liaisons interparticulaires des suspensions de ciment [187], ce qui entraîne une interaction attractive plus faible et donc une réduction de la limite d'élasticité.

D'autre part, le filler calcaire a graduellement augmenté la limite d'élasticité des ciments composites ( $E_3 < E_2 < E_1$ ) mais toujours inférieure à celle de la référence ( $E_0$ ) comme le montre la figure IV.16 et le Tableau IV.10. Au premier âge (0min), la limite d'élasticité statique (SYS) des pâtes de ciment composite a augmenté avec la teneur en filler calcaire : 8,1 Pa, 12,6 Pa et 21,4 Pa pour l'ajout de filler calcaire de 15, 18 et 20 % en poids respectivement. Cela peut être lié à la géométrie angulaire des particules de filler calcaire qui a augmenté le contact et la friction entre les particules [188]. Le filler calcaire peut contrôler les propriétés des pâtes fraîches en remplissant l'espace entre les particules de ciment et ainsi densifier les pâtes fraîches. La combinaison des cendres volantes avec le filler calcaire semble être une option rationnelle pour améliorer les propriétés rhéologiques des ciments composites mélangés en raison de leur effet synergique. Mehdi et al. [188] ont indiqué que la réduction des frictions interparticulaires entre les particules cimentaires associées à la forme sphérique de la cendre volante est plus significative que lorsqu'il est incorporé au filler calcaire. Un comportement similaire a été observé dans des études récentes qui ont montré que les valeurs de la limite d'élasticité dans le cas des ciments composés sont inférieures à celles des ciments binaires contenant uniquement du filler calcaire [121].

L'influence des cendres volantes et du filler calcaire sur la limite d'élasticité des pâtes fraîches avait la même tendance après différents temps de repos. De plus, une augmentation de la SYS avec le temps de repos peut être observée (figure IV.16, tableau IV.10). Les valeurs sont doublées après 60 minutes de repos. Cependant, nous observons dans la figure IV.16b et le tableau IV.10 que les valeurs de la limite d'élasticité dynamique (DYS) reflètent que le mécanisme de destruction/construction est réversible quand la contrainte de cisaillement est appliquée.

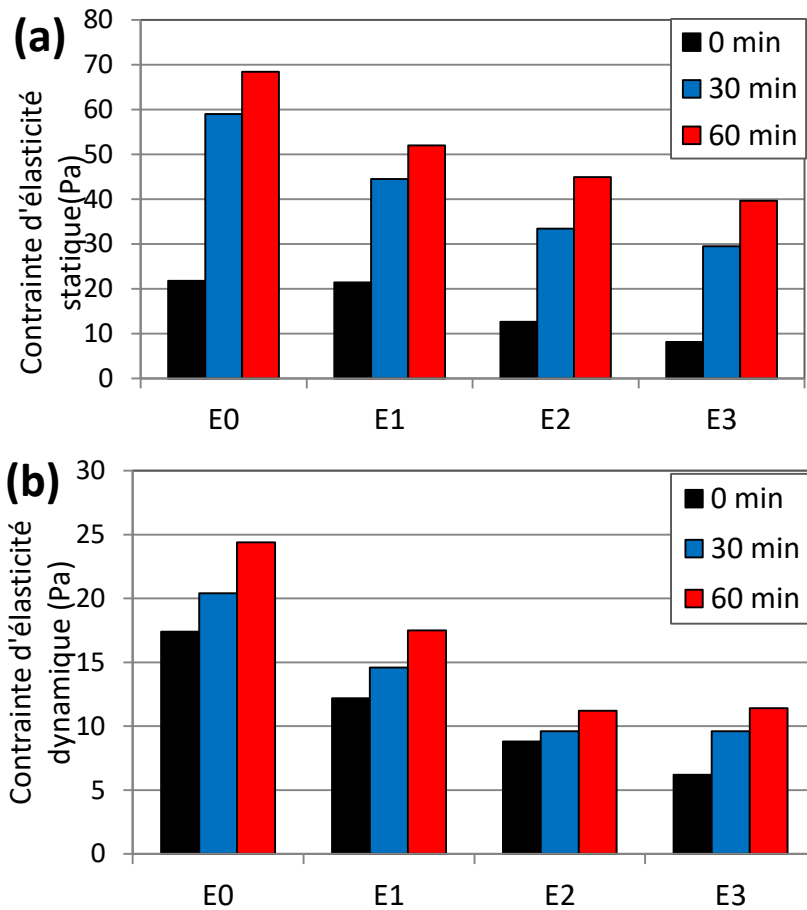


Figure IV. 16. Limite d'élasticité statique (a) et limite d'élasticité dynamique (b) des pâtes de ciment cisillées après différents temps de repos.

Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la teneur en filler calcaire augmente significativement la limite SYS du ciment composite contenant des cendres volantes. En général, la teneur en filler calcaire peut affecter la limite d'élasticité dans le temps en raison du processus de dissolution-précipitation [189]. De plus, il est important de noter que l'augmentation de la limite SYS peut être due à la formation et à la croissance des liaisons C-S-H formés pendant la période de dormance et à l'étendue de la réactivité des cendres volantes-filler calcaire combinés [190].

Tableau IV. 8. L'écart entre la limite d'élasticité statique (SYS) et la limite d'élasticité dynamique (DYS) sur le temps de repos.

<b>Echantillon</b>	<b>Temps de repos</b>	<b>SYS (Pa)</b>	<b>DYS(Pa)</b>
<b>E<sub>0</sub></b>	0 min	21.8	17.4
	30 min	59.0	20.4
	60 min	68.4	24.4
<b>E<sub>1</sub></b>	0 min	21.4	12.2
	30 min	44.5	14.6
	60 min	52.0	17.5
<b>E<sub>2</sub></b>	0 min	12.6	8.8
	30 min	33.4	9.6
	60 min	44.9	11.2
<b>E<sub>3</sub></b>	0 min	8.1	6.2
	30 min	29.5	9.6
	60 min	39.6	11.4

#### **IV.3.4. Propriétés viscoélastiques**

La figure IV.17. rassemble les courbes de variation du module élastique en fonction du cisaillement des échantillons E0, E1, E2, E3 étudié. Elle compare la variation du module d'élasticité  $G'$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\gamma$  pour tous les systèmes frais au jeune âge. Les échantillons ont montré un plateau linéaire à faible déformation de cisaillement caractérisé par un comportement élastique. Après avoir atteint une valeur critique de déformation  $\gamma_{cr}$  (lorsque  $G'$  est inférieur de 10 à 15 % à la valeur du régime linéaire), le matériau a commencé à s'affaisser. La déformation critique  $\gamma_{cr}$  pour tous les systèmes était presque la même, ce qui peut être attribué à la similarité du mécanisme d'hydratation pour toutes les pâtes au jeune âge. Cependant, le module élastique  $G'$  correspondant à  $\gamma_{cr}$  a montré des valeurs plus faibles pour les ciments composites par rapport au ciment de référence révélant que la rigidité du système varie avec la teneur en cendres volantes.

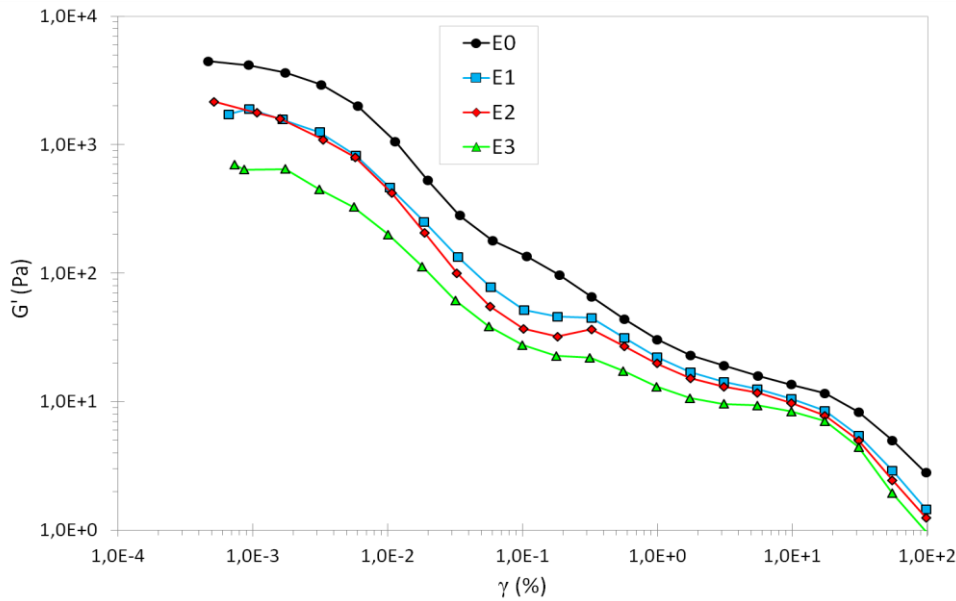


Figure IV. 17. Module élastique en fonction de la déformation de cisaillement de différentes pâtes de ciment cisillées.

Le module élastique en fonction de la déformation de cisaillement de différentes pâtes cisillées après différents temps de repos est illustré dans la figure IV.18. Le module élastique de tous les systèmes présente un plateau à faible déformation de cisaillement suivi d'une chute significative avec l'augmentation de la déformation  $\gamma$ . En outre, le temps de repos a clairement augmenté la rigidité des systèmes en augmentant les valeurs de  $G'$  au fil du temps. L'augmentation de  $\gamma_{cr}$  et  $G'$  suggère une différence dans la rigidité et la flexibilité de la structure du système. Le récapitulatif des  $\gamma_{cr}$  et les  $G'$  correspondants sont présentés dans la figure IV.19. Considérant les résultats obtenus, les suspensions contenant une quantité plus élevée de cendres volantes ont présenté une déformation critique et un module élastique plus faible pendant les temps de repos.  $\gamma_{cr}$  des différents systèmes a augmenté après 30 minutes de repos à l'exclusion de E3;  $\gamma_{cr}$  n'a pas changé après différents temps de repos. Cela signifie que la quantité plus élevée de cendres volantes dans E3 a maintenu la même flexibilité de la microstructure pendant le repos. Contrairement à E0, E1 et E2, l'augmentation de  $\gamma_{cr}$  montre que ces systèmes ont eu le temps de réorganiser leur réseau structural en raison du mouvement brownien et des forces d'attraction de Van der Waals [191].

D'autre part, tous les systèmes ont montré une plus grande valeur de  $G'$  au repos. Les valeurs mesurées de  $G'$  ont montré que les systèmes avaient une plus faible élasticité lorsque la quantité de cendres volantes augmente. Pour E3 avec une plus grande quantité de cendres volantes, les valeurs les plus basses de  $G'$  représentent la plus faible rigidité de l'échantillon.

Cela peut s'expliquer par une plus faible quantité d'énergie stockée par la friction interne entre les particules pendant que le matériau se déforme sans détruire la structure.

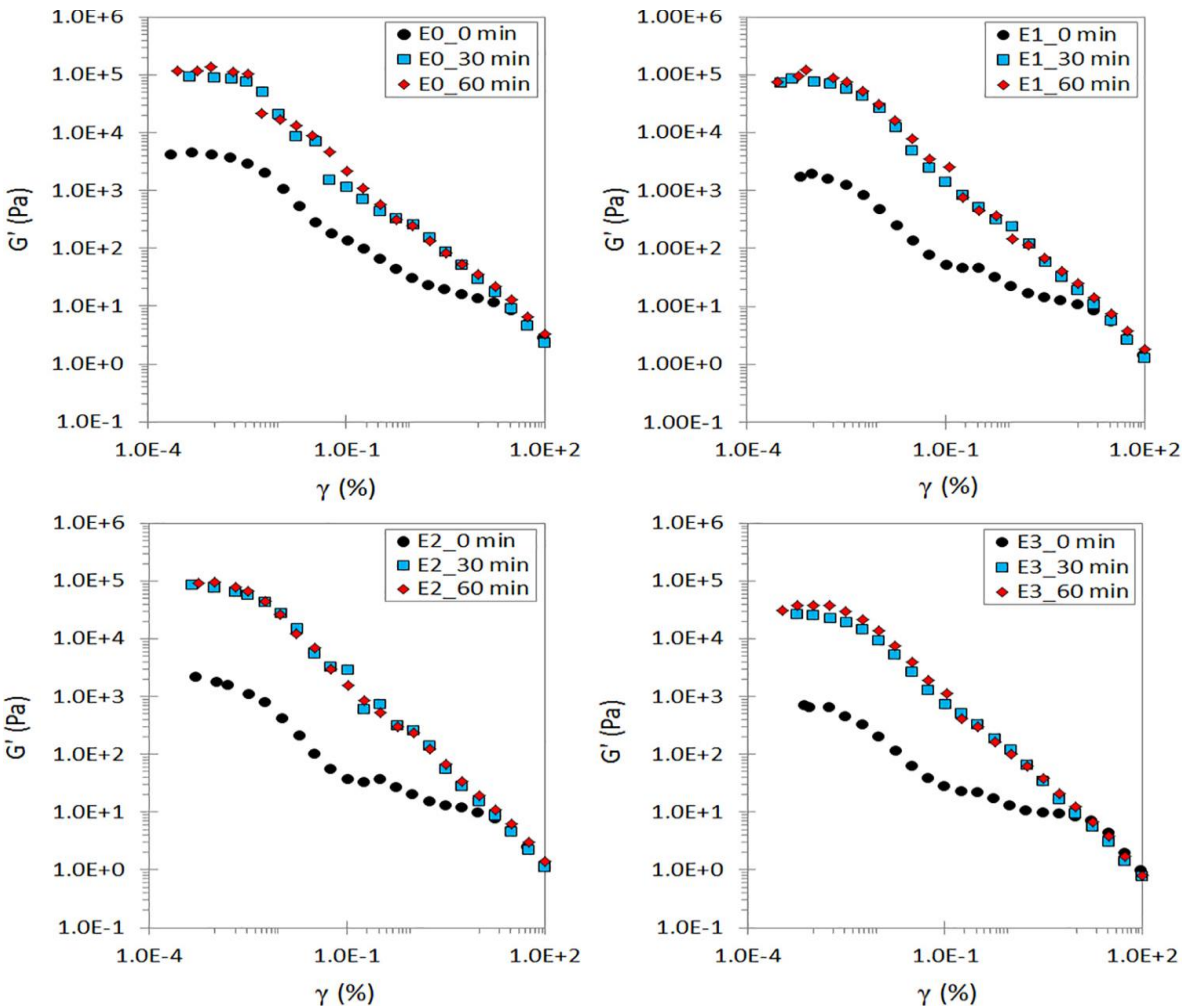


Figure IV. 18. Module d'élasticité en fonction de la déformation de cisaillement de différentes pâtes de ciment cisillées après différents temps de repos.

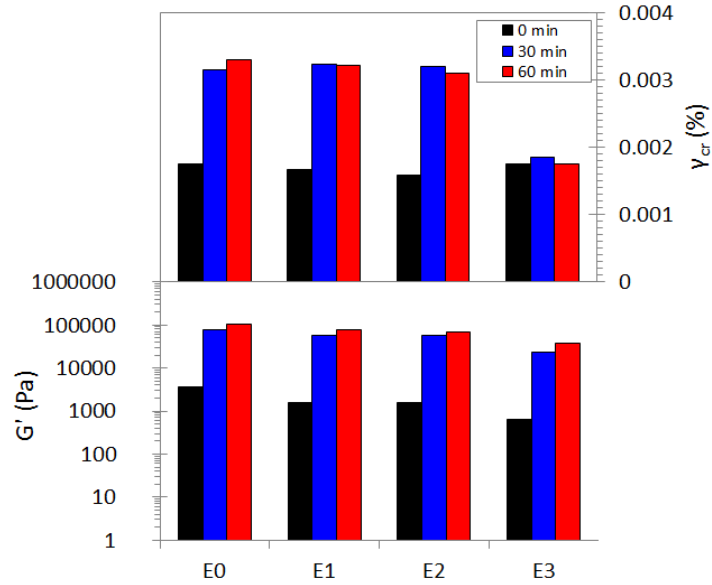


Figure IV. 19. Déformation critique et module d'élasticité de différentes pâtes de ciment cisailées après différents temps de repos.

#### IV.3.5. Résistances à la compression des mortiers

Les résultats de la résistance à la compression des mortiers durcis M0, M1-M3 après 2, 7, 28 et 90 jours contenant les différents ciments composites étudiés E0, E1-E3 sont rassemblés dans le tableau IV.11 et la figure IV.20. La résistance à la compression des mortiers contenant de cendres volantes est inférieure à celle de la référence aux premiers âges et s'est améliorée aux âges ultérieurs. Ceci est attribué à la réaction pouzzolanique lente des cendres volantes.

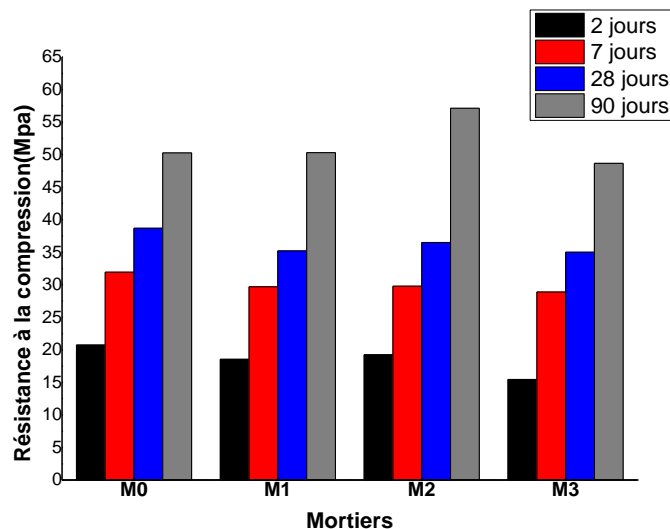


Figure IV. 20. Résistance à la compression des mortiers à base de ciments composés.

Tableau IV. 9. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers de ciment composés testés (MPa).

Mortiers	Résistance à la compression (MPa)			
	2j	7j	28j	90j
M <sub>0</sub>	20,75	31,95	38,7	50,27
M <sub>1</sub>	18,55	29,7	35,2	50,32
M <sub>2</sub>	19,25	29,80	36,5	57,14
M <sub>3</sub>	15,45	28,9	35,0	48,67

La composition du mortier M2 a montré les valeurs de résistance les plus élevées par rapport aux autres mortiers composites avec les cendres volantes. Il semble que la composition du ciment M2 soit optimale et possède une meilleure résistance mécanique. En somme cette étude sur l'influence mutuelle des fillers calcaires et des cendres volantes nous a permis de conclure d'abord que le broyage combiné de clinker, filler calcaire, gypse en présence d'une quantité modérée de cendres volantes a contribué à la décomposition de la phase vitreuse qui a augmenté la distribution granulométrique conduisant à une amélioration de l'homogénéité du mélange. Pendant l'hydratation, les particules de calcaire ont réagi avec les phases du clinker C<sub>3</sub>A et C<sub>3</sub>S donnant lieu à la formation de Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> qui à son tour a réagi avec la phase vitreuse des cendres volantes, augmentant ainsi les résistances à la compression avec le temps. Le broyage de cendres volantes a amélioré la réaction pouzzolanique et a provoqué la création de produits de réaction supplémentaires tels que C-S-H et C-A-H dans la matrice de ciment qui peuvent former une structure dense. En conséquence, la résistance à la compression du mortier a augmenté [173,192]. D'autre part, la combinaison de filler calcaire et cendres volantes a eu un effet positif sur le développement des propriétés mécaniques des ciments composés. Ceci est lié aux effets combinés de la formation de carboaluminate, de la stabilisation de l'ettringite et des réactions pouzzolaniques, qui ont entraîné la réduction de la porosité et l'amélioration du volume des produits d'hydratation dans le système cimentaire [193].

#### **IV.4. Influence de la variabilité du gypse et des cendres volantes sur les propriétés des ciments Portland**

L'objectif de cette partie est d'étudier les caractéristiques de cendres volantes et du gypse sur le développement des propriétés fraîches et durcies d'un ciment composite à travers des tests de rhéologie, de temps de prise, de résistance mécanique et de calorimétrie isotherme. Les principales contributions de cette partie sont d'améliorer la compréhension de la perspective

théorique et pratique de la variabilité de ces ajouts comme liants écologiques avec une réduction de la proportion de clinker. Sieze échantillons de ciments composites ont été produits par le broyage combiné de clinker et filler calcaire avec différentes proportions de gypse (2% - 5%) et de cendre volante (5% - 10%).

#### IV.4.1. Préparation des ciments

Les ciments composites ont été préparés par co-broyage des matières premières dans un broyeur à boulets de laboratoire d'une capacité de 3 kg. Le broyeur à boulets est capable de produire différents échantillons de ciment avec un refus de 80 µm inférieur à 3.6 %. Le tableau IV.12. donne les noms et les compositions des ciments composites fabriqués dans cette étude. Dans ce tableau, les chiffres indiquent les pourcentages en poids des composants impliqués.

Tableau IV. 10. Composition des différents ciments composites (% en poids)

Formulation	Clinker	Gypse	Cendre volante	Filler calcaire	Temps de broyage(min)
<b>F5G2</b>	82	2	5	11	28
<b>F5G3</b>	81	3	5	11	26
<b>F5G4</b>	80	4	5	11	25
<b>F5G5</b>	79	5	5	11	25
<b>F7.5G2</b>	79,5	2	7,5	11	25
<b>F7.5G3</b>	78,5	3	7,5	11	25
<b>F7.5G4</b>	77,5	4	7,5	11	25
<b>F7.5G5</b>	76,5	5	7,5	11	24
<b>F8.5G2</b>	78,5	2	8,5	11	25
<b>F8.5G3</b>	77,5	3	8,5	11	25
<b>F8.5G4</b>	76,5	4	8,5	11	24
<b>F8.5G5</b>	75,5	5	8,5	11	23
<b>F10G2</b>	77	2	10	11	25
<b>F10G3</b>	76	3	10	11	24
<b>F10G4</b>	75	4	10	11	22
<b>F10G5</b>	74	5	10	11	22

#### IV.4.2. Temps de prise

La figure IV.21 illustre la variation des temps de prise, déterminés par l'aiguille de Vicat, des mélanges de ciment en fonction de la teneur en cendres volantes et en gypse. D'après les valeurs, le début de prise de tous les mélanges de ciment composite est conforme aux limites définies par la norme NM10.1.005 [194]. Le début de prise est supérieur à 60 min et la fin de prise est inférieure à 600 min. Les temps de prise augmentent avec l'augmentation de CV par rapport à une teneur en gypse fixe ; le ciment F10G3 présente une augmentation du temps de

prise par rapport au ciment F5G3. L'augmentation de la quantité de CV générerait des produits d'hydratation plus faibles au stade initial du mélange, ce qui prolongerait les temps de prise initial et final de la pâte fraîche. Les différents taux de gypse utilisés n'ont pas affecté de manière significative les temps de prise de la pâte mélangée.

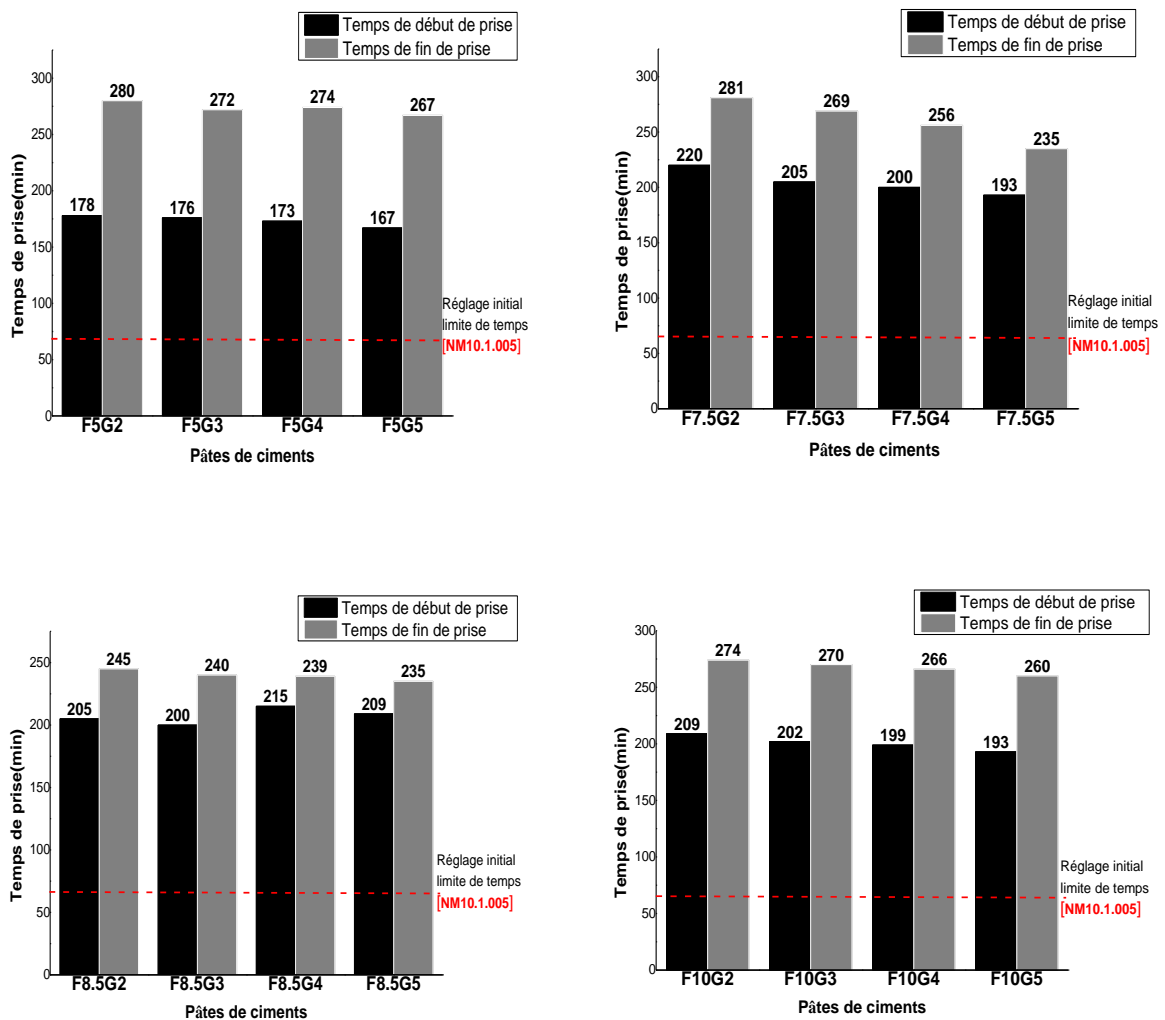


Figure IV. 21. Temps de prise initial et final des pâtes de ciment

Une augmentation du temps de prise initial et final a été observée avec une augmentation de la proportion de CV, ce qui implique une faible hydratation attribuée à la faible réactivité de CV. Ces résultats sont dus à la diminution de la quantité de clinker dans le mélange, ce qui implique une faible quantité d'ions  $Ca^{2+}$  dissous dans le mélange résultant, conduisant à un faible taux d'hydratation et à une faible quantité d'hydrates formés dans les premières heures [195-197]. L'utilisation de CV assure la maniabilité et l'aptitude des mélanges de ciment pour des périodes plus longues.

### IV.4.3. Propriétés rhéologiques

La figure IV.22 illustre l'évolution du module d'élasticité en fonction du temps. Selon la figure, toutes les pâtes montrent des résultats presque similaires. Pendant les 30 premières minutes, une faible évolution de  $G'$  est notée tandis qu'une évolution rapide de  $G'$  est notée avec la prolongation du temps de repos après 30 minutes.

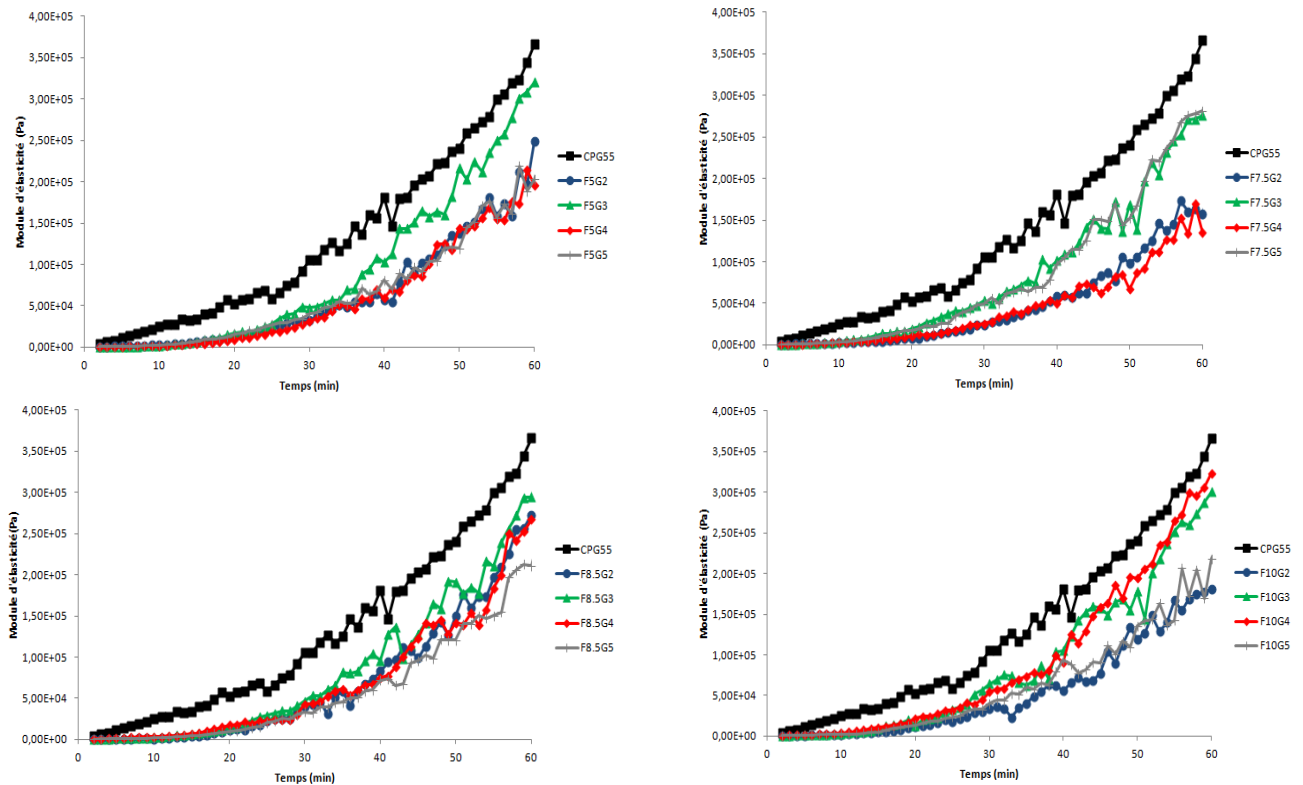


Figure IV. 22. Module d'élasticité (Pa) des pâtes de ciment composés ( $e/c=0.4$ ) à différents temps de repos.

Le module d'élasticité correspondant  $G'$  a montré des valeurs plus faibles pour les ciments composites en comparaison avec le ciment commercial CPJ55, révélant que la rigidité du système avait des échelles différentes avec la teneur en CV et en gypse. En outre, le temps de repos a clairement augmenté la rigidité des systèmes en augmentant les valeurs de  $G'$  au fil du temps, ce qui est généralement lié aux interactions colloïdales et à la formation d'hydrates [198-200]. Le taux de croissance de  $G'$  diminue avec l'augmentation du remplacement du gypse. Les valeurs  $G'$  des ciments préparés avec 3% de gypse montrent les valeurs les plus élevées qui peuvent être expliquées par une rigidité élevée de ces systèmes. L'utilisation de 3% de gypse a un effet clair sur la rhéologie et par conséquent sur l'hydratation aux premières minutes. La présence de CV peut augmenter la fluidité et empêcher l'évolution de la floculation des particules [201,202].

#### IV.4.4. Résistances mécaniques

Les résultats de la résistance à la compression des mortiers durcis après 2, 7, 28 et 90 jours contenant différents ciments composites sont reportés dans la figure.IV.23.

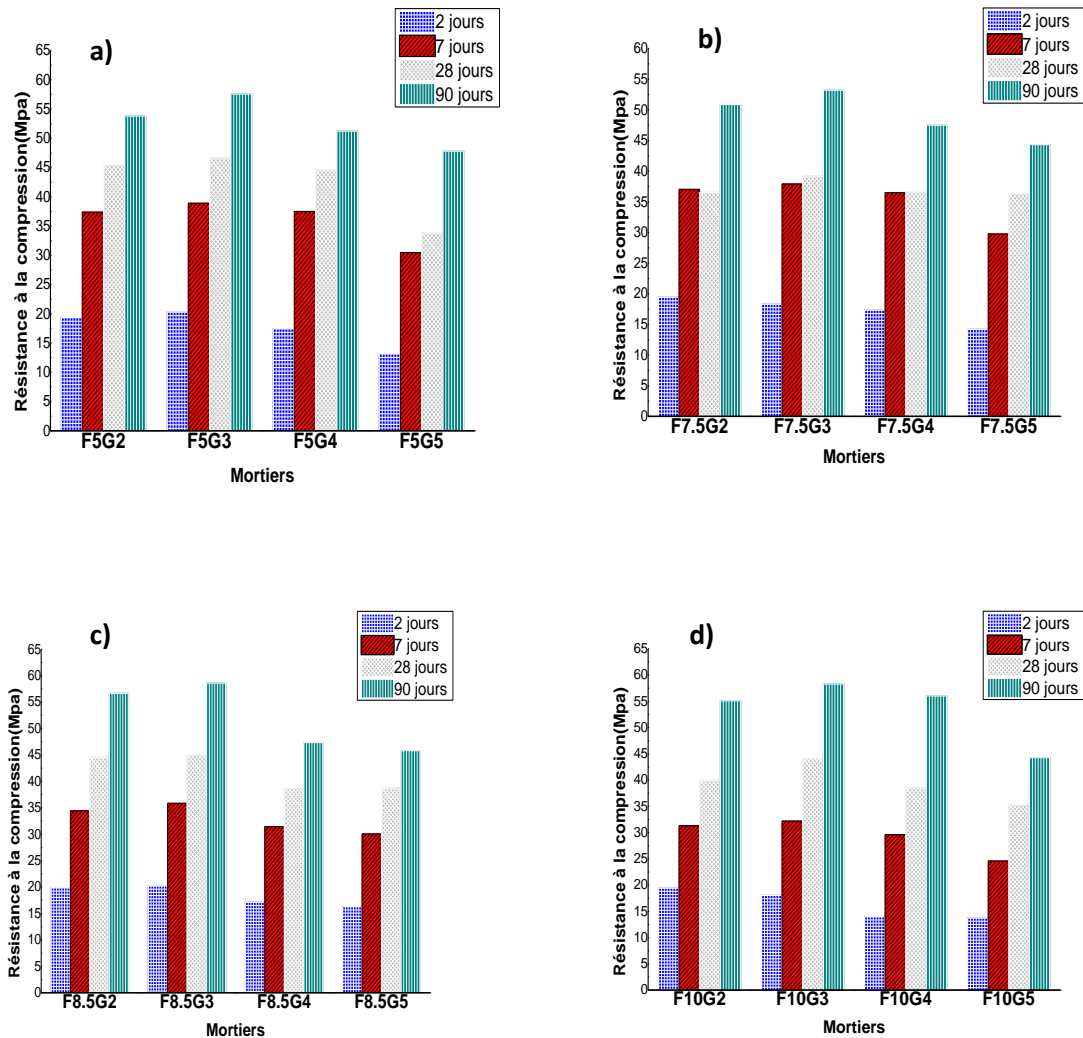


Figure IV. 23. Résistance à la compression en fonction du temps de durcissement pour les mortiers mélangés ( $e/c=0.5$ ).

La figure IV.23 montre une tendance à la diminution de la résistance à la compression avec l'augmentation de la teneur en gypse à tous les âges. Les ciments contenant 3% de gypse donnent les résistances les plus élevées. Avec l'ajout de 4% et 5% de gypse, une diminution de la résistance mécanique des mortiers est remarquée. Une amélioration de la résistance avec l'augmentation du temps de durcissement est observée. Il y a également une diminution de la résistance avec l'augmentation de la quantité de cendres volantes incorporée dans les ciments composites, ceci est évident en comparant la résistance à 2 jours de tous les échantillons où

les mélanges contenant des quantités variables de cendres volantes de 5% à 10% montrent une résistance initiale plus faible, plus notable dans la figure IV.23d avec 10% en cendres volantes. Les résultats du test de résistance à la compression indiquent que les quantités de gypse et de CV ont un effet significatif sur les taux de développement de la résistance, et donc sur les taux d'hydratation des ciments composites. Une augmentation de la résistance est observée à 90 jours, ce qui peut être attribué à l'accélération de la réaction pouzzolanique entre les cendres volantes et l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  généré par l'hydratation des phases de silicate de calcium ( $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$ ). Il semble que la composition de ciment avec 3% de gypse soit optimale et présente une meilleure résistance mécanique quel que soit le taux de CV utilisé. Ceci est lié aux effets combinés de la stabilisation de l'ettringite et des réactions pouzzolaniques, qui ont permis de réduire la porosité et d'améliorer le volume des produits d'hydratation dans la structure cimentaire [203].

#### **IV.4.5. Calorimétrie isotherme**

Le taux d'évolution de la chaleur et l'évolution cumulative de la chaleur des mélanges de ciment composite sont donnés dans la figure IV.24.

Selon les résultats de la résistance à la compression, les ciments préparés avec 3% de gypse montrent les valeurs les plus élevées de résistance, cependant nous avons choisi d'étudier les propriétés hydrauliques de ces quatre ciments composites F5G3, F7.5G3, F8.5G3, F10G3 avec 3% de gypse. L'échantillon F5G3 montre l'apparition d'un pic initial (0,53 mW/g) immédiatement après l'ajout de l'eau. Au cours de la période dormante, qui dure deux heures environ, le deuxième pic commence à apparaître et atteint un taux de chaleur qui correspond à 1,98 mW/g après 16 heures environ. Les échantillons F7,5G3 ; F8,5G3 et F10G3 représentent des valeurs de premier pic 0,38 mW/g ; 0,21 mW/g et 0,20 mW/g respectivement. Les quatre échantillons représentent une période dormante environ 1- 2h30 heures suivi par le second pic à 12-19 heures ; période d'accélération. Le temps d'apparition du pic d'accélération a été retardé et une diminution de l'intensité du pic a été observée avec l'augmentation de la teneur en CV en raison de l'effet de dilution du CV et de la teneur en clinker plus faible dans le système [204]. Le développement de la chaleur totale a été réduit avec l'augmentation de la teneur en CV pour une teneur en gypse fixée à 3%. Les résultats obtenus sont en accord avec plusieurs études [205, 206] qui ont rapporté que la substitution partielle du ciment par les cendres volantes et le gypse réduit le dégagement de chaleur cumulée lorsque les fractions de CV et de gypse augmentent.

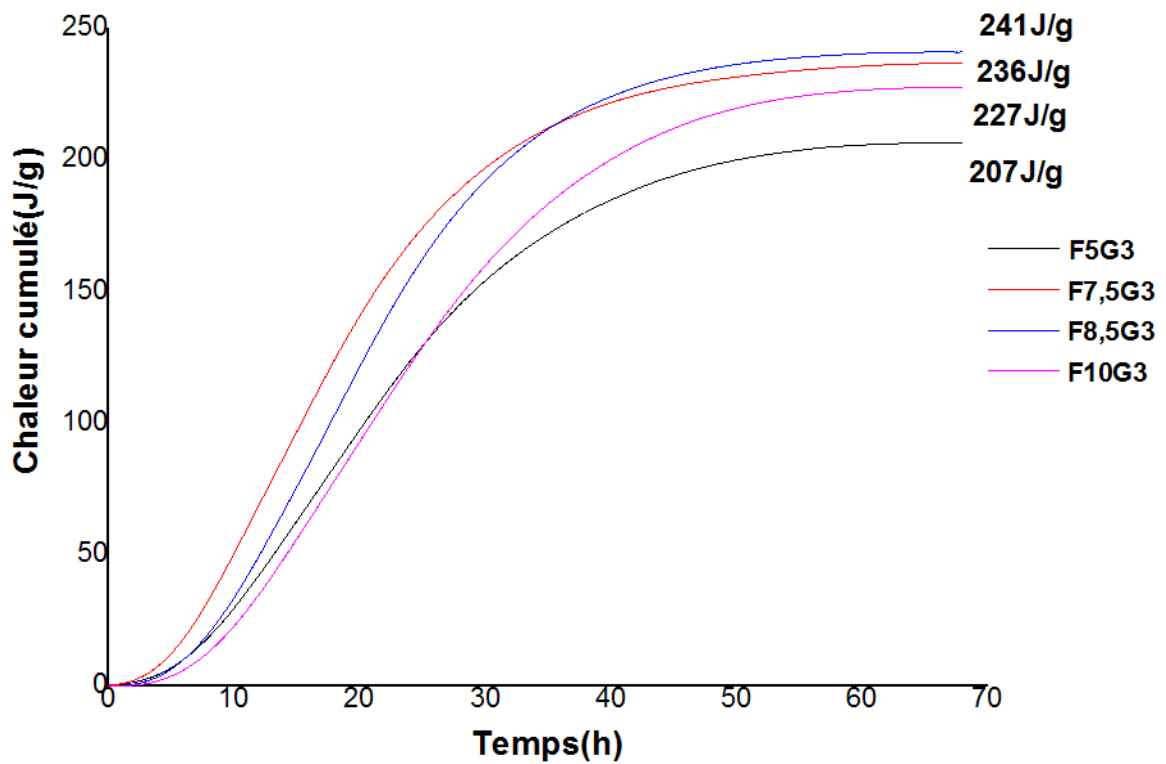
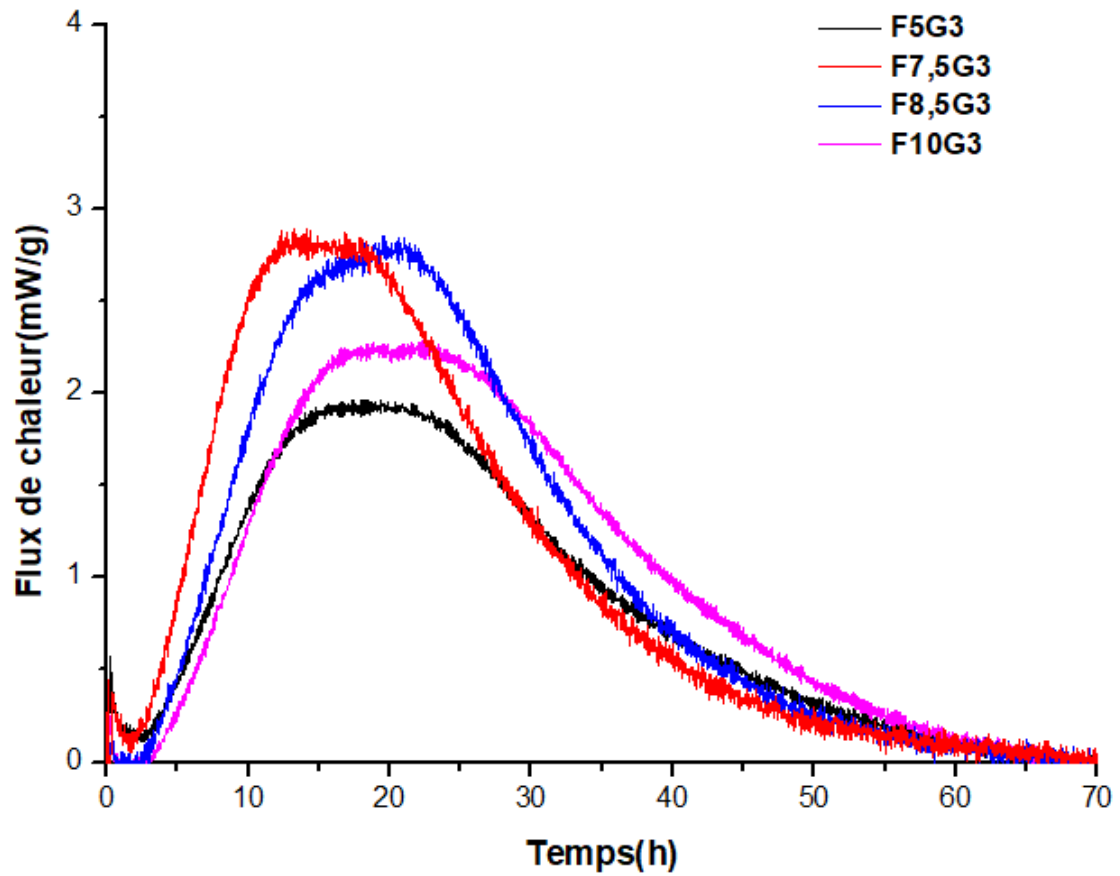


Figure IV. 24. Flux thermique, dégagement de chaleur cumulé en fonction du temps des ciments composés.

Le tableau IV.13 résume toutes les valeurs calorimétriques des différents échantillons étudiés. D'une manière générale, on peut tirer de cette partie que le comportement hydraulique des pâtes est similaire. Un taux de remplacement de 7,5% de cendre volante présente un deuxième pic plus intense que celui avec 5% de cendre volante. Cette intensité est réduite par rapport à ce dernier en fonction du taux de remplacement.

Tableau IV. 11.Récapitulatif des valeurs de chaleur calorifiques et temporelles de l'hydratation des échantillons.

	Premier pic	Période dormante	Deuxième pic	
	$\Phi$ (mW/g)	Temps	$\Phi$ (mW/g)	Temps
<b>F5G3</b>	0.53	2h	1.98	16h
<b>F7.5G3</b>	0.38	1h	2.86	12h
<b>F8.5G3</b>	0.21	1h	2.85	17h
<b>F10G3</b>	0.20	2h30	2.23	19h

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rassemblé les résultats relatifs à l'étude des propriétés des ciments composés : Clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes. L'étude concerne l'influence sur les comportements hydrauliques, rhéologiques et mécaniques des ciments élaborés. L'ajout de cendres volantes au ciment composé réduit le temps de broyage nécessaire à la fabrication des ciments composites, ce qui peut économiser l'énergie consommée pendant le broyage. Le broyage du ciment composite avec les cendres volantes peut contribuer à la décomposition de la phase vitreuse et améliorer la distribution des particules conduisant à l'amélioration des réactions pouzzolaniques et des produits hydratés supplémentaires.

Le début et la fin de temps de prise sont généralement retardés proportionnellement à l'ajout de cendres volantes, un allongement systématique du temps de prise par rapport au ciment contenant seulement du filler calcaire est observé. Dans le cas des ciments préparés avec des proportions variables de cendre volante et de gypse une extension de temps de prise avec

l'augmentation du taux des ajouts est également observée conformément aux limites définies par la norme marocaine NM10.1.005.

L'augmentation de la fraction de cendres volantes entraîne une diminution de la chaleur d'hydratation et un taux de dissolution plus faible entraînant une longue période de dormance du ciment mélangé.

Les propriétés rhéologiques sont également étudiées, les ciments contenant les cendres volantes entraînent une augmentation de la fluidité et une réduction de la limite d'élasticité.

Le comportement rhéologique des pâtes fraîches a été significativement influencé par le type et la fraction des cendres volantes ajoutés.

# Conclusion générale

L'objectif principal assigné à cette thèse est l'étude des propriétés d'activation chimique des silicates de calcium et mécanique de ciments composés : Clinker Portland - Filler calcaire - Cendres volantes. L'étude concerne l'influence sur les comportements chimiques, hydrauliques, rhéologiques et mécaniques des ciments élaborés.

L'étude a été réalisée en premier lieu sur les phases silicates majoritaires des clinkers Portland; Les silicates de calcium ont été élaborés par réaction conjointe du carbonate de calcium et l'oxyde de silicium à l'état solide. Les compositions minéralogiques du clinker de silicates de calcium (CSC) montrent la présence des phases béliitique et alitique avec des pourcentages variées. L'étude de l'hydratation de ces phases par les activateurs alcalins a été réalisée par diffraction des rayons X, calorimétrie isotherme et microscopie électronique à balayage. Les résultats ont montré que les activateurs alcalins affectent positivement les propriétés fraîches et durcis des phases hydratées. La présence des activateurs (NaOH et KOH) modifient les caractéristiques liantes des silicates de calcium, ce qui a une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. Une augmentation significative de la réactivité hydraulique a été confirmée par la présence des alcalis (NaOH et KOH), celle du C<sub>2</sub>S-KOH et CSC-KOH étant supérieure à celle du C<sub>2</sub>S-NaOH et CSC-NaOH. Les résultats de la diffraction des rayons X montrent l'apparition des phases hydratées spécifiques de structure typique de la Clinotobermorite Ca<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>),4(H<sub>2</sub>O), la Pectolite-1Å (HNaCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) et la Rhodesite (HKCa<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>).

Dans un second lieu, nous avons effectué différentes caractérisations chimiques et minéralogiques des matières premières utilisées dans la préparation des ciments composés étudiés, l'analyse minéralogique montre que les cendres volantes ajoutées sont de la classe F. Les principales phases cristallines des cendres volantes sont le quartz et la mullite. Les cendres volantes (CV-S) de Safi et (CV-J) de Jorf-Lasfar présentent une bonne activité pouzzolanique selon les résultats du test de l'indice d'activité de résistance réalisée sur des mortiers contenant les cendres volantes.

Dans la préparation des ciments composites, nous avons observé que les cendres volantes contribuent à une diminution du temps de broyage du clinker, nécessaire pour obtenir des ciments composites avec un refus identique, et réalisent une nette économie d'énergie.

L'étude des propriétés physiques des pâtes des ciments, réalisée par l'appareil de Vicat montre que le début et la fin de prise sont généralement retardés proportionnellement à l'ajout des cendres volantes.

L'étude des propriétés rhéologiques des mélanges à cendres volantes a montré un effet clairement identifié sur l'augmentation de la fluidité. La limite d'élasticité des pâtes est réduite lorsque les cendres volantes sont ajoutées par rapport à la pâte de référence. L'étude plus approfondie de cette propriété, par rapport à la finesse des cendres, montre que l'augmentation la fraction plus fine de cendres volantes, contribue à l'augmentation de la limite d'élasticité des pâtes composites fraîches. Une fraction plus grossière contribue elle à une diminution de cette élasticité. La réponse viscoélastique avec le temps de repos des ciments composites frais a décrit un comportement différent dans les interactions microstructurelles. Lorsque la fraction de cendres volantes est augmentée, le module élastique correspondant a montré des valeurs plus faibles pour le ciment mélangé avec des cendres volantes plus grossières que pour celui avec des cendres volantes plus fins. De plus, le temps de repos a clairement contribué à l'augmentation de la rigidité des pâtes.

Les propriétés hydrauliques des ciments remplacés par les cendres volantes sont bien influencées par le taux de remplacement, les résultats montrent une diminution du flux thermique proportionnellement à la fraction de cendres volantes. Une fraction de cendres volantes plus élevée contribue au prolongement de la période dormante, et une diminution de la chaleur d'hydratation totale et par conséquent une réduction du taux global d'hydratation des ciments composites.

Les propriétés mécaniques des différents ciments obtenus par remplacement du clinker ou par remplacement du ciment, sont étudiées par l'appareil de compression. Les mortiers des ciments remplacés par les cendres volantes induisent une résistance à la compression plus élevée qui est davantage liée au niveau de remplacement, à la composition chimique et à la réactivité pouzzolanique des cendres volantes. Une fraction optimale de 10 % en poids de cendres volantes peut remplacer le ciment Portland pour une meilleure performance.

Les mortiers des ciments préparés par la substitution du clinker par les cendres volantes ont montré une diminution de la résistance à la compression pendant les premiers jours. Les valeurs des résistances mécaniques des ciments composites montrent un gain de la résistance entre 28 et 90 jours. Les compositions optimales qui donnent les meilleures résistances mécaniques à partir de 28 jours sont déterminées. Dans le cas des mortiers des ciments préparés avec des proportions variables de cendres volantes et de gypse, une augmentation de la résistance est observée à 90 jours. Nous remarquons que la composition de ciment avec 3% de gypse est optimale et présente une meilleure résistance mécanique quel que soit le taux de cendres volantes utilisé.

Ce travail de thèse a donc montré la faisabilité de l'utilisation et la valorisation des cendres volantes comme matières premières dans le développement de ciment Portland. L'utilisation des cendres volantes entraîne des avantages économiques (coûts faible d'énergie). Des avantages écologiques sont également attendus par la diminution de l'impact environnemental des secteurs de la fabrication des ciments et de la production d'électricité par les centrales thermiques.

## Références bibliographiques

- [1] Power Purchase Agreement signed for Safi independent power project (2x693 MW) in Morocco, 2013 (GDF Suez, September 10, 2013 (Accessed May 2021), “Safi Power Plant, Morocco”. Heidelberg Cement (accessed May 2021)).
- [2] GDF SUEZ: Safi independent power project (2x693 MW) in Morocco reaches Financial Close and will Start Construction, Press release 09/18/, <https://www.marketscreener.com/quote/stock/ENGIE-4995/news/GDF-SUEZ-Safiindependent-power-project-2x693-MW-in-Morocco-reaches-Financial-Close-and-will-sta-19067285/>, 2014.
- [3] S. Shibata, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon, P.R. Shrestha, Preparation and hydration of b-C2S without stabilizer, *Cem. Concr. Res.* 14 (1984) 323–328.
- [4] J.Yu, H.L.Wu, D.K. Mishra, G. Li, C.KY. Leung, Compressive strength and environmental impact of sustainable blended cement with high-dosage Limestone and Calcined Clay (LC2), *Journal of Cleaner Production* 278 (2021) 123616
- [5] McCaffrey R. Climate change and the cement industry. *Global Cement and Lime Magazine. Environmental Special Issue* 2002.
- [6] TT.Stanek, M.Bohac, A.Rybova and A Zezulova, Preparation and properties of Portland limestone cements. *Mater. Sci. Eng.* 583, 2019, 012-007.
- [7] C.Marieta, A.Guerrero, I.Leon, Municipal solid waste incineration fly ash to produce eco-friendly binders for sustainable building construction, *Waste Management* 120 (2021) 114–124
- [8] C. Karakosta, J.Psarras, Understanding CDM potential in the Mediterranean basin: A country assessment of Egypt and Morocco, *Energy Policy*, 60, 2013, 827-839 <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2013.05.078>.
- [9] A. M. Rashad. *International Journal of Sustainable Built Environment* 4, 278–306 (2015).
- [10] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, A. Bouaziz. *Materials and Design* 90, 29–37 (2016).

- [11] B. Iglinski, R. Buczkowski, Development of cement industry in Poland e History, current state, ecological aspects. A review, *Journal of Cleaner Production* 141 (2017) 702-720
- [12] F.P. Glasser, “ Structure and performance of cement”, Ed. Barnes, Applied Science Publisher, London et New York,p. 69, (1983).
- [13] European Cement Industry:Cembureau (Organisation of the Cement Industry in Europe).  
<http://www.cembureau.be>.
- [14] Marie-Noëlle de Noirfontaine, “ Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique,” Thèse de doctorat de l'école polytechniquep.337,2000.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/36/100/36100949.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/100/36100949.pdf).
- [15] Y.M. Kim, S.H. Hong, Influence of minor ions on the stability and hydration rates of  $\beta$ -dicalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, (2004), 900–905.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00900.x>
- [16] M. A.Bouzidi, Tahakourt, A., Bouzidi, N., Merabet, D.Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39, (2014) 8659–8668. doi:10.1007/s13369-014-1471-2
- [17] C.J. Chan, W.M. Kriven, J.F. Young, Physical stabilization of the  $\beta \rightarrow \gamma$  transformation in dicalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, 75, (1992), 1621–1627.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04234.x>
- [18] A.Bouregba, A.Diouri, Potential formation of hydroxyapatite in total blood and dicalcium silicate elaborated from shell and glass powders. *Materials Letters*, 183, (2016), 405–407. doi:10.1016/j.matlet.2016.07.153
- [19] S.Telschow, Clinker Burning Kinetics and Mechanism, PhD thesis, TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (DTU) ,2012
- [20] H.Derouich, Réactivité de deux variétés cristallines de la phase aluminat tricalcique C3A du ciment en présence ou non de superplastifiant, 2018, <https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01877916>
- [21] Aïtcin, P.-C. Science and Technology of Concrete Admixtures || Portland cement, 27–51.2016. doi:10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5
- [22] P.MOUNANGA, Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques: Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES; 2003.

- [23] A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1521–1528 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.035>
- [24] J.Beaudoin, I.Odler, Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, (2019) ,157-250. doi:10.1016/b978-0-08-100773-0.00005-8
- [25] D.Marchon, R. J.Flatt, Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, (2016), 129–145. doi:10.1016/b978-0-08-100693-1.00008-4
- [26] Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry* 2nd edition. Thomas Telford ed. 1997
- [27] M.Fukuhara, S.Goto, K.Asaga, M.Daimon, R.Kondo, Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum. *Cement and Concrete Research*, 11(3), (1981),407–414. doi:10.1016/0008-8846(81)90112-5
- [28] ACI 207.2R-95, «Effect of Restraint, Volume Change, and Reinforcement on Cracking of Mass Concrete», (2002) ACI Committee 207.
- [29] Kim, Soo Geun, "Effect of heat generation from cement hydration on mass concrete placement" (2010). Graduate Theses and Dissertations. 11675.
- [30] J.Skibsted, R.Snellings, Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. *Cement and Concrete Research*, 124, (2019) 105-799. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105799
- [31] ACI-Committee-232. (2018). Report on the use of fly ash in concrete (ACI 232.2R-18). Farmington Hills, MI: American Concrete Institute.
- [32] B. G.Miller, The Effect of Coal Usage on Human Health and the Environment. *Coal Energy Systems*, (2005), 77–122. doi:10.1016/b978-012497451-7/50003-6
- [33] D.Harris, C. Heidrich, J.Feuerborn, (2019). “Global aspects on coal combustion products,” in *altransConferences*. Available online at: <https://www.coaltrans.com/insights/article/global-aspects-on-coal-combustion-products>.
- [34] R.Snellings, H.Kazemi-Kamyab, P.Nielsen , L.Van den Abeele, Classification and Milling Increase Fly Ash Pozzolanic Reactivity, 2021, <https://doi.org/10.3389/fbuil.2021.670996>
- [35] <http://doc.lerm.fr/wp-content/uploads/2014/01/LERM-INFOS-26-formatPDF.pdf>
- [36] Raymond E. Davis, Roy W. Carlson, J.W. Kelly, Harmer E. Davis, Properties Of Cements And Concretes Containing Fly Ash, *Journal Proceedings*, 577-612,33, 1937

- [37] I. El Khadiri, Contribution à l'étude de l'ajout des cendres volantes et du phosphogypse dans les ciments marocains élaboration de ciments sulfoalumineux: Thèse de doctorat Université Mohamed V; 2003.
- [38] Hower J. C., Petrographic examination of coal-combustion fly ash, *International Journal of Coal Geology*, vol. 92, pp. 90-97, 2012.
- [39] Pandey, V. C., & Singh, N. (2010). Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 136(1-2), 16–27. doi:10.1016/j.agee.2009.11.013
- [40] ASTM C618 - 08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, *ASTM International (consulté le 18 septembre 2008)*
- [41] M.Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, (2010), 327-363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- [42] Dale P. Bentz, Chiara F. Ferraris, Rheology and Setting of High Volume Fly Ash Mixtures, *Cement and Concrete Composites* 32, 265-270, 2010, 10.1016/j.cemconcomp.2010.01.008
- [43] Seham S.Alterary, Narguess H.Marei, Fly ash properties, characterization, and applications: A review ,*Journal of King Saud University – Science* 33 (2021) 101-536, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101536>
- [44] Mehta, P. K. (1983). Pozzolanic and cementitious byproducts as mineral admixtures for concrete—A critical review. In: *Proceedings of the first international conference on fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete*, ACI SP-79, 1 ,1–46. Detroit, MI: America Concrete Institute.
- [45] Thomas, M., Jewell, R., & Jones, R. (2017). Coal fly ash as a pozzolan. *Coal Combustion Products (CCP's)*, 121–154. doi:10.1016/b978-0-08-100945-1.00005-8
- [46] Wons, Kosmal, M., Rzepa, K., Reben, M., & Pichniarczyk, P. (2021). The influence of vitreous waste entropy on sintering process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146(5), 2199–2207. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10747-w>
- [47] E. Tkaczewska, J. Małolepszy, Badania składu fazowego i struktury szkła we frakcjonowanych krzemionkowych popiołach lotnych, *Problemy naukowo-badawcze budownictwa*, (2008), 5, 411-418

- [48] M. Mazurkiewicz, Z. Piotrowski, Propozycja unormowania badań będących podstawą dopuszczenia odpadów drobnofrakcyjnych do deponowania w pustkach podziemnych, *Bezpieczeństwo Pracy i Pchrona Środowiska w Górnictwie*, (1995), 13-17
- [49] E. Gürlich, *Stan szklisty*, Kraków wydawnictwo AGH, (1989)
- [50] Chancey, R. T., Stutzman, P., Juenger, M. C. G., & Fowler, D. W. (2010). Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. *Cement and Concrete Research*, 40, 146–156. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.029
- [51] Aughenbaugh, Katherine, Stutzman, Paul; Juenger, Maria, Identifying glass compositions in fly ash, *Frontiers in Materials*, 3, 1 (2016). <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00001>
- [52] Ruben Snellings, Gilles Mertens, Jan Elsen, *Supplementary Cementitious Materials, Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 74 211-278, 2012. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>
- [53] T.Wang, T.Ishida, R. Gu, (2018). A comparison of the specific surface area of fly ash measured by image analysis with conventional methods. *Construction and Building Materials*, 190, 1163–1172. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.09.131
- [54] R. Blaine, A simplified air permeability fineness apparatus, *ASTM Bull.* 123 (1943) 51-55.
- [55] C204, C204-11, Standard, Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air Permeability Apparatus ASTM International, West Conshohocken, PA 2011.
- [56] En 196-6, *Methods of Testing Cement – Determination of Fineness*, 2010.
- [57] J.G.Cabrera, C.J.Hopkins, the effect of PFA on the rheology of cement pastes, *International Symposium on the use of PFA in concrete*, University of Leeds, UK, Dept. Civil Engineering, April, 823-343, (1982)
- [58] American Society for Testing and Materials (ASTM) C-125. Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates; 2007.
- [59] Malhotra VM, Kumar Mehta P. *Pozzolanic and cementitious materials*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers; 1996. <https://doi.org/10.1201/9781482296761>

- [60] McCarthy, M. J., Dyer, T. D. (2019). Pozzolanas and Pozzolanic Materials. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 363–467. doi:10.1016/b978-0-08-100773-0.00009-5
- [61] Massazza, F. (1998). Pozzolana and Pozzolanic Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 471–635. doi:10.1016/b978-075066256-7/50022-9
- [62] Hassett, D. J., & Eylands, K. E. (1997). Heat of hydration of fly ash as a predictive tool. *Fuel*, 76(8), 807–809. doi:10.1016/s0016-2361(97)00058-6
- [63] Tognon G, Ursella P. Combined lime and specific surface area of the hydration products of lime–pozzolana and lime–fly ash mixes, *Proceedings of symposium N on effects of fly ash incorporation in cement and concrete*, Boston. Materials Research Society; 16–18 Nov. 1981. p. 145–54.
- [64] González, A., Navia, R., Moreno, N., 2009. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications. *Waste Manag. Res.* 27, 976–987. DOI: 10.1177/0734242X09103190
- [65] Xie, J., Kayali, O. (2016). Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 122, 36–42. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.06.
- [66] Q.Zeng, K. Li, T.Fen-chong, P. Dangla, (2012). Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes. *Construction and Building Materials*, 27(1), 560–569. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.007
- [67] H.Uchikawa et S.Uchida, Influence of pozzolana on the hydration of C3A, *Proc. 7th. Int. Congr. Chem. Cem. Paris IV*, 24-29, (1980)
- [68] Y.Zhang, X. Zhang, (2008). Research on effect of limestone and gypsum on C3A, C3S and PC clinker system. *Construction and Building Materials*, 22(8), 1634–1642. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.06.013
- [69] A. Quennoz, Karen L. Scrivener, Hydration of C3A–gypsum systems, *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 1032–1041. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>
- [70] Y.Dhandapani, M.Santhanam, G.Kaladharan, S. Ramanathan, (2021). Towards ternary binders involving limestone additions — A review. *Cement and Concrete Research*, 143, 106396. doi:10.1016/j.cemconres.2021.1063

- [71] G. E. Bessey, Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm, Ingeniarsveterskapsakademien, Stockholm, 1938, pp. 186, 233, 234
- [72] Daniel Kirk Hamilton, Some solutional features of the limestone near Lexington, Kentucky, *Economic Geology* (1948) 43 (1): 39–52.  
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.43.1.39>
- [73] I. Soroka, N. Setter, The effect of fillers on strength of cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 7, Issue 4, July 1977, Pages 449-456. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90073-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90073-4)
- [74] Tennis, P. D.; Thomas, M. D. A.; and Weiss, W. J., State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%, SN3148, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2011, 78 pages.
- [75] European Committee for Standardization EN 197-1, “Cement – part 1”, composition, specifications and uniformity criteria for common cements, Brussels, Belgium, 2000
- [76] Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., Jia, H., Ou, Z., A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075>
- [77] Youness ,D., Mechaymech,A., Al Wardany, R., Flow assessment and development towards sustainable self-consolidating concrete using blended basalt and limestone-cement systems, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124582>.
- [78] Ramezani-pour ,A. M., Hooton, R. D., A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland limestone cement mixes containing SCMs, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.006>
- [79] J. Xiao, C. Gou, Y. Jin, Y. Wang, (2010). Effect of CaCO<sub>3</sub> on hydration characteristics of C3A. *Journal of Central South University of Technology*, 17(5), 918–923.  
doi:10.1007/s11771-010-0577-2
- [80] Li, C., L. Jiang, (2020). Utilization of limestone powder as an activator for early-age strength improvement of slag concrete. *Construction and Building Materials*, 253, 119257.  
doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.11
- [81] I. Soroka, N. Setter, Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 6 (3) (1976) 367–376. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90099-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90099-5)

- [82] M.Cyr, P.Lawrence, E.Ringot, (2006). Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 264–277. doi:10.1016/j.cemconres.2005.07.001
- [83] B. Craeye, G.D. Schutter, B. Desmet, J. Vantomme, G. Heirman, L. Vandewalle, E. Kadri, Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self compacting concrete, *Cem. Concr. Res.* 40 (6) (2010) 908–913. DOI:10.1016/J.CEMCONRES.2010.01.014
- [84] M. Cyr, P. Lawrence, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars — quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 719 – 730 doi:10.1016/j.cemconres.2005.07.001
- [85] Avet, F., Boehm-Courjault, E., & Scrivener, K. (2019). Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 115, 70–79. doi:10.1016/j.cemconres.2018.10.011
- [86] Péra, J., Husson, S., & Guilhot, B. (1999). Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, 21(2), 99–105. doi:10.1016/s0958-9465(98)00020-1.
- [87] Bentz, D. P., Ardani, A., Barrett, T., Jones, S. Z., Lootens, D., Peltz, M. A., ... Weiss, W. J. (2015). Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete. *Construction and Building Materials*, 75, 1–10. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.10.042
- [88] P. Thongsanitgarn, W. Wongkeo, A. Chaipanich, C.S. Poon, Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: effect of limestone particle size, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.060>
- [89] V.M. Malhotra, P.K. Mehta, *High-Performance, High-Volume Fly-Ash Concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction practice and Case Histories*, Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development Inc., Ottawa, 2002.
- [90] De Weerd, K., Kjellsen, K. O., Sellevold, E., Justnes, H. (2011). Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement and Concrete Composites*, 33(1), 30–38. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006

- [91] I. Elkhadiri, A. Diouri, A. Boukhari, M.Y.Y. Benarchid, Moroccan composite cement with minor addition of fly ash, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 6195–6199. doi:10.1007/s10853-005-3157-3
- [92] K.Vance, M. Aguayo, T. Oey, G. Sant, N. Neithalath, Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin, *Cem. Concr. Compos.*, May 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>
- [93] A. Kashani, R. San Nicolas, G.G. Qiao, J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, Modelling the yield stress of ternary cement-slag-fly ash pastes based on particle size distribution, *Powder Technol.* 266 (2014) 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.06.041>
- [94] D. Jiang, X. Li, Y. Lv, M. Zhou, C. He, W. Jiang, Z. Liu, C. Li, Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics, *Constr. Build. Mater.* 232 (2020) 117228, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117228>.
- [95] De Weerd, K., Haha, M. B., Le Saout, G., Kjellsen, K. O., Justnes, H., & Lothenbach, B. (2011). Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 279–291. doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014
- [96] Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang, Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction, *Constr. Build. Mater.* 56 (2014) 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081>
- [97] Xue, L., Zhang, Z., & Wang, H. (2021). Hydration mechanisms and durability of hybrid alkaline cements (HACs): A review. *Construction and Building Materials*, 266, 121-039. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121039
- [98] Provis J.L. Alkali-Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AMM 2014
- [99] Pacheco-Torgal, F., J.Labrincha, C.Leonelli, A. Palomo and P.Chindaprasit(2015). Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes, Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781782422884.1>
- [100] Buchwald A, Kaps, C. and Hohmam, M. Alkali-activated binders and pozzolan cement binders- Complete binder reaction or two sides of the same story? the 11th International Conference on the Chemistry of cement. Durban, South Africa.2003, 1238-46.

- [101] Shi, C, Krivenko, P.V. and Roy, D.M. Alkali-Activated Cements and Concrets. Taylor & Francis, Abingdon, UK 2006.
- [102] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [103] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 292, no. 1,8–20, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>
- [104] Y. Wu et al., "Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges," *Constr. Build. Mater.*, vol. 224,930–949,(2019), <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>
- [105] P.Rożek, M.Król, W. Mozgawa, Geopolymer-zeolite composites: A review. *Journal of Cleaner Production*, 230, 557–579. (2019) doi:10.1016/j.jclepro.2019.05.152
- [106] C.D. Atis, E.B. Gorur, O. Karahan, C. Bilim, S. Ilkentapar, E. Luga, Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration, *Constr. Build. Mater.* 96 (2015) 673–678, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.089>
- [107] F.N.Okoye. Geopolymer binder: A veritable alternative to Portland cement. *Materials Today: Proceedings* 2017;4: 5599–604, doi:10.1016/j.matpr.2017.06.017
- [108] L. Zeghichi B.M, A. Merzougui. L'influence De L'activation Du Laitier Sur Le Comportement Mecanique Des Betons. *Lebanese Science Journal* 2007;8:105-13.
- [109] Maria Jose Sanchez Herrero, Ana Fernandez-Jimenez, Angel Palomo, Alkaline Hydration Of C2S and C3S, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99,604–611 (2016). <https://doi.org/10.1111/jace.13985>
- [110] Juenger M.C.G, Winnefeld, F., Provis, J.L. and Ideker, J. Advances in alternative cementitious binders. *Cem Concr Res* 2011, 41, 1232-43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>
- [111] A. Yahia, S. Mantellato, R.J. Flatt, Concrete rheology: a basis for understanding chemical admixtures, *Science and Technology of Concrete Admixtures*. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00007-2>

- [112] Courrazé G., Grossiord JL., " *Initiation à la rhéologie* ", Tec& Doc, (2000)
- [113] Y.Qian, S. Kawashima, (2018). Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy, *Cement and Concrete Composites*, 86, 288–296. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.11.019
- [114] C. F.Ferraris, Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 104, (1999), 461. doi:10.6028/jres.104.028.
- [115] N. Roussel, A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*, 36, (2006), 1797–1806. doi:10.1016/j.cemconres.2006.05.025
- [116] N.Roussel, Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35,(2005), 1656–1664. doi:10.1016/j.cemconres.2004.08.001.
- [117] S.Demirhan, K.Turk, K.Ulugerger, Fresh and hardened properties of self consolidating Portland limestone cement mortars: Effect of high volume limestone powder replaced by cement. *Construction and Building Materials*, 196, (2019),115–125. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.11.111
- [118] C. K.Park, Noh, M. H., T. H.Park, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*, 35 , (2005), 842–849. doi:10.1016/j.cemconres.2004.11.002
- [119] D. P.Bentz, C. F. Ferraris, Rheology and setting of high volume fly ash mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 32, (2010), 265–270. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.01.008
- [120] H.Vikan, H.Justnes, Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone. *Cement and Concrete Research*, 37, (2007), 1512–1517. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.012
- [121] K.Vance, A.Kumar, G.Sant, N. Neithalath, The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. *Cement and Concrete Research*, 52, (2013) ,196–207. doi:10.1016/j.cemconres.2013.07.007
- [122] I.Mehdipour, A.Kumar, K. H. Khayat, Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials. *Materials & Design*, 127, (2017) ,54–66. doi:10.1016/j.matdes.2017.04.061

- [123] A.Mezhov, U.Pott, D.Stephan, Kovler, K. (2019). Influence of mechanical activation of fly ash in presence of polynaphthalene sulfonate superplasticizer on rheology and hydration kinetics of cement – fly ash pastes. *Construction and Building Materials*, 210, 380–390. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.190
- [124] Y.Sun, H. Lee, (2020). Research on properties evolution of ultrafine fly ash and cement composite. *Construction and Building Materials*, 261, 119935. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119935
- [125] E.B.C. Costa, F.A. Cardoso, V.M. John, Influence of high contents of limestone fines on rheological behavior and bond strength of cement-based mortars, *Const. Build. Mater*, 156 (2017) 1114-1126. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.029>
- [126] A.K.H. Kwan, Y. Li, Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar, *Const. Build. Mater.* 42 (2013) 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.015>
- [127] D.Li, D.Wang, C.Ren, Y. Rui, (2018). Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash. *Construction and Building Materials*, 188, 1007–1013. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.186
- [128] Skripkiūnas, G., Macijauskas, M., Nagrockienė, D., & Daugėla, A. (2017). The Influence of Biomass Fly Ash on the Plasticizing Effects in Cement Pastes. *Procedia Engineering*, 172, 1015–1022. doi:10.1016/j.proeng.2017.02.152.
- [129] Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G., and Gartner, E. (2014). Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*, 47, 1055–1065. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5>
- [130] WBCSD-IEA. (2006). “Cement roadmap targets.” *World Business Council for Sustainable Development*
- [131] Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., & Bahadori, A. (2013). Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 51, 142–161. doi:10.1016/j.jclepro.2012.10.049
- [132] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships, *Eur. J. Mineral.* 12 (2000) 411–429. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0001-0411>
- [133] A. Bouregba, A. Diouri, F.Amor, H. Ez-zaki, O. Sassi, Valorization of glass and shell powders in the synthesis of Belitic clinker, *MATEC Web of Conferences* 149, 01021 (2018), <https://doi.org/10.1051/matecconf/201814901021>

- [134] A. Bouregba, H. Ez-zaki, A. Diouri, O. Sassi, Dicalcium silicate hydration behavior in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and water glass, *Asian Journal of Civil Engineering* (2019) 20:857–867, <https://doi.org/10.1007/s42107-019-00150-0>
- [135] H. El-Didamony, A.M. Shararab, I.M. Helmy, S. Abd El-Aleem, Hydration characteristics of b-C2S in the presence of some accelerators, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1179–1187. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00103-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00103-2)
- [136] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- [137] M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C3S and C2S hydration in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (7) (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1111/jace.14855>
- [138] M.J. Sánchez Herrero, A. Fernández Jiménez, Á. Palomo, Alkaline hydration of C2S and C3S, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2) (2016) 604–611. <https://doi.org/10.1111/jace.13985>
- [139] Z. Jingjing, G. Chunbin, J. Yinshan, W. Cundi, L. Fangfei, Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag, *Mater. Chem. Phys.* 172 (2016) 121–128. [10.1016/j.matchemphys.2016.01.050](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.050)
- [140] R.H. Mitchell, *Kimberlites: mineralogy, geochemistry, and petrology*, 552,(1986), 86-3295.
- [141] R.L. Frost, A. López, F.L. Theiss, A. Wilson Romano, R. Scholz, A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral pectolite –  $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ , *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 134 (2015) 58–62. DOI: [10.1016/j.saa.2014.06.097](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.097)
- [142] W. Ashraf, Microstructure of chemically activated of gamma-dicalcium silicate past, *Constr. Build. Mater.* 185 (2018) 617–627. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.030>
- [143] K. Brandenburg, M. Berndt, *Diamond Version 2.1 Crystal Impact*, GbR, Bonn, Germany, 2001. DOI: [10.4236/ojic.2013.34012](https://doi.org/10.4236/ojic.2013.34012)
- [144] K.F. Hesse, F. Liebau, S. Merlino, Crystal structure of rhodesite,  $\text{HK1-xNa}_x+2\text{yCa}_2\text{-y}\{\text{IB}, 3,21\ 2\}[\text{Si}_8\text{O}_{19}](6\text{-z})\text{H}_2\text{O}$ , from three localities and its relation to other silicates with dreier double layers, *Z. Kristallogr.* 199 (1992) 25–48. [10.1524/zkri.1992.199.14.25](https://doi.org/10.1524/zkri.1992.199.14.25)
- [145] Y. Takeuchi, Y. Kudoh, Hydrogen bonding and cation ordering in Magnet Cove pectolite, *Zeitschrift fuer Kristallographie* 146 (1977) 281–292. <https://doi.org/10.1524/zkri.1978.146.16.281>
- [146] F. Liu, X.D. Wang, J.X. Cao, Effect of  $\text{Na}_2\text{p}$  on xonotlite crystals in hydrothermal synthesis, *Inter. J. Min. Met. Mat.* 20 (2013) 88–93. [doi:10.1007/s12613-013-0698-3](https://doi.org/10.1007/s12613-013-0698-3).

- [147] J. Zou, C. Guo, Y. Jiang, C. Wei, F. Li, Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag, *Mater. Chem. Phys.* 172 (2016) 121-128. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.050.
- [148] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, M.T. Blanco, A. Palomo, “FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 45 (2008) 63-72. DOI:10.1007/s10971-007-1643-6
- [149] H.F.W. Taylor, Nanostructure of C-S-H: current status, *Adv. Cem. Based Mater.* 1 (1993) 38-46. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(93\)90006-A](https://doi.org/10.1016/1065-7355(93)90006-A)
- [150] S. Intararit Nilobon, S. Sinyoung, K. Kunchariyakun, Effect of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on hydration properties of dicalcium silicate prepared from black rice husk ash, *J. Appl. Sci.* 16 (2017) 68-74.
- [151] T.T.H. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon, A. Nonat, Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: mechanism and Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> selectivity, *Cem. Concr. Res.* 51 (2013) 14-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.04.010>
- [152] S. Hanehara, S. Asano, T. Yamamoto, T. Nozaki, Characters of recent 16 fly ashes and their compressive strength of fly ash cement, *Cem. Sci. Concr. Tech.* 63 (2009) 120–126 (in Japanese). doi:10.14250/cement.63.120
- [153] T. Matsunaga, J.K. Kim, S. Hardcastle, P.K. Rohatgi, Crystallinity and selected properties of fly ash particles. *Materials Science and Engineering A325* (2002) 333–343. doi:10.1016/s0921-5093(01)01466-6
- [154] S. Antiohos, S. Tsimas, Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems, *Cem. Conc. Comp*, 27 (2005) 171–181. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.004
- [155] G.D. Moon, S. Oh, Y.C. Choi, Effects of the physicochemical properties of fly ash on the compressive strength of high-volume fly ash mortar, *Constr. Build. Mater.* 124 (2016) 1072–1080. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.148
- [156] J. Paya, J. Monzo, E. Peris-Mora, M.V. Borrachero, R. Tercero, C. Pinillos, Early strength development of Portland cement mortars containing air classified fly ashes, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 449–456. doi:10.1016/0008-8846(95)00031-3
- [157] S.W. Yoo, Y.K. Cho, S.H. Jung, K.M. Lee, S.J. Kwon, Quality control for coal combustion products in South Korea through assessed pozzolanic-activity index with long-

term property tests, *J. Mater. Cycles. Waste Manage.* 19 (2017) 694–711. doi:10.1007/s10163-016-0465-4

[158] P.T. Durdzinski, C.F. Dunant, M.B. Haha, K.L. Scrivener, A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste, *Cement Concr. Res.* 73 (2015) 111–122. doi:10.1016/j.cemconres.2015.02.008

[159] E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S.H. Lee, M. Daimon, Hydration of fly ash cement, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1135–1140. doi:10.1016/j.cemconres.2004.09.008

[160] A.Thymotie, Ta-Peng Chang, Hoang-Anh Nguyen, Improving properties of high-volume fly ash cement paste blended with b-hemihydrate from flue gas desulfurization gypsum, *Construction and Building Materials* 261 (2020) 120-494

[161] F.Moghaddam, V.Sirivivatnanon, K.Vessalas, The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes, *Case Studies in Construction Materials* xxx (2018) xxx–xxx. doi:10.1016/j.cscm.2019.e00218

[162] A. Govin, Aspects physico-chimiques de l’interaction bois - ciment. Modification de l’hydratation du ciment par le bois, Thèse, Submitted on 5 Apr 2006,39, 73,78.

[163] I.Bekir Topcu, Ta.Uygunog̃lu, I.Hocaog̃lu, Electrical conductivity of setting cement paste with different mineral admixtures, *Construction and Building Materials* 28 (2012) 414-420. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.068

[164] S H.Lee, H J.Kim, E .Sakai, Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes. *Cem Concr Res*, 2003, 33(5): 763-768.

[165] D. Jiao, C. Shi, Q. Yuan, X. An, Y. Liu, H. Li, Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-a review, *Cem. Concr. Compos.* 83 (2017) 146–159. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016

[166] Q.Yuan, D.Zhou, B.Li, H.Huang, C.Shi, Effect of mineral admixtures on the structural build-up of cement paste, *Construction and Building Materials* 160 (2018) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.050>

[167] A. M. Mostafa, A.Yahia, New approach to assess build-up of cement-based suspensions, *Cement and Concrete Research* 85 (2016) 174–182. doi:10.1016/j.cemconres.2016.03.005

- [168] I. Navarrete, Y. Kurama, N. Escalonac, M. Lopez, Impact of physical and physicochemical properties of supplementary cementitious materials on structural build-up of cement-based pastes, *Cem. Concr. Res.* 130 (2020) 105–994. doi:10.1016/j.cemconres.2020.105994
- [169] A. M. Mostafa, A. Yahia, Physico-chemical kinetics of structural build-up of neat cement-based suspensions, *Cement and Concrete Research* 97 (2017) 11–27. doi:10.1016/j.cemconres.2017.03.003
- [170] M. Bellotto, Cement paste prior to setting: a rheological approach, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 161–168. doi:10.1016/j.cemconres.2013.07.002
- [171] D.G. Snelson, S. Wild, M. O'Farrell, Heat of hydration of Portland Cement–Metakaolin–Fly ash (PC–MK–PFA) blends. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 832–840. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.004.
- [172] NM 10.1.004: Liants hydrauliques – Ciments – Composition, spécifications et critères de conformité. (2003) REV –24p.
- [173] T. Yamamoto, T. Kanazu, M. Nambu, T. Tanosaki, Pozzolanic reactivity of fly ash – API method and K-value, *Fuel* 85 (2006) 2345–2351 . doi:10.1016/j.fuel.2006.01.034
- [174] H.s. Shi, L. Kan, Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash–cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system, *Constr. Build. Mater.* 23 (6) (2009) 2160–2166. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.12.016
- [175] Shihwen Hsu, Maochieh Chi, Ran Huang, Effect of fineness and replacement ratio of ground fly ash on properties of blended cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 176 (2018) 250–258. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.060
- [176] K. Kiattikomol, C. Jaturapitakkul, S. Songpiriyakij, S. Chutubtim, A study of ground coarse fly ashes with different finenesses from various sources as pozzolanic materials, *Cem. Concr. Compos.* 23 (4) (2001) 335–343. doi:10.1016/s0958-9465(01)00016-6
- [177] Yilmaz Kocak, Suna Nas, The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 25–32. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.048
- [178] R. Rajamma, L. Senff, M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, R.J. Ball, G.C. Allen, V.M.

- Ferreira, Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials, *Compos. Part B Eng.* 77 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.019
- [179] Zhijuan Wang, Yuanming Song, Adsorption properties of CFBC ash–cement pastes as compared with PCC fly ash–cement pastes, *Int. J. Coal Sci. Technol.* 3 (1) (2016) 62–67. doi:10.1007/s40789-016-0103-8
- [180] J.L Gallias, R Kara-Ali, J.P Bigas, The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 30 (10) (2000) 1543–1549. doi:10.1016/s0008-8846(00)00380-x
- [181] Barbara Lothenbach, Gwenn Le Saout, Emmanuel Gallucci, Karen Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 38 (6) (2008) 848–860. doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.002
- [182] A.A. Khalaf, F.K. Idan, K.Z. Nasser, Effect the local fly ash on cement mortar properties, *J. Univ. Babylon Eng. Sci.* 26 (2018) 5.
- [183] S. Demirhan, K. Turk, K. Ulugerger, Fresh and hardened properties of self consolidating Portland limestone cement mortars: Effect of high volumelimestone powder replaced by cement, *Constr. Build. Mater.* 196, 2019, 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.111>
- [184] P. Coussot, Q. D. Nguyen, N. T. Huynh, D. Bonn, Viscosity bifurcation in thixotropic yielding fluids, *J. Rheol.* 46, 2002, 573-589. <https://doi.org/10.1122/1.1459447>
- [185] N. Russel, W. B., Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions, *J. Rheol.* 24, 1980, 287-317. <https://doi.org/10.1122/1.549564>
- [186] Christos Tsenoglou, Scaling concepts in suspension rheology, *J. Rheol.* 34 (1) (1990) 15–24. <https://doi.org/10.1122/1.550120>
- [187] Dale P. Bentz, Chiara F. Ferraris, Michael A. Galler, Andrew S. Hansen, John M. Guynn, Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement–fly ash pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2) (2012) 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.006>
- [188] I. Mehdipour, A. Kumar, K.H. Khayat, Khayat Rheology, hydration, and strength evolution of interground limestone cement containing PCE dispersant and high volume supplementary cementitious materials, *Mater. Des.* 127 (2017) 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.061>
- [189] T.R. Muzenda, P. Hou, S. Kawashima, T. Sui, X. Cheng, The role of limestone and

calcined clay on the rheological properties of LC3, *Cem. Concr. Compos.*, 107,2020, 103-516. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103516>

[190] G. Habert, *Eco-efficient construction and building materials: Life cycle assessment (LCA), Eco-Label. Case Stud.* (2014) 199–238.

[191] A.Ettehadi, M. Tezcan, G. Altun, Rheological behavior of water-clay suspensions under large amplitude oscillatory shear, *Rheol. Acta* (2020). Doi: 10.1007/s00397-020-01221-9

[192] Young Keun Cho, Sang Hwa Jung, Young Cheol Choi, Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 204 (2019) 255–264. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01

[193] V.L Bonavetti, V.F Rahhal, E.F Irassar, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, *Cem. Concr. Res.* 31 (6) (2001) 853–859. doi:10.1016/s0008-8846(01)00491-4

[194] NM 10.1.005 Norme Marocaine: Liants Hydrauliques – Techniques des essais, 2008.

[195] Aparna Sai Surya Sree Nedunuri, Salman Muhammad, Fundamental understanding of the setting behaviour of the alkali activated binders based on ground granulated blast furnace slag and fly ash, *Construction and Building Materials* 291 (2021) 123243. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123243

[196] A.A. Ramezaniapour, The role of supplementary cementing materials on sustainable development, in: A.A. Ramezaniapour (Ed.), *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, 327–336. 10.1007/978-3-642-36721-2\_8

[197] M. Sow, J. Hot, C. Tribout, M. Cyr, Improving circular economy by the valorization of non-conventional coal fly ashes in composite cement manufacturing, *Construction and Building Materials* 300 (2021) 124053. doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.124053

[198] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (1) (2012) 148–157. doi:10.1016/j.cemconres.2011.09.004

[199] S. Jiang, J.C. Mutin, A. Nonat, Studies of mechanical and physicochemical parameters at the origin of cement setting. I: the fundamental processes involved during the cement setting, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 779–789. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00068-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00068-N)

[200] J. Wallevik, Rheological properties of cement paste: thixotropic behavior and structural breakdown, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 14–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.001>

- [201] Perrot A, Rangeard D, Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Mater Struct*, 2016, 49(4): 1213-1220. doi:10.1617/s11527-015-0571-0.
- [202] S. Ferreiro, D. Herfort, J.S. Damtoft, Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 101 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.003>
- [203] J. Qian, C. Shi, Z. Wang, Activation of blended cements containing fly ash, *Cem. Concr. Res.* 31 (8) (2001) 1121–1127. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00526-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00526-9)
- [204] B.W. Langan, K. Weng, M.A. Ward, Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 32 (7) (2002) 1045–1051. doi:10.1016/s0008-8846(02)00742-1
- [205] F. Boscaro, M. Palacios, P. Kruspan, R.J. Flatt, Compatible admixtures for low clinker cement mortars and concrete, in: *Supplementary Papers of the 10th ACI/RILEM Int. Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete*, Montreal (Canada), 2017.
- [206] Z. Ge, K. Wang, P.J. Sandberg, J.M. Ruiz, Characterization and performance prediction of cement-based materials using a simple isothermal calorimeter, *J. Adv. Concr. Technol.* 7 (3) (2009) 355–366. doi:10.3151/jact.7.355